

Starke Licht-Materie-Wechselwirkung und Polariton Kondensation in hemisphärischen Mikrokavitäten mit eingebetteten organischen Halbleitern

Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Julius-Maximilians-Universität Würzburg



vorgelegt von

Simon Betzold

aus Bamberg

Würzburg 2021



Eingereicht am: 21.01.2021

bei der Fakultät für Physik und Astronomie

1. Gutachter: Prof. Dr. Sven Höfling

2. Gutachter: Prof. Dr. Jens Pflaum

3. Gutachter:

der Dissertation

Vorsitzende(r): Prof. Dr. Ansgar Denner

1. Prüfer: Prof. Dr. Sven Höfling

2. Prüfer: Prof. Dr. Jens Pflaum

3. Prüfer: Prof. Dr. Ronny Thomale

im Promotionskolloquium

Tag des Promotionskolloquiums: 16.03.2022

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|-----------|
| English summary | 1 |
| Zusammenfassung der Arbeit | 5 |
| 1 Einleitung | 9 |
| 2 Grundlagen | 13 |
| 2.1 Organische Halbleiter | 13 |
| 2.1.1 Materialsystem MEH-PBI | 24 |
| 2.1.2 Fluoreszierende Proteine | 25 |
| 2.2 Starke Licht-Materie-Wechselwirkung | 28 |
| 2.2.1 Mikrokavitäten | 28 |
| 2.2.2 Eigenzustände unter starker Licht-Materie-Wechselwirkung . . | 32 |
| 2.2.3 Modellierung des Phänomens der starken Kopplung | 36 |
| 2.2.4 Bose-Einstein- und Polariton Kondensation | 39 |
| 2.2.5 Wechselwirkungen in organischen Mikrokavitäten unter starker Licht-Materie-Wechselwirkung | 42 |
| 2.3 Dreidimensionaler photonischer Einschluss in hemisphärischen Kavitäten | 45 |
| 2.3.1 Gauß-Strahl | 45 |
| 2.3.2 Hemisphärische Mikrokavitäten | 47 |
| 2.3.2.1 Laguerre-Gauß Moden | 52 |
| 2.3.2.2 Ince-Gauß Moden | 54 |
| 2.4 Potentiallandschaften für Polaritonen | 55 |
| 3 Experimentelle Techniken | 59 |
| 4 Dreidimensionaler photonischer Einschluss in gestempelten Mikrosäulenresonatoren | 65 |
| 4.1 Stempelprozessierung und Probenherstellung | 66 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 4.2 | Photonischer Einschluss | 68 |
| 4.3 | Zusammenfassung und Ausblick | 73 |
| 5 | Durchstimmbare Licht-Materie-Hybridisierung in offenen Mikrokavitäten | 75 |
| 5.1 | Aufbau eines offenen Kavitätssystems | 75 |
| 5.2 | Planare offene Mikrokavität | 77 |
| 5.3 | Hemisphärische offene Mikrokavitäten | 82 |
| 5.3.1 | FDTD-Modellierung | 84 |
| 5.4 | Photolumineszenzmessungen | 86 |
| 5.5 | Zusammenfassung und Ausblick | 89 |
| 6 | Polaritonkondensation in hemisphärischen Mikrokavitäten | 91 |
| 6.1 | Exzitonodynamik in eGFP und mCherry | 92 |
| 6.2 | Aufbau und Charakterisierung der Mikrokavität | 98 |
| 6.2.1 | Polaritonkondensation im planaren Bereich der Mikrokavität . . | 101 |
| 6.3 | Räumlich eingeschlossene Polaritonkondensate | 103 |
| 6.3.1 | Dreidimensionaler Einschluss im linearen Regime | 104 |
| 6.3.2 | Spektrale Eigenschaften des Polaritonkondensats | 105 |
| 6.3.3 | Untersuchung der Blauverschiebung | 109 |
| 6.3.4 | Korrelationsfunktion erster Ordnung und Wechselwirkungsstärke des Polaritonkondensats | 114 |
| 6.4 | Zusammenfassung und Ausblick | 122 |
| 7 | Gekoppelte hemisphärische Mikroresonatoren | 125 |
| 7.1 | FDTD-Modellierung photonischer Moleküle | 126 |
| 7.2 | Spektroskopische Untersuchung photonischer Moleküle | 129 |
| 7.3 | Spektroskopische Untersuchung eindimensionaler Gitter | 135 |
| 7.4 | Zusammenfassung und Ausblick | 136 |
| 8 | Polaritonlaser mit ganzzahligem optischen Bahndrehimpuls | 139 |
| A | Expression von mCherry | 147 |
| B | Gerade und ungerade Laguerre-Gauß-Moden | 149 |
| C | Bestimmung der Kopplungsstärke des Bauteils mCherry2 | 151 |

| | |
|--|-----|
| D Hybridisierte d-Moden in gekoppelten hemisphärischen Resonatoren | 155 |
| Veröffentlichungen des Autors | 157 |
| Literaturverzeichnis | 161 |
| Danksagung | 189 |

English summary

Cavity exciton-polaritons (polaritons) are hybrid quasiparticles which are formed due to the strong coupling of excitons with cavity photons. These quasiparticles exhibit a variety of interesting properties, rendering them very promising for both fundamental research and the development of novel opto-electronic devices. Once a suitably high particle density is reached, the system undergoes the transition into a state of exciton-polariton condensation, which leads to the emission of laser-like light. Organic semiconductors as active emitter material hold enormous potential in this context, as their excitons show both large oscillator strengths and high binding energies. Therefore it is possible to generate extremely stable polaritons using organic semiconductors even at ambient conditions. An important prerequisite for the implementation of integrated devices based on polaritons is the controlled spatial confinement and the realization of arbitrary potential landscapes. The present work deals with the development and investigation of suitable platforms for the generation of exciton-polaritons and polariton condensates in hemispheric microcavities with embedded organic semiconductors.

Three-dimensional photonic confinement in imprinted pillar microcavities

One possibility of the implementation of a three-dimensional confinement or a periodic confinement potential is the structuring of the organic material itself. For this purpose, the liquid crystalline properties of the organic semiconductor, the J-aggregate MEH-PBI, are utilized. The thermal imprinting technique used is thus able to structure thin films of the organic material on a scale of several micrometers. At the same time, it is also flexible in the choice of the substrate which enables imprinting directly on a dielectric mirror. As an illustration, arrangements of single pillars with varying lateral extensions of up to 20 μm as well as heights between 1 μm and 5 μm are fabricated. By subsequently coating them with a thin layer of gold, the microcavities are created. The photonic confinement is demonstrated by the

formation of zero-dimensional cavity modes, which have a constant energy spacing of the transverse modes. This is attributed to the imprint technique, which favors a hemispherical shape on the top surface when stamping the pillars. This assumption is confirmed by photoluminescence measurements of micropillars with different diameters as well as by AFM measurements.

Tunable light-matter hybridization in open microcavities

Furthermore, the manipulation of the photonic component is an effective method to confine polaritons in microcavities in a controlled manner. In this chapter, hemispherical resonators are used for this purpose, which are created by structuring the substrate before depositing the layers of the mirrors. As active material the organic semiconductor MEH-PBI is used. In contrast to the previous chapter, the microcavity is not formed by coating with a gold layer, but by forming an open cavity, which consist of two independently controllable mirrors. These have already proven to be versatile cavity designs and allow, for example, external control of cavity properties such as the cavity length. This tunability is used in the present case to observe the transition from the weak to the strong coupling regime. The change of the coupling mechanism is shown for both planar and hemispherical cavities.

Polariton condensation in hemispherical microcavities

Next, hemispherical microcavities filled with the fluorescent protein mCherry are used to examine two fundamental questions of bosonic condensation in the context of Frenkel excitons in the regime of strong light-matter coupling. On one hand, it is investigated whether the combination of the high quality factor and the defined mode structure in hemispherical microcavities makes the temporal coherence of the system competitive to its low-temperature anorganic counterparts. By the use of interferometry, a coherence time of more than 150 ps is observed. This value exceeds all previously published values of polariton condensates at room temperature as well as the polariton lifetime by more than one order of magnitude. The proof of highly coherent condensation at ambient conditions demonstrates the suitability of organic polaritonics for the utilization as coherent room temperature polariton lasers. On the other hand, the narrow line width of the device makes it possible to reliably monitor the emission energy as a function of the particle density in the system. Thus it can be verified that the blue shift of the Frenkel exciton polaritons is largely dominated

by a reduction of the Rabi splitting due to phase space filling effects. In addition, it is affected by the redistribution mechanisms of the polaritons in the system, which leads to a further decrease in Rabi splitting even above the condensation threshold. It is shown that this shift behaves analogous to a Coulomb exchange interaction with a strength of about $(2.0 \pm 0.2) \mu\text{eV} \times \mu\text{m}^3$ per polariton in the condensate. The analysis of the nonlinearity is of interest with respect to the implementation of nonlinear devices, optical switches and lattices based on exciton-polaritons at room temperature.

Coupled hemispherical microcavities

Interacting bosons in artificial lattices have become a modern platform for the investigation of, for example, collective many-body phenomena and for the realization of advanced on-chip simulators. Such experiments are highly dependent on the well-defined formation of the potential landscape for the bosons or for bosonic quasiparticles. The exciton-polariton platform based on GaAs developed into a promising system for the implementation and investigation of bosonic nonlinear systems in lattices. However, it is so far limited to cryogenic temperatures. In this chapter a platform based on coupled hemispherical microresonator is presented, which can serve as the basis for coherent bosons in lattices at room temperature. The fluorescent protein mCherry is thereby again used as excitonic emitter. Based on FDTD calculations, photonic molecules consisting of two hemispherical microresonators are studied experimentally. This results in a very good quantitative and qualitative correspondence with the theoretical considerations. Finally, chains of hemispherical resonators are analyzed spectroscopically. The formation of band structures can be clearly observed, which is a prerequisite for the measurement of bosonic condensation in one-dimensional lattices. The findings presented constitute an important step towards the realization of devices that are based on exciton-polaritons under ambient conditions.

Polariton laser with integer optical orbital angular momentum

In the final chapter of the thesis a short outlook on another potential area of application in addition to lattice structures is given. Due to the symmetry of a single hemispherical microresonator, polaritonic modes with an integer optical orbital angular momentum are formed. It is shown that because of the coupling of this orbital angular momentum to the spin angular momentum, such modes can be selectively detected. Based on these fundamental results, further research questions arise, such as the investigation

of spin vortices or the controlled excitation of modes that carry an optical orbital angular momentum. The latter would be a significant step towards implementing a switchable, chiral polariton laser at room temperature.

Zusammenfassung der Arbeit

Kavitäts-Exziton-Polaritonen (Polaritonen) sind hybride Quasiteilchen, die sich aufgrund starker Kopplung von Halbleiter-Exzitonen mit Kavitätsphotonen ausbilden. Diese Quasiteilchen weisen eine Reihe interessanter Eigenschaften auf, was sie einerseits für die Grundlagenforschung, andererseits auch für die Entwicklung neuartiger Bauteile sehr vielversprechend macht. Bei Erreichen einer ausreichend großen Teilchendichte geht das System in den Exziton-Polariton-Kondensationszustand über, was zur Emission von laserartigem Licht führt. Organische Halbleiter als aktives Emittermaterial zeigen in diesem Kontext großes Potential, da deren Exzitonen neben großen Oszillatorstärken auch hohe Bindungsenergien aufweisen. Deshalb ist es möglich, unter Verwendung organischer Halbleiter selbst bei Umgebungsbedingungen äußerst stabile Polaritonen zu erzeugen. Eine wichtige Voraussetzung zur Umsetzung von integrierten opto-elektronischen Bauteilen basierend auf Polaritonen ist der kontrollierte räumliche Einschluss sowie die Realisierung von frei konfigurierbaren Potentiallandschaften. Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung und der Untersuchung geeigneter Plattformen zur Erzeugung von Exziton-Polaritonen und Polaritonkondensaten in hemisphärischen Mikrokavitäten, in die organische Halbleiter eingebettet sind.

Dreidimensionaler photonischer Einschluss in gestempelten Mikrosäulenresonatoren

Eine Möglichkeit der Implementierung eines dreidimensionalen Einschlusses oder eines periodischen Einschlusspotentials ist die direkte Strukturierung des organischen Materials selbst. Dazu werden hier die flüssigkristallinen Eigenschaften des organischen Halbleiters, dem J-Aggregat MEH-PBI, genutzt. Die eingesetzte thermische Prägetechnik ist so in der Lage, Dünnschichten des organischen Materials auf der Skala von mehreren Mikrometern zu strukturieren. Sie ist dabei auch bei der Wahl des verwendeten Substrats flexibel, was ein Prägen direkt auf einem dielektrischen Spiegel ermöglicht. Exemplarisch werden so Anordnungen von einzelnen Türmchen mit

variierenden Durchmessern angefertigt, die eine laterale Ausdehnung von bis zu 20 μm und Höhen zwischen 1 μm und 5 μm aufweisen. Durch anschließendes Überziehen mit einer dünnen Goldschicht werden die Mikrokavitäten hergestellt. Der photonische Einschluss wird schließlich durch die Ausbildung von nulldimensionalen Kavitätsmoden nachgewiesen, die einen konstanten energetischen Abstand der Transversalmoden aufweisen. Dies ist auf die Prägetechnik zurückzuführen, die an der Oberseite der gestempelten Türmchen eine hemisphärische Form begünstigt. Diese Annahme wird sowohl durch Photolumineszenzmessungen an Mikrotürmchen mit variierenden Durchmessern als auch durch die AFM-Messungen experimentell bestätigt.

Durchstimmbare Licht-Materie-Hybridisierung in offenen Mikrokavitäten

Darüber hinaus ist auch eine Manipulation der photonischen Komponente ein probates Mittel, um Polaritonen kontrolliert in Mikrokavitäten einzuschließen. In diesem Kapitel werden dafür hemisphärische Resonatoren verwendet, die durch Strukturierung des Substrats vor dem Aufbringen der Spiegelschichten erzeugt werden. Als aktives Medium wird wieder der organische Halbleiter MEH-PBI verwendet. Anders als im vorherigen Kapitel wird die Mikrokavität nicht durch Auftragen einer Goldschicht, sondern durch die Realisierung offener Kavitäten gebildet, die aus zwei unabhängig voneinander ansteuerbaren Spiegeln bestehen. Diese haben sich bereits als vielseitiges Kavitätsdesign erwiesen und ermöglichen beispielsweise Kavitätseigenschaften wie die Kavitätslänge extern zu steuern. Diese flexible Abstimmbarkeit wird im vorliegenden Fall genutzt, um den Übergang vom schwachen in das starke Kopplungsregime zu beobachten. Die Änderung des Kopplungsmechanismus wird dabei sowohl für planare als auch für hemisphärische Kavitäten gezeigt.

Polaritonkondensation in hemisphärischen Mikrokavitäten

Anschließend werden hemisphärische Mikrokavitäten genutzt, die mit dem fluoreszierenden Protein mCherry gefüllt sind, um zwei grundlegende Fragestellungen bosonischer Kondensation im Zusammenhang mit Frenkel-Exzitonen im Regime starker Licht-Materie-Kopplung zu untersuchen. Zum einen wird geklärt, inwieweit durch die Kombination des hohen Qualitätsfaktors und der definierten Modenstruktur in hemisphärischen Mikrokavitäten die zeitliche Kohärenz des Systems konkurrenzfähig zu seinen anorganischen Niedrigtemperatur-Pendants ist. Mittels Interferometrie wird eine Kohärenzzeit von mehr als 150 ps nachgewiesen. Dieser Wert übersteigt sowohl

alle bisher veröffentlichten Werte von Polaritonkondensaten bei Raumtemperatur als auch die Polariton-Lebensdauer um mehr als eine Größenordnung. Der Nachweis hochkohärenter Kondensation bei Umgebungsbedingungen verdeutlicht dabei die Eignung organischer Polaritonik für die Verwendung kohärenter Polaritonlaser bei Raumtemperatur. Die geringe Linienbreite des Bauteils ermöglicht zum anderen, die Emissionsenergie in Abhängigkeit der Teilchendichte im System zuverlässig zu bestimmen. Dadurch kann nachgewiesen werden, dass die Blauverschiebung der Frenkel-Exziton-Polaritonen weitgehend von einer Reduktion der Rabi-Aufspaltung infolge von Füllungseffekten des Phasenraums dominiert wird. Zusätzlich wird sie von Umverteilungsprozessen der Polaritonen im System beeinflusst, was zu einer weiteren Abnahme der Rabi-Aufspaltung auch über der Kondensationsschwelle führt. Es zeigt sich, dass sich diese Verschiebung analog zu einer Coulomb-Austauschwechselwirkung mit einer Stärke von etwa $(2.0 \pm 0.2) \mu\text{eV} \times \mu\text{m}^3$ pro Polariton im Kondensat verhält. Die Analyse der Nichtlinearität ist von Interesse im Hinblick auf die Implementierung nichtlinearer Bauelemente, optischer Schalter und Gitter, die auf der Basis von Exziton-Polaritonen bei Raumtemperatur basieren.

Gekoppelte hemisphärische Mikroresonatoren

Wechselwirkende Bosonen in künstlichen Gittern haben sich zu einer modernen Plattform zur Erforschung von kollektiven Vielteilchenphänomenen sowie zur Realisierung fortgeschrittener *On-Chip*-Simulatoren entwickelt. Derartige Experimente sind in hohem Maße darauf angewiesen, die Potentiallandschaft der Bosonen oder bosonischen Quasiteilchen wohldefiniert zu formen. Die auf GaAs basierende Exziton-Polariton-Plattform entwickelte sich zu einem vielversprechenden System zur Implementierung und Untersuchung bosonischer nichtlinearer Systeme in Gittern. Allerdings ist sie bisher auf kryogene Temperaturen beschränkt. In diesem Kapitel wird eine Plattform basierend auf gekoppelten hemisphärischen Mikroresonatoren vorgestellt, welche die Grundlage für kohärente Bosonen in Gittern bei Raumtemperatur liefern kann. Das fluoreszierende Protein mCherry wird dabei wieder als exzitonischer Emitter verwendet. Ausgehend von FDTD-Berechnungen werden experimentell photonische Moleküle bestehend aus zwei hemisphärischen Mikroresonatoren untersucht. Dabei ergibt sich qualitativ und quantitativ eine sehr gute Übereinstimmung mit den theoretischen Überlegungen. Schließlich werden Ketten hemisphärischer Resonatoren spektroskopisch analysiert. Dabei kann deutlich die Ausbildung von Bandstrukturen

beobachtet werden, was die Voraussetzung für die Messung bosonischer Kondensation in eindimensionalen Gittern darstellt. Die vorgestellten Ergebnisse stellen einen elementaren Schritt in der Realisierung von auf Exziton-Polaritonen basierenden Bauteilen bei Raumtemperatur dar.

Polaritonlaser mit ganzzahligem optischen Bahndrehimpuls

Im abschließenden Kapitel der Arbeit wird ein Ausblick auf ein weiteres potentielles Anwendungsfeld neben Gitterstrukturen gegeben. Aufgrund der Symmetrie einzelner hemisphärischer Mikroresonatoren bilden sich darin polaritonische Moden mit einem ganzzahligen optischen Bahndrehimpuls aus. Es wird gezeigt, dass aufgrund der Kopplung dieses Bahndrehimpulses an den Spin-Drehimpuls gezielt Moden mit einem optischen Bahndrehimpuls detektiert werden können. Ausgehend von diesen grundlegenden Ergebnissen eröffnen sich weitere Fragestellungen wie die Untersuchung von Spin-Vortices oder eine gezielte Anregung von Moden, die einen optischen Bahndrehimpuls tragen. Letzteres wäre ein entscheidender Schritt zur Umsetzung eines schaltbaren, chiralen Polaritonlasers bei Raumtemperatur.

1 Einleitung

Licht und dessen Wechselwirkung mit Materie spielen seit jeher eine entscheidende Rolle für die Evolution des Lebens auf unserem Planeten und sind essentiell für unser Dasein. So ermöglicht zum Beispiel das Licht der Sonne den Pflanzen die Energiegewinnung durch Photosynthese. Die Wechselwirkung von Licht mit Materie ist außerdem unter anderem dafür verantwortlich, dass Menschen sehen oder die Wärme des Sonnenlichts fühlen. Daher ist es nicht verwunderlich, dass sich bereits in der Antike Naturwissenschaftler, Mathematiker und Philosophen mit elementaren Fragen zum Licht beschäftigt haben, beispielsweise was Licht grundsätzlich ist oder wie sich Lichtphänomene wie Reflexion oder Brechung erklären lassen. Trotz zahlreicher Meilensteine sowohl von experimenteller als auch von theoretischer Seite hat es bis ins Jahr 1865 gedauert, bis die Grundlage für unser heutiges Verständnis von Licht geschaffen wurde. Aufbauend auf der Wellentheorie des Lichts veröffentlichte James Clerk Maxwell zwanzig Gleichungen, die den Zusammenhang elektrischer und magnetischer Felder beschreiben [Max65]. Aufgrund dieser Erkenntnisse konnte er Licht als eine Form elektromagnetischer Strahlung postulieren. Die Gleichungen, die gekürzt und in Vektor-Schreibweise zusammengefasst heutzutage als die vier Maxwell-Gleichungen bekannt sind, bilden zusammen mit der Lorentzkraft die Basis der klassischen Lichttheorie. Damit lassen sich Eigenschaften des Lichts ableiten, die sich aus dessen Wellennatur ergeben, wie die Ausbreitung des Lichts, Interferenz oder Beugung [Kal19]. Wenn Licht mit Materie wechselwirkt, zeigt sich zusätzlich die Quantennatur des Lichts, die experimentell durch den photoelektrischen Effekt nachgewiesen wurde [Her87]. Mathematisch wurde eine solche Quantisierung des Lichtfeldes durch Max Planck zur Beschreibung der Wärmestrahlung eines schwarzen Körpers [Pla48] postuliert und schließlich im Jahre 1905 von Albert Einstein in Form einzelner Lichtquanten, sogenannten Photonen, in seiner Erklärung des photoelektrischen Effekts eingeführt [Ein05].

Die Wechselwirkung von Licht mit Materie und dessen Verständnis ist zudem Grundlage für viele technologische Errungenschaften, wie beispielsweise Laser [Gor55,

Mai60], Leuchtdioden (LEDs) [Rou91, Hal62, Hol62, Nat62, Qui62] oder Solarzellen [Leh48, Cha54]. Die bisher angesprochenen Phänomene beruhen auf optischen Übergängen, bei denen ein Photon absorbiert (bzw. emittiert) wird und dabei eine Materieanregung vom Grundzustand in einen angeregten Zustand übergeht (bzw. in umgekehrter Richtung). Eine derartige Wechselwirkung von Licht und Materie kann dem Regime der *schwachen Kopplung* zugeordnet werden, wenn Licht und Materie weiterhin unabhängig voneinander beschrieben werden können. Während dies für viele Fragestellungen möglich ist, muss bei genauerer Betrachtung der Ausbreitung von Licht in Materie dessen Kopplung an optische Anregungen berücksichtigt werden. Insbesondere ist dies im Regime der *starken Kopplung* notwendig, wenn eine getrennte Beschreibung nicht mehr möglich ist. Die optischen Anregungen, an die die elektromagnetische Strahlung koppeln kann, sind Gitterschwingungen (Phononen), quantisierte Schwankungen der Ladungsträgerdichte (Plasmonen) oder gebundene Elektron-Loch Paare in Halbleitern (Exzitonen) [Ha17]. Licht, das sich im dispersiven Medium ausbreitet, kann dabei als Überlagerung der elektromagnetischen Welle mit einer Polarisationswelle beschrieben werden [Kal19]. Die Energiequantisierung dieser gemischten, sich ausbreitenden Welle wird als Polariton bezeichnet, ein Quasiteilchen mit Licht- und Materieanteil [Pek57, Hop58].

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der starken Kopplung zwischen Photonen in Mikrokavitäten und Exzitonen [Kav10], sogenannten Kavitäts-Exziton-Polaritonen, die nachfolgend teilweise verkürzt nur als Polaritonen bezeichnet werden und deren Existenz 1992 experimentell nachgewiesen wurde [Wei92]. Polaritonen können aufgrund ihrer Zusammensetzung aus Exzitonen und Photonen als Bosonen beschrieben werden [Tas99], also als Teilchen mit ganzzahligem Spin, was eine makroskopische Besetzung eines gemeinsamen Zustands ermöglicht [Bos24]. Experimentell wurde im Jahre 2006 erstmals die Beobachtung einer dynamischen Bose-Einstein-Kondensation von Exziton-Polaritonen gezeigt [Kas06]. Diese Kondensation basierte auf Exzitonen in Cadmiumtellurid (CdTe) und wurde bei kryogenen Temperaturen nachgewiesen. Während bis heute die auf Galliumarsenid (GaAs) basierende Plattform aufgrund des herstellungstechnischen Fortschritts die führende Rolle der Untersuchung von Polaritonen und Polaritonkondensation [Bal07] inne hat, wurden bereits 2007 Signaturen von Polaritonkondensation bei Raumtemperatur in Galliumnitrid (GaN) publiziert [Chr07]. Dies wurde durch die hohe Exziton-Bindungsenergie in diesem Materialsystem möglich [Lu12]. Seitdem wurde schließlich auch ein Kondensationszustand (Kondensat) bei Raumtemperatur in Zinkoxid (ZnO) [Lu12], organischen

Halbleitern [Plu13, Das14] und anorganischem Perowskit [Su17] nachgewiesen. Daneben sind Monolagen zweidimensionaler Übergangsmetall-Dichalcogenide (TMDCs) Kandidaten für Raumtemperatur-Polaritonik. Während in TMDCs bereits starke Kopplung bei Raumtemperatur gezeigt werden konnte [Fla16, Lun16], war die Beobachtung eines Übergangs in eine kondensierte Phase bisher auf eine Hybridstruktur und bei Tieftemperatur beschränkt [Wal18]. All diesen Materialien ist gemein, auch großes Potential für Raumtemperatur-Polaritonik unter elektrischer Injektion zu besitzen, was aus technologischer Sicht sehr interessant wäre. Gerade auch im Hinblick auf organische Halbleitermaterialien könnten Polaritonen ein möglicher Schritt zu einem elektrisch betriebenen, organischen (Polariton-) Laser sein [Tis05, Pas17]. Bei kryogenen Temperaturen konnte basierend auf der GaAs Plattform erstmals 2013 ein elektrisch angeregtes Polaritonkondensat demonstriert werden [Bha13, Sch13].

Im Kondensationszustand emittieren Polaritonen kohärentes Licht, weshalb dieser Prozess in Analogie zum Photon-Laser häufig als Polaritonlasing bezeichnet wird. Dabei ist allerdings keine Besetzungsinversion notwendig [Īma96] und es können im Vergleich zu konventionellen Photon-Lasern deutlich niedrigere Schwellen für den nichtlinearen Emissionsübergang auftreten [Den10]. Die nachgewiesene Kohärenz umfasst dabei sowohl langreichweitige räumliche [Kas06, Bal07, Rou12] als auch hohe zeitliche Kohärenz, wobei letztere erst durch rauscharme Anregung [Kri06, Lov08] oder einen räumlichen Einschluss [Zha14, Adi15, Kla18a, Kla18b] ermöglicht wurde. Die potentiellen Einsatzgebiete sind jedoch nicht auf Quellen kohärenten Lichts begrenzt. Im vergangenen Jahrzehnt wurden sowohl bezüglich der Grundlagenforschung als auch im Hinblick möglicher praktischer Anwendung große Fortschritte erzielt. So konnten in der kondensierten Phase nicht-klassische Phänomene wie Superfluidität [Amo09] oder das Auftreten halb- oder ganzzahliger Quantenvortices [Lag08, Lag09, San10, Rou10] beobachtet werden. Ein besonderer Fokus wurde auch auf die Möglichkeit gelegt, Potentiallandschaften für Polaritonen zu entwickeln [Sch17]. Aus dem weiten Feld an Anwendungsmöglichkeiten [Cir12, Win15b, Amo16] wurden so in den letzten Jahren beispielsweise die Umsetzung eines Quantensimulators [Ber17], eines topologischen Chern-Isolators [Kle18] oder eines topologischen Lasers [SJ17] realisiert. Die Nichtlinearität wurde zudem zur Entwicklung und experimentellen Verwirklichung von Logikoperatoren wie beispielsweise Transistoren oder Schaltern genutzt [DG12, Gao12, Bal13, Suc17].

Im Kontext von Raumtemperatur-Polaritonik besitzen organische Halbleitermaterialien großes Potential. Aufgrund sehr hoher Exziton-Bindungsenergien von Frenkel-

Exzitonen sind stabile Polaritonen bei Raumtemperatur möglich [Lid98]. Zudem besitzen sie große Oszillatorstärken, was sich in Rabi-Aufspaltungen von bis zu 1 eV zeigt [KC13]. Von technologischer Seite sind extrem niedrige Kosten, verhältnismäßig einfache Fertigung, geringes Gewicht und hohe Flexibilität weitere Vorteile [For04]. Dennoch ist die Anzahl der organischen Materialien, in denen Polaritonenkondensation nachgewiesen wurde, noch relativ begrenzt und die Emissionswellenlängen organischer Polaritonlaser auf Wellenlängen unter 575 nm beschränkt [Gui16, Kee20]. Zudem besteht Forschungsbedarf zu grundlegenden Fragestellungen wie der zeitlichen Kohärenz oder der Nichtlinearität in organischen Polaritonenkondensaten sowie zu Plattformen für die Realisierung kontrollierter Einschlusspotentialen im Hinblick auf potentielle Bauteile. Die vorliegende Arbeit soll hierbei an verschiedenen Punkten der bisherigen Forschungsgebiete im Zusammenhang mit organischen Polaritonlasern ansetzen und sowohl bezüglich grundlegender Fragestellungen als auch in der technologischen Umsetzung den Forschungsstand erweitern. Im nachfolgenden Kapitel 2 wird dazu ein Überblick über die physikalischen Grundlagen von organischen Halbleitern, von Kavitäts-Exziton-Polaritonen sowie von hemisphärischen Kavitäten gegeben. Kapitel 3 führt die wesentlichen experimentellen Verfahren ein. Im zweiten Teil der Arbeit werden die Ergebnisse der Forschung vorgestellt. Kapitel 4 demonstriert die Umsetzbarkeit einer thermischen Prägetechnik, die in der Lage ist, organische Dünnschichten mit flüssigkristallinen Eigenschaften zu strukturieren. Anschließend wird in Kapitel 5 die Verstimmbarkeit eines offenen Kavitätssystems verwendet, um den Übergang vom schwachen ins starke Kopplungsregime zu untersuchen. Kapitel 6 befasst sich mit einigen grundlegenden Eigenschaften eines räumlich eingeschlossenen organischen Polaritonenkondensats. Dabei wird unter anderem die zeitliche Kohärenz und die leistungsabhängige Blauverschiebung analysiert und daraus die Wechselwirkungsstärke des Kondensats abgeschätzt. Darauf aufbauend werden in Kapitel 7 gekoppelte hemisphärische organische Mikrokavitäten untersucht und eine Plattform für die Realisierung organischer Polaritonenkondensate in Gitterstrukturen vorgestellt. Das abschließende Kapitel 8 zeigt die Analyse polaritonischer Moden, die ein optisches Winkelmoment besitzen.

2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die konzeptionellen und theoretischen Hintergründe zum Verständnis der in den Experimentalteilen vorgestellten Physik dargelegt. Abschnitt 2.1 erläutert die grundlegenden Eigenschaften organischer Halbleiter. Neben Aufbau und möglichen optischen Übergängen werden die verwendeten Halbleiter-Materialsysteme vorgestellt. Anschließend werden in Abschnitt 2.2 der photonische Einschluss in Mikroresonatoren und die starke Licht-Materie-Wechselwirkung zwischen Exzitonen und Photonen vorgestellt. Darauf aufbauend werden in den Unterabschnitten 2.2.4 und 2.2.5 die Polariton Kondensation von Kavitäts-Exziton-Polaritonen und die Wechselwirkungsmechanismen in organischen Polariton Kondensaten diskutiert. Abschnitt 2.3 befasst sich anschließend mit dem dreidimensionalen photonischen Einschluss in hemisphärischen Mikroresonatoren und Abschnitt 2.4 mit der Erzeugung von künstlichen Gitterstrukturen am Beispiel eines Quadrat-Gitters.

2.1 Organische Halbleiter

Während die meisten organischen Verbindungen zur Klasse der Isolatoren gehören, sind organische Halbleiter in der Lage, Ladungen mit endlichem Widerstand zu leiten [Poh62]. Organische Halbleiter sind kleine Moleküle oder Polymere (Makromoleküle) auf Kohlenwasserstoffbasis mit einem konjugierten π -Elektronensystem, das aufgrund von Doppel- oder Dreifachbindungen zwischen Kohlenstoffatomen existiert. Trotz der Ähnlichkeit im Namen unterscheiden sie sich fundamental von ihren anorganischen Pendanten. Organische Molekulkristalle sind van-der-Waals gebundene Festkörper mit deutlich schwächerer intermolekularer Bindung im Vergleich zu kovalent gebundenen anorganischen Halbleitern wie GaAs oder Si. Daraus ergibt sich ein direkter Einfluss auf die thermodynamischen und mechanischen Eigenschaften wie Schmelzpunkt und Härte. Zusätzlich bestimmt es aber auch die optischen Eigenschaften und den Ladungsträgertransport aufgrund einer deutlich schwächeren Delokalisierung der elektronischen Wellenfunktionen [Brü05]. Dies hat zur Folge, dass

gebundene Elektron-Loch Paare, sogenannte Exzitonen, in organischen Halbleitern in der Regel stark lokalisiert sind und dadurch eine sehr hohe Bindungsenergie besitzen. Wenngleich die Morphologie von Polymerketten verbesserte mechanischen Eigenschaften begünstigen kann, ist die elektronische Wechselwirkung zwischen benachbarten Ketten dennoch meist nur schwach [Brü05].

Dieser Abschnitt befasst sich mit den Gesichtspunkten organischer Halbleiter, die für deren Kopplung an Licht relevant sind. Dabei wird die elektronische Struktur organischer Moleküle und die Entstehung des delokalisierten π -Elektronensystems und der energetischen Zustände beschrieben sowie die Übergänge zwischen diesen Zuständen diskutiert. Die Beschreibungen orientieren sich dabei an [Dem03], [Hak06], [Brü05] und [Köh15].

Moleküle sind dann stabil, wenn durch Umordnung der Elektronenverteilung einzelner Atome eine Energieabsenkung des Gesamtsystems einhergeht. Die Absenkung kann einerseits durch erhöhte Coulomb-Wechselwirkung hervorgerufen werden, wenn durch die Überlappung der Atomorbitale die elektrische Ladungsdichte zwischen den Kernen erhöht wird. Andererseits führt eine Delokalisierung von Ladungsträgern aufgrund der Bildung von Molekülorbitalen nach der Heisenbergschen Unschärferelation zu einer Absenkung des Impulses und damit der mittleren kinetischen Energie der Elektronen [Hei27]. Ein einfaches Konzept zur Berechnung von Molekülorbitalen als Quantensuperposition von Atomorbitalen unter Vernachlässigung von Elektron-Elektron-Wechselwirkungen ist die LCAO^[1]-Methode. Hier wird angenommen, dass sich n Atomorbitale ϕ_j ($j = 1 \dots n$) zu n Molekülorbitalen verbinden, wobei für das i -te Molekülorbital ψ_i gilt

$$\psi_i = \sum_j c_{ji} \phi_j, \quad (2.1)$$

wobei c_{ji} den korrespondierenden Koeffizienten des Atomorbitals ϕ_j zur Bildung des Molekülorbitals ψ_i beschreibt. Für ein zweiatomiges Molekül sind in Abbildung 2.1a beispielhaft die Möglichkeiten der Interferenz der äußersten elektronischen Wellenfunktionen der Atome nach der LCAO-Methode dargestellt. Je nach Vorzeichen der interferierenden Wellenfunktionen kann es zu konstruktiver oder destruktiver Interferenz und damit zur Ausbildung bindender oder antibindender^[2] Molekülorbitale kommen. Die Energieabsenkung (-anhebung) durch konstruktive

^[1]Akronym für *Linear Combination of Atomic Orbitals*, Linearkombination von Atomorbitalen

^[2]Gekennzeichnet mit einem Asterisk (*)

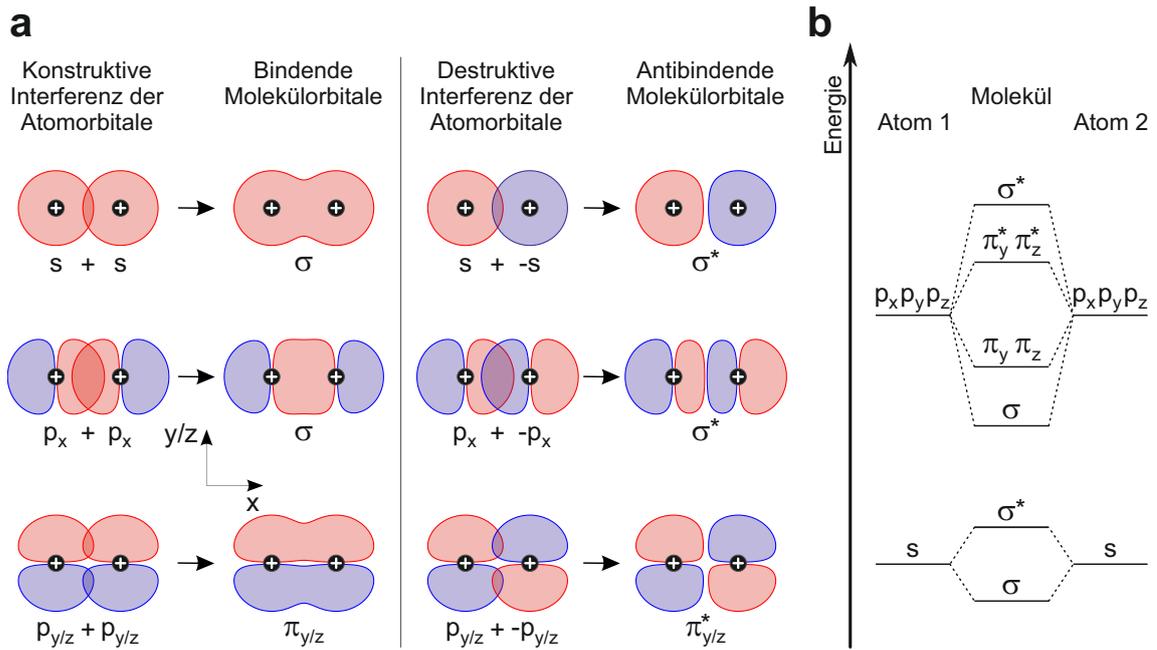


Abbildung 2.1: (a) Schematische Darstellung der LCAO-Methode zur Berechnung von Molekülorbitalen am Beispiel eines zweiatomigen Moleküls. Die Überlagerung der Wellenfunktionen kann dabei konstruktiv oder destruktiv sein, wodurch sich bindende (σ , π) oder antibindende (σ^* , π^*) Molekülorbitale ausbilden. Die resultierenden Energieniveaus der Molekülorbitale aus (a) ausgehend von zwei getrennten Atomen ist in (b) dargestellt.

(destruktive) Interferenz ist in Abbildung 2.1b qualitativ dargestellt, wobei der quantitative Energieunterschied relativ zu den Atomorbitalen maßgeblich vom Austauschintegral abhängt, das durch die Überlagerung der Atomorbitale beschrieben wird und deren Wechselwirkung kennzeichnet. Generell kann zwischen σ - und π -Bindungen unterschieden werden. Bei der σ -Bindung überlappen die für die Bindung relevanten Orbitale so, dass die Ladungsverteilung der gebundenen Molekülorbitale rotationssymmetrisch um die Verbindungsachse der bindenden Atome liegt. Die π -Bindung hingegen weist um diese Achse nur eine Spiegelsymmetrie auf. σ -Orbitale besitzen eine ausgeprägtere Überlagerung als die korrespondierenden π -Orbitale und dadurch eine größere Energieverschiebung im Vergleich zu den Energieniveaus isolierter Atome, wie auch in Abbildung 2.1 erkenntlich. Dieser Effekt gilt sowohl für bindende als auch für antibindende Molekülorbitale. Entsprechend des Pauli-Prinzips werden die Orbitale schließlich, beginnend bei der geringsten Energie, mit je höchstens zwei

Elektronen aufgefüllt. Der resultierende Energiegewinn infolge der Molekülbildung hängt letztendlich von der Anzahl involvierter Elektronen und gefüllter Orbitale ab.

Für komplexere Moleküle kommt es je nach Anzahl der Bindungspartner vor der Ausbildung von Molekülorbitalen zu einer Hybridisierung der Atomorbitale. Ein einfaches Beispiel ist Methan, bestehend aus einem Kohlenstoff- und vier Wasserstoffatomen. Betrachtet man das Kohlenstoffatom isoliert, würde man ein doppelbesetztes $2s$ -Orbital sowie zwei einfach besetzte und ein unbesetztes $2p$ -Orbitale erwarten. Um nun eine Bindung mit den vier Wasserstoffatomen einzugehen, hybridisieren das $2s$ -Orbital und die drei $2p$ -Orbitale zu vier gleichartigen, keulenförmigen sp^3 -Orbitalen, die tetraedrisch im Raum ausgerichtet sind, das heißt jeweils einen Winkel von 109.5° einschließen, und je mit einem Elektron besetzt sind. Das isolierte Kohlenstoffatom würde dadurch nun eine Energieanhebung erfahren, allerdings ermöglicht die Hybridisierung gleichartige Bindungen mit den $1s$ -Elektronen des Wasserstoffs, was schließlich effektiv zu einer Energieabsenkung des Systems führt. Für ein Kohlenstoffatom, das eine Bindung mit drei Bindungspartnern eingeht, ist eine Hybridisierung des $2s$ -Orbitals mit zwei $2p$ -Orbitalen zu erwarten. Diese sp^2 -Hybridorbitale aus den zueinander orthonormalen s -, p_x - und p_y -Orbitalen bilden durch Linearkombination drei neue, zueinander orthogonale Orbitale. Eine mögliche Lösung ist in Abbildung 2.2a gezeigt. Die Orbitale liegen in der x - y -Ebene und schließen jeweils einen Winkel von 120° ein (siehe Abbildung 2.2b). Die sp^2 -Hybridisierung des Kohlenstoffs ermöglicht die Bildung von Molekülketten (z. B. Polyethin) oder -ringen (z. B. Benzol, Abbildung 2.2c) aus Kohlenstoff, die in einer Ebene liegen. Generell kann dabei zwischen Polyenen, Polyinen und Polyaromaten unterschieden werden, die jeweils über ein delokalisiertes π -Elektronensystem verfügen [Fac11].

Bei der Überlappung zweier sp^2 -Orbitale entstehen σ -Bindungen, während die Überlappung zweier p_z -Orbitale zu π -Bindungen führt. Die π -Orbitale können intra- und intermolekular mit anderen p - oder π -Orbitalen überlappen und somit ein ausgedehntes Molekülorbital bilden (siehe Abbildung 2.2d). Dieses Prinzip, das zur Stabilisierung der beteiligten Partnermoleküle führt, wird Konjugation genannt. Die im Molekülorbital delokalisierten π -Elektronen tragen dadurch primär zum intra- und intermolekularen Ladungsträgertransport bei [Kos67]. Anders als bei anorganischen Halbleitern erstreckt sich diese Delokalisierung aber nicht über den gesamten Halbleiter, sondern nur über die effektive Konjugationslänge. Der intermolekulare Ladungsträgertransport hingegen ist stark reduziert und lässt sich durch sogenanntes *hopping* beschreiben [Bäs93]. Durch die Verbindung mehrerer π -Bindungen entstehen

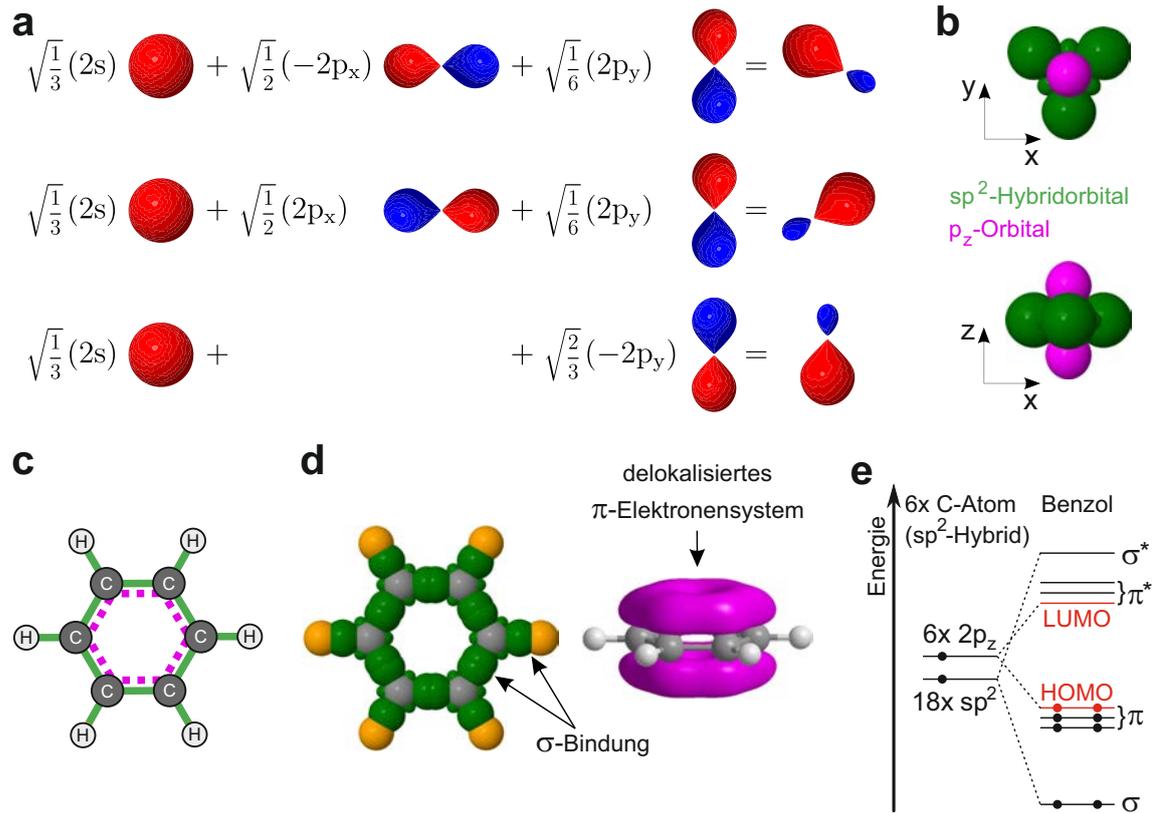


Abbildung 2.2: (a,b) Schematische Darstellung der sp²-Hybridisierung des Kohlenstoffs berechnet nach der LCAO-Methode. Aus dem 2s-, 2p_x- und 2p_y-Orbitalen bilden durch Linearkombination drei neue, zueinander orthogonale Orbitale, die in der x-y-Ebene liegen. Das p_z-Orbitale wird durch die Hybridisierung nicht beeinflusst. (c) Schematische Darstellung des Benzolmoleküls. (d) Räumliche, schematische Darstellung der σ-Bindungen (links) sowie des delokalisierten π-Elektronensystems des Benzolmoleküls. (e) Energieniveaus der sp²-hybridisierten Orbitale und der p_z-Orbitale sowie die bindenden und antibindenden Molekülorbitale des Benzolmoleküls.

zusätzlich aufgespaltene Energieniveaus im konjugierten Molekül und die Energielücke zwischen dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO^[3]) und dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO^[4]) wird mit steigender Konjugationslänge tendenziell kleiner [Mei97]. Dies ist auch im Energieniveauschema des zyklischen Benzenmoleküls in Abbildung 2.2e erkennbar. Die Energieniveaus der drei überlappenden π-Bindungen des mesomeriestabilisierten Moleküls spalten auf, sodass die Energiedifferenz zwischen LUMO und HOMO abnimmt. In Analogie zu anorganischen Halbleitern kann man das

^[3]Akronym für *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*

^[4]Akronym für *Highest Occupied Molecular Orbital*

HOMO mit dem Valenzband vergleichen, aus dem Elektronen in unbesetzte Orbitale angeregt werden und schließlich zu einem angeregten Zustand im LUMO führen, was im Vergleich dem Leitungsband entsprechen würde. Anders als bei kurzkettigen Verbindungen, deren Bandlücke im Ultravioletten liegt, können je nach Länge der Konjugation organische Halbleiter mit Bandlücken im sichtbaren Spektralbereich auftreten [Kwo00].

Wird nun ein Elektron aus dem HOMO in das LUMO angehoben, hinterlässt das fehlende Elektron im HOMO ein Loch, das mit dem Elektron im LUMO elektrostatisch wechselwirkt. Infolge der Coulomb-Anziehungskraft entsteht ein gebundenes Elektron-Loch Paar im Molekül, ein sogenanntes Exziton. Dieses Quasiteilchen kann aufgrund der ähnlichen Situation quantenmechanisch analog zum Wasserstoffatom beschrieben werden. Exzitonen lassen sich anhand ihrer Ausdehnung differenzieren, wobei zwischen den beiden Grenzfällen Wannier-Mott-Exzitonen und Frenkel-Exzitonen unterschieden wird. Durch den geringen Bohrradius r_B der Exzitonen in Molekülen, der durch die Ausdehnung der Molekülorbitale definiert ist (Größenordnung 1 nm), werden diese der Klasse der Frenkel-Exzitonen zugeordnet. Die starke Lokalisierung auf einen Gitterplatz führt zu hohen Bindungsenergien, die sich aus der Differenz der elektronischen Bandlücke und der optischen Bandlücke ergeben. Die elektronische Bandlücke beschreibt den energetischen Abstand zwischen LUMO und HOMO unter Vernachlässigung von Elektron-Elektron-Wechselwirkung, während bei der optischen Bandlücke (Abstand S_0 zu S_1 in Abbildung 2.3) diese berücksichtigt werden. Die Bindungsenergien von Exzitonen in organischen Halbleitern liegen in der Größenordnung $E_B \approx 0.1 \dots 1.0$ eV [Hol12, KC13] und somit sind diese Exzitonen stabil bei Raumtemperatur (da $E_B \gg k_B \cdot 293 \text{ K} = 25 \text{ meV}$; k_B : Boltzmann-Konstante).

Die möglichen Übergänge eines Moleküls mit dem Singulett-Grundzustand S_0 sind in Abbildung 2.3 in Form eines Jablonski-Termschemas dargestellt^[5]. Durch die Absorption von Photonen erfolgt eine Anregung aus dem Zustand S_0 in einen energetisch höheren Zustand S_n . Aufgrund der Spinerhaltung und Spin-Auswahlregeln kann die Anregung eines Elektrons aus dem Singulett-Grundzustand nur in einen angeregten Singulettzustand S_n erfolgen. Dieser Absorptionsprozess erfolgt dabei typischerweise auf Zeitskalen im Femtosekundenbereich [Lic05]. Die Stärke oder auch Effizienz eines

^[5]Der Grundzustand konjugierter Moleküle ist generell ein Singulett-Zustand.

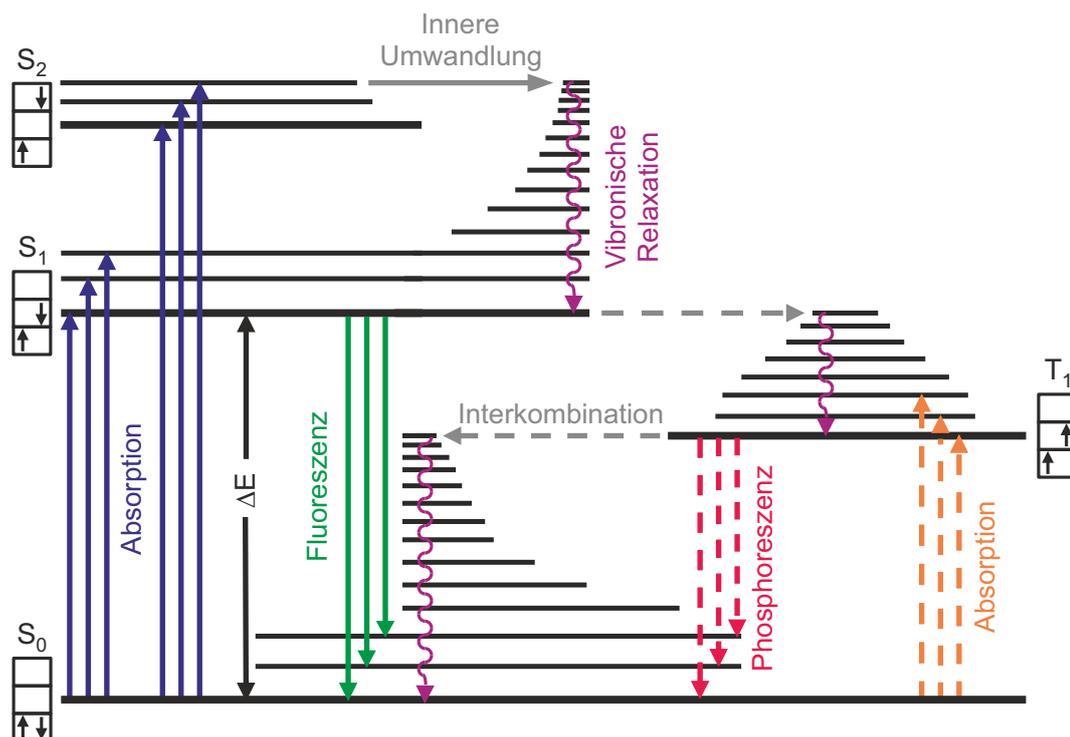


Abbildung 2.3: Jablonski-Termschema zur Veranschaulichung strahlender und nicht-strahlender Übergänge zwischen verschiedenen Energieniveaus in einem Molekül. Durch Absorption eines Photons erfolgt eine Anregung vom Grundzustand S_0 in ein Schwingungsniveau eines höheren Zustands S_n . Von diesem deaktiviert das Elektron durch innere Umwandlung und vibronische Relaxation in den niedrigsten Schwingungszustand des Niveaus S_1 . Unter Emission eines Photons wechselt das Molekül in einen Schwingungszustand des Grundzustands (Fluoreszenz). Zwischen Singulett- und Triplet-Zuständen kann unter Spinumkehr eine Interkombination vollzogen werden.

Absorptionsübergang wird durch das elektronische Übergangsdipolmoment μ und die resultierende Oszillatorstärke f beschrieben:

$$f = \frac{8\pi^2 m_e}{3he^2} \nu |\mu|^2 . \quad (2.2)$$

Dabei sind m_e , h , e und ν die Elektronenmasse, das Plancksche Wirkungsquantum, die Elementarladung und die Frequenz des Übergangs. Die maximale Oszillatorstärke für einen einzelnen Dipol beträgt 1, jedoch können organische Halbleiter mit mehreren Dipolen durch eine einzelne, effektive Oszillatorstärke beschrieben werden, die deutlich über 1 liegen kann. Die Kopplung molekularer Schwingungen an elektronische

Anregungen führt zu vibronischen Zustände und dadurch zu einer Aufspaltung der Energieniveaus. Nach der Anregung von Elektronen aus dem Grundzustand S_0 in einen energetisch höheren Zustand existieren unterschiedliche Mechanismen zur Relaxation in den Grundzustand (siehe Abbildung 2.3). Nach der Kasha-Regel findet die strahlende Emission eines Photons nur durch ein in den niedrigsten Schwingungszustand relaxiertes Elektron statt [Kas50, Pop99]. Angeregte Elektronen relaxieren durch innere Umwandlung (auch *internal conversion*, IC) und vibronische Relaxation unter Anregung von Phononen mit typischen Raten von $\geq 10^{12} \text{ s}^{-1}$ in den angeregten Zustand S_1 . Emission aus diesem Zustand in den Zustand S_0 wird Fluoreszenz genannt, ist spinerlaubt und erfolgt mit Raten, die in der Größenordnung $k_r = 10^7 - 10^9 \text{ s}^{-1}$ liegen. Zwischen Singulettzuständen (Gesamtspin $S = 0$) und Triplettzuständen ($S = 1$) kann aufgrund von Spin-Bahn-Wechselwirkung eine Interkombination (auch *intersystem crossing*, ISC) vollzogen werden, die den Spin-Flip eines angeregten Elektrons beschreibt. Dies entspricht einer Entvölkerung des Zustands S_1 mit der Rate k_{ISC} . Die nominell spinverbotene Phosphoreszenz ($T_1 \rightarrow S_0$) ist typischerweise sehr langsam gegenüber der Fluoreszenz und läuft mit Raten der Größe $10^2 - 10^4 \text{ s}^{-1}$ ab. Die Ursachen nichtstrahlender Rekombination in den Grundzustand, wie beispielsweise durch innere Umwandlung eines niedrig schwingenden Zustands S_1 in einen hoch angeregten Zustand S_0 bei gleicher Energie, sind vielfältig und die Raten k_{nr} können für unterschiedliche Moleküle stark variieren. Es ergibt sich aus den vorgestellten Raten die Quantenausbeute Φ der Emission über

$$\Phi = k_r / (k_r + k_{nr} + k_{ISC}). \quad (2.3)$$

Die unterschiedlichen Wahrscheinlichkeiten eines Übergangs in vibronische Moden bei Absorption und Emission können unter Berücksichtigung des Franck-Condon-Prinzips betrachtet werden. Beim Übergang zwischen elektronischen Zuständen wird das Energiepotential zum einen zu höheren Energien verschoben, zum anderen ändert sich auch der Gleichgewichtszustand R_g zwischen den Kernen. Der Wechsel unter den Zuständen findet aufgrund der geringen Masse der Elektronen allerdings im Verhältnis so schnell statt, dass sich der Kernabstand währenddessen nicht ändert [Con28]. Daher erscheinen die Strahlungsübergänge im Energiediagramm als vertikale Linien. In der vorliegenden Arbeit werden nur organische Moleküle mit geringer Spin-Bahn-Wechselwirkung und unter optischer Anregung untersucht, weshalb sich die weitere Diskussion auf Singulettzustände beschränkt. Abbildung 2.4 stellt exemplarisch die Potentialkurven

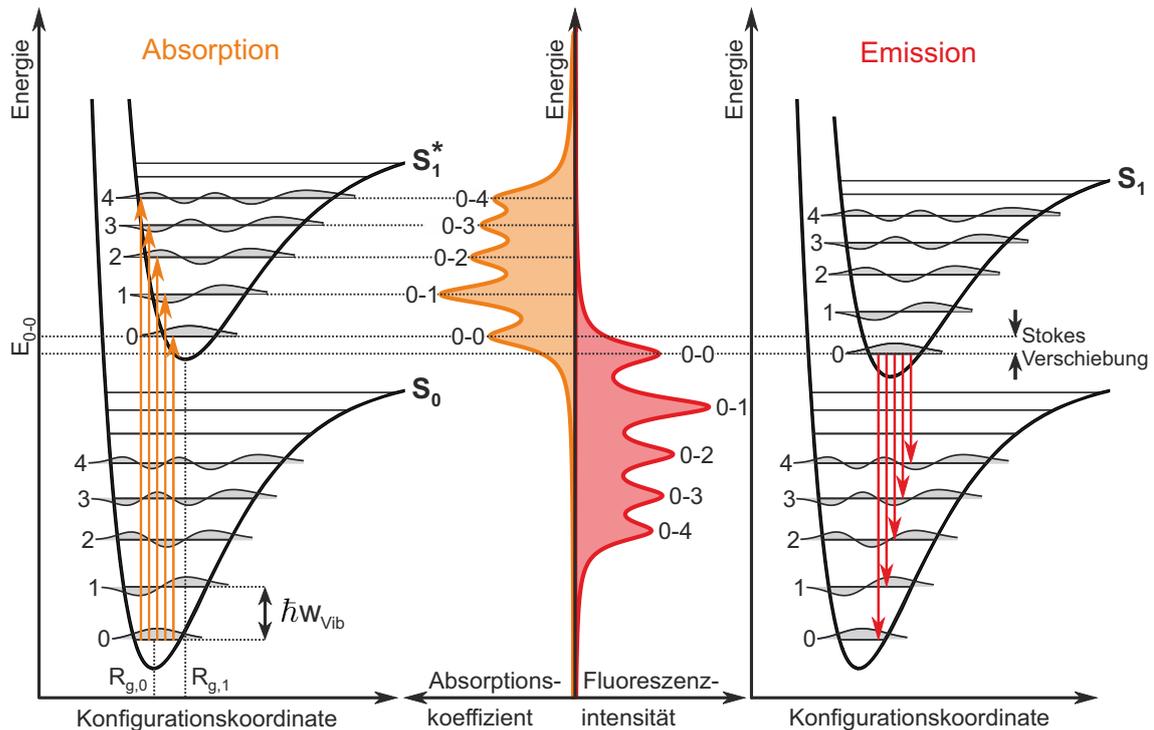


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des Franck-Condon-Prinzips anhand der Potentialkurven sowie der Absorptions- und Emissionsübergänge in einem zweiatomigen Molekül zwischen den vibronischen Niveaus des Grundzustand S_0 und des angeregten Zustand S_1 . Konformative Umwandlung führt zur sogenannten Stokes-Verschiebung.

eines S_0 - und eines S_1 -Zustands mit den entsprechenden vibronischen Moden in Abhängigkeit des Kernabstands für ein zweiatomiges Molekül dar. Zudem ist jeweils bis zur Schwingungsquantenzahl $\nu = 4$ die Kernschwingungsfunktion eingezeichnet. Nahe des Minimums kann das Potential durch ein harmonisches Potential genähert werden, was zu Energien der vibronischen Moden von $E_{vib,\nu} = (\nu + \frac{1}{2}\hbar\omega_{vib})$ mit $\nu = 1, 2, 3, \dots$ führt. Eine bessere Beschreibung des Potentials ist über das Morsepotential $V(R)$ in Abhängigkeit des Kernbindungsabstands R durch eine exponentielle Näherung möglich [Mor29]: $V(R) = D_e \cdot (1 - \exp(-a \cdot (R - R_g)))^2$, mit D_e der Dissoziationsenergie und a einem molekulspezifischen Proportionalitätsfaktor. Bei Raumtemperatur beträgt die Energie eines Schwingungsquants etwa $\hbar\omega \approx 100 \text{ meV}$, weshalb nur der Grundzustand signifikant besetzt ist. Die Intensität der einzelnen Übergänge hängt vom Überlappungsintegral der Kernschwingungsfunktionen des Ausgangs- und Zielzustands ab. Daher muss nicht notwendigerweise der Schwingungsgrundzustand der

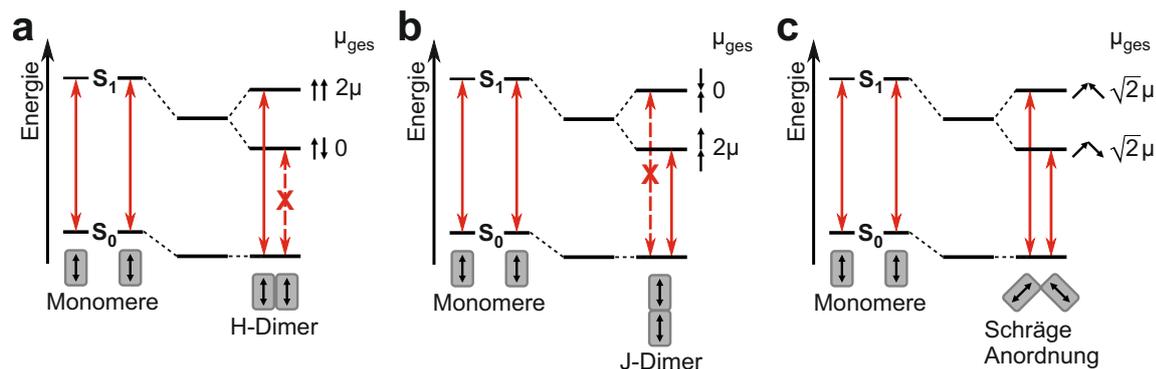


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Energien des Grundzustands sowie des angeregten Zustands von paarweise elektronisch gekoppelten Molekülen (Dimeren) für eine Anordnung nebeneinander (a, H-Dimer), in Reihe (b, J-Dimer) und mit einem Winkel zwischen den Molekülen (c). Zusätzlich sind die relative Orientierung der Dipole, mögliche Übergänge und der Betrag des resultierenden Dipolmoments angegeben.

bevorzugte Zielzustand des Übergangs sein. Wie bereits erwähnt erfolgt die Emission aufgrund der Kasha-Regel nur aus dem Schwingungsgrundzustand. Somit liegt die Absorption energetisch höher und es ergibt sich ein zur Emission spiegelsymmetrisches Absorptionsspektrum. Nach der Anregung befindet sich das System nicht mehr im Gleichgewicht, weswegen es zu einer konformativen Umwandlung kommt. Durch die Neuordnung wird der angeregte Zustand energetisch niedriger liegen und der elektronische Grundzustand höher. Daraus folgt eine Verschiebung des Emissionsspektrums zu kleineren Energien, wobei die Energiedifferenz als Stokes-Verschiebung (*Stokes shift*) bezeichnet wird [Sto52].

Wie bereits erwähnt wird die Stärke eines elektronischen Übergangs über das Übergangsdipolelement beschrieben (siehe Gleichung (2.2)), wobei bei mehreren Dipolen eine effektive Oszillatorstärke eingeführt werden kann. Dabei hat die Orientierung der einzelnen Moleküle einen maßgeblichen Einfluss auf das Übergangsdipolelement, aber auch auf die Übergangsenergien. Dies kann durch die molekulare Exzitonentheorie nach Kasha beschrieben werden [Kas65], die aus der Davydov-Aufspaltung von Molekülkristallen [Dav13] abgeleitet wurde. Für zwei gekoppelte, nicht wechselwirkende Moleküle ergibt sich das Übergangsdipolmoment aus der Vektorsumme der Übergangsdipolmomente der einzelnen Moleküle: $\mu_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mu_1 \pm \mu_2)$. Dabei können die in Abbildung 2.5 anhand von Dimeren schematisch dargestellten Grenzfälle unterschieden werden. Bei einer Interaktion vom H-Typ sind die Moleküle koplanar

gestapelt angeordnet (nebeneinander, Abbildung 2.5a). Für den energieärmeren angeregten Zustand E_- sind die Übergangsdipolmomente antiparallel angeordnet und addieren sich zu $\mu_{ges} = 0$, während sie sich aufgrund der parallelen Anordnung für den höherenergetischen Zustand E_+ zu $\mu_{ges} = 2\mu$ addieren. Daher kann die Absorption nur in E_+ erfolgen und das Absorptionsspektrum ist hypsochromatisch (blau) bezüglich der Absorption des Ausgangsmoleküls verschoben. Nach der Kasha-Regel relaxiert das Elektron vor der Emission in den niedrigsten energetischen Zustand, also in diesem Fall in E_- . Aus diesem Zustand kann es bei H-Dimeren nicht strahlend zerfallen (da $\mu_{ges} = 0$) und die Energie wird ausschließlich nichtstrahlend dissipiert (vergleiche Abbildung 2.3). In realen Systemen kommt es durch eine leicht schräge Ausrichtung oder vibronische Kopplung zu einer endlichen, abgeschwächten Oszillatorstärke, sodass man für H-Dimere eine schwache, langlebige Emission erwarten kann [Spa10]. Elektronisch gekoppelte Moleküle werden als H-Aggregate bezeichnet.

Sind die beiden Moleküle kollinear parallel angeordnet (in Reihe, Abbildung 2.5b), dann addieren sich die Übergangsdipolmomente für E_- zu $\mu_{ges} = 2\mu$, während sie sich für den höherenergetischen Zustand E_+ zu $\mu_{ges} = 0$ summieren. Folglich sind Absorption in und Emission aus E_- optisch erlaubt. Das Absorptionsspektrum ist bathochromatisch (rot) in Bezug auf das Monomerspektrum verschoben, die Emissionsraten höher und die Emission intensiver [Wür11]. In dieser Form gekoppelte Moleküle werden, nach deren Entdeckern, J-Aggregate oder Scheibe-Aggregate genannt [Jel36, Jel37, Sch37a, Sch37b]. Eine Aggregation von N Molekülen resultiert in einer exzitonischen Aufspaltung in N Energieniveaus, was eine höhere Rotverschiebung (J-Aggregate) bzw. Blauverschiebung (H-Aggregate) der Absorption impliziert [Loh07]. Häufig sind π -gebundene Chromophore in keinem dieser Grenzfälle orientiert, sondern mit einem variablen Winkel. Dies führt dazu, dass das Absorptionsspektrum in ein Dublett aufgespalten ist, da beide Energieübergänge optisch erlaubt sind. Das Verhältnis der Intensität ist durch die vektorielle Summe festgelegt und im Falle eines Winkels von 90° , wie in Abbildung 2.5c dargestellt, ist das effektive Übergangsdipolmoment gleich. Die Fluoreszenz ist nach der Kasha-Regel wieder aus dem energetisch niedrigeren Zustand E_- zu erwarten.

2.1.1 Materialsystem MEH-PBI

Nachfolgend wird der in den Kapiteln 4 und 5 verwendete Flüssigkristall (LC^[6]) MEH-PBI vorgestellt. Grundbaustein ist Perylenbisimid (PBI), das bereits 1913 von Michael Kardos entdeckt wurde [Kar13, Kar17] und eine eigene Farbstoffklasse darstellt. Lange Zeit wurde es ausschließlich als Küpenfarbstoff^[7] verwendet [Sch12], bis schließlich 1959 Geissler und Remy das Potential als Fluoreszenzfarbstoff entdeckten [Gei62]. Wegen der hohen Quantenausbeute [Hua11] und der thermischen Stabilität dient PBI noch heute als Grundbaustein für Fluoreszenzfarbstoffe. Ein Vorteil der Verwendung von PBI ist die molekulare Selbstassemblierung (Selbstorganisation). Bei der Untersuchung hinsichtlich des Aggregationsverhaltens [Wür04] wurde festgestellt, dass Kristalle gebildet werden können, die herausragende photophysikalische Eigenschaften besitzen [Gör12]. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Flüssigkristall handelt es sich um MEH-PBI, einen Perylenbisimid-Farbstoff, der erst vor Kurzem am Lehrstuhl für Organische Chemie II der Universität Würzburg in der Arbeitsgruppe *Organic Materials and Nanosystems Chemistry* um Prof. Dr. Frank Würthner entwickelt wurde [Her17]. Er wird synthetisiert, indem zwölf 2-ethylhexyl-substituierte Reste der Gallussäure an die meta-Positionen eines funktionalisierten tetraphenoxyischen Perylenbisimid angefügt werden. Dies führt zu einer Selbstorganisation durch Wasserstoffbrückenbindungen und π - π -Wechselwirkung zu J-Aggregaten, die sich weiter zu flüssigkristallinen Domänen selbstorganisieren. Auf diese Weise werden die Farbstoffmoleküle parallel zueinander und entlang der Säulenachse orientiert, sodass eine Struktur entsteht, deren Übergangsdipolmomente entlang der Säulenrichtung zeigen. Diese strukturelle Organisation ist bei π -konjugierten flüssigkristallinen Phasen neuartig und einzigartig, und hinsichtlich der Kopplung an das Lichtfeld in Mikrokavitäten sehr interessant. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 2.6a gezeigt. Weitere Hinweise und Informationen zur Herstellung und Eigenschaften von MEH-PBI sind den Publikationen [Her17, Her18] zu entnehmen. Das Absorptionsspektrum von MEH-PBI in seinem festen LC-Zustand, hergestellt durch Rotationsbeschichtung (englisch: *spin-coating*), ist in Abbildung 2.6b (orangefarbene Linie) dargestellt und zeigt zwei exzitonische Maxima bei 561 nm (2.21 eV) und 623 nm (1.99 eV). Die Absorption wurde durch Transmissions- und Reflexionsexperimente unter Verwendung einer kollimierten Weißlichtquelle bestimmt. Die Emission von MEH-PBI (rote

^[6]Akronym für *liquid crystal*, englisch für Flüssigkristall

^[7]wasserunlöslicher Farbstoff zum Färben von Textilien

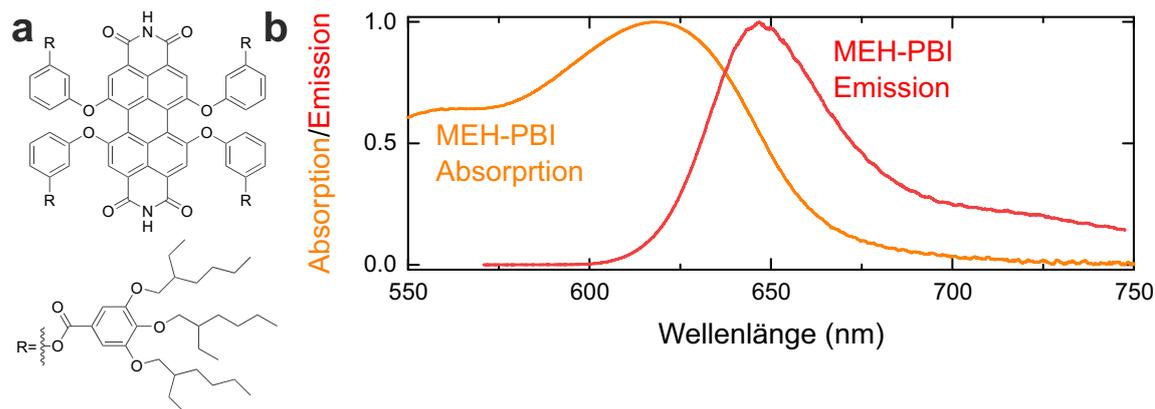


Abbildung 2.6: (a) Molekulare Struktur der organischen Verbindung MEH-PBI. (b) Absorptionsspektrum (orangefarbene Linie) und Emissionsspektrum (rote Linie) von MEH-PBI im festen LC-Zustand mit deutlichem Absorptionsmaxima bei 561 nm und 623 nm sowie Emissionsmaximum bei 642 nm.

Linie), bestimmt durch Photolumineszenzspektroskopie, hat ihr Maximum bei 642 nm (1.93 eV). Es ist eine ausgeprägte Überlappung zwischen Absorptions- und Emissionsspektrum zu erkennen, die als grundlegend für das Erreichen des Regimes der starken Licht-Materie-Wechselwirkung betrachtet wird [Die14, Tro17].

2.1.2 Fluoreszierende Proteine

In den Kapiteln 6, 7 und 8 werden fluoreszierende Proteine (FP) als aktives Medium verwendet. Fluoreszierende Proteine haben sowohl seit ihrer Entdeckung [Shi62] als auch seit ihrer erfolgreichen Klonierung [Pra92, Cha94] und Mutagenese [Hei94] in vielen Bereichen der Biowissenschaften, vor allem der Molekularbiologie und Zellbiologie, große Aufmerksamkeit erregt [FS08, Mor10, Tel12, Hof15, Sto17]. Aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften wurden sie zu einem Schlüsselement für neue Forschungsgebiete, wie zum Beispiel für die Bildgebung von lebenden Zellen [Wie09]. Während FP hauptsächlich im Regime der spontanen Emission eingesetzt werden, haben jüngere Untersuchungen das Potential als Verstärkungsmedium für Laseranwendungen gezeigt, sowohl im Regime der schwachen [Gat11, Jon14, Die14] als auch der starken [Die16] Licht-Materie-Wechselwirkung. Im Jahre 2008 wurde der Nobelpreis für Chemie an Shimomura, Chalfie und Tsien für „die Entdeckung und Weiterentwicklung des grün fluoreszierenden Proteins (GFP)“ vergeben, das erstmals in der biolumineszenten Qualle *Aequorea victoria* beobachtet wurde.

In der vorliegenden Arbeit werden das grün fluoreszierende Protein eGFP^[8] [Cor96, Tsi98] und das im roten Wellenlängenbereich emittierende FP mCherry [Sha04, Shu06] verwendet. Durch ihre Emissionseigenschaften sind eGFP und mCherry für den Einsatz als aktives Medium äußerst interessant. In der Gruppe der grün fluoreszierenden Proteine weist eGFP die höchste Photostabilität auf und zählt zu den hellsten GFPen [Sha04]. mCherry besitzt unter den FPen mit etwa 610 nm, was im orangeroten Bereich des sichtbaren Spektrums liegt, eine der höchsten Emissionswellenlänge (unter allen Monomeren die höchste). Zusätzlich zählt es ebenfalls zu den photostabilsten FPen und besitzt eine hohe pH-Beständigkeit [Sha04, Wu09]. Während der Wildtyp von GFP (wt-GFP^[9]) wie bereits erwähnt in der Qualle *Aequorea victoria* zu finden ist, stellt mCherry eine Variante von DsRed dar, das ursprünglich aus der Seeanemone *Discosoma striata* isoliert wurde. DsRed deckt zusammen mit seinen Mutagenesen den wichtigen und interessanten Emissionsbereich zwischen 540 nm und 620 nm ab. Obwohl sich ihre chemische Zusammensetzung deutlich unterscheidet, ist ihre Molekülstruktur sehr ähnlich, weshalb DsRed auch als rotverschobenes Analogon von GFP bezeichnet wird [Mat99]. In beiden Proteinen befindet sich der für Absorption und Emission verantwortliche Fluorophor innerhalb einer aus β -Faltblattstrukturen gebildeten α -Helix (siehe Abbildung 2.7a und c). Diese für FP charakteristische Struktur ist einzigartig unter den organischen Farbstoffen und schützt den Chromophor vor der Umgebung. Außerdem reduziert die Tonnen-Struktur die konzentrationsbedingte Exziton-Exziton-Annihilation wirksam, selbst im festen Zustand, und unterdrückt das biomolekulare Quenching bei hohen Anregungsdichten [Die16]. Die Abbildungen 2.7b und d zeigen die Absorptions- und Emissionsspektren von eGFP und mCherry [Bet18a]. Die Absorption von eGFP im festen Zustand zeigt zwei dominante Übergänge bei 468 nm (2.65 eV) und 493 nm (2.51 eV). Das Emissionsmaximum ist bei 508 nm (2.44 eV) mit einem kleineren Nebenmaximum bei 540 nm (2.30 eV) zu finden. Die verschiedenen Übergänge können verschiedenen Übergangsbänden und verschiedenen molekularen Zuständen zugeordnet werden [Hei94, Die17c]. mCherry besitzt im festen Zustand einen vorherrschenden Absorptionsübergang bei 587 nm (2.11 eV), wohingegen die Emission bei 619 nm (2.00 eV) mit einem zweiten, kleineren Maximum bei 678 nm (1.83 eV) liegt. Die Absorptionsspektren wurden wiederum durch Transmissions- und Reflexionsexperimente unter Verwendung einer kollimierten Weißlichtquelle ermittelt und die Emissionsspektren durch Photolumineszenzspektroskopie. Die für

^[8]enhanced green fluorescent protein

^[9]wild-type green fluorescent protein

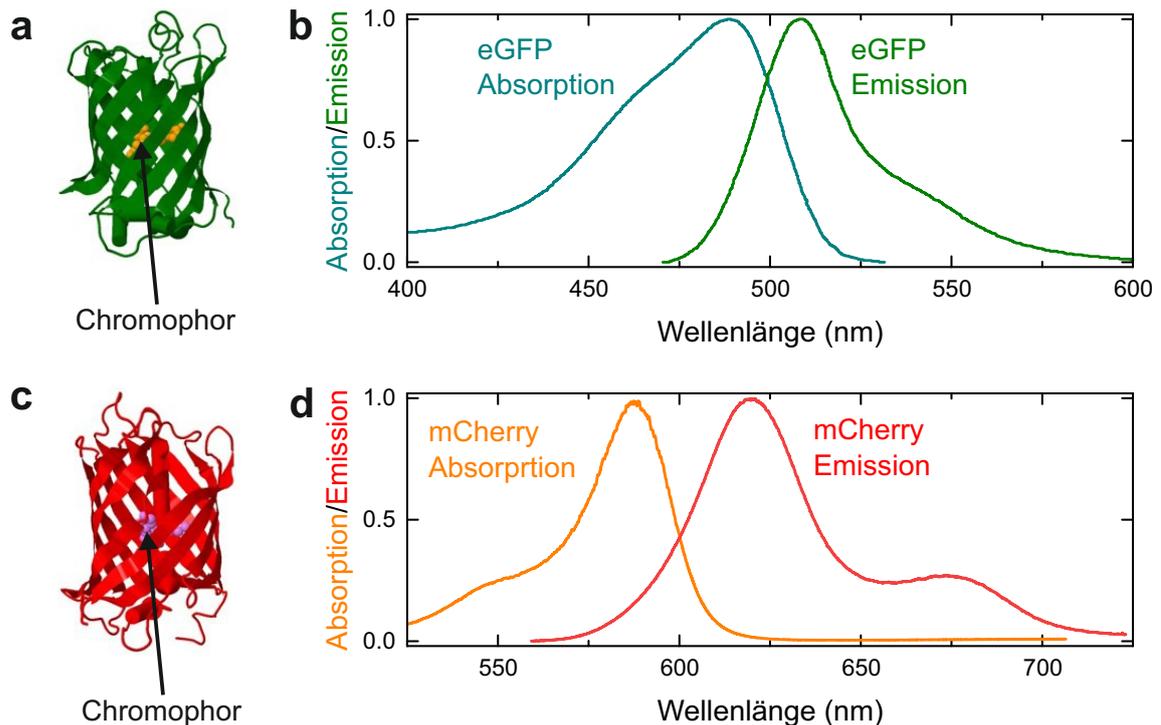


Abbildung 2.7: (a, c) Schematische Darstellung (Seitenansicht) der molekularen Struktur der fluoreszierenden Proteine eGFP (a) und mCherry (c). Der Chromophor befindet sich jeweils in einer aus β -Faltblattstrukturen gebildeten α -Helix. (b) Absorptionsspektrum (türkisfarbene Linie) und Emissionsspektrum (grüne Linie) von eGFP im festen Zustand mit deutlichen Absorptionsmaxima bei 468 nm und 493 nm sowie Emissionsmaxima bei 508 nm und 540 nm. (d) Absorptionsspektrum (orangefarbene Linie) und Emissionsspektrum (rote Linie) von mCherry im festen Zustand mit deutlichem Absorptionsmaximum bei 587 nm sowie Emissionsmaxima bei 619 nm und 678 nm.

diese Arbeit verwendeten FP werden in der Arbeitsgruppe *Macromolecular Machines* um Prof. Dr. Utz Fischer vom Lehrstuhl für Biochemie der Universität Würzburg hergestellt. Details über die Expression der Proteine sowie der Konzentrationsverfahren können für eGFP in der Referenz [Die16] sowie für mCherry in Anhang A gefunden werden.

2.2 Starke Licht-Materie-Wechselwirkung

Dieser Abschnitt befasst sich mit der Beschreibung von Kavitäts-Exziton-Polaritonen^[10], hybriden Licht-Materie-Teilchen, die sich aufgrund starker Wechselwirkung innerhalb einer mit einem exzitonischen Emitter gefüllten Mikrokavität ausbilden. In Abschnitt 2.1 wurde bereits mit dem (Frenkel-)Exziton der erste Grundbaustein der starken Kopplung vorgestellt. Nun werden zuerst in Abschnitt 2.2.1 der ergänzende Baustein, die photonische Resonatorstruktur, eingeführt. Abschnitt 2.2.2 behandelt die resultierende Licht-Materie-Wechselwirkung.

2.2.1 Mikrokavitäten

Für die Erzeugung von Kavitäts-Exziton-Polaritonen wird das aktive Material, in dem sich die Exzitonen befinden, in einen photonischen Resonator eingebettet. Dieser räumliche Einschluss des Photons führt zu einer erhöhten Licht-Materie-Wechselwirkung [Pur46, Sal95, İma96]. In der vorliegenden Arbeit werden dazu Fabry-Pérot-Kavitäten verwendet, in denen Photonen zwischen zwei reflektierenden Oberflächen eingesperrt sind. Für die weitere Beschreibung wird in diesem Abschnitt von planparallelen Bragg-Spiegeln (DBRs^[11]) ausgegangen, wie in Abbildung 2.8a schematisch dargestellt. Der photonische Einschluss in hemisphärischen Kavitäten wird in Abschnitt 2.3 vorgestellt. DBRs sind Materialsysteme, die alternierend aus dielektrischen Materialschichten mit unterschiedlichen Brechungsindizes n_a und n_b aufgebaut sind. Nachfolgend wird angenommen, dass $n_a < n_b$ gilt. Um nun eine möglichst hohe Reflektivität bei einer gewünschten Wellenlänge λ_C zu erhalten, wird der Effekt der Interferenz ausgenutzt. Die Schichtdicken d_i werden daher so gewählt, dass der optische Weg innerhalb des Materials einem Viertel der Wellenlänge λ_C entspricht, also

$$d_a \cdot n_a = d_b \cdot n_b = \frac{\lambda_C}{4}. \quad (2.4)$$

Durch diese Wahl der Schichtdicken interferieren reflektierte Wellen konstruktiv miteinander, da die Phasendifferenz an zwei aufeinanderfolgenden Grenzflächen reflektierter Wellen 2π beträgt. Die Reflektivität des DBRs wird durch die Anzahl

^[10]Nachfolgend teilweise auch nur Polaritonen genannt.

^[11]Akronym für *Distributed Bragg Reflector*, englisch für Bragg-Spiegel

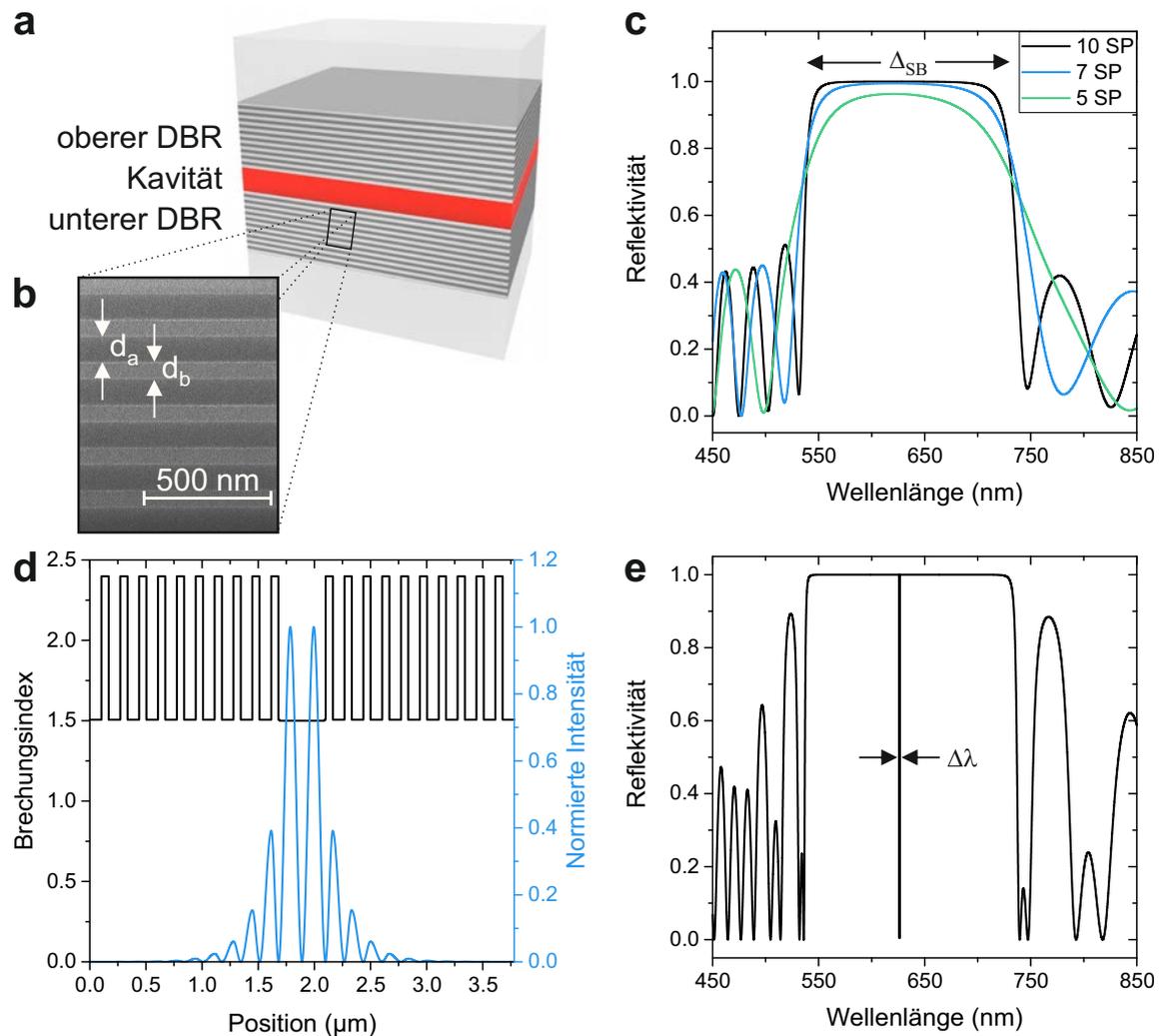


Abbildung 2.8: (a) Schematische Darstellung eines Mikroresonators bestehend aus einer Kavität der Länge L_C , die zwischen zwei Bragg-Spiegeln (DBRs) eingebettet ist. Die DBRs sind aus alternierenden Schichten dielektrischer Materialien mit Schichtdicken d_a und d_b aufgebaut, deren optische Weglänge die Bragg-Bedingung aus Gleichung (2.4) erfüllt. (b) SEM-Aufnahme eines DBRs bestehend aus alternierenden Schichten SiO_2 und TiO_2 . Gezeigt sind sechs Spiegelpaare. (c) Mittels Transfermatrix-Methode berechnete Reflektivität eines DBRs aus alternierenden Schichten SiO_2 und TiO_2 für 5 (grün), 7 (blau) und 10 (schwarz) Spiegelpaare (SP). (d) Brechungsindexverlauf (schwarz) sowie über Transfermatrix-Methode berechnete Intensität des elektrischen Feldes (blau) einer λ -Kavität mit einem Brechungsindex von $n = 1.51$, die von zwei DBRs mit 10 SP umhüllt ist. (e) Berechnete Reflektivität des in (d) gezeigten Resonators. Ein deutliches Reflexionsminimum der Breite $\Delta\lambda$ ist an der Position der Resonanzwellenlänge λ_C zu erkennen.

der Spiegelpaare N und den Brechungsindexkontrast der verwendeten Materialien bestimmt [Kav17], der Reflexionskoeffizient berechnet sich dabei über

$$r = \frac{\left(\frac{n_b}{n_a}\right)^{2N} - \frac{n_s}{n_0}}{\left(\frac{n_b}{n_a}\right)^{2N} + \frac{n_s}{n_0}}. \quad (2.5)$$

Hier bezeichnet n_s den Brechungsindex des Substrats, also der letzten Schicht, wohingegen n_0 der Brechungsindex der ersten Schicht vor dem eigentlichen DBR ist, also beispielsweise das aktive Material in der Kavität oder Luft. Die Reflektivität ist nicht nur für λ_C sehr hoch, sondern es bildet sich um λ_C ein Stoppband aus. Dieser Wellenlängenbereich Δ_{SB} hoher Reflektivität ist wiederum durch den Brechungsindexkontrast der Schichtmaterialien gegeben, wobei näherungsweise

$$\Delta_{SB} \approx \frac{4\lambda_C}{\pi} \cdot \arcsin \left| \frac{n_b - n_a}{n_b + n_a} \right| \quad (2.6)$$

gilt [Mac01]. Abbildung 2.8b zeigt eine Rasterelektronenmikroskop (REM)-Aufnahme von sechs Spiegelpaaren eines DBRs mit alternierenden Schichten aus Siliziumdioxid (SiO_2) und Titandioxid (TiO_2). Typischerweise werden in dieser Arbeit Spiegel mit zehn $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ Spiegelpaaren verwendet, wobei der DBR zusätzlich mit einer dünnen Schicht SiO_2 abgeschlossen wird^[12]. Das resultierende Reflexionsspektrum lässt sich mithilfe der Transfermatrixmethode berechnen [Riv99, Kav17]. Beispielhaft sind in Abbildung 2.8c berechnete Reflexionsspektren für eine unterschiedliche Anzahl an Spiegelpaaren und $\lambda_C = 620$ nm dargestellt. Für zehn Spiegelpaare ergibt sich eine Stoppbandbreite von $\Delta_{BS} \approx 200$ nm sowie einen Bereich von ≈ 130 nm, in dem die Reflektivität über 99.5% liegt. Wie nach Gleichung (2.5) erwartet sinkt die Reflektivität mit abnehmender Anzahl an Spiegelpaaren. Um nun eine Resonatormode bei der Wellenlänge λ_C zwischen den beiden Spiegeln zu erzeugen, wählt man die Schichtdicke d_C der Kavität so, dass die optische Weglänge L_C einem ganzzahligen Vielfachen von $\lambda_C/2$ entspricht, also

$$L_C = d_C \cdot n_C = m \cdot \frac{\lambda_C}{2} \quad \text{mit} \quad m = 1, 2, 3, \dots \quad (2.7)$$

^[12]Je nach DBR handelt es sich um eine Schichtdicke von 20 nm oder einer zusätzlichen $\lambda_C/4$ -Schicht.

Die erzeugte Resonanz mit der Energie $E_C = h \cdot c / \lambda_C$ weist einen Qualitätsfaktor Q (kurz Q-Faktor) auf, der durch die Linienbreite ΔE bestimmt ist und dem, unter Vernachlässigung weiterer Verlustkanäle, eine Lebensdauer des Photons in der Kavität τ_C zugeordnet werden kann:

$$Q = \frac{E_C}{\Delta E} = \frac{E_C}{\hbar} \tau_C. \quad (2.8)$$

Der Q-Faktor beschreibt damit die Fähigkeit des Resonators, Licht innerhalb der Spiegel einzusperren. Nimmt man für die beiden Spiegel Reflektivitäten von R_1 und R_2 an, lässt sich der Q-Faktor abschätzen über [Den10]

$$Q \approx \frac{\pi (R_1 R_2)^{1/4}}{1 - (R_1 R_2)^{1/2}}. \quad (2.9)$$

Abbildung 2.8e zeigt das berechnete Reflexionsspektrum einer λ -Kavität, die vollständig mit einem organischen Halbleiter gefüllt ist und die zwischen zwei Bragg-Spiegeln aus jeweils zehn Spiegelpaaren eingebettet ist (siehe auch Abbildung 2.8a). Bei der Berechnung wurde der Einfluss der Absorption innerhalb der Kavität vernachlässigt. Die Kavitätsmode ist durch ein ausgeprägtes Minimum im Spektrum zu erkennen, aus dessen Linienbreite $\Delta\lambda$ sich ein theoretischer Qualitätsfaktor von $Q \approx 2.5 \cdot 10^4$ berechnen lässt. Typische Q-Faktoren der in dieser Arbeit verwendeten Proben liegen im Bereich von $Q \approx 10^4$, was nach Gleichung (2.8) zu einer Photonenlebensdauer τ_C von einigen Pikosekunden führt. Die Abweichung in realen Strukturen zu berechneten Werten lässt sich durch Verlustmechanismen wie Streuung an nicht perfekten Grenzflächen erklären. In Abbildung 2.8d sind der Brechungsindexverlauf und die mittels Transfermatrixmethode berechnete Intensität des eingeschlossenen elektrischen Feldes bei der Wellenlänge λ_C dargestellt. Es ist zu erkennen, dass sich die Ausdehnung des Feldes nicht nur auf den Bereich der Kavität beschränkt, sondern in einige Schichten der DBR-Spiegelpaare eindringt. Daher muss zur Kavitätslänge L_C diese Eindringtiefe L_{Ein} addiert werden, was in einer effektive Kavitätslänge L_{eff} resultiert [Sav95]:

$$L_{eff} = L_C + L_{Ein} \approx L_C + \frac{\lambda_C}{2n_C} \frac{n_a \cdot n_b}{|n_b - n_a|}. \quad (2.10)$$

Während die Resonatormode in Wachstumsrichtung der DBRs, also orthogonal zur Struktur, eingeschlossen ist, können sich Photonen parallel zur Struktur mit dem Wellenvektor \mathbf{k}_{\parallel} ausbreiten. Der senkrechte Wellenvektor \mathbf{k}_{\perp} ist dabei nach

Gleichung (2.7) über $|\mathbf{k}_\perp| = 2\pi \cdot n_C / \lambda_C$ festgelegt und Photonen können mit dem parallelen Wellenvektor \mathbf{k}_\parallel propagieren. Unter der Annahme, dass $|\mathbf{k}_\parallel| \ll |\mathbf{k}_\perp|$ gilt, lässt sich die parabelförmige Dispersion des Photons nähern über [Den10]

$$E_C(\mathbf{k}) = \frac{\hbar c}{n_C} |\mathbf{k}| = \frac{\hbar c}{n_C} \sqrt{|\mathbf{k}_\perp|^2 + |\mathbf{k}_\parallel|^2} \approx E_C(\mathbf{k}_\parallel = 0) + \frac{\hbar^2 |\mathbf{k}_\parallel|^2}{2m_{C,eff}}. \quad (2.11)$$

Dem Kavitätsphoton wird hier eine effektive Masse $m_{C,eff}$ zugeordnet, für die gilt [Den10]:

$$m_{C,eff} = \frac{E_C(\mathbf{k}_\parallel = 0)}{c^2/n^2} \approx 10^{-5} m_e. \quad (2.12)$$

2.2.2 Eigenzustände unter starker Licht-Materie-Wechselwirkung

Bis Anfang des 20. Jahrhundert konnten Licht und Materie nur getrennt voneinander betrachtet werden, mit eigenen, unabhängigen Eigenschaften [Her19]. Erst mit Entwicklung der Quantenmechanik wurde die theoretische Beschreibung einer Wechselwirkung zwischen Lichtquanten und Festkörperanregungen ermöglicht [Dir27]. Diese Wechselwirkung kann sowohl zu schwach gekoppelten als auch zu stark gekoppelten Systemen führen. Im Regime der schwachen Kopplung werden dabei Eigenschaften der Materiewelle, wie die Strahlungszfallraten, durch die elektromagnetische Umgebung beeinflusst. Experimentell kann dies beispielsweise durch die Beobachtung des Purcell-Effekts nachgewiesen werden [Pur46].

In stark gekoppelten Systemen bilden sich neue Eigenzustände aus, die sich durch einen hybriden Licht-Materie Charakter auszeichnen. In der vorliegenden Arbeit handelt es sich dabei um Exziton-Polaritonen [Hop58, Wei92], auf die sich die weitere Beschreibung beschränkt. Das Regime der starken Kopplung lässt sich anschaulich durch das klassische Analogon zweier gekoppelter harmonischer Oszillatoren beschreiben [Her19]. Wenn die Oszillatoren ungekoppelt sind, verhalten sie sich in ihren messbaren Eigenschaften, wie ihrer Frequenz, vollständig unabhängig. Wenn die Kopplung allerdings ausreichend groß ist, tauschen die beiden Oszillatoren periodisch Energie aus und können nicht mehr getrennt voneinander betrachtet werden. Als Beispiel können dafür zwei ungedämpfte harmonische Oszillatoren mit den Frequenzen ω_a und ω_b , den Federkonstanten k_a und k_b sowie den Massen m_a und m_b betrachtet werden, die über eine Federkonstante k_c gekoppelt sind (siehe

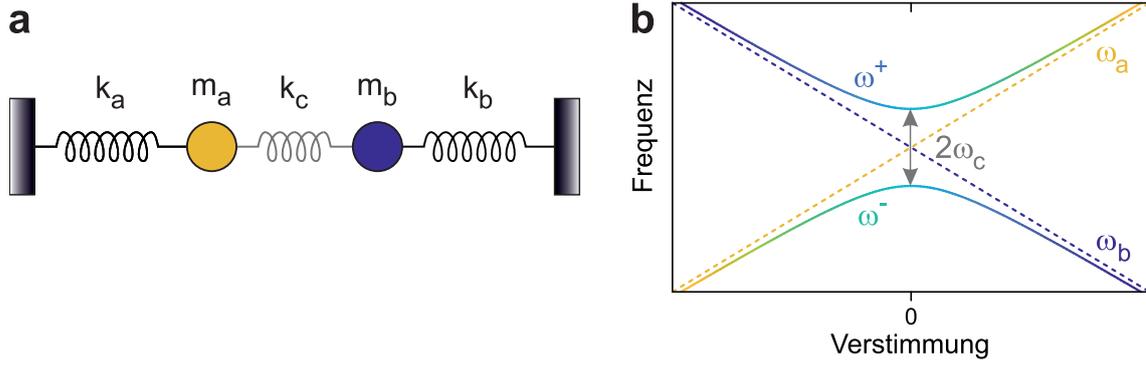


Abbildung 2.9: (a) Schematische Darstellung von zwei harmonischen Oszillatoren mit den Massen m_a und m_b sowie den Federkonstanten k_a und k_b , die über eine Feder mit der Federkonstante k_c gekoppelt sind. (b) Antikreuzendes Verhalten von zwei miteinander gekoppelten klassischen Oszillatoren mit den Eigenfrequenzen ω_a und ω_b . Die Verstimmung ist definiert als Frequenzdifferenz von ω_a und ω_b . Aufgrund der Kopplung ergeben sich Normalmoden des Systems mit den neuen Eigenfrequenzen ω^+ und ω^- .

Abbildung 2.9). Das System lässt sich nach dem zweiten Newtonschen Gesetz über folgende Bewegungsgleichungen beschreiben:

$$m_a \ddot{x}_a + k_a x_a + k_c (x_a - x_b) = 0 \quad (2.13)$$

und

$$m_b \ddot{x}_b + k_b x_b - k_c (x_a - x_b) = 0. \quad (2.14)$$

Lösen der Differentialgleichungen führt zu den sogenannten Normalschwingungen (Normalmoden) des Systems, deren neue Eigenfrequenzen ω^\pm mit einer Frequenzaufspaltung von ω_c beschrieben werden über

$$\omega^\pm = \frac{1}{2} \left(\omega_a + \omega_b \pm \sqrt{(\omega_a - \omega_b)^2 + (2\omega_c)^2} \right). \quad (2.15)$$

In Resonanz, also wenn $\omega_a = \omega_b = \omega$ gilt, vereinfacht sich Gleichung (2.15) zu $\omega^\pm = \omega \pm \omega_c$ (siehe Abbildung 2.9). Die Kopplung der beiden Systeme führt dabei zum charakteristischen Antikreuzen der beiden neuen Eigenfrequenzen. In der bisherigen Beschreibung wurde die Dämpfung vernachlässigt. Um diese zu berücksichtigen, können die Gleichungen (2.13) und (2.14) um einen Reibungsterm mit den Dämpfungskonstanten γ_a und γ_b erweitert werden ($\gamma_a \dot{x}_a$ in (2.13) und $\gamma_b \dot{x}_b$

in (2.14)). Nun lassen sich zwei verschiedene Regime definieren, das der schwachen und das der starken Kopplung. Wenn die Kopplung zwischen den beiden Oszillatoren stärker ist als die Dämpfung der einzelnen Oszillatoren, dann befindet sich das System in der starken, ansonsten in der schwachen Kopplung.

Dieses Bild lässt sich nun auf die ursprüngliche Ausgangssituation übertragen. Wenn die Kopplungsstärke g zwischen Licht und Materie deren Linienbreiten (FWHM^[13]) übersteigt, befindet sich das System in der starken Kopplung. Präziser formuliert lautet die Bedingung [Kee20]

$$g^2 > \frac{\gamma^2 + \kappa^2}{4} \quad (2.16)$$

mit γ und κ den Linienbreiten von Exziton und Photon. Die Kopplung zwischen einer Photonmode mit der Energie E_C und einem Zweiniveausystem mit der Energie E_X kann durch das Jaynes-Cummings-Modell beschrieben werden [Jay63]. Der Hamiltonoperator $\hat{\mathcal{H}}_{JC}$ nimmt dabei in Besetzungszahldarstellung folgende Form an:

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_{JC} &= \hat{\mathcal{H}}_C + \hat{\mathcal{H}}_X + \hat{\mathcal{H}}_{WW} = \\ &= E_C \hat{c}^\dagger \hat{c} + E_X \sigma^+ \sigma^- + g (\sigma^+ \hat{c} + \hat{c}^\dagger \sigma^-) . \end{aligned} \quad (2.17)$$

Dabei beschreiben die Pauli-Matrizen σ^+ und σ^- das Erzeugen oder Vernichten eines Exzitons, während \hat{c}^\dagger und \hat{c} der Erzeugungs- und Vernichtungsoperator für Photonen sind. Der Wechselwirkungsterm $\hat{\mathcal{H}}_{WW}$ definiert die kohärente Kopplung von Exzitonen und Photonen. Dabei formuliert $\sigma^+ \hat{c}$ den Übergang vom Grundzustand in den angeregten Zustand und das simultane Vernichten eines Photons in der Kavität ($\hat{c}^\dagger \sigma^-$ ist der umgekehrte Prozess). Durch die kohärente Kopplung entstehen zwei neue Eigenzustände, die Superpositionen aus Exziton und Photon sind [Kee20]. Die Eigenzustände, die sich durch Diagonalisieren von Gleichung (2.17) mittels Hopfield-Bogoliubov Transformation [Hop58] ergeben, haben die Energien

$$E_{JC}^\pm = \frac{1}{2} \left(E_X + E_C \pm \sqrt{(E_C - E_X)^2 + (2g)^2} \right) . \quad (2.18)$$

^[13] Akronym für Full Width at Half Maximum. Wenn nicht anders vermerkt, werden in dieser Arbeit Linienbreiten immer als FWHM angegeben.

Dieses Modell kann auf N_s Zweiniveausysteme, also beispielsweise N_s Moleküle, erweitert werden. Dabei koppeln im Vielteilchenmodell alle N_s Teilchen an dieselbe Kavitätsmode, bekannt als Tavis-Cummings-Modell

$$\hat{\mathcal{H}}_{TC} = E_C \hat{c}^\dagger \hat{c} + \sum_n E_X \sigma_n^+ \sigma_n^- + g(\sigma_n^+ \hat{c} + \hat{c}^\dagger \sigma_n^-). \quad (2.19)$$

In diesem Fall ergeben sich die Eigenenergien durch

$$E_{TC}^\pm = \frac{1}{2} \left(E_X + E_C \pm \sqrt{(E_C - E_X)^2 + (2g_0 \sqrt{N_s})^2} \right), \quad (2.20)$$

wobei g_0 die Kopplungsstärke eines einzelnen Moleküls beschreibt. Durch den Vergleich von Gleichung (2.18) mit Gleichung (2.20) ergibt sich, dass die Betrachtung von N_s Molekülen, die gleichzeitig an eine Photonmode koppeln, zu einer kollektiven Kopplungsstärke von $g \rightarrow g_0 \sqrt{N_s}$ führt. Dies ist von fundamentaler Relevanz im Hinblick auf die Maximierung der Kopplungsstärke innerhalb einer Kavität. Da die Feldstärke und damit die Kopplungsstärke über $g \propto 1/\sqrt{V}$ mit dem Modenvolumen V skaliert [Kee20], ist die Molekülkonzentration C ein entscheidender Parameter für die Kopplungsstärke, es gilt

$$g \propto \sqrt{N_s/V} = \sqrt{C}. \quad (2.21)$$

In der vorliegenden Arbeit wird die Kopplung von Molekülen mit photonischen Moden innerhalb einer Mikro kavität untersucht. Daher muss die im vorangegangenen Unterabschnitt 2.2.1 beschriebene Photondispersion berücksichtigt werden. Zusätzlich können für niedrige Anregungsdichte^[14] die Spinoperatoren σ^+ und σ^- mittels Transformation durch die bosonischen Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren \hat{X} und \hat{X}^\dagger genähert werden. Schließlich kann der Hamiltonian des Systems wieder als Summe der freien Energien der Kavitätsmode $\hat{\mathcal{H}}_C$ und der Exzitonen $\hat{\mathcal{H}}_X$ geschrieben werden, die stark durch Licht-Materie-Wechselwirkung gekoppelt sind. Er lautet

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} &= \hat{\mathcal{H}}_C + \hat{\mathcal{H}}_X + \hat{\mathcal{H}}_{WW} = \\ &= \sum_{\mathbf{k}} E_C(\mathbf{k}) \hat{c}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}} + \sum_n E_X(n) \hat{X}_n^\dagger \hat{X}_n + \sum_n g_{n,\mathbf{k}} \left(\hat{X}_n^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}} + \hat{c}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{X}_n \right), \end{aligned} \quad (2.22)$$

^[14]d.h. eine große Anzahl von Molekülen und eine geringe Anzahl an Photonen.

wobei die Kavitätsmode die Dispersion $E_C(\mathbf{k})$ besitzt (siehe Gleichung (2.11)) und $\hat{c}_{\mathbf{k}}^\dagger$ und $\hat{c}_{\mathbf{k}}$ die bosonischen Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren für ein Photon mit Wellenvektor \mathbf{k} sind. Die freie Energie der Exzitonen $\hat{\mathcal{H}}_X$ ist beschrieben als Summe von Zweiniveausystemen mit den Übergangsenergien $E_X(n)$. Der Term $\hat{\mathcal{H}}_{WW}$ führt schließlich zur Hybridisierung der Moden, wobei die Kopplungskonstante $g_{n,\mathbf{k}}$ im Allgemeinen sowohl von der Position des Moleküls als auch dem Wellenvektor des Vakuumfeldes der Kavität abhängt. Um nun die Kopplung eines Kavitätsphotons an ein Exziton im Impulsraum darzustellen, kann letzteres mittels Fouriertransformation als delokalisierte Mode geschrieben werden. Der exzitonische Zustand lautet

$$|X_{\mathbf{k}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_s}} \sum_{n=1}^{N_s} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_n) |n\rangle, \quad (2.23)$$

wobei \mathbf{r}_n die Position der lokalisierten Anregung bezeichnet. Damit kann der Wechselwirkungsterm $\hat{\mathcal{H}}_{WW}$ umgeschrieben werden in

$$\hat{\mathcal{H}}_{WW} = \sum_{\mathbf{k}} g_{\mathbf{k}} \left(\hat{X}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}} + \hat{c}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{X}_{\mathbf{k}} \right), \quad (2.24)$$

wobei die Kopplungskonstante $g_{\mathbf{k}}$ so undefiniert wurde, dass sie vom Photonenimpuls abhängig ist, wodurch das Kavitätsphoton in ein Exziton mit dem gleichen Wellenvektor umgewandelt wird.

2.2.3 Modellierung des Phänomens der starken Kopplung

Dieser Unterabschnitt beschäftigt sich mit der Modellierung von stark gekoppelten Licht-Materie Hybridsystemen. Zur Anpassung von Messdaten und Extraktion relevanter Parameter ist die Methode der gekoppelten harmonischen Oszillatoren (CHO^[15]) ein einfacher und gebräuchlicher Ansatz [Sko98]. Gerade bei komplexeren Systemen, beispielsweise mit mehreren involvierten photonischen Moden oder bei Hybridsystemen mit mehreren relevanten exzitonischen Übergängen, besitzt diese Methode den Vorteil, analytisch lösbar zu sein und dennoch die meisten wesentlichen physikalischen Grundlagen zu erfassen [Her19]. Das Modell betrachtet die photonischen Moden innerhalb der Kavität und die Exzitonen als Oszillatoren, die über ein Kopplungselement $1/g$ gekoppelt sind. Weiterhin ist es zweckmäßig, bei N_s Molekülen

^[15]Akronym für *Coupled Harmonic Oscillators*

alle N_s Zweiniveausysteme als einen gemeinsamen, großen Quantenoszillator zu betrachten, der mit einer kollektiven Kopplungsstärke $g = g_0\sqrt{N_s}$ an die photonischen Moden koppelt. Im einfachsten Beispiel mit einem Exziton und einem Kavitätsphoton wird die Kopplung über folgende Hamiltonische Matrix beschrieben:

$$\hat{\mathcal{H}} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_X(\mathbf{k}_{\parallel}) & g \\ g & E_C(\mathbf{k}_{\parallel}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}. \quad (2.25)$$

Die Matrix in Gleichung (2.25) kann leicht zu einer $N \times N$ -Matrix erweitert werden, um weitere Übergänge oder photonische Moden zu berücksichtigen. Diagonalisieren führt zu den Eigenwerten des Hamiltonians, die nach ihrer Energie als oberes (UP^[16]) und unteres (LP^[17]) Polariton bezeichnet werden. Ihre Dispersionen ergeben sich zu

$$E_{UP,LP}(\mathbf{k}_{\parallel}) = \frac{1}{2} \left(E_X(\mathbf{k}_{\parallel}) + E_C(\mathbf{k}_{\parallel}) \pm \sqrt{\Delta E(\mathbf{k}_{\parallel})^2 + (2g)^2} \right), \quad (2.26)$$

mit $\Delta E(\mathbf{k}_{\parallel}) = E_C(\mathbf{k}_{\parallel}) - E_X(\mathbf{k}_{\parallel})$ der energetischen Verstimmung zwischen Kavitätsphoton und Exziton. Außerdem kann man aus Gleichung (2.25) durch Berechnung der Eigenvektoren die Hopfield-Koeffizienten bestimmen:

$$|\alpha_{\mathbf{k}_{\parallel}}|^2 = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\Delta E(\mathbf{k}_{\parallel})}{\sqrt{\Delta E(\mathbf{k}_{\parallel})^2 + (2g)^2}} \right), \quad (2.27)$$

$$|\beta_{\mathbf{k}_{\parallel}}|^2 = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\Delta E(\mathbf{k}_{\parallel})}{\sqrt{\Delta E(\mathbf{k}_{\parallel})^2 + (2g)^2}} \right). \quad (2.28)$$

Die Hopfield-Koeffizienten geben dabei den jeweiligen Licht- und Materieanteil an, wobei $|\alpha_{\mathbf{k}_{\parallel}}|^2 + |\beta_{\mathbf{k}_{\parallel}}|^2 = 1$ gilt. In Abbildung 2.10 sind die Dispersionen des LP und UP für verschiedene Verstimmungen $\Delta E(\mathbf{k}_{\parallel})$ zusammen mit den entsprechenden Exziton- und Photondispersionen dargestellt. Aufgrund der hohen effektiven Masse des Exzitons im Vergleich zur photonischen Mode variiert die Dispersion des Exzitons im relevanten Bereich des Wellenvektors \mathbf{k}_{\parallel} kaum, weshalb die Energie des Exzitons als nahezu konstant angesehen werden kann. Ebenso sind die zugehörigen Hopfield-

^[16]Akronym für *Upper Polariton*

^[17]Akronym für *Lower Polariton*

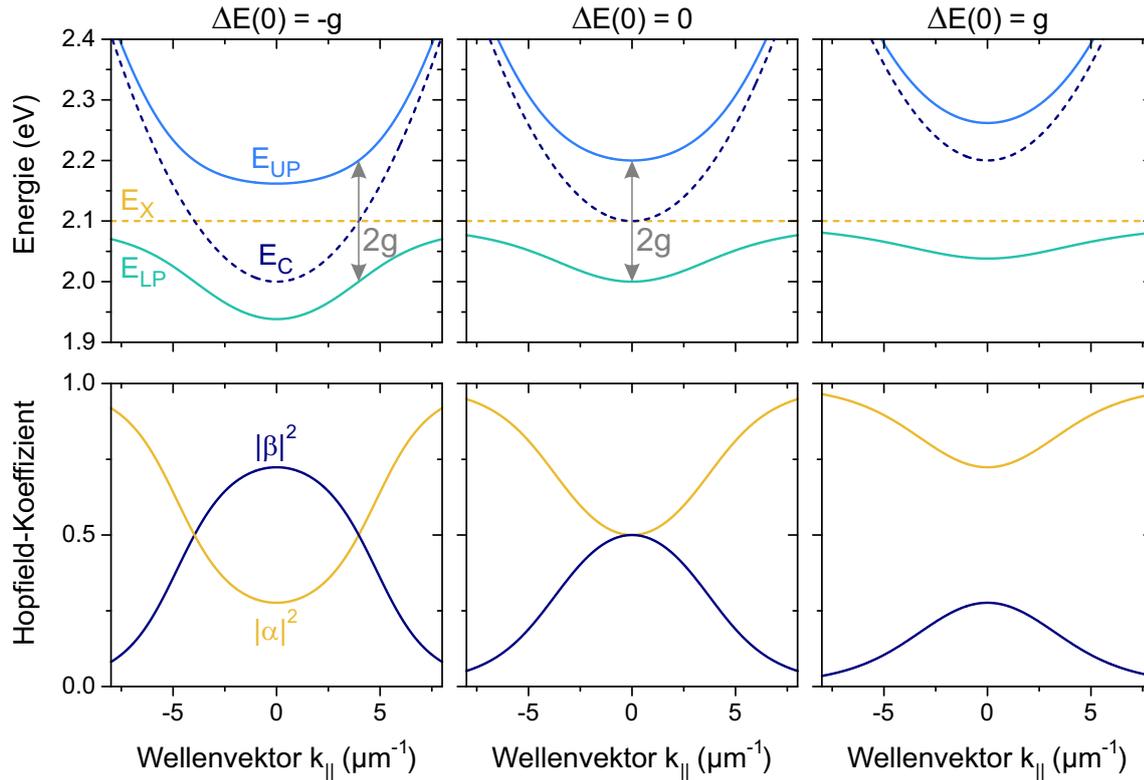


Abbildung 2.10: Über die CHO-Methode berechnete Dispersionen des unteren (grün, E_{LP}) und oberen (hellblau, E_{UP}) Polaritons für verschiedene energetische Verstimmungen $\Delta E(0)$, normiert auf die Kopplungsstärke g zusammen mit den Dispersionen des ungekoppelten Exzitons (gelb, E_X) und des ungekoppelten Photons (dunkelblau, E_C). Zusätzlich sind die korrespondierenden Hopfield-Koeffizienten $|\alpha_{\mathbf{k}_{\parallel}}|^2$ und $|\beta_{\mathbf{k}_{\parallel}}|^2$ des unteren Polaritons in gelb und dunkelblau dargestellt.

Koeffizienten des LP in Abhängigkeit des Wellenvektors \mathbf{k}_{\parallel} dargestellt. Für große Werte der Verstimmung, also $|\Delta E(0)| \gg 2g$, nähern sich die Dispersionen von UP und LP den ungekoppelten Moden von Exziton und Photon an. Dabei verschwindet zunehmend auch der hybride Licht-Materie Charakter, was sich auch in den Hopfield-Koeffizienten äußert. Für kleine Verstimmungen, also $|\Delta E(0)| < 2g$, wird der hybride Charakter zunehmend dominanter. Die Polaritondispersiven weichen deutlich von den Energien von Exziton- und Photondispersion ab und die Hybridisierung zeigt sich in den Hopfield-Koeffizienten. Im Resonanzfall von Exziton- und Photondispersion, also $|\Delta E(0)| = 0$, wird der Modenabstand von UP und LP für $\mathbf{k}_{\parallel} = 0$ minimal. Dieser

beträgt $2g$, entspricht also der doppelten Kopplungsstärke. Weiterhin beträgt an dieser Position der Licht- und Materieanteil jeweils 50%.

Wie bereits erwähnt lässt sich das CHO-Modell leicht um weitere Oszillatoren erweitern, um auch komplexere Systeme zu beschreiben. Des Weiteren lässt es sich auch um die Linienbreiten der einzelnen Oszillatoren erweitern, um die finite Lebensdauer von Exziton und Photon zu berücksichtigen. Gleichung (2.26) ändert sich dadurch zu

$$E_{UP,LP}(\mathbf{k}_{\parallel}) = \frac{1}{2} \left(E_X(\mathbf{k}_{\parallel}) + E_C(\mathbf{k}_{\parallel}) + i(\gamma + \kappa) \pm \sqrt{(i(\gamma - \kappa) - \Delta E(\mathbf{k}_{\parallel}))^2 + (2g)^2} \right). \quad (2.29)$$

Zusammenfassend können Polaritonen als lineare Superposition aus Photon und Exziton mit demselben Wellenvektor \mathbf{k}_{\parallel} aufgefasst werden. Dadurch besitzen sie einen hybriden Licht-Materie Charakter, der sich auch auf elementare Eigenschaften der Polaritonen übertragen lässt. So können mithilfe der Hopfield-Koeffizienten aus den Lebensdauern von Exziton und Photon die Lebensdauern von UP und LP berechnet werden [Den10]:

$$\frac{1}{\tau_{UP}} = \frac{|\alpha_{\mathbf{k}_{\parallel}}|_{UP}^2}{\tau_X} + \frac{|\beta_{\mathbf{k}_{\parallel}}|_{UP}^2}{\tau_C} \quad \text{und} \quad \frac{1}{\tau_{LP}} = \frac{|\alpha_{\mathbf{k}_{\parallel}}|_{LP}^2}{\tau_X} + \frac{|\beta_{\mathbf{k}_{\parallel}}|_{LP}^2}{\tau_C}. \quad (2.30)$$

Gleiches gilt für die Polaritonmassen, wobei hier gilt [Den10]:

$$\frac{1}{m_{UP}} = \frac{|\alpha_{\mathbf{k}_{\parallel}}|_{UP}^2}{m_X} + \frac{|\beta_{\mathbf{k}_{\parallel}}|_{UP}^2}{m_C} \quad \text{und} \quad \frac{1}{m_{LP}} = \frac{|\alpha_{\mathbf{k}_{\parallel}}|_{LP}^2}{m_X} + \frac{|\beta_{\mathbf{k}_{\parallel}}|_{LP}^2}{m_C}. \quad (2.31)$$

2.2.4 Bose-Einstein- und Polariton Kondensation

Im Gegensatz zu Fermionen können bosonische Teilchen einen einzigen Quantenzustand makroskopisch besetzen. Der Phasenübergang der Bose-Einstein-Kondensation (BEC^[18]) im thermodynamischen Gleichgewicht [Ein25, And95, Dav95] tritt auf, wenn die Dichte eines Gases aus Bosonen so groß ist, dass das chemische Potential μ die Dispersion der Teilchen $E(k)$ erreicht. Nimmt man Teilchen mit der Dispersion

^[18]Akronym für *Bose-Einstein-Condensate*

$E(k) = \hbar^2 k^2 / 2m$ im d -dimensionalen Raum an, so kann die Teilchenzahldichte n für die Bose-Einstein Verteilung geschrieben werden als [Kee20]

$$n = \int \frac{d^d k}{(2\pi)^d} \frac{1}{\exp((E(k) - \mu)/k_B T) - 1}. \quad (2.32)$$

Im dreidimensionalen Fall eines idealen Bosegases ergibt sich für die kritische Teilchendichte n_c^{3D}

$$n_c^{3D}(\mu = 0) = \left(\frac{mk_B T_c}{2\pi\hbar} \right)^{\frac{3}{2}} \zeta\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{\zeta\left(\frac{3}{2}\right)}{\lambda_T^3}, \quad (2.33)$$

mit $\zeta(3/2) \approx 2.61$ der Riemannsches Zeta-Funktion an der Stelle $3/2$ und der kritischen Temperatur T_c . Für Teilchendichten über diesem Wert kann ein makroskopischer Anteil der Teilchen den Grundzustand besetzen. Anschaulich lässt sich das Phänomen des Phasenübergangs auch erklären, dass mit steigender Teilchendichte und sinkender Temperatur der mittlere Teilchenabstand immer näher an die thermische de-Broglie Wellenlänge λ_T heranreicht. Dies führt zu einer zunehmenden Überlappung der Wellenfunktionen der einzelnen Teilchen, bis sich das System schließlich durch eine einzelne, makroskopische Wellenfunktion beschreiben lässt. Die bisherige Beschreibung gilt für ein nicht-wechselwirkendes Bosegas in drei Dimensionen. In Systemen mit einer Dimensionalität $d \leq 2$ existiert im thermodynamischen Grenzfall kein Übergang zur makroskopischen Besetzung des Grundzustands, da Gleichung (2.32) für $\mu \rightarrow 0$ divergiert. Für ein repulsiv wechselwirkendes 2D Bosegas gilt diese Einschränkung nicht. Dieses kann bei niedrigen Temperaturen in einen geordneten Zustand übergehen [Pit03]. Der Übergang hin zu einer superfluiden Phase [Kos73] bei niedriger Temperatur wird durch die Bindung von Vortex-Antivortex-Paaren bestimmt [Rou10], die oberhalb der kritischen Temperatur ungebunden sind, und nennt sich Berezinskii-Kosterlitz-Thouless-(BKT)-Übergang [Ber71, Kos73, Kos74, Pit03, Kee20]. Für diesen Übergang kann ebenfalls eine kritische Dichte angegeben werden [Den10]:

$$n_s^{2D} = \frac{2m^2 k_B T}{\pi \hbar^2}, \quad (2.34)$$

wobei n_s die Dichte der superfluiden Phase ist.

Eine weitere Beschreibung für einen Übergang in einen gemeinsamen, makroskopischen Grundzustand in Systemen mit Dimensionalität $d \leq 2$ kann vorgenommen werden, wenn das Bosegas durch ein geeignetes Einschlusspotential räumlich begrenzt

wird [Bag87, Bag91]. Dabei wird durch das Potential die Zustandsdichte so stark modifiziert, dass ein Phasenübergang in ein quasi-BEC bei endlicher Temperatur möglich wird, das ähnliche Eigenschaften wie ein BEC zeigt. Im Prinzip ist diese Bedingung in der Praxis immer gegeben, entweder durch eine endliche Größe des Systems oder eine endliche Größe des Anregungsvolumens. Die kritische Dichte in einem zweidimensionalen, boxförmigen System mit der Kantenlänge L ist für $T < T_c$ gegeben durch [Den10]

$$n_c^{2D} = \frac{2}{\lambda_T^2} \ln \left(\frac{L}{\lambda_T} \right). \quad (2.35)$$

Typischerweise ist die Länge L so klein, dass in den meisten polaritonischen Systemen der Übergang in ein quasi-BEC vor einem BKT-Phasenübergang eintritt [Kav03].

Polaritonen können entsprechend ihrer bosonischen Bestandteile (Exzitonen und Photonen) als zusammengesetzte bosonische Quasiteilchen aufgefasst werden^[19]. Die z -Komponente des Gesamtdrehimpulses besitzt dadurch einen ganzzahligen Wert von ± 1 . Für niedrige Teilchendichten folgen sie damit theoretisch der Bose-Einstein-Statistik. Polaritonen können dadurch auch einen gemeinsamen Grundzustand besetzen und ein BEC ausbilden. Durch den photonischen Anteil kann eine relativ niedrige effektive Masse erreicht werden, die eine vergleichsweise hohe kritische Temperatur zulässt (siehe Gleichung (2.33)). Aus Gleichung (2.30) ergibt sich, dass bei hohem photonischen Anteil die Lebensdauer der Polaritonen maßgeblich durch die Photonenlebensdauer bestimmt wird. Diese wiederum ist durch die endliche Reflektivität der Spiegel in aller Regel auf die Größenordnung weniger Pikosekunden begrenzt. Da die Thermalisierungszeit in der selben Größenordnung liegt [Den10], befinden sich Polariton-Systeme in der Regel nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Wird nun die kritische Teilchendichte erreicht, wird dennoch ein Phasenübergang in einen makroskopisch besetzten Grundzustand beobachtet. Dieses quasi-BEC teilt wiederum viele Eigenschaften mit einem BEC und man spricht von einer dynamischen Kondensation [Byr14]. Einige Veröffentlichungen mit sehr hohen Photonlebensdauern zeigen für inorganische Mikrokavitäten Signaturen für einen Übergang im thermodynamischen Gleichgewicht [Kas06, Sun17].

Es existieren diverse Ansätze zur theoretischen Beschreibung und zur Modellierung von Polaritonenkondensation in organischen Mikrokavitäten. Die Unterschiede der Modellierung beginnen bereits bei der Wahl der Darstellung von Exzitonen in organischen Halbleitern. Zur Beschreibung von BECs von Atomen und inorgani-

^[19]Häufig wird auch der englischsprachige Fachterminus *composite bosons* verwendet.

schen Polaritonen werden häufig schwach wechselwirkende, verdünnte Bosegase verwendet [Pos06]. Für Frenkel-Exzitonen hingegen ist die Beschreibung mittels Zwei-Niveau-Systemen wie durch das Tavis-Cummings-Modell (Gleichung (2.20)) intuitiver. Dabei gibt es Ansätze, dieses Modell mit wechselwirkenden Bosonen in Verbindung zu bringen, wie durch Holstein-Primakov Transformation [Hol40] oder andere Transformationen [Agr68]. Dadurch wird das System wieder in eine Art schwach wechselwirkendes Bosegas überführt, wobei die Wechselwirkung auf der Sättigung der Zwei-Niveau-Systeme zurückzuführen ist [Agr68]. Andere Ansätze basieren auf der Theorie, dass Frenkel-Exzitonen Komposit-Bosonen sind. Dabei wird also berücksichtigt, dass sich Exzitonen aus zwei Fermionen zusammensetzen, wodurch beispielsweise Elektron-Loch-Austauschprozesse in die theoretische Beschreibung eingeschlossen werden [Com09]. Andere Modelle berücksichtigen vibronische Übergänge, was schließlich im sogenannten Tavis-Cummings-Holstein-Modell resultiert [Ćwi14]. Unabhängig von der Wahl der Beschreibung des Systems existieren weiterhin verschiedene Ansätze zur Modellierung der Polaritonenkondensation. Diese reichen von statistischer Physik im Gleichgewicht [Pit03] bis hin zur Theorie offener Quantensysteme [Bre02]. Eine detaillierte Übersicht über den aktuellen Stand der hauptsächlich verwendeten Modelle ist in [Kee20] und im *Supplemental Appendix* eben dieser Veröffentlichung zu finden.

2.2.5 Wechselwirkungen in organischen Mikrokavitäten unter starker Licht-Materie-Wechselwirkung

In der vorliegenden Arbeit wird für die mikroskopische Beschreibung der Licht-Materie Kopplung das Frenkel-Exziton als schwach gebundenes Elektron-Loch Paar betrachtet, das an einem Gitterplatz n lokalisiert ist [Com08b]. Die theoretische Beschreibung folgt hierbei der Veröffentlichung [Bet20], eine detaillierte Ausführung ist in den *Supporting Information* eben dieser Veröffentlichung zu finden. Der Hamiltonian des Systems entspricht dem in Gleichung (2.22) vorgestellten, wobei sich der bosonische Frenkel-Exziton Operator $\hat{X}_n^\dagger = \hat{a}_n^\dagger \hat{b}_n^\dagger$ aus den fermionischen Operatoren \hat{a}_n^\dagger und \hat{b}_n^\dagger zusammensetzt. Diese gehorchen Antikommutator-Relationen: $\{\hat{a}_{n'}, \hat{a}_n^\dagger\} = \{\hat{b}_{n'}, \hat{b}_n^\dagger\} = \delta_{n',n}$ und $\{\hat{a}_{n'}, \hat{a}_n\} = \{\hat{b}_{n'}, \hat{b}_n\} = \{\hat{a}_{n'}, \hat{b}_n\} = 0$ für beliebige n, n' . \hat{a}_n^\dagger erzeugt dabei ein Elektron im angeregten Zustand des Moleküls, während der Lochoperator \hat{b}_n^\dagger ein Elektron im Grundzustand vernichtet (also ein Loch erzeugt). Der Index der Gitterplätze n läuft von eins bis N_s , dabei entspricht N_s der Anzahl aller verfügbaren Gitterplätze. Die Bindungsenergie eines Frenkel-Exzitons beruht auf

der *onsite*^[20] Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch und ist für ein Frenkel-Exziton normalerweise im Vergleich zur thermischen Energie bei Raumtemperatur groß (> 100 meV). Die *intersite*^[21] Coulomb-Prozesse führen zur Delokalisierung eines Elektron-Loch Paares und verursachen Exziton-Exziton-Wechselwirkungen. Es ist zu beachten, dass im Gegensatz zu Wannier-Exzitonen die konventionelle Coulomb-Austauschwechselwirkung zwischen verschiedenen Positionen aufgrund der vernachlässigbaren Überlappung nahezu vollständig unterdrückt wird (*tight-binding* Limit). Die direkten *intersite* Terme bleiben jedoch erhalten.

Die Dynamik des Systems kann durch die Heisenbergschen Bewegungsgleichungen beschrieben werden. Im Heisenberg-Bild sind Zustände nicht zeitabhängig, $|\psi\rangle = \text{const}$, Operatoren hingegen sind zeitabhängig, $\hat{A} = \hat{A}(t)$. Für eine Frenkel-Exziton-Mode mit dem Impuls \mathbf{k}' ergibt sich für den Operator $\langle \hat{X}_{\mathbf{k}'} \rangle$

$$i\hbar \frac{\partial \hat{X}_{\mathbf{k}'}}{\partial t} = [\hat{X}_{\mathbf{k}'}, \hat{\mathcal{H}}_{WW}] = \sum_{\mathbf{k}} g_{\mathbf{k}} \hat{c}_{\mathbf{k}} [\hat{X}_{\mathbf{k}'}, \hat{X}_{\mathbf{k}}^{\dagger}]. \quad (2.36)$$

Das zentrale Objekt in Gleichung (2.36) ist der Kommutator für die Frenkel-Exziton-Mode. Würde man Exzitonen als ideale Bosonen betrachten, würde dieser Kommutator einer Deltafunktion entsprechen und nur $g_{\mathbf{k}'}$ würde in der Summe bleiben. Das entspricht dem linearen Licht-Materie Kopplungsterm, den man für gewöhnlich im Limit niedriger Anregungsdichten berücksichtigt. Für ansteigende Ladungsträgerdichten ändert sich das Verhalten der Exzitonen von rein bosonisch, aufgrund der Eigenschaft, dass sie sich aus zwei Fermionen zusammensetzen [Com08a]. Es ergibt sich für ein lokalisiertes Exziton [Com09]

$$[\hat{X}_{n'}, \hat{X}_n^{\dagger}] = \delta_{n',n} - \hat{D}_{n',n} \equiv \delta_{n',n} - \delta_{n',n} (\hat{a}_n^{\dagger} \hat{a}_n + \hat{b}_n^{\dagger} \hat{b}_n). \quad (2.37)$$

Der letzte Term in Gleichung (2.37) entspricht dabei der Abweichung von der Kommutator-Relation. Physikalisch bezeichnet er die Unmöglichkeit, dass ein Gitterplatz doppelt angeregt werden kann. Wichtig ist das Vorhandensein des dichteabhängigen Terms $\hat{D}_{n',n}$, da er die Licht-Materie Kopplung effektiv nichtlinear macht.

In ähnlicher Weise kann eine Bewegungsgleichung $\langle \hat{c}_{\mathbf{k}'} \rangle$ für den Kavitätsmoden-Operator abgeleitet werden. Es ist anzumerken, dass hier in der niedrigsten Ordnung

^[20]d.h. am selben Gitterplatz

^[21]d.h. zwischen den Gitterplätzen

der von $\hat{\mathcal{H}}_{WW}$ stammende Term unabhängig von der Dichte bleibt. Schließlich kann die Rabi-Aufspaltung als Funktion der Exzitonenzahl (bezogen auf die Anregungsleistung) für den Zustand gefunden werden, der insgesamt N_{PL}^X -Frenkel-Exzitonen enthält, die an Licht gekoppelt sind [Bet20]. Wenn Korrekturen in höheren Ordnungen von N_{PL}^X berücksichtigt werden, lautet die renormierte Rabi-Frequenz

$$g(N_{PL}^X) = g(0) \left[1 - \frac{N_{PL}^X}{N_s} \right], \quad (2.38)$$

wobei $g(0)$ explizit den Kopplungsterm bei niedriger Anregungsleistung und $\mathbf{k} = 0$ beschreibt. In Experimenten ist man gewöhnlich auf niedrige Anregungsleistungen beschränkt, also $N_{PL}^X \ll 1$, wodurch Gleichung (2.38) reihenentwickelt werden kann und die erste Ordnung relevant für die Abschätzung des nichtlinearen Koeffizienten ist. Für das untere Polariton ergibt sich nun die Blauverschiebung als Funktion der Exzitonenzahl über

$$\Delta E_{LP}(N_{PL}^X) = \frac{4g^2(0)}{\sqrt{\Delta E^2 + 4g^2(0)}} \frac{N_{PL}^X}{N_s}, \quad (2.39)$$

wobei ΔE wieder die Verstimmung von Photon und Exziton beschreibt. Die Blauverschiebung ist somit größer für Proben mit größerer Kopplungsstärke g , sie ist abhängig von der Exziton-Photon-Verstimmung und sie ist invers proportional zur Anzahl der verfügbaren Moleküle N_s . Die Licht-Materie Kopplung besitzt eine Abhängigkeit von der Exzitonendichte, was schließlich zum nichtlinearen Verhalten führt, das experimentell beobachtet werden kann.

2.3 Dreidimensionaler photonischer Einschluss in hemisphärischen Kavitäten

Die bisherige Beschreibung hat sich auf den longitudinalen Einschluss des Lichts beschränkt, der durch die Erzeugung einer Kavität durch zwei planare DBRs erzielt wird. In diesem Abschnitt werden hemisphärische Mikroresonatoren zur Erzeugung eines vollständigen dreidimensionalen Einschlusses vorgestellt. Liegt dieser räumliche Einschluss im Bereich der Wellenlänge des verwendeten Lichts, so kommt es zur Ausbildung diskreter Moden.

2.3.1 Gauß-Strahl

Zur mathematischen Beschreibung der Profile des elektrischen Feldes innerhalb eines (hemi)sphärischen Resonators muss die vollständige Wellennatur des Lichts berücksichtigt werden. Ausgehend von den Maxwell-Gleichungen im Vakuum^[22] kann die skalare Wellengleichung eines elektrischen Feldes $E(\vec{r}, t)$ über

$$\nabla^2 E(\vec{r}, t) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} E(\vec{r}, t) \quad (2.40)$$

beschrieben werden, wobei c die Lichtgeschwindigkeit bezeichnet. Setzt man in Gleichung 2.40 die triviale Lösung $E(\vec{r}, t) = E(\vec{r}) \cdot \exp(i\omega t)$ ein, also eine monochromatische Welle mit der Kreisfrequenz ω , kann die Wellengleichung in die Helmholtzgleichung überführt werden:

$$\nabla^2 E(\vec{r}) + k^2 E(\vec{r}) = 0, \quad (2.41)$$

mit dem Betrag des Wellenvektors k , wobei gilt $k^2 = \frac{\omega^2}{c^2}$. Es existiert eine Vielzahl an Lösungen der Helmholtzgleichung, wobei die einfachste eine ebene Welle $E(\vec{r}) = E_0 \cdot \exp(-i\vec{k}\vec{r})$ mit der konstanten Amplitude A im gesamten Raum ist. Im Falle eines (hemi)sphärischen Resonators ist es jedoch zweckmäßig, einen Ansatz zu wählen, der berücksichtigt, dass die eingeschlossenen Moden räumlich lokalisiert sind. Als Ansatz wird deshalb eine Welle eingeführt, die sich in z -Richtung ausbreitet und eine räumlich veränderliche Amplitude $E_0(\vec{r})$ besitzt:

$$E(\vec{r}) = E_0(\vec{r}) \cdot \exp(-ikz). \quad (2.42)$$

^[22]d.h. unter Vernachlässigung von Polarisation

Dieser Ansatz kann in Gleichung (2.41) eingesetzt und vereinfacht werden. Für die Vereinfachungen wird die sogenannte Paraxialnäherung verwendet, die besagt, dass sich die Amplitude in Ausbreitungsrichtung deutlich langsamer ändert als transversal zur Ausbreitungsrichtung. Mathematisch bedeutet das, dass Terme mit mehr als einer z -Ableitung vernachlässigt werden können. So erhält man die paraxiale Wellengleichung

$$\nabla_t^2 E_0(\vec{r}) - 2ik \frac{\partial E_0(\vec{r})}{\partial z} = 0 \quad (2.43)$$

mit dem transversalen Nabla-Operator $\nabla_t^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}$. Eine ausführliche Herleitung, Beschreibung und Lösungen der paraxialen Wellengleichung ist in *Lasers* [Sie86] zu finden. Eine Lösung von Gleichung (2.43) ist der sogenannte Gauß-Strahl, der, in Zylinderkoordinaten dargestellt, das elektrische Feld in Abhängigkeit von Abstand r zur z -Achse und der Entfernung z zu Strahltaile w_0 wie folgt beschreibt:

$$E(r, z) = E_0 \cdot \frac{w_0}{w(z)} \cdot \exp\left(-\frac{r^2}{w(z)^2}\right) \cdot \exp\left(-ik \frac{r^2}{2R(z)}\right) \cdot \exp(-ikz) \cdot \exp(-i\psi(z)) \quad (2.44)$$

mit

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + (z/z_R)^2}. \quad (2.45)$$

Hier bezeichnen $R(z)$ und $\psi(z)$ den Krümmungsradius der Wellenfront und die Gouyphase $\psi(z) = \arctan(z/z_R)$ an der Position z . Die Rayleighlänge z_R (siehe Abbildung 2.11) lässt sich ausdrücken über

$$z_R = \frac{w_0^2 \cdot \pi}{\lambda} \quad (2.46)$$

und der Krümmungsradius $R(z)$ über

$$R(z) = z + \frac{z_R^2}{z}, \quad (2.47)$$

womit er im Abstand der Rayleighlänge von der Strahltaile w_0 minimal ist. An der Stelle $z = 0$ ist der Krümmungsradius unendlich und es liegen ebene Wellenfronten vor. Das transversale Intensitätsprofil $I(r, z)$ eines Gauß-Strahls ist gegeben über (siehe Abbildung 2.11)

$$I(z) = I_0 \cdot \frac{w_0^2}{w(z)^2} \cdot \exp\left(-\frac{2r^2}{w(z)^2}\right) \quad (2.48)$$

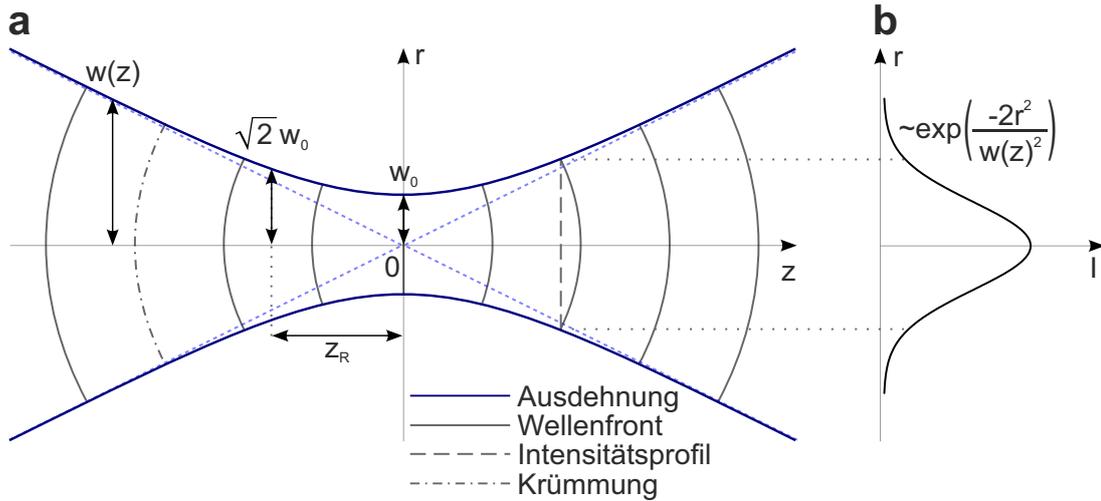


Abbildung 2.11: (a) Schematische Darstellung eines Gauß-Strahls mit relevanten Abmessungen und Wellenfronten. (b) Intensitätsprofil eines Gauß-Strahls.

und entspricht somit eine Gauß-Kurve. Im Abstand $w(z)$ von der z -Achse ist dabei die Intensität auf $1/e^2$ des Wertes an der Position $z = 0$ gefallen.

2.3.2 Hemisphärische Mikrokavitäten

Gleichung (2.44) beschreibt die Feldverteilung von propagierenden Wellen eines E-Feldes ohne den Einfluss einer Kavität, in der das E-Feld eingeschlossen ist. Zur Berechnung der Eigenfrequenzen einer (hemi)sphärischen Mikrokavität wird nun von einer Kavität der Länge L und jeweils hemisphärischen Spiegeln an den Positionen z_1 und z_2 ausgegangen. Die Krümmungsradien der Spiegel R_1 und R_2 sind dabei Randbedingungen für die sich ausbildenden Moden, da sie mit den Krümmungsradien der Wellenfront an diesen Positionen übereinstimmen müssen. Dadurch ergeben sich folgende Bedingungen:

$$R(z_1) = z_1 + \frac{z_1^2}{R_1} = -R_1 \quad (2.49)$$

$$R(z_2) = z_2 + \frac{z_2^2}{R_2} = +R_2 \quad (2.50)$$

$$L = z_2 - z_1 \quad (2.51)$$

Das unterschiedliche Vorzeichen bei R_1 und R_2 ergibt sich dadurch, dass jeweils die konkaven Seiten des hemisphärischen Spiegels zueinander gerichtet sein müssen. Des

Weiteren gilt die Stabilitätsbedingung $L \leq R_i$, was sich auch durch den sogenannten Resonatorparameter g_i ausdrücken lässt, wobei

$$g_i = 1 - \frac{L}{R_i} \quad \text{mit} \quad 0 \leq g_1, g_2 \leq 1. \quad (2.52)$$

Für die Rayleighlänge ergibt sich damit

$$z_R^2 = \frac{g_1 g_2 (1 - g_1 g_2)}{g_1 + g_2 - 2g_1 g_2} L^2 \quad (2.53)$$

und für die z-Koordinaten der Spiegel

$$z_1 = \frac{g_2(1 - g_1)}{g_1 + g_2 - 2g_1 g_2} L \quad \text{und} \quad z_2 = \frac{g_1(1 - g_2)}{g_1 + g_2 - 2g_1 g_2} L, \quad (2.54)$$

Unter Verwendung der Gleichungen (2.46) und (2.45) erhält man für die Strahlteile bei $z = 0$

$$w_0^2 = \frac{L\lambda}{\pi} \sqrt{\frac{g_1 g_2 (1 - g_1 g_2)}{(g_1 + g_2 - 2g_1 g_2)^2}} \quad (2.55)$$

sowie für die Strahlradien an den Positionen der Spiegeln

$$w_1^2 = \frac{L\lambda}{\pi} \sqrt{\frac{g_2}{g_1(1 - g_1 g_2)}} \quad \text{und} \quad w_2^2 = \frac{L\lambda}{\pi} \sqrt{\frac{g_1}{g_2(1 - g_1 g_2)}}. \quad (2.56)$$

Für hemisphärische Resonatoren, wie sie in der vorliegenden Arbeit genutzt werden, gilt für den Resonatorparameter g_1 auf der gewölbten Seite $g_1 = 1 - \frac{L}{R_1}$, während der Resonatorparameter der planaren Seite durch $g_2 = 1$ gegeben ist. Dadurch vereinfachen sich die Gleichungen für die Strahlradien zu

$$w_1^2 = \frac{L\lambda}{\pi} \sqrt{\frac{R_1^2}{R_1 L - L^2}} \quad \text{und} \quad w_0^2 = w_2^2 = \frac{L\lambda}{\pi} \sqrt{\frac{R_1}{L} - 1}. \quad (2.57)$$

Der Strahlradius an der Seite des planaren Spiegels entspricht somit der Strahlteile w_0 der Moden innerhalb des Resonators. Abbildung 2.12a zeigt die berechneten Strahlradien w_0 und w_1 eines hemisphärischen Resonators an den Positionen der Spiegel in Abhängigkeit der Kavitätslänge L . Der Krümmungsradius R_1 des Spiegels an der Position z_1 wurde zu $R_1 = 16 \mu\text{m}$ und die Wellenlänge zu $\lambda = 650 \text{ nm}$ gewählt. Die beiden Grenzfälle für eine Ausbildung von Moden in einem hemisphärischen Resonator sind deutlich zu erkennen. Für $L \rightarrow 0$ gilt $w_0, w_1 \rightarrow 0$. Der Strahlradius

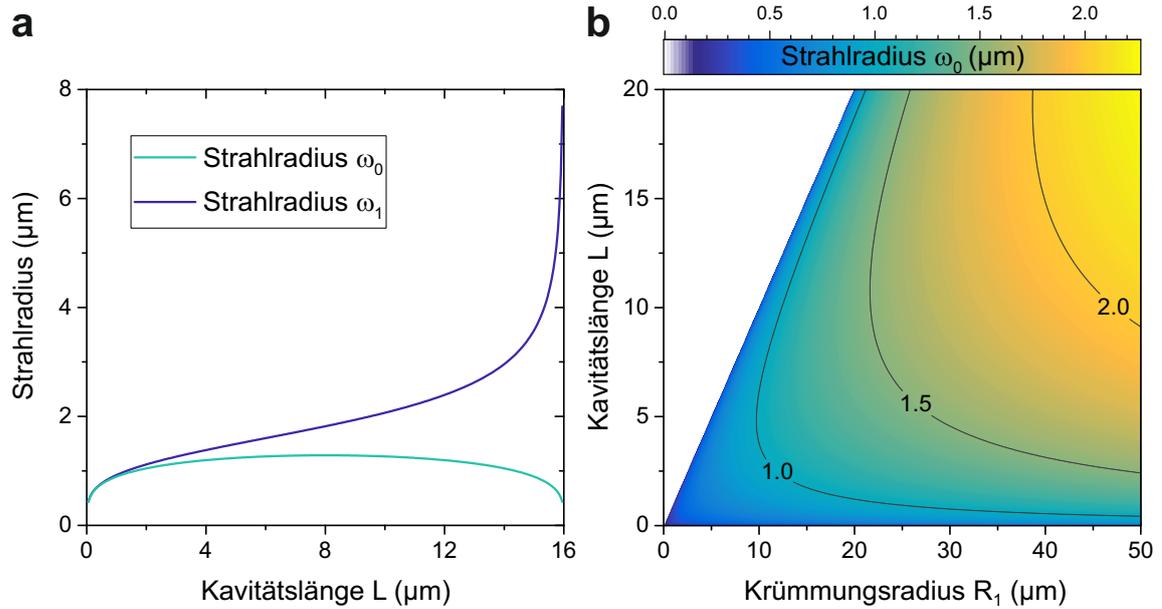


Abbildung 2.12: (a) Strahlradien w_0 und w_1 eines Gauß-Strahls in einer hemisphärischen Kavität in Abhängigkeit von der Kavitätslänge L . Der Krümmungsradius des Spiegels beträgt in der Berechnung $10\ \mu\text{m}$ und $\lambda = 650\ \text{nm}$. (b) Strahlradius eines Gauß-Strahls an der Position des planaren Spiegels in einer hemisphärischen Kavität in Abhängigkeit der Kavitätslänge L und des Krümmungsradius R_1 des Spiegels auf der hemisphärischen Seite.

w_0 liegt im weiteren Verlauf annähernd bei $1\ \mu\text{m}$ liegt und für den zweiten Grenzfall, dem Erreichen des Limits der Stabilitätsbedingung $L \rightarrow R_1$, gilt wieder $w_0 \rightarrow 0$. Dagegen divergiert der Strahlradius w_1 für größer werdende Kavitätslängen L bei Annäherung an das Stabilitätslimit. Für den gewählten Krümmungsradius sind bei Kavitätslängen $\leq 9.5\ \mu\text{m}$ beide Strahlradien kleiner als $2\ \mu\text{m}$ und bei Kavitätslängen $\leq 1.3\ \mu\text{m}$ im sub- μm Bereich. Für kurze Kavitätslängen $L \leq 2\ \mu\text{m}$ unterscheiden sich die beiden Strahlradien kaum und es gilt $w_0 \approx w_1$. Das Potential hemisphärischer Mikrokavitäten, Licht lateral auf wenige Mikrometer einzuschließen, ist in Abbildung 2.12b deutlich erkennbar. Auch für Parameterkombinationen mit verhältnismäßig langen Kavitätslängen und großen Krümmungsradien gilt $w_0 < 2\ \mu\text{m}$. Für Parameter, wie sie in dieser Arbeit verwendet werden, liegt w_0 in aller Regel im Bereich von $0.5\ \mu\text{m} - 1.5\ \mu\text{m}$. Wie in Abschnitt 2.2.5 beschrieben hat das Modenvolumen innerhalb der Kavität einen direkten Einfluss auf die besetzungsabhängige Blauverschiebung in organischen Mikrokavitäten im Regime der starken Licht-Materie-Wechselwirkung. Da

der photonische Einschluss direkt auf das Polariton übertragbar ist, ist die Wahl des Krümmungsradius und der Kavitätslänge entscheidend sowohl für das Modenvolumen als auch für die resultierende Blauverschiebung in anregungsleistungsabhängigen Messreihen.

Um nun das elektrische Feld innerhalb eines hemisphärischen Resonators zu beschreiben, benötigt man eine Funktion, die eine Lösung der paraxialen Wellengleichung (2.43) ist. Im Gegensatz zur Lösung in Abschnitt 2.3.1 wird nun ein vollständiger Satz an Lösungen gesucht, der auch transversale Gauß-Moden höherer Ordnung aufgrund des transversalen Einschlusses (in der x - y -Ebene) berücksichtigt. Diese sind, in kartesischen Koordinaten gerechnet, durch die Hermite-Polynome H_{n_x, n_y} gegeben [Sie86]. Das elektrische Feld der Hermite-Gauß-Moden lässt sich schreiben als

$$E_{n_x, n_y}(x, y, z) = E_0 \cdot \frac{w_0}{w(z)} \cdot H_{n_x} \left(\frac{\sqrt{2}x}{w(z)} \right) \cdot H_{n_y} \left(\frac{\sqrt{2}y}{w(z)} \right) \cdot \exp \left(-\frac{x^2 + y^2}{w(z)^2} \right) \cdot \exp \left(-ik \frac{x^2 + y^2}{2R(z)} \right) \cdot \exp(-ikz) \cdot \exp(-i\psi(n_x, n_y, z)). \quad (2.58)$$

Dabei beschreiben die transversalen Modenindizes n_x und n_y , die ganzzahlige Werte mit $n_x, n_y \geq 0$ annehmen können, die polynomiale Ordnung der Hermite-Polynome und es gilt $\psi(n_x, n_y, z) = (n_x + n_y + 1) \arctan(z/z_R)$. Für $n_x = n_y = 0$ nehmen die Hermite-Polynome jeweils den Wert $H_0 = 1$ an und Gleichung (2.58) entspricht dem Gauß-Strahl (Gleichung (2.44)). Transversale Moden der gleichen transversalen Modenordnung $m = n_x + n_y$ sind energetisch entartet, wobei diese Entartung in realen Strukturen durch leichte Asymmetrie der Resonatorstruktur aufgehoben sein kann und häufig aufgehoben ist. Die E-Feld Profile der Hermite-Gauß-Moden $HG_{n_x n_y}$ bis zur fünften transversalen Modenordnung sind in Abbildung 2.13 abgebildet. Die Eigenfrequenzen eines (hemi)sphärischen Resonators lassen sich nun mit dem Wellenvektor $k = \frac{\omega n_C}{c}$, der Kreisfrequenz $\omega = 2\pi\nu$ und der Bedingung, dass die Umlaufphasenverschiebung δ ein ganzzahliges Vielfaches von 2π sein muss, über

$$\nu_{qm} = \frac{c}{2n_C L_{eff}} \left(q + (m + 1) \frac{\arccos(\sqrt{g_1 g_2})}{\pi} \right) \quad (2.59)$$

berechnen. Hier beschreibt n_C den Brechungsindex der Kavität, q die longitudinale Modenzahl, m die transversale Modenordnung und L_{eff} die effektive Kavitätslänge (siehe Gleichung (2.10)). Für einen hemisphärischen Resonator gilt nun wieder

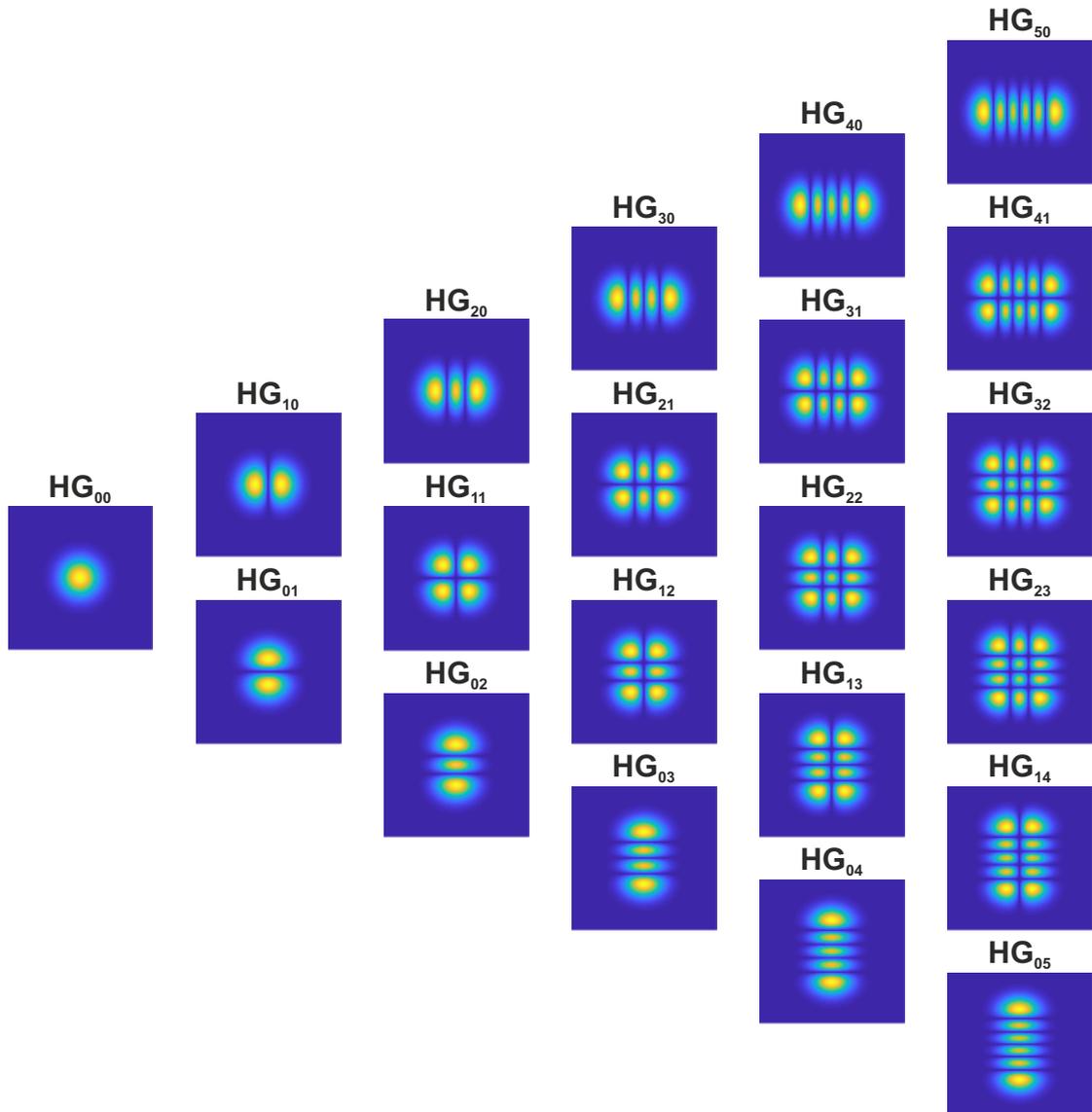


Abbildung 2.13: Profile der E-Feld Verteilung der Hermite-Gauß-Moden bis zur fünften Modenordnung.

$g_1 = 1 - \frac{L}{R_1}$ und $g_2 = 1$. Damit ergeben sich die longitudinalen und transversalen Modenabstände ΔE_l und ΔE_t eines hemisphärischen Resonators über

$$\Delta E_l = \frac{hc}{2n_C L_{eff}} \Delta q \quad (2.60)$$

und

$$\Delta E_t = \frac{\hbar c}{n_C L_{eff}} \arccos \left(\sqrt{1 - \frac{L_C}{R_K}} \right) \Delta m. \quad (2.61)$$

Hier bezeichnen Δq und Δm die Differenz in der longitudinalen und transversalen Modenzahl.

2.3.2.1 Laguerre-Gauß Moden

Löst man die paraxiale Wellengleichung (2.43) in Zylinderkoordinaten anstelle von kartesischen Koordinaten, erhält man alternative Modenprofile, die auf Zylindersymmetrie^[23] beruhen. Diese werden in diesem Fall durch die Laguerre-Polynome L_p^l beschrieben [Pam04]. Das elektrische Feld der Laguerre-Gauß-Moden $E_{p,l}(r, \phi, z)$ ist gegeben durch

$$\begin{aligned} E_{p,l}(r, \phi, z) = & E_0 \cdot \frac{w_0}{w(z)} \cdot L_p^{|l|} \left(\frac{2r^2}{w(z)^2} \right) \cdot \exp(il\phi) \cdot \left(\frac{\sqrt{2}r}{w(z)} \right)^{|l|} \cdot \\ & \cdot \exp \left(-\frac{r^2}{w(z)^2} \right) \cdot \exp \left(-ik \frac{r^2}{2R(z)} \right) \cdot \exp(-ikz) \cdot \exp(-i\psi(p, l, z)). \end{aligned} \quad (2.62)$$

Hier sind $p \in \mathbb{N}_0$ der radiale und $l \in \mathbb{Z}$ der azimutale Modenindex. Die Gouyphase ψ berechnet sich über $\psi(p, l, z) = (2p + l + 1) \arctan \left(\frac{z}{z_R} \right)$. Die Grundmode ($p = l = 0$) entspricht wieder einem Gauß-Strahl und transversale Moden mit identischer Modenordnung $m = |l + 2p|$ sind energetisch entartet. Die Feldprofile der Laguerre-Gauß-Moden bis zur fünften Modenordnung sind in Abbildung 2.14 dargestellt. Alternativ zur Beschreibung der Laguerre-Gauß-Moden in Gleichung (2.62), die auch als helixförmige Laguerre-Gauß-Moden bezeichnet werden, lässt sich die Lösung der paraxialen Wellengleichung in Zylinderkoordinaten auch durch die geraden und ungeraden Laguerre-Gauß-Moden $E_{p,l}^e(r, \phi, z)$ und $E_{p,l}^o(r, \phi, z)$ formulieren [Ban04c]:

$$\begin{aligned} E_{p,l}^{e,o}(r, \phi, z) = & E_0 \cdot \frac{w_0}{w(z)} \cdot L_p^l \left(\frac{2r^2}{w(z)^2} \right) \cdot \begin{pmatrix} \cos(l\phi) \\ \sin(l\phi) \end{pmatrix} \cdot \left(\frac{\sqrt{2}r}{w(z)} \right)^l \cdot \\ & \cdot \exp \left(-\frac{r^2}{w(z)^2} \right) \cdot \exp \left(-ik \frac{r^2}{2R(z)} \right) \cdot \exp(-ikz) \cdot \exp(-i\psi(p, l, z)). \end{aligned} \quad (2.63)$$

^[23]Rotationssymmetrie um die z -Achse

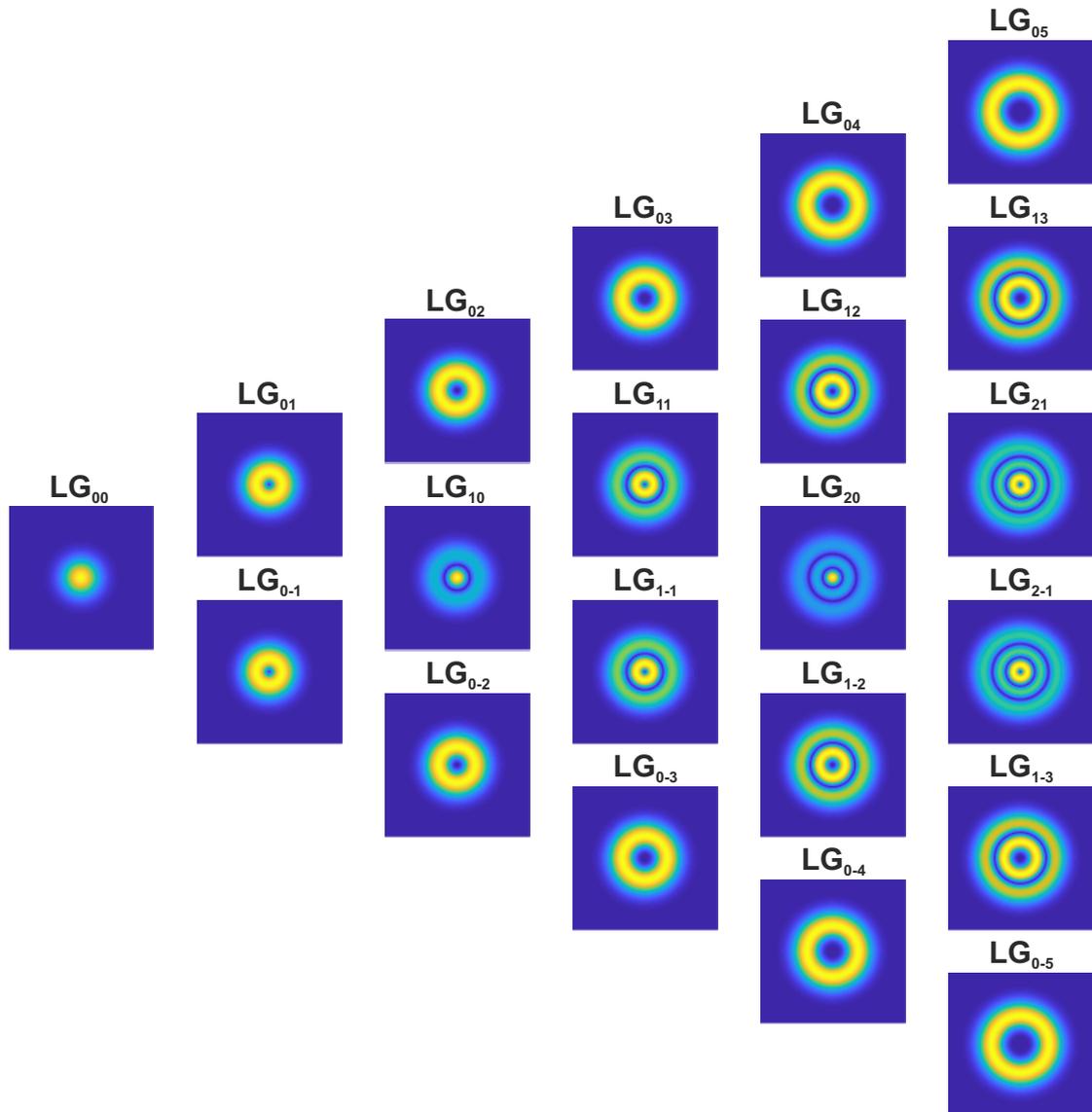


Abbildung 2.14: Profile der E-Feld Verteilung der Laguerre-Gauß-Moden bis zur fünften Modenordnung.

Die Gouyphase $\psi(p, l, z)$ errechnet sich analog zur helixförmigen Darstellung, der Modenindex l nimmt hier positive ganzzahlige Werte an, wobei für die ungeraden Lösungen $l > 0$ gilt. Durch Linearkombination der geraden und ungeraden Lösungen mit identischen Modenindizes p und l lassen sich die geraden und ungeraden Lösungen in die Beschreibung aus Gleichung (2.62) überführen. Die Feldprofile der geraden und ungeraden Laguerre-Gauß-Moden bis zur dritten Modenordnung sind in Abbildung B.1 im Anhang B dargestellt. Helixförmige Laguerre-Gauß-Moden LG_{pl} mit $|l| \geq 1$

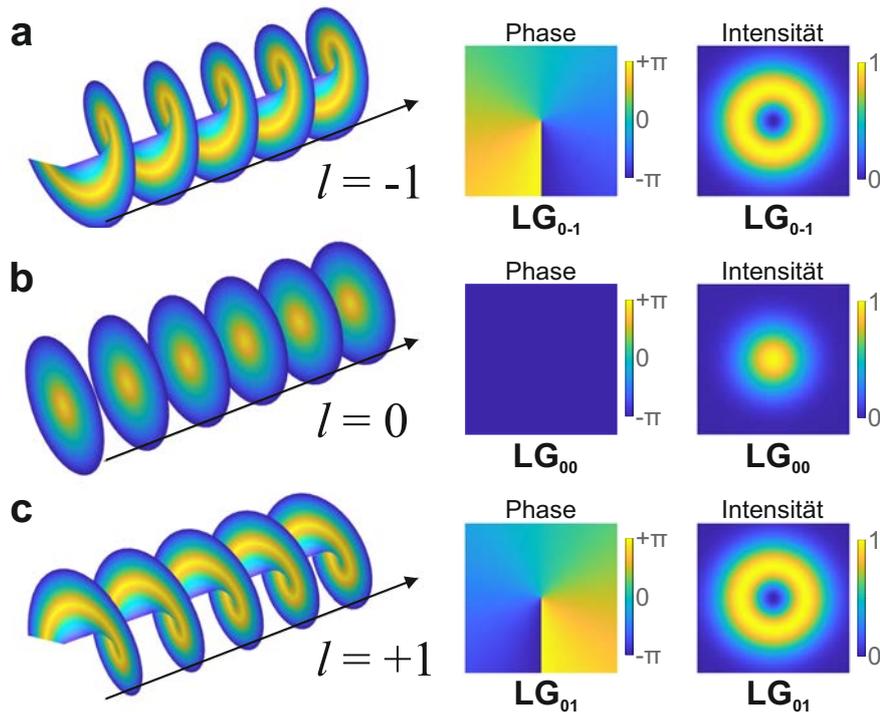


Abbildung 2.15: Strahlstruktur (links), Phasenfront (Mitte) und Intensitätsverteilung von Laguerre-Gauß-Moden mit unterschiedlichem optischen Bahndrehimpuls l . Ein Bahndrehimpuls von $l = -1$ ($l = +1$) resultiert in einer helixförmigen Wellenfront mit einem linksdrehenden (rechtsdrehenden) optischen Vortex im Zentrum.

tragen einen optischen Bahndrehimpuls (OAM^[24]) von $l\hbar$ pro Photon [All92], was zu einer Phasendrehung um $2\pi l$ und somit zu einem Phasenvortex im Zentrum führt. Die Strahlstruktur, Phasenfront und Intensitätsverteilung für Laguerre-Gauß-Moden mit einer Phasendrehung um 2π beziehungsweise um -2π ist in Abbildung 2.15a beziehungsweise Abbildung 2.15c gezeigt. Zum Vergleich ist außerdem die Grundmode $E_{0,0}(r, \phi, z)$ in Abbildung 2.15b dargestellt.

2.3.2.2 Ince-Gauß Moden

Sowohl Hermite-Gauß-Moden als auch Laguerre-Gauß-Moden liefern einen vollständigen Satz an transversalen Moden in der jeweils gewählten Basis und können durch Transformation ineinander übergeführt werden. Experimentell bestimmen die Randbedingungen der photonischen Struktur die beobachteten Modenprofile:

^[24]Akronym für *Optical Angular Momentum*

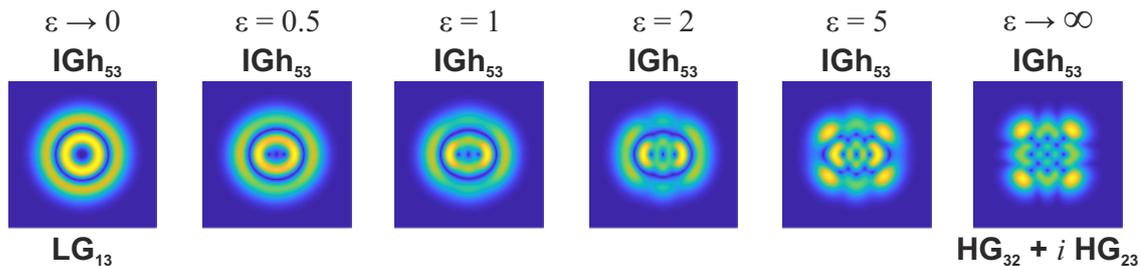


Abbildung 2.16: E-Feld Verteilung der helixförmigen Ince-Gauß-Mode IGh_{53} für verschiedene Elliptizitäten. Im Grenzfall $\epsilon \rightarrow 0$ geht die Feldverteilung in die der Laguerre-Gauß-Mode LG_{13} und im Grenzfall $\epsilon \rightarrow \infty$ in die der Linearkombination der beiden Hermite-Gauß-Moden $\text{HG}_{32} + i \text{HG}_{23}$ über.

Während für einen rechteckigen Resonator Hermite-Gauß-Moden zu erwarten sind, erwartet man für zylindersymmetrische Kavitäten Laguerre-Gauß-Moden. Eine übergeordnete Modenfamilie liefert die Lösung in elliptischen Koordinaten mittels Ince-Polynomen [Ban04a, Ban04b, Ban04c]. Für elliptische Symmetrie erwartet man gerade und ungerade Ince-Gauß-Moden IG_{pm}^e und IG_{pm}^o , die durch Linearkombination in helixförmige Ince-Gauß-Moden IGh_{pm} überführt werden können, im Weiteren nur als Ince-Gauß-Moden bezeichnet. Neben dem Modenindex p , der auch die transversalen Modenordnung beschreibt, und dem Modenindex m spielt zusätzlich die Elliptizität ϵ eine entscheidende Rolle (siehe Abbildung 2.16). Für $\epsilon \rightarrow 0$ gehen Ince-Gauß-Moden in Laguerre-Gauß-Moden und für $\epsilon \rightarrow \infty$ in helixförmige Hermite-Gauß-Moden über, die wiederum eine Linearkombination aus Hermite-Gauß-Moden der entsprechenden Modenordnung sind [Pli13].

2.4 Potentiallandschaften für Polaritonen

In einer planaren Mikrokavität sind Polaritonen intrinsisch in Wachstumsrichtung z eingeschlossen. Durch Manipulation der photonischen Komponente, wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, oder der exzitonischen Komponente ist auch ein weiterer räumlicher Einschluss in der x - y -Ebene möglich. Hierbei genügt unterhalb der Kondensationsschwelle im Allgemeinen die Betrachtung des Eigenwertproblems jeweils unabhängig von der anderen Komponente, wobei die Lösungen der Eigenwertprobleme linear gekoppelt werden (Gleichung (2.22)) und so die Dispersionen der Polaritonen bestimmt werden. In der vorliegenden Arbeit werden zwei verschiedene Ansätze

verwendet, die jeweils zu einem dreidimensionalen photonischen Einschluss führen. Im ersten Fall wird die aktive Schicht direkt durch eine Stempeltechnik strukturiert. Im zweiten Fall wird das Substrat vor der Beschichtung mit den DBR-Schichten durch Vertiefungen mittels Ionenstrahlolithographie strukturiert [Dol10, Tri15]. Eine einzelne gestempelte Säule bzw. Vertiefung führt dabei zu einem dreidimensionalen photonischen Einschluss und damit zu einer Energiequantisierung in k_x - und k_y -Richtung (siehe Abschnitt 2.3). Durch Variation des Durchmessers d und des Krümmungsradius R der Hemisphäre ist eine weite Variation des Einschlusspotentials möglich. In Analogie zu einem Kristallgitter lassen sich im Falle einer räumlichen Überlappung einzelner Potentialfallen Gitterstrukturen realisieren. Dadurch können sich polaritonische Bandstrukturen ausbilden, deren Form direkt mit der Gitterstruktur verknüpft ist. Dabei bietet die Plattform hemisphärischer Resonatoren volle Flexibilität bei der Gestaltung dieser Gitterstrukturen, sowohl bezüglich Form als auch Kopplungskonstanten. Neben Durchmesser und Krümmungsradius ist für Gitter typischerweise das Seitenverhältnis des Gitters $v = a/d$ relevant, wobei a die Gitterkonstante bezeichnet ($v = 1$ bedeutet somit, dass sich zwei Potentialfallen gerade berühren).

Für photonische Moleküle kann zur Berechnung der Energien die LCAO-Methode basierend auf den atomaren Wellenfunktionen verwendet werden (vergleiche Abschnitt 2.1). Eine Erweiterung zur Berechnung von Bandstrukturen in periodischen Gittern, in denen es analog zu periodischen Potentialen eines Kristallgitters zur Ausbildung durch Energielücken getrennten Bandstruktur für die Elektronen kommt [Win15a], ist das sogenannte Tight-Binding-Modell. Eine ausführliche Herleitung der Methode ist in [Ash12] zu finden. Hierbei wird wieder davon ausgegangen, dass die Gesamtwellenfunktion als Linearkombination von atomaren Wellenfunktionen geschrieben werden kann. Das setzt voraus, dass die Energiezustände stark lokalisiert sind [Czy08], was insbesondere für tiefe Potentialfallen wie in der vorliegenden Arbeit gerechtfertigt ist. Daraus folgt, dass die Energiezustände stark an ihre eigenen atomaren Potentiale gebunden sind und nur geringe Wechselwirkung mit dem restlichen Kristallpotential zeigen. Der Hamiltonian ergibt sich aus Summe des atomaren Hamiltonians $\hat{\mathcal{H}}_{atom}$ und einer Potentialdifferenz ΔV , die den Einfluss der umgebenden Atome berücksichtigt, also

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_{atom} + \Delta V. \quad (2.64)$$

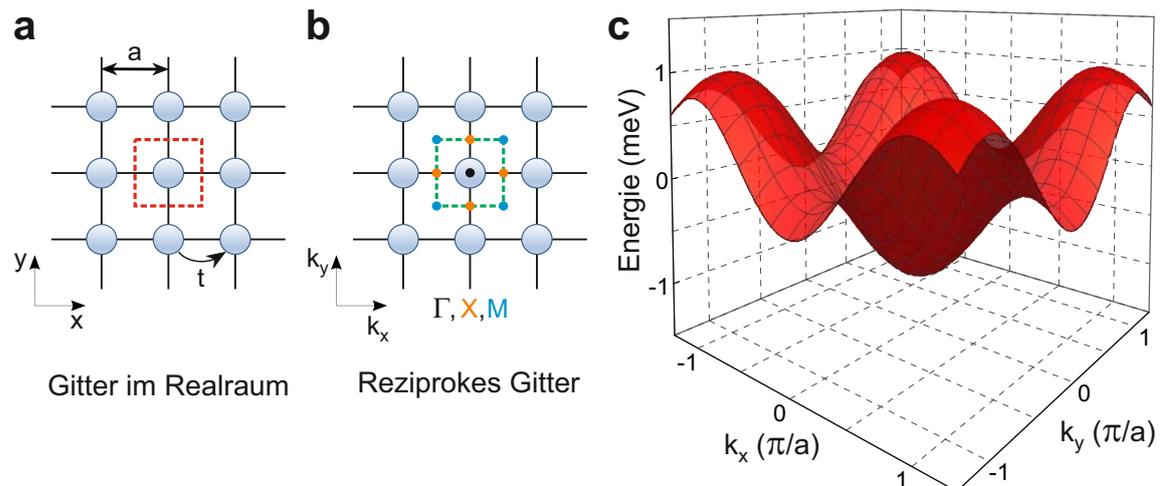


Abbildung 2.17: (a) Gitterstruktur eines zweidimensionalen Quadrat-Gitters im Realraum mit der Gitterkonstante a . (b) Zugehöriges reziprokes Gitter mit erster Brillouin-Zone den Hochsymmetriepunkten Γ , X und M . (c) Berechnetes Energiedispersion des s-Bandes mittels Tight-Binding-Methode unter Berücksichtigung der Kopplung mit den jeweils nächsten Nachbarn.

Zur Berechnung der Eigenzustände des Hamiltonians wird eine Bloch-Funktion $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ angesetzt, die sich aus der Linearkombination aus N atomaren Wellenfunktionen $\phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$ ergibt:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) \phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j). \quad (2.65)$$

Die wohl einfachsten ein- und zweidimensionalen Potentiallandschaften sind die lineare Kette äquidistanter Atome und das Quadrat-Gitter [Kim11, Win15a], was sie zu interessanten Modellsystemen macht. In Abbildung 2.17a ist die Gitterstruktur eines Quadrat-Gitters und in Abbildung 2.17b das zugehörige reziproke Gitter mit erster Brillouin-Zone und den Hochsymmetriepunkten Γ , X und M dargestellt. Unter Berücksichtigung der Kopplung mit den jeweils nächsten Nachbarn^[25] und mit der Kopplungskonstante t ergibt sich aus der Tight-Binding-Methode die Dispersion des s-Bandes über

$$E(\mathbf{k}) = 2t (\cos(k_x a) + \cos(k_y a)). \quad (2.66)$$

^[25]nearest neighbor coupling

3 Experimentelle Techniken

In diesem Kapitel werden die grundlegenden in den Experimenten verwendeten Messtechniken vorgestellt. Spezielle Details zu einzelnen Messaufbauten und -verfahren werden jeweils in den entsprechenden Ergebniskapiteln behandelt. Der Messaufbau zur Photolumineszenzspektroskopie ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Der Großteil der vorgestellten Messungen ist bei Raumtemperatur durchgeführt worden. In diesem Fall wird die Probe auf einen Probenhalter aus Aluminium aufgeklebt und dieser an einer Präzisionsverstellvorrichtung befestigt, die aus mehreren, durch piezoelektrische Motoren angetriebenen Nanopositionierern besteht. Zur Realisierung offener Kavitäten kann ein zweiter DBR an einem zweiten, separat verfahrbaren Probenhalter an einer zweiten Präzisionsverstellvorrichtung angebracht werden. Für Messungen bei Temperaturen unterhalb der Raumtemperatur werden die Präzisionsverstellvorrichtungen durch eine Halterung für einen Kryostaten ersetzt. Die Probe wird dann mit Hilfe von Silberleitlack auf ein Kupferplättchen geklebt und auf den Kühlfinger des Heliumdurchfluss-Kryostaten geschraubt. Der Kryostat wird evakuiert ($p \approx 10^{-6}$ mbar) und kann auf Temperaturen bis etwa 10 K abgekühlt werden. Der Kältefinger ist mit einem Thermoelement und einer Heizspule verbunden, wodurch die Probentemperatur mit einer Genauigkeit von 0.1 K bis auf Raumtemperatur variiert werden kann. Die Halterung des Kryostaten verfügt zur Positionierung in lateraler Ebene über Mikrometerschrauben.

Zur optischen Anregung stehen verschiedene Lasersysteme zur Verfügung, die über (Klapp-)Spiegel jeweils auf einen gemeinsamen Anregungspfad (Abbildung 3.1, blaugrün, Pfad 1) gelenkt werden. Für die Grundcharakterisierung der Proben wird wahlweise eine frequenzverdoppelte ND:YAG-Laserdiode (*Atelier Rieter, DPSS-Modul*, 200 mW Ausgangsleistung, CW^[26]) mit einer Emissionswellenlänge von 532 nm oder eine UV-Laserdiode (*PicoQuant PDL800-D*, CW und gepulst) mit einer Emissionswellenlänge von 375 nm verwendet. Des Weiteren steht für Messungen im nichtlinearen Regime ein optisch parametrischer Oszillator (OPO) der Firma

^[26]Akronym für *Continuous Wave*, Dauerstrichbetrieb

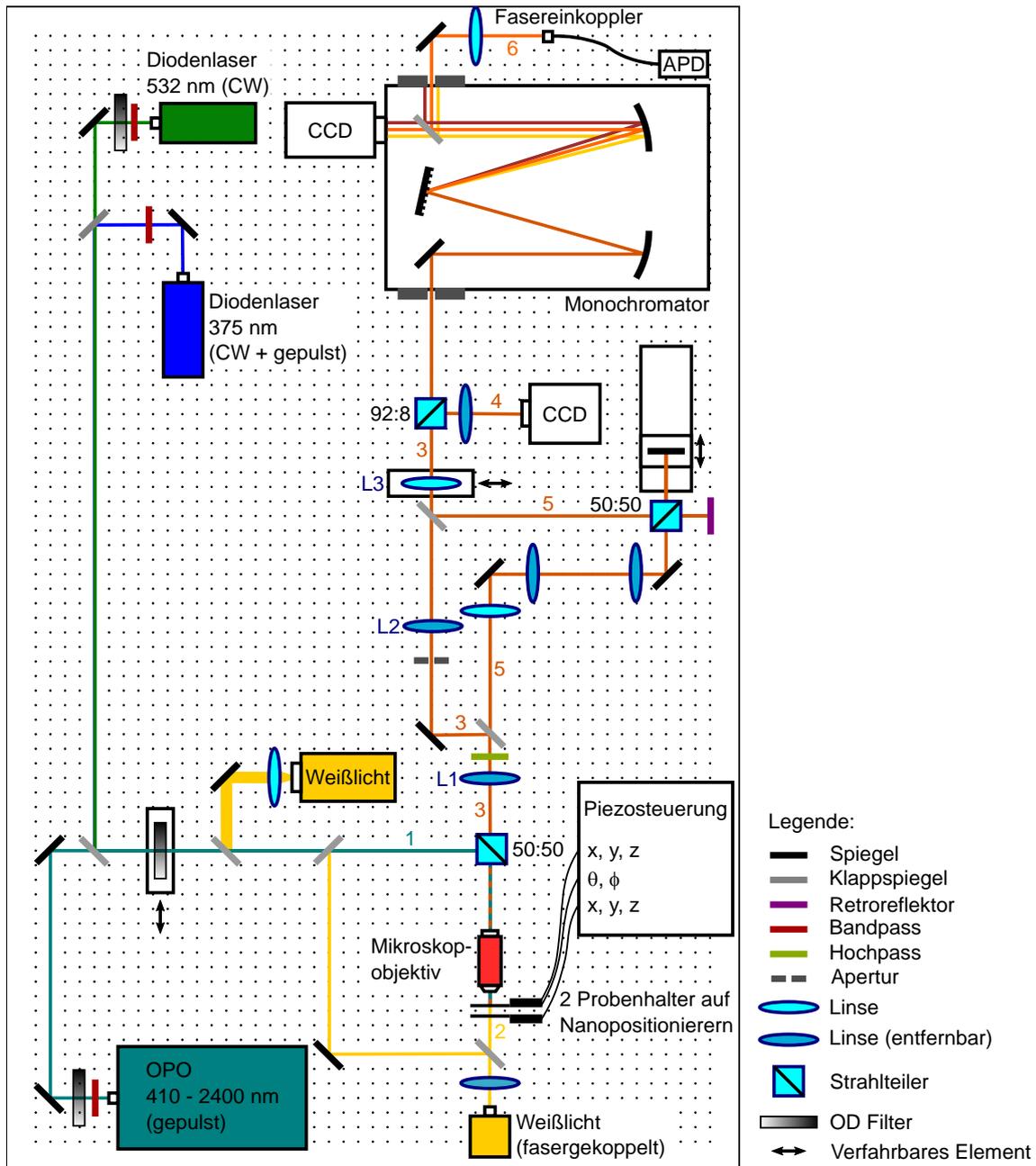


Abbildung 3.1: Schematische Zeichnung des Messaufbaus mit den wichtigsten Komponenten für Photolumineszenz- und Reflexionsmessungen.

OPOTEC Inc. zur Verfügung. Dieser ist über einen Bereich von 410 – 2400 nm verstimmbar und erlaubt Pulsraten bis 20 Hz bei einer Pulslänge von 7 ns und wellenlängenabhängig bis zu 9 mJ Ausgangsleistung. Die Anregungsleistung, die zur Probe geleitet wird, kann durch einen verfahrbaren, kontinuierlichen OD^[27]-Filter variiert werden. Außerdem können zwei Weißlichtquellen über Klappspiegel in den Anregungspfad eingekoppelt werden. Eine breitbandige Weißlicht-LED dient dabei vorrangig zur Abbildung der Probenoberfläche und damit zur Orientierung auf der Probe. Die breitbandige fasergekoppelte Weißlichtquelle dient primär als Anregungsquelle für Reflexionsmessungen. Zusätzlich kann sie durch Entfernen eines Klappspiegels auch für Transmissions- und Absorptionsmessungen genutzt werden (Abbildung 3.1, gelb, Pfad 2).

Die Emission der Anregungsquellen wird vom Anregungspfad über einen 50:50-Strahlteiler auf ein Mikroskopobjektiv mit 50-facher Vergrößerung sowie einer numerischen Apertur von $NA=0.42$ gelenkt und dadurch auf die Probe fokussiert. Das emittierte oder reflektierte Licht wird vom selben Mikroskopobjektiv eingesammelt und passiert erneut den Strahlteiler, wodurch es auf den Detektionspfad geleitet wird (orange, Pfad 3). Ein Linsensystem führt zu einem Czerny-Turner-Spektrometer (*Andor Solis Shamrock 500i*), das das Signal spektral filtert und auf eine Peltiergekühlte CCD^[28]-Kamera leitet. Der Monochromator verfügt über drei Gitter mit unterschiedlicher Strichzahl (150 Striche/mm, 300 Striche/mm und 1200 Striche/mm) zur spektralen Aufweitung. Die CCD-Kamera (*Andor Newton 971*) besitzt einen EM^[29]-Sensor und verfügt über 1600 x 400 Pixel. Die Pixelgröße beträgt 16 μm x 16 μm . Diese Konfiguration erlaubt eine maximale nominelle^[30] spektrale Auflösung von etwa 180 μeV im relevanten Energiebereich um 2 eV. Zusätzlich existiert eine zweite CCD-Kamera ohne Möglichkeit spektraler Auflösung, die über den Pfad 4 (orange) erreicht wird.

Das Linsensystem im Detektionspfad 3 ermöglicht sowohl die Darstellung des Realraums als auch des Impulsraums (Fouriertraums). Die beiden Messmethoden sind in Abbildung 3.2 schematisch abgebildet. Vereinfacht ist hier das Mikroskopobjektiv als eine einzelne Linse dargestellt. Für die Darstellung des Realraums wird neben dem Objektiv nur Linse L3 aus Abbildung 3.1 benötigt. Diese fungiert

^[27] Akronym für *Optische Dichte*

^[28] Akronym für *Charged Coupled Device*

^[29] Akronym für *Electron-Multiplying*

^[30] Herstellerangabe

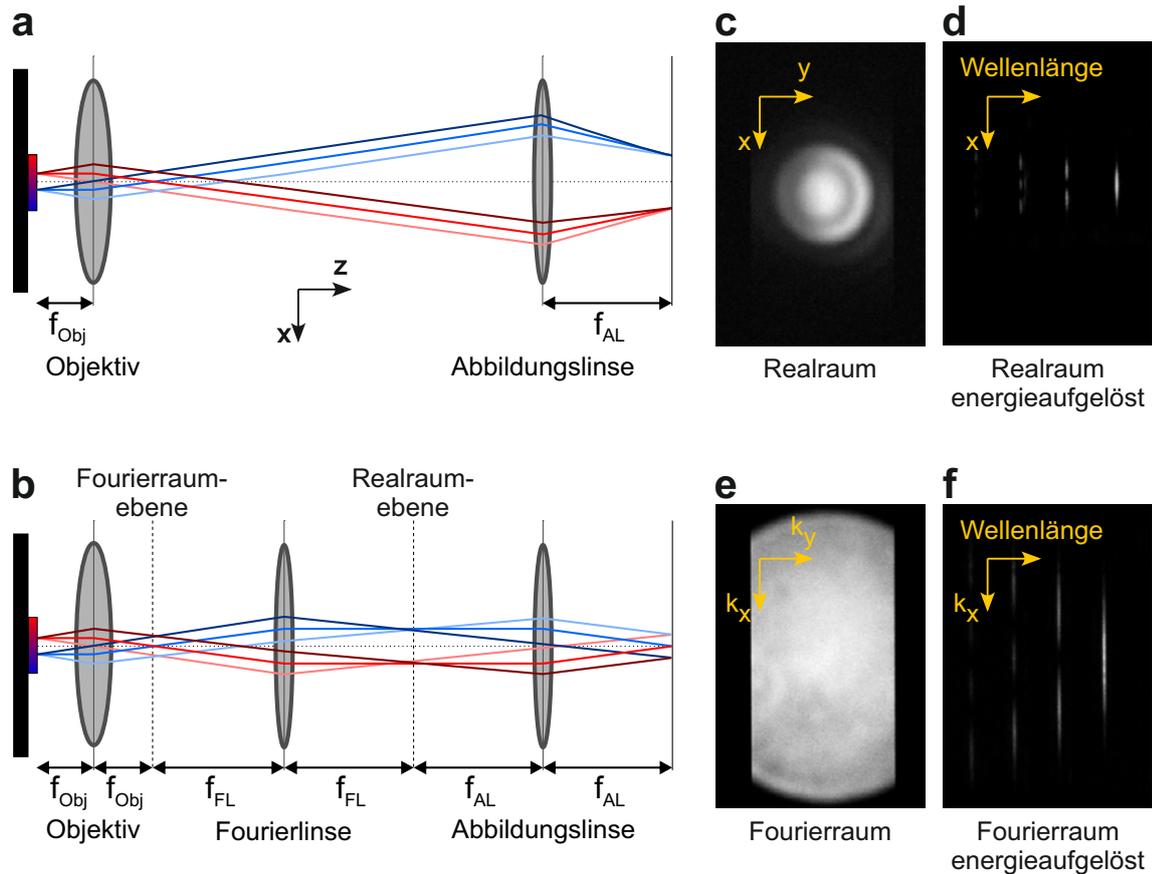


Abbildung 3.2: Schematische Linsenkonfiguration zur Darstellung (a) des Realraums und (b) des Fourierraums. Ein Platzieren von Lochblenden in den Zwischen-ebenen ermöglicht die Selektion gewünschter Emission. Beispielfhafte Photolumineszenzmessungen an einer hemisphärischen Mikrokavität im Realraum (c) ohne Energieauflösung und (d) mit Energieauflösung sowie im Fourierraum (e) ohne Energieauflösung und (f) mit Energieauflösung.

als Abbildungslinse und fokussiert das Realraumbild auf den Eingangspalt des Monochromators. Die Vergrößerung des Realraumbildes ist durch das Verhältnis der Brennweite der Abbildungslinse f_{AL} zur Brennweite des Objektivs f_{Obj} gegeben. Auf dem Chip der CCD-Kamera wird bei geöffnetem Eingangspalt und bei einer Gitterposition in 0. Reflexionsordnung somit das Abbild der Probe dargestellt. Abbildung 3.2c zeigt exemplarisch die Emission einer hemisphärischen Mikrokavität im Realraum. Durch Schließen des Eingangspalts und Drehen des Gitters wird eine Energieauflösung ermöglicht (Abbildung 3.2d). Dabei reduziert sich durch den Spalt die örtliche Information auf die x -Richtung, während $y \approx 0$ gilt. Durch Einbringen der Fourierlinse L1 kann der Impulsraum dargestellt werden. Dafür wird ausgenutzt, dass

sich in der rückfokalen Fokusebene des Objektivs alle unter einem bestimmten Winkel von der Probe ausgehenden Strahlen in einem Punkt treffen, unabhängig vom Ort auf der Probe. Über die Linsen L1 und L3 wird die Fourierebene schließlich auf den Eingangsspalt des Monochromators abgebildet. Durch Schließen des Eingangsspalts auf $\sim 30\text{-}50\ \mu\text{m}$ wird das analysierte Licht auf Wellenvektoren $|\mathbf{k}_{\parallel}| \approx k_x$ um $k_y \approx 0$ reduziert. Abbildung 3.2e zeigt exemplarisch die Darstellung des Fourierraums ohne und Abbildung 3.2f mit Energieauflösung. In der Brennebene zwischen Fourierlinse und Abbildungslinse entsteht ein reales Zwischenbild. Die Apertur A1, die in dieser Ebene steht, ermöglicht daher eine Selektion des Ortsraums der impuls aufgelösten Messung.

Beim Zerfall eines Polaritons wird sowohl die Energie als auch der Wellenvektor \mathbf{k} auf das emittierte Photon übertragen. Dies ermöglicht eine direkte Messung der Polaritondispersion durch Abbildung des Impulsraums [Hou94]. Der Wellenvektor ist mit dem Austrittswinkel θ verknüpft über [Den10]

$$|\mathbf{k}_{\parallel}| = n_C \frac{2\pi}{\lambda_C} \tan \left(\arcsin \left(\frac{\sin(\theta)}{n_C} \right) \right) \quad \text{für} \quad |\mathbf{k}_{\parallel}| \ll |\mathbf{k}_{\perp}|. \quad (3.1)$$

Über den Zusammenhang $NA = \sin(\theta)$ ergibt sich für das in dieser Arbeit verwendete Mikroskopobjektiv ein Winkelbereich von etwa $\theta \approx \pm 25^\circ$. Durch zusätzliches Einbringen der Linse L2 wird wieder der Realraum auf der CCD-Kamera dargestellt. Die Linsen L1 und L2 fungieren dabei als Teleskop und beeinflussen dadurch die Größe des Abbilds.

Linse L3 ist auf einem motorisierten Schlitten befestigt. Dadurch ist es möglich, konsekutiv Schnitte des Real- bzw. Impulsraums bei einem festen y - bzw. k_y -Wert aufzunehmen und anschließend zusammensetzen. Dies erlaubt beispielsweise die Erzeugung eines energie aufgelösten Abbilds des Realraums ohne Beschränkung auf einen Schnitt in einer Dimension. Diese Messmethode wird im Weiteren als Modentomographie bezeichnet. Um eine begriffliche Abgrenzung zu Messungen im Impulsraum zu ermöglichen, wird jenes Verfahren im Rahmen dieser Arbeit hyperspektrale Bildgebung genannt.

Durch einen Klappspiegel im Detektionspfad 3 kann die emittierte Strahlung über ein Michelson-Interferometer (Strahlengang 5) wieder auf den Detektionspfad geführt werden. Dies ermöglicht Messungen der räumlichen und zeitlichen Korrelationsfunktion erster Ordnung.

Im Spektrometer kann durch Einbringen eines Klappspiegels der Monochromator über einen zweiten Ausgang verlassen werden, hinter dem sich eine Einkopplung in eine Glasfaser befindet (Pfad 6). Diese kann an eine Lawinenphotodiode mit einer Auflösung 400 ps angeschlossen werden und in Kombination mit der UV-Laserdiode für zeitaufgelöste Messungen verwendet werden. Der Monochromator wirkt in dieser Konstellation durch die endliche Breite des Ausgangsspalts als Energiefilter.

4 Dreidimensionaler photonischer Einschluss in gestempelten Mikrosäulenresonatoren

Das einfachste Design für eine organische Kavität ist eine planare Mikrokapazität, bei der die aktive organische Halbleiterschicht zwischen zwei hochreflektierenden Spiegeln (dielektrisch oder metallisch) eingebettet ist. In der planaren Geometrie wurden sowohl organisches Photonlasing [Tes96, Bul98] als auch Polariton Kondensation [Plu13, Das14, Die16] demonstriert. Komplexere Resonatorkonzepte umfassen Gitter mit verteilter Rückkopplung (DFB^[31]) [McG98], Mikroscheiben- oder Mikroringresonatoren, in denen sich sogenannte Flüstergaleriemoden (WGM^[32]) ausbilden [Gro10], photonische Kristalle [Mei99] oder hemisphärische Kavitäten [Urb16, Bet20]. Im Gegensatz zur planaren Mikrokapazität, in der Licht nur in der Wachstumsrichtung eingeschlossen ist, ermöglichen diese Resonatortypen einen mehrdimensionalen photonischen Einschluss. Um das Modenvolumen in planaren Kavitäten zu verringern, ist es notwendig, eine photonische Modulation in der Ebene zu erreichen, indem entweder der exzitonische oder der dielektrische Teil der organischen Mikrokapazität moduliert wird. Realisierte Umsetzungen sind bisher das Einbringen zusätzlicher Metallschichten in die Kavität [Brü12] oder direktes Laserschreiben [Die17a].

Dieses Kapitel behandelt Mikrosäulenresonatoren, die durch einen Stempelprozess hergestellt wurden, sowie deren spektroskopische Analyse. Zuerst wird die dafür verwendete Prozessierung des Stempels und die Probenherstellung vorgestellt (Abschnitt 4.1). Anschließend werden winkelabhängige Photolumineszenzmessungen sowie AFM^[33]-Messungen an den Mikrosäulen analysiert sowie der dreidimensionale photonische Einschluss und die Resonatorgeometrie diskutiert. Als aktives Material wird in diesem Kapitel der Flüssigkristall MEH-PBI verwendet, welcher von der Arbeitsgruppe *Organic Materials and Nanosystems Chemistry* um Prof. Dr. Frank Würthner am Lehrstuhl für Organische Chemie II der Universität Würzburg entwickelt und

^[31] Akronym für *Distributed Feedback*

^[32] Akronym für *Whispering Gallery Modes*

^[33] Akronym für *Atomic Force Microscope*

bereitgestellt wurde (siehe Unterabschnitt 2.1.1). Teile der vorgestellten Ergebnisse wurden in [Dus17] publiziert sowie in der Masterarbeit *Dreidimensionaler photonischer Einschluss in gestempelten Türmchen und Molekülen gefüllt mit einem Flüssigkristall*^[34] von Marco Dusel veröffentlicht.

4.1 Stempelprozessierung und Probenherstellung

Der Ablauf der Stempelprozessierung ist schematisch in Abbildung 4.1 dargestellt. Im ersten Schritt wird ein GaAs-Substrat mit einer Fläche von 1 cm^2 mit einem Negativlack (ARU 4030) beschichtet. Im nächsten Schritt wird der Lack mit UV-Licht durch eine Chrommaske belichtet. Diese Maske gibt die spätere Strukturierung des Stempels wieder. Die für in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse verwendete Maske besteht aus Löchern mit einem Durchmesser von $7.6\text{ }\mu\text{m}$ bis $20.2\text{ }\mu\text{m}$ bei einer Schrittweite von $0.2\text{ }\mu\text{m}$, die in einer 8×8 -Matrix angeordnet sind. Nach dem

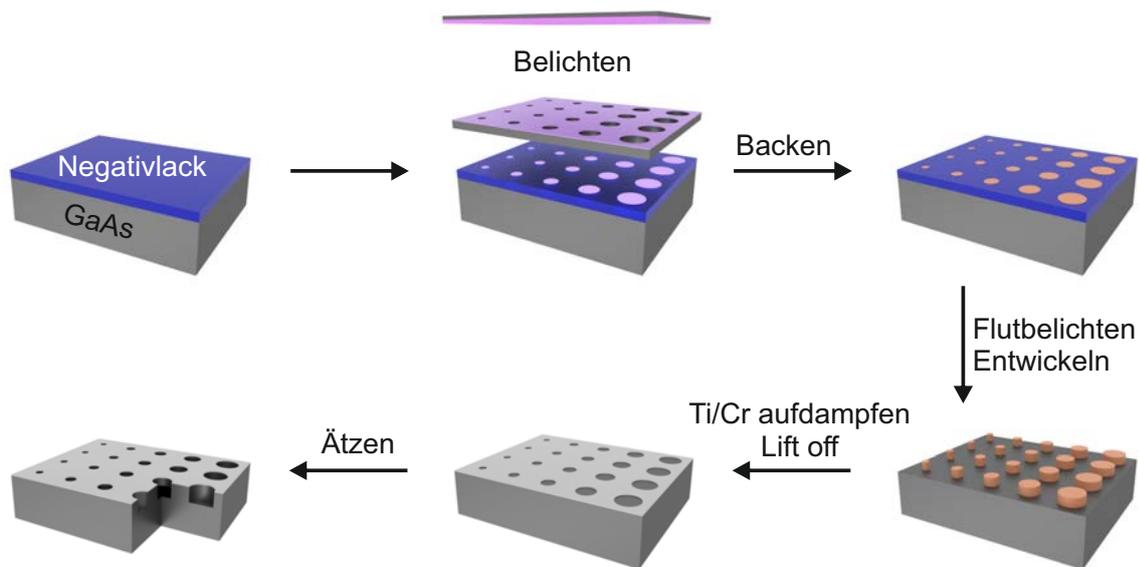


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Stempelprozessierung. Im ersten Schritt wird ein GaAs-Substrat mit einem Negativlack beschichtet und anschließend mit UV-Licht durch eine Chrommaske belichtet. Danach erfolgen Umkehrbackschrift, Flutbelichtung sowie die Entwicklung des Lacks. Nach dem Aufdampfen von Ti/Cr und einem Lift-Off-Prozess werden die entstandenen Löcher mittels Trockenätzens auf die gewünschte Tiefe gebracht.

^[34] angefertigt am Lehrstuhl für Technische Physik der Universität Würzburg (2017).

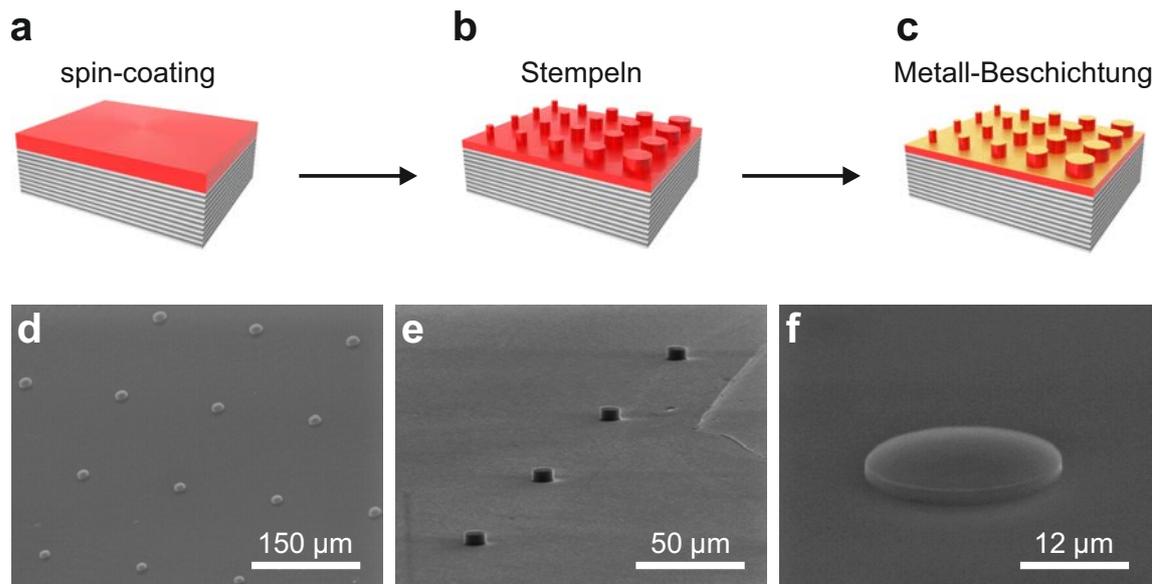


Abbildung 4.2: Die Mikrosäulen werden hergestellt durch (b) Einprägen des hergestellten Stempels in (a) einen flüssigkristallinen Dünnschicht (rot, rotationsbeschichtet auf einem dielektrischen Spiegel). (c) Die Türmchen werden schließlich mit Gold beschichtet, wodurch ein Metall-DBR-Resonator erzeugt wird. (d-f) Exemplarische Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen gestempelter Mikrosäulen.

Belichtungsschritt erfolgt ein Umkehrbackschritt bei hoher Temperatur (120°C) mit anschließender Flutbelichtung. Bei diesen beiden Prozessschritten verlieren die anfangs belichteten Bereiche des Fotolacks ihre Entwickelbarkeit, während die anfangs unbelichteten Bereiche belichtet und deswegen entwickelbar werden. Anschließend wird der Stempel entwickelt, wobei an den anfangs durch die Maske belichteten Positionen Säulen auf dem GaAs-Substrat erhalten bleiben. Daraufhin wird eine Metallschicht aus einer Titan/Chrom Legierung aufgedampft und ein Lift-Off-Prozess mit Methyl-Pyrrolidon durchgeführt wird, wodurch die Säulen entfernt werden. Im letzten Schritt werden mittels Trockenätzverfahren Löcher in das Substrat geätzt, wobei die Lochtiefe durch die Ätzdauer bestimmt wird. Um ein Anhaften des organischen Halbleiters während des Stempeln zu verhindern, wird dieser schließlich mit Trichlorsilan passiviert.

Die Herstellung der Mikrokavität ist schematisch in Abbildung 4.2a-c gezeigt. Zuerst wird mittels Rotationsbeschichtung eine dünne Schicht MEH-PBI auf einen DBR aufgetragen. Dieser besteht aus 10.5 alternierenden SiO_2 - und TiO_2 -Schichten, deren Dicken für eine Zentralwellenlänge von 640 nm konzipiert sind. Der beschichtete DBR

wird nun auf die untere Metallplatte einer Hubpresse gelegt und darauf der Stempel. Über den Stempel wird zuerst eine Teflonfolie und ein dünnes Tuch gelegt. Dadurch wird ein abgedämpftes und gleichmäßigeres Anpressen gewährleistet, um den Stempel während des Stempelvorgangs nicht zu beschädigen. Nach einem leichten Anpressen werden die beiden Metallplatten der Presse in zwei Schritten auf 125° C erhitzt. Nun wird der Druck über 5 Minuten gleichmäßig erhöht. Bei Erreichen des Zieldrucks von 100 N/m² wird mit diesem Druck 10 Minuten der Stempel in den organischen Halbleiter gepresst und schließlich die Heizplatten ausgeschaltet.

MEH-PBI kombiniert zwei außergewöhnliche Eigenschaften organischer Halbleiter: die gleichzeitige Bildung von J-Aggregaten und das Vorhandensein einer flüssigkristallinen Phase [Her17]. Infolge ihrer Flüssigkristallinität sind MEH-PBI-Moleküle bis zu einem gewissen Grad viskos und füllen deshalb die vordefinierten Löcher des Stempels aus. Nach dem Abkühlen der Platten auf Umgebungstemperatur wird die obere Metallplatte, das Tuch und die Teflonfolie entfernt und der Stempel vorsichtig abgelöst. Je nach Dicke der Flüssigkristallschicht und Ätztiefe des Stempels ergeben sich durch den Stempelprozess Mikrosäulen mit einer Höhe von 1 µm bis 5 µm. Wie bereits erwähnt ist der Durchmesser durch die Lochgrößen der Maske vorgegeben, weshalb die Mikrosäulen mit dem verwendeten Stempel im Bereich von etwa 7 µm und 20 µm liegen. Prinzipiell wären daher auch deutlich kleinere Mikrosäulen realisierbar (etwa 1 µm). In Abbildung 4.2d-f sind Rasterelektronenmikroskop (REM)-Aufnahmen gestempelter Mikrosäulen gezeigt, die sich auf einer homogenen, planaren MEH-PBI-Schicht befinden. An dieser Stelle sei angemerkt, dass eine signifikante Reduzierung der Emissionseffizienz beim Übergang von der Lösung in den festen Zustand durch konzentrationsbedingtes Quenching zu beobachten ist. Durch den Stempelprozess selbst hingegen ist keine weitere merkliche Effizienzverminderung feststellbar. Als letzter Schritt werden die Mikrosäulen mit einer 70 nm dicken Goldschicht bedeckt, um eine Kavität zwischen dem unteren dielektrischen Spiegel und der oberen Goldschicht zu bilden.

4.2 Photonischer Einschluss

Die optische Feldintensität für eine solche Probenstruktur und eine Schichtdicke des organischen Halbleiters von 3.6 µm lässt sich mittels Transfermatrixmethode berechnen. In Abbildung 4.3a ist dies in Abhängigkeit der longitudinalen Probenposition gezeigt (rote Linie), zusätzlich ist der Brechungsindexverlauf gezeigt (schwarze

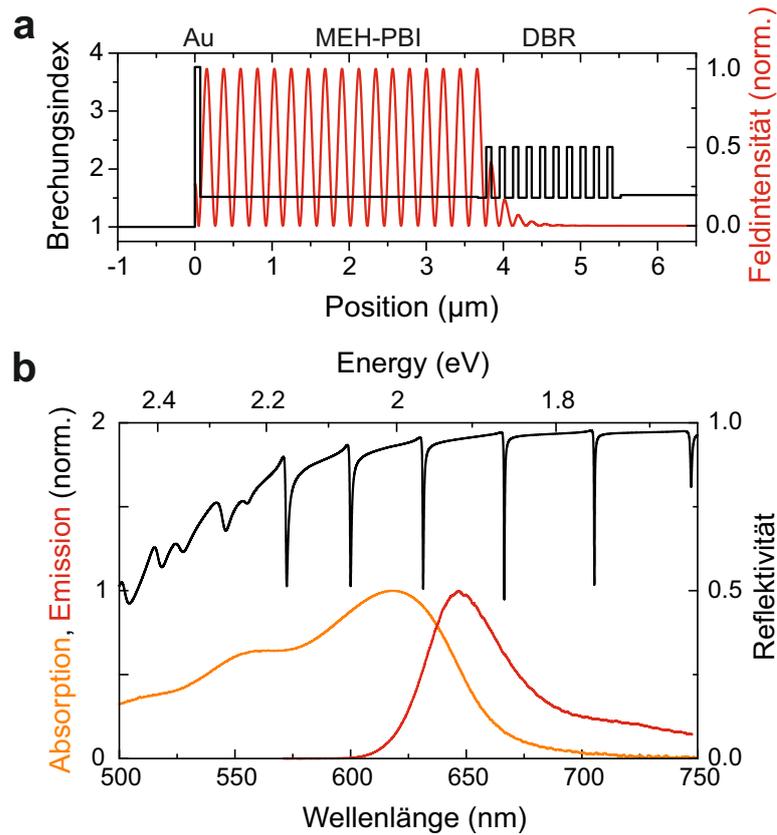


Abbildung 4.3: (a) Berechnete optische Feldintensität (rote Linie) in Abhängigkeit der longitudinalen Probenposition (Achse orthogonal zur Wachstumsrichtung des DBRs) innerhalb eines mit MEH-PBI gefüllten Metal-DBR-Resonators. Der positionsabhängige Brechungsindexverlauf zur Berechnung des Feldes und der Reflektivität ist in schwarz dargestellt. (b) Berechnete Reflektivität der in (a) skizzierten Mikrokavität (schwarze Linie) zusammen mit dem gemessenen, normalisierten Absorptions- und Emissionsspektrum (orange und rot) von MEH-PBI im festen Zustand.

Linie). Da die Kavitätslänge nicht einer klassischen $\lambda/2$ -Schichtdicke entspricht, liegen mehrere Knoten des optischen Felds innerhalb der aktiven Schicht (vergleiche Gleichung 2.7). Das resultierende Reflexionsspektrum in Abhängigkeit der Wellenlänge ist in Abbildung 4.3b (schwarze Linie) zusammen mit der durch Weißlicht-Transmission bestimmten Absorption (orangene Linie) und durch Photolumineszenz gemessenen Emission (rote Linie) dargestellt. Im Vergleich zu Messungen von MEH-PBI J-Aggregaten in Lösung [Her17] ist die Hauptabsorptionsbande von MEH-PBI im festen Zustand verbreitert, was sich wahrscheinlich auf eine erhöhte Unordnung aufgrund der inhomogenen Anordnung der Phenoxy-Substituenten von dicht gepackten

PBI-Säulen zurückführen lässt. Die Reflektivität der DBR-Gold-Mikrokavität ist über den gesamten relevanten Absorptions- und Emissionsbereich von MEH-PBI hoch ($> 90\%$), was zu optischen Moden mit aus der Modellierung berechneten Q-Faktoren von bis zu 1500 führt.

Die angefertigten Mikrosäulenresonatoren werden nun spektral mit dem in Abschnitt 3 vorgestellten Messaufbau analysiert. Dazu wird die Dauerstrich-Laserdiode mit einer Wellenlänge von $\lambda = 532\text{ nm}$ verwendet, deren Ausgangsleistung durch Absorptionsfilter auf $50\text{ }\mu\text{W}$ (gemessen vor dem Mikroskopobjektiv) abgeschwächt wurde. In Abbildung 4.4a ist die winkelaufgelöste PL-Messung eines Türmchens mit einem Durchmesser von $d = 8.2\text{ }\mu\text{m}$ und einer Höhe von $h = 3.6\text{ }\mu\text{m}$ bei einem planaren organischen Untergrund von $2.3\text{ }\mu\text{m}$ gezeigt. Da MEH-PBI eine deutlich ausgeprägte Überlappung des Absorptions- und Emissionsspektrums zeigt, ist das Maximum der Emission aufgrund von Selbstabsorption innerhalb der Kavität zu längeren Wellenlängen im Vergleich zu Messungen außerhalb einer Kavität verschoben. Es sind mehrere Modenfamilien (longitudinaler Modenindex q) von quantisierten, dispersionslosen optischen Moden mit Q-Faktoren ≥ 500 erkennbar. Das Fehlen einer parabolischen Photondispersion, wie sie für eine planare Mikrokavität zu erwarten ist, bestätigt den dreidimensionalen photonischen Einschluss aufgrund der Mikrotürmchen. Innerhalb einer Modenfamilie treten mehrere transversale Moden mit unterschiedlicher transversaler Modenordnung m auf (Abbildung 4.4b). Es ist deutlich zu erkennen, dass die transversalen Moden einen äquidistanten Abstand aufweisen. Dies widerspricht einer zylindrischen Türmchengeometrie, bei der sich die transversalen Energieabstände aus den Nullstellen der sphärischen Besselfunktion berechnen lassen [Rei97, Gut98]. Vielmehr ist aufgrund der Modenstruktur von einer hemisphärischen Resonatorgeometrie auszugehen (vergleiche Abschnitt 2.3). Dies lässt sich durch die flüssigkristalline Phase von MEH-PBI erklären. Durch die Viskosität kann sich aufgrund von Kapillarkräften ein gekrümmtes Oberflächenprofil innerhalb des Stempelochs ausbilden, was in einer hemisphärischen Mikrosäulengeometrie resultiert. Unter Berücksichtigung der transversalen Modenabstände hemisphärischer Kavitäten (Gleichung (2.61)) sowie Laguerre-Gauß-Moden (Gleichung (2.62)) lässt sich das theoretisch zu erwartende Emissionsspektrum berechnen. Mit den bekannten Resonatorparametern und einem, aus dem Modenabstand berechneten, Krümmungsradius von $R = 25\text{ }\mu\text{m}$ kann die winkelaufgelöste Emissionsmessung sehr gut theoretisch reproduziert werden. Dies ist in Abbildung 4.4c dargestellt.

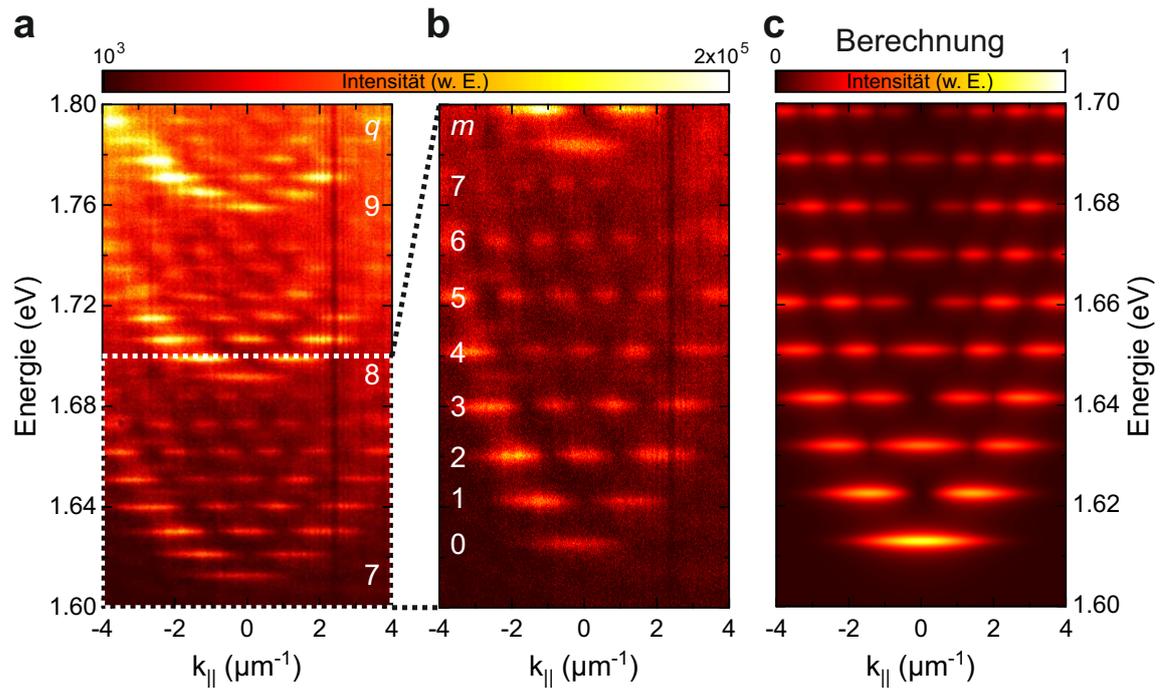


Abbildung 4.4: (a-b) Winkelaufgelöste Emissionsmessung einer Mikrosäule (Durchmesser $d = 8.2 \mu\text{m}$, Höhe $h = 3.6 \mu\text{m}$) eingebettet in eine Gold-DBR-Kavität. Die in weiß eingezeichneten Nummern beschreiben den longitudinalen Modenindex q (a) und die transversale Modenordnung m (b). (b) zeigt einen Ausschnitt von (a) im Energiebereich von 1.60-1.70 eV. (c) Berechnetes, theoretisches Spektrum der in (a) und (b) dargestellten Messungen unter Verwendung eines Krümmungsradius auf der Oberfläche der Mikrosäule von $R = 25 \mu\text{m}$.

Um die Annahme, dass die Mikrosäulen eine halbkugelförmige Kuppel an der Oberseite besitzen, experimentell zu bestätigen, wurden an mehreren Resonatoren AFM-Messungen durchgeführt. Eine repräsentative Aufnahme eines Türmchens mit einem Durchmesser von $18.5 \mu\text{m}$ ist in Abbildung 4.5a gezeigt. Um den Krümmungsradius, die Höhe und den Durchmesser der Türmchen zu bestimmen, werden jeweils zwei Schnittprofile pro Mikrosäule ausgewertet. Das Höhenprofil des in Abbildung 4.5a eingezeichneten Schnitts (blaue Linie) ist in Abbildung 4.5b dargestellt und bestätigt die vorher genannte Höhe von $3.6 \mu\text{m}$. Die Seitenwände sind im Höhenprofil nicht vertikal, was als Messartefakt aufgrund der endlichen Scangeschwindigkeit sowie der lateralen Ausdehnung des Cantilevers gedeutet werden kann. Deutlich erkennbar ist allerdings, dass die Oberfläche des Türmchens gekrümmt ist. Unter Annahme einer Kreisgeometrie lässt sich die Kuppel anpassen und der Krümmungsradius

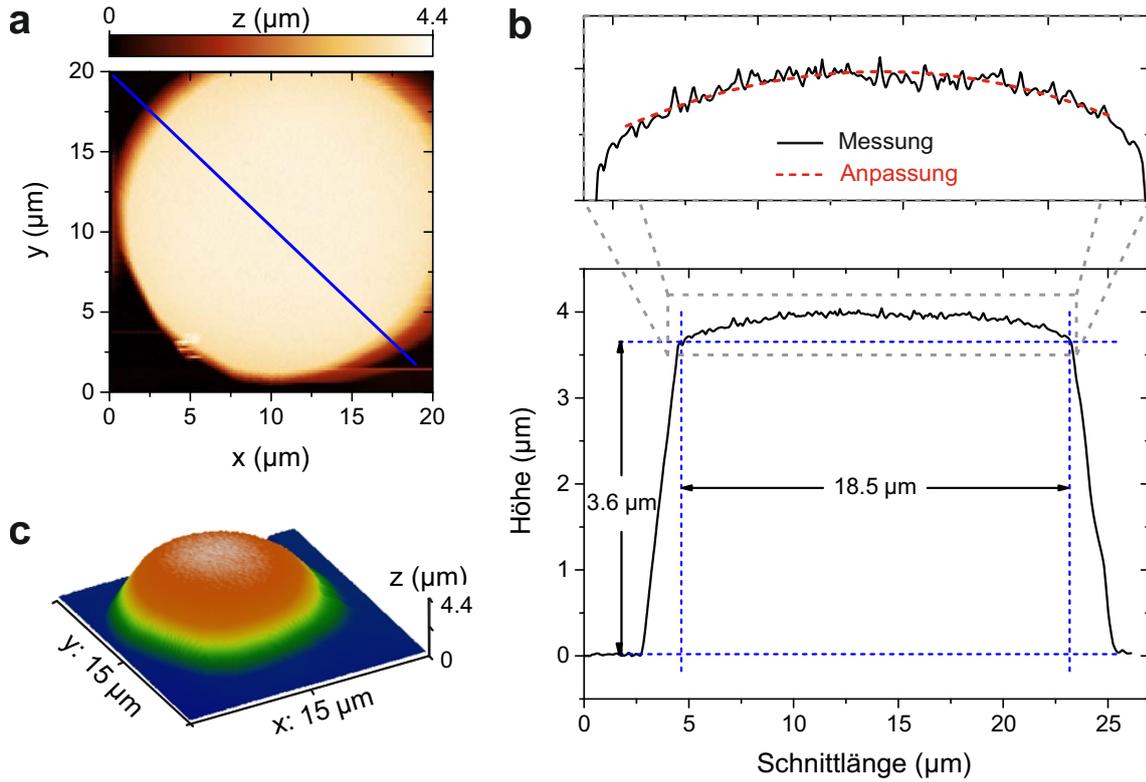


Abbildung 4.5: (a-b) Rasterkraftmikroskop-(AFM)-Aufnahme einer Mikrosäule mit einem Durchmesser von 18.5 µm. (a) Dargestellt ist die Höhe z in Abhängigkeit der transversalen x - y -Ebene. (b) Höhenprofil des in (a) eingezeichneten Schnitts (blaue Linie). Aus dem Profil lässt sich die Höhe h , der Durchmesser d und der Krümmungsradius der Kuppel R der Mikrosäule bestimmen. (c) Dreidimensionale Darstellung einer AFM-Messung einer Mikrosäule.

ermitteln. Entsprechend kann dieser auch direkt aus der Höhe der Kuppel h_K und dem Durchmesser d über

$$R = \frac{4h_K^2 + d^2}{8h_K} \quad (4.1)$$

berechnet werden. In Abbildung 4.5c ist eine dreidimensionale Darstellung eines Mikrotürmchens gezeigt. Auch hier ist die Kuppel sehr deutlich zu erkennen, wobei die schiefen Seitenwände wieder auf das bereits genannte Messartefakt zurückzuführen sind.

Die so bestimmten Krümmungsradien für Mikrosäulen mit verschiedenen Durchmessern können nun abschließend mit den Werten verglichen werden, die sich aus den Abständen transversaler Moden in den PL-Messungen ergeben. In Abbildung 4.6 sind

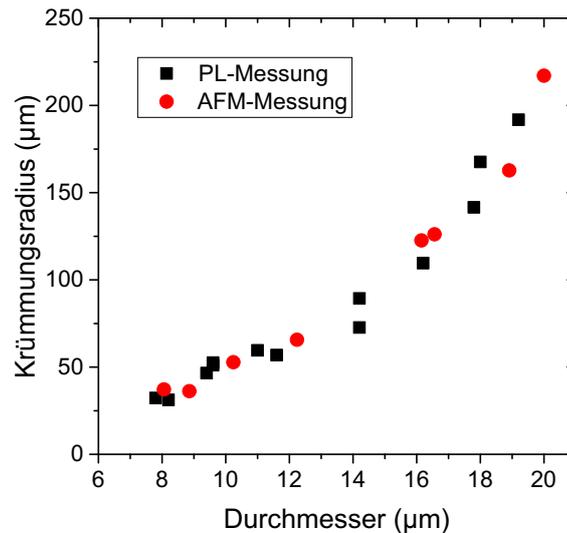


Abbildung 4.6: Krümmungsradien an der Oberfläche verschiedener Mikrosäulen in Abhängigkeit des Durchmessers. Die Radien wurden entweder aus den Abständen transversaler Moden aus Photolumineszenzmessungen berechnet (schwarze Quadrate) oder mittels AFM-Messungen bestimmt (rote Kreise).

die aus den Energiedifferenzen mittels Gleichung (2.61) berechneten Krümmungsradien (schwarze Quadrate) zusammen mit den aus AFM-Messungen ermittelten Radien (rote Kreise) gegen den nominellen Durchmesser aufgetragen. Offensichtlich sind beide Datensätze sehr gut miteinander vereinbar und folgen derselben Abhängigkeit. Dies bestätigt und rechtfertigt die Annahme hemisphärischer Mikrosäulen.

4.3 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel wurde die Realisierbarkeit einer thermischen Prägetechnik zur Herstellung organischer Säulenmikroresonatoren gezeigt. Durch das direkte Stempeln auf einen dielektrischen Spiegel sowie das Überziehen mit einer dünnen Goldschicht wurde ein photonischer Einschluss in alle drei Raumrichtungen ermöglicht. Die Emission zeigt deutliche 0-dimensionale Moden mit konstantem transversalem Modenabstand, was auf eine hemisphärische Geometrie hindeutet. Diese Annahme wird durch AFM-Messungen gestützt. Die Technik ist vielversprechend für eine skalierbare und großflächige Strukturierung und könnte daher ein Baustein sein für komplexere Designs wie Ketten- und Gitterpotentiale oder Wellenleiter. Im Hinblick auf höhere Q-Faktoren und damit

auch auf die Untersuchung starker Licht-Materie-Wechselwirkung könnte diese Technik mit dem Ansatz offener Mikrokapazitäten [Tru05] mit zwei DBRs kombiniert werden.

5 Durchstimmbare Licht-Materie-Hybridisierung in offenen Mikrokapitaten

Offene Mikrokapitaten stellen ein vielseitiges Kavitatsdesign dar [Tru05, Li19], das eine externe Steuerung von Kavitatseigenschaften wie Kavitatslange oder Modenverstimmung erlaubt. Wahrend des letzten Jahrzehnts wurden verschiedene Arten von Emittern im Hinblick auf die Einzelphotonenemission unter Verwendung durchstimmbarer, offener Kavitatssysteme untersucht, darunter Atome [Tru07], Quantenpunkte [Mul09], einzelne Molekule [Ton10] oder Stickstoff-Vakanz-Zentren in Diamant [Alb13]. Die Flexibilitat macht sie auch fur Experimente zur Licht-Materie-Wechselwirkung außerordentlich interessant. So wurden in den letzten Jahren durchstimmbare Mikrokapitaten vermehrt fur Experimente unter starker Kopplung an III-V-Mikrokapitaten [Duf14], Monolagen-Materialien [Sch14] oder Polymeren [Urb16] verwendet.

Dieses Kapitel beschreibt in Abschnitt 5.1 den Aufbau eines solchen durchstimmbaren Kavitatssystems sowie in Abschnitt 5.2 Messungen an planaren und in Abschnitt 5.3 Messungen an hemispharischen offenen Mikrokapitaten. Als aktives Material wird in diesem Kapitel der Flussigkristall MEH-PBI genutzt (siehe Unterabschnitt 2.1.1). Teile der vorgestellten Ergebnisse wurden in [Bet18b] veröffentlicht.

5.1 Aufbau eines offenen Kavitatssystems

Eine schematische Darstellung des verwendeten offenen Kavitatssystems ist in Abbildung 5.1 gezeigt. Es besteht aus zwei unabhangig voneinander ansteuerbaren Prazisionsverstellvorrichtungen, die die Positionierung zweier Spiegel ermöglichen. Wenn die beiden Spiegel zusammengefuhrt werden, entsteht eine Mikrokapitat, deren spektrale Resonanz *in-situ* durch anderung der Kavitatslange vollstandig durchstimmbaar ist. Zusatzlich können die Spiegel unabhangig in der x - y -Ebene verfahren werden. Die Prazisionsverstellvorrichtungen bestehen aus jeweils drei durch piezoelektrische Motoren angetriebene Nanopositionierer *ECS5050* der Firma *attocube*, die über einen Verfahrweg von 30 mm eine Positioniergenauigkeit im nm-Bereich

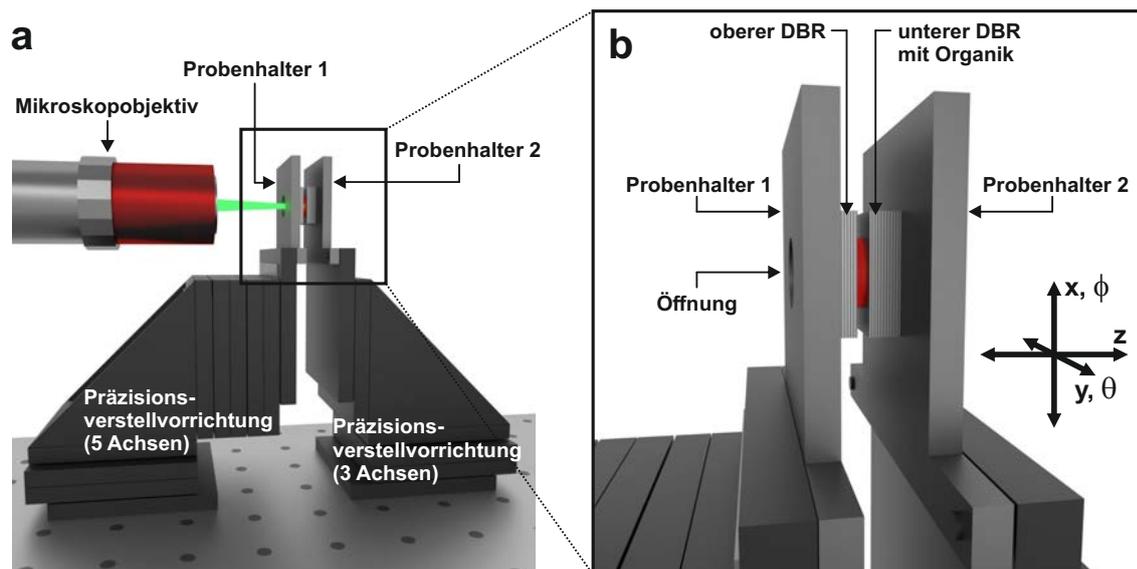


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung des offenen Kavitätssystems. Die beiden Spiegel der offenen Kavität werden auf zwei verschiedenen Probenhaltern angebracht, die auf zwei unabhängig ansteuerbare Präzisionsverstellvorrichtungen geschraubt werden. Der Aufbau ermöglicht eine flexible Positionierung in x, y, z -Richtung beider Spiegel sowie Verkippen eines Spiegels. Das aktive Material wird auf einen der beiden Spiegel aufgebracht (exemplarisch auf dem unteren DBR) und durch Zusammenführen der Spiegel auf wenige μm wird eine Mikrokavität geformt.

erlauben. Durch Anlegen einer DC-Spannung (0-60 V) ist eine Feinabstimmbarkeit im sub-nm-Bereich möglich. Eine der Präzisionsverstellvorrichtungen verfügt zusätzlich über zwei Goniometer vom Typ *ECGt5050* und *ECGp5050*, was ein Verkippen von bis zu 10° ermöglicht, wobei die Genauigkeit durch Anlegen einer DC-Spannung im Bereich von μ° liegt. Dadurch können etwaige Verkippungen zwischen den beiden Spiegeln ausgeglichen oder gezielt herbeigeführt werden. Die Universalität des Kavitätsdesigns erlaubt die Integration vielfältiger Emittier durch einfache Platzierung auf der Oberfläche einer der Spiegel, wie zum Beispiel Perowskitschichten, exfoliierte Übergangsmetalldichalcogenide [Sch14] oder wie in der vorliegenden Arbeit organische Halbleiter. Theoretisch sind auch eine einfache Umsetzung von Hybridstrukturen durch das Anbringen jeweils unterschiedlicher Emittier auf den beiden Spiegel möglich.

Als Spiegel werden DBRs verwendet, die entweder aus 10.5 Paaren alternierender $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ -Schichten oder alternierender $\text{SiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ -Schichten bestehen. Diese werden auf Metallhalterungen befestigt und an die Präzisionsverstellvorrichtungen ge-

schraubt. In den Metallhalterungen befinden sich runde Öffnungen, die eine Anregung und Detektion sowohl in Reflektionsgeometrie als auch in Transmissionsgeometrie ermöglichen.

5.2 Planare offene Mikrokavität

Der Aufbau der in diesem Abschnitt verwendeten Probe ist schematisch in Abbildung 5.2a dargestellt. Der obere DBR, der an den vorderen Probenhalter angebracht wird, besteht aus 10.5 $\text{SiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ -Spiegelpaaren. Auf dessen Oberfläche wird die organische Schicht MEH-PBI aus einer Lösung (gelöst in Tetrachlorkohlenstoff) mit einer Dicke von etwa 300 nm mittels Rotationsbeschichtung aufgetragen. Der untere Spiegel besteht aus 10.5 Spiegelpaaren aus alternierenden $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ -Schichten. Die Spiegel sind jeweils so konzipiert, dass die beiden dominanten exzitonischen Absorptionsmaxima, die sich bei 1.99 eV und 2.21 eV befinden (siehe Unterabschnitt 2.1.1), im Bereich sehr hoher Reflektivität von über 99% liegen. Durch die höhere Reflektivität des unteren Spiegels ist sowohl eine effiziente Lichteinkopplung als auch Lichtauskopplung durch den oberen Spiegel gewährleistet. Der obere, kommerziell hergestellte DBR^[35], besitzt eine Kantenlänge von $10 \times 10 \text{ mm}^2$. Das Substrat des unteren DBRs hat eine Kantenlänge von etwa $5 \times 5 \text{ mm}^2$. Dies führt zu verhältnismäßig großen Oberflächen, was sich für die Realisierung sehr kleiner Spiegelabstände von wenigen Mikrometern als hinderlich erweisen kann. Zum einen kann es passieren, dass die Kanten der Spiegel selbst bei sehr geringen Verkippungswinkeln zwischen den DBRs oder durch leichte Konkavität der Spiegel zuerst in Kontakt kommen. Zum anderen erhöht sich die Wahrscheinlichkeit, dass durch Ablagerung größerer Partikel auf den Oberflächen sehr kleine Spiegelabstände von wenigen Mikrometern nicht mehr erreicht werden können. Die Lösung für dieses Problem ist die Reduzierung der effektiven Substratfläche von mindestens einem der DBRs, entweder durch Ätzen oder, wie in diesem Fall, durch Verwendung eines Silizium-Würfelschneiders, der einen sockelartigen Bereich von etwa $(500 \mu\text{m})^3$ in der Mitte der Probe erzeugt (siehe Abbildung 5.2a). Die Herstellung des unteren Spiegels wurde von Dr. A. Trichet aus der Gruppe für *Photonic Nanomaterials* um Prof. Jason Smith an der Universität Oxford durchgeführt.

Die offene Mikrokavität wird nun durch den oberen Spiegel mit der 532 nm-Linie eines Dauerstrich-Diodenlasers angeregt, die mit dem zweiten Bragg-Minimum

^[35]Produziert und vertrieben von Laseroptik GmbH

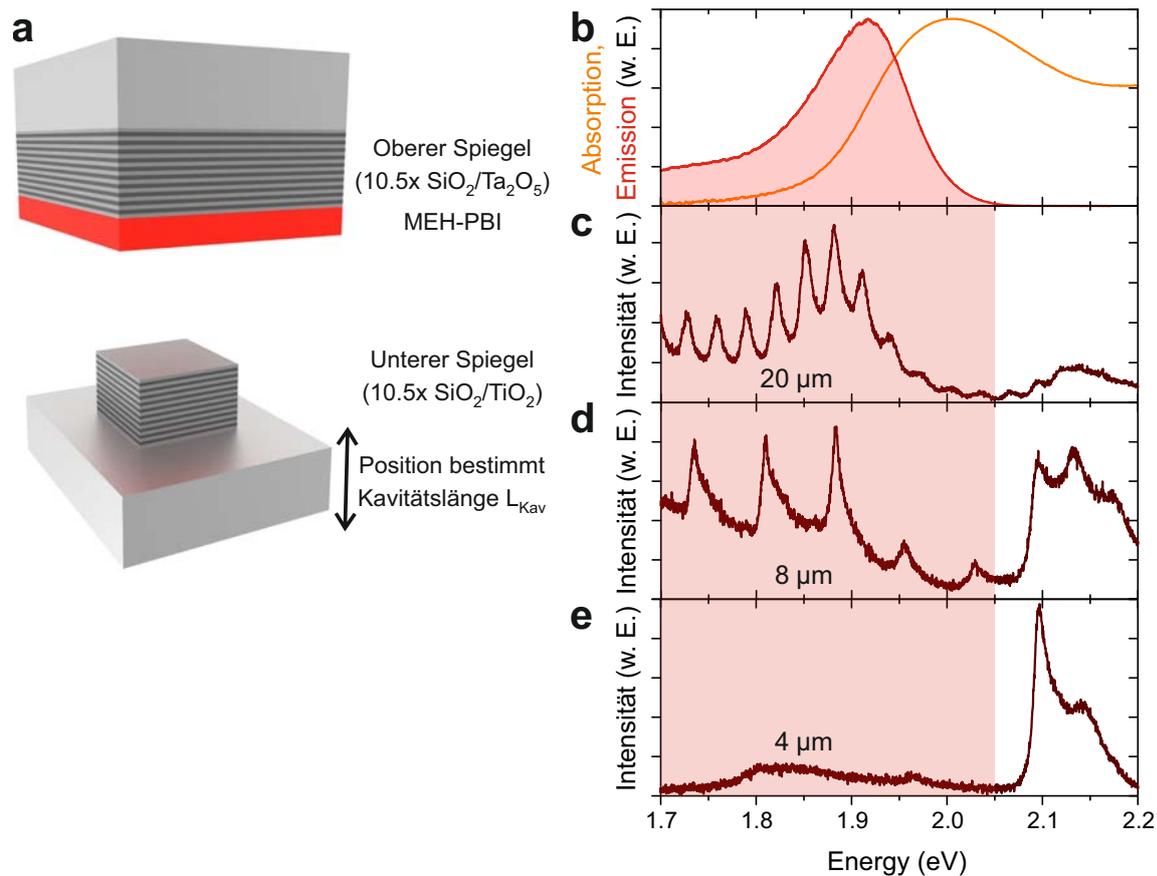


Abbildung 5.2: (a) Schematische Darstellung einer planaren offenen Mikrokavität. Zwei DBRs sind durch einen Luftspalt weniger Mikrometer voneinander getrennt. Um sehr geringe Spiegelabstände zu realisieren wird die effektive Fläche einer der Spiegel reduziert. Da die beiden Spiegel an getrennten Präzisionsverstellvorrichtungen angebracht sind, kann die Kavitätslänge deterministisch variiert werden. (b) Emissionsspektrum (rote Linie) und Absorptionsspektrum (orangefarbene Linie) von MEH-PBI. (c-e) Emission der offenen Mikrokavität für unterschiedliche Spiegelabstände: 20 μm (c), 8 μm (d) und 4 μm . Der rot schattierte Bereich verdeutlicht den Spektralbereich der MEH-PBI-Emission.

des oberen Spiegels resonant ist. Die Emission wird in Reflexionsgeometrie durch den oberen Spiegel eingesammelt und auf den Eingangspalt eines Spektrometers mit einer spektralen Auflösung von etwa 180 μeV im Energiebereich um 2 eV gelenkt. Die nachfolgenden Messungen wurden in Fourierraumkonfiguration gemessen (siehe Kapitel 3). Abbildung 5.2b zeigt als Referenz die bereits vorher bestimmten Absorptions- und Emissionsspektren von MEH-PBI außerhalb einer Mikrokavität. Die Abbildungen 5.2c-e zeigen Emissionsspektren einer offenen MEH-PBI-Mikrokavität

für drei verschiedene Spiegelabstände. Bei der größten gezeigten Separation von $20\ \mu\text{m}$ in Abbildung 5.2c folgt die Emission der Mikrokavität im Wesentlichen dem gleichen Intensitätsprofil, wie es außerhalb der Kavität für MEH-PBI gemessen wurde (rote Linie in Abbildung 5.2b). Zusätzlich sind longitudinale Kavitätsmoden erkennbar, mit der die Emission wechselwirkt und die zusätzlich zum Emissionsintensitätsprofil auftreten. Alle Kavitätsmoden scheinen spektral asymmetrisch zu sein, was auf die Aufsummierung der Emission entlang der Winkelachse zurückzuführen ist. Daher kann die hochenergetische Schulter der Kavitätsmoden auf die winkelabhängigen Modendispersionen zurückgeführt werden. Da die Mehrzahl der Kavitätsmoden im Bereich des Emissionsspektrums von MEH-PBI auftritt und die Emission im absorbierenden Bereich von MEH-PBI weitgehend unterdrückt wird, ist davon auszugehen, dass das Regime der schwachen Licht-Materie-Wechselwirkungen dominiert. In Abbildung 5.2c scheint die Energieposition der maximalen Intensität aufgrund der beginnenden Selbstabsorption innerhalb der Kavität gegenüber des Emissionsmaximums von MEH-PBI verschoben zu sein. Bei einer Verringerung des Spiegelabstands auf etwa $8\ \mu\text{m}$ (siehe Abbildung 5.2d) sind diese Effekte weiterhin vorhanden. Der freie Spektralbereich ist infolge der verringerten Kavitätslänge erheblich verkleinert und, was wichtiger ist, die Emission im Absorptionsbereich von MEH-PBI wird immer deutlicher. Wenn der Spiegelabstand weiter auf etwa $4\ \mu\text{m}$ verringert wird (Abbildung 5.2e), wird die Emission im Emissionsbereich von MEH-PBI fast vollständig unterdrückt und dominante Moden sind nur im absorptiven Bereich von MEH-PBI zu beobachten. Diese Verschiebung kann auf einen Übergang des Wechselwirkungsregimes der Mikrokavität zurückgeführt werden, von überwiegend schwacher zu überwiegend starker Licht-Materie-Wechselwirkung. Letztere wird vollständig von den exzitonischen Übergängen des aktiven organischen Materials und des Resonatorfeldes bestimmt, was zur Ausbildung von Polaritonmoden führt.

Um diese Hypothese zu bestätigen wird eine präzisere, kavitätslängenabhängige Messreihe der Emission der Mikrokavität im Bereich kleiner Kavitätstabstände durchgeführt. Dies ist in Abbildung 5.3a zu sehen, in der die angelegte Vorspannung an den Piezoaktoren geändert und auf diese Weise mehrere sichtbare Moden über den exzitonischen Bereich von MEH-PBI durchgestimmt wurden. Alle Messungen sind hier als Schnitt der Normalenrichtung, $k_{x,y} = 0$, dargestellt. Es ist ersichtlich, dass sich die beobachteten Moden mit zunehmender Kavitätslänge nicht linear verschieben, sondern ein eher abknickendes Verhalten zeigen, was der Nachweis für eine starke Kopplung zwischen MEH-PBI-Exzitonen und Kavitätsphotonen ist. Dieses Verhalten ist auch

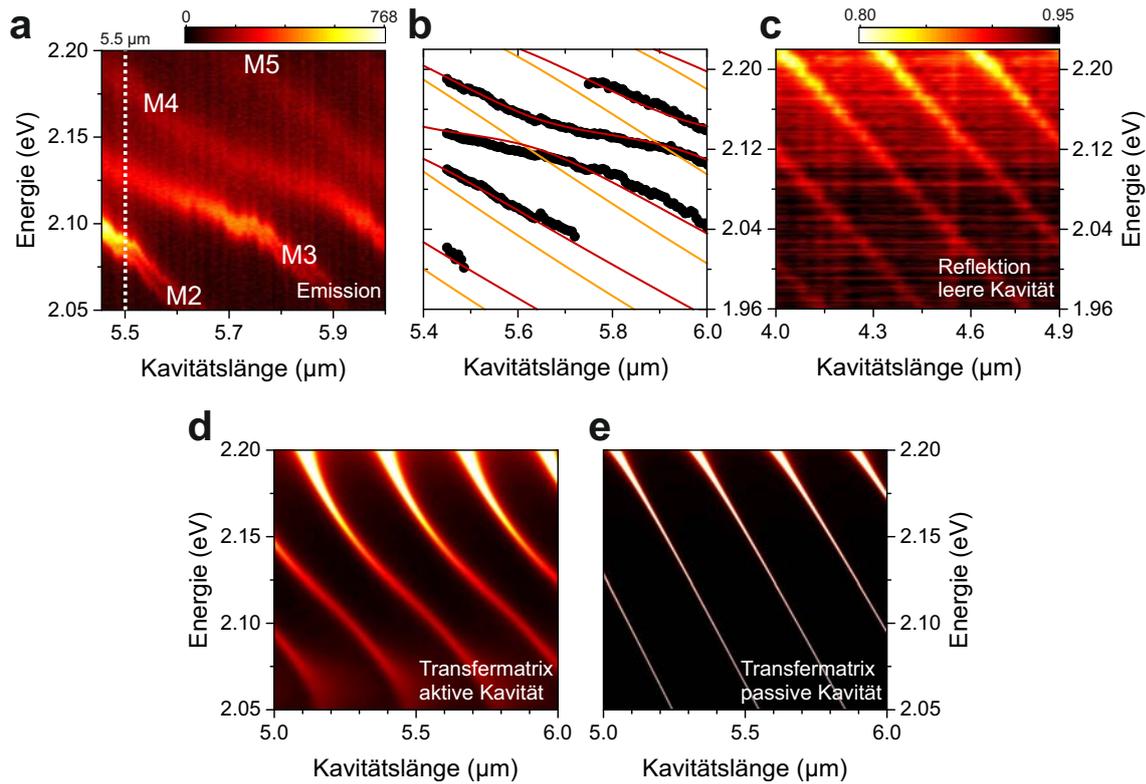


Abbildung 5.3: (a) Kavitätslängenabhängige Emission einer mit MEH-PBI gefüllten offenen Mikrokavität entlang der Normalenrichtung ($k_{x,y} = 0$). (b) Extrahierte Resonanzen der Emission aus (a) (schwarze Kreise) und über die gekoppelte Oszillatormethode berechnete Polaritonmoden (rote Linien). Die ungekoppelten Photonmoden sind als orangefarbene Linien dargestellt. (c) Dickenabhängige Reflexivität einer leeren offenen Mikrokavität. (d-e) Dickenabhängiges Reflexionsvermögen aus Transfer-Matrix-Berechnungen für eine aktive (d) und eine passive (e) offene MEH-PBI-Mikrokavität. Die Dicke der MEH-PBI-Schicht wurde in beiden Fällen auf 300 nm festgelegt.

im Einklang mit Transfermatrix-Berechnungen, die für eine aktive (Abbildung 5.3d) und eine passive (Abbildung 5.3e) Mikrokavität durchgeführt wurden. Als Referenz wurde zusätzlich eine Reflexionsmessung für eine leere Mikrokavität durchgeführt, in der die Kavitätsmoden über den selben Energiebereich durchgestimmt wurden (Abbildung 5.3c). Hier zeigt sich wie erwartet keinerlei Auswirkung auf die spektrale Position und die Kavitätsmoden schieben linear mit der Kavitätslänge.

Als nächstes wurden die Maxima aller in Abbildung 5.3a auftretenden polaritonischer Moden extrahiert und in Abbildung 5.3b dargestellt (schwarze Punkte). Diese wurden anschließend mit der Methode gekoppelter harmonischer Oszillatoren (siehe

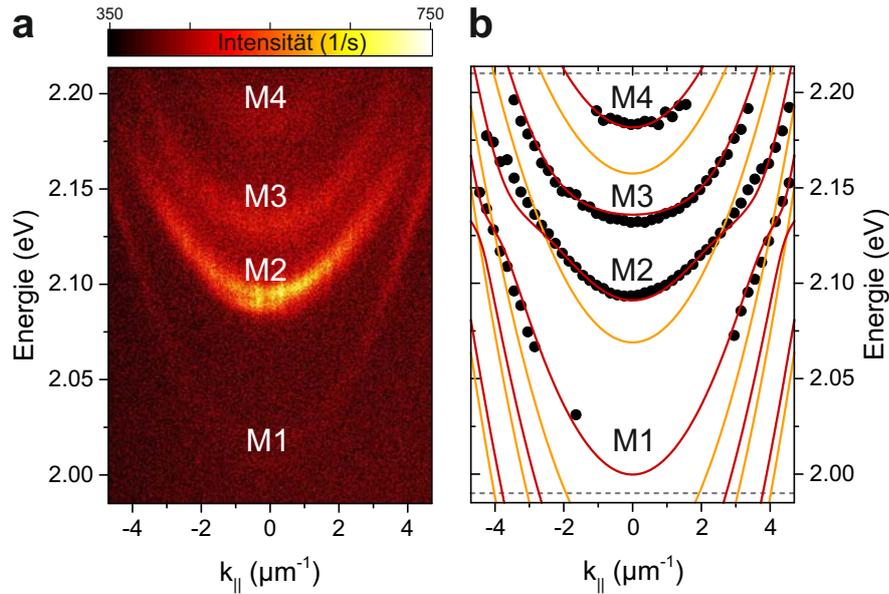


Abbildung 5.4: (a) Winkelaufgelöste Emissionsmessung einer offenen mit MEH-PBI gefüllten Mikrokavität bei einer Kavitätslänge von 5.5 µm. (b) Extrahierte Emissionsresonanzen aus (a) (schwarze Kreise) und mittels gekoppelter Oszillatormethode berechnete Polaritonmoden (rote durchgezogene Linien). Die jeweiligen ungekoppelten exzitonischen (photonischen) Moden sind als gestrichelte graue (durchgezogene orangefarbene) Linien dargestellt.

Unterabschnitt 2.2.3) unter Berücksichtigung der ungekoppelten Resonanzmoden (orangefarbene Linien) und den beiden exzitonischen Übergängen angepasst (rote Linien). Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie. Aus der Anpassung ergeben sich Exziton-Photon-Kopplungsstärken von 114 meV und 86 meV für die beiden exzitonischen Übergänge. Diese Werte liegen in der gleichen Größenordnung wie zuvor publizierte Werte für stark gekoppelte Systeme mit dem gleichen aktiven Material [Tro17]. Die Abweichung lässt sich durch das unterschiedliche Kavitätsdesign mit anderen Spiegelmaterialien und eine andere Molekülkonzentration, beispielsweise aufgrund des Luftanteils innerhalb der offenen Kavität, erklären.

Die besonderen Merkmale, die man wie in Abbildung 5.3a nur im Bereich der starken Licht-Materie-Wechselwirkung erwarten würde, sind auch in den winkelaufgelösten Messungen an der Mikrokavität zu erkennen. Dies ist beispielhaft in Abbildung 5.4a für eine Kavitätslänge von etwa 5.5 µm gezeigt. Das entsprechende Linienspektrum bei $k_{x,y} = 0$ ist in Abbildung 5.3a durch eine vertikale, weiß gepunktete Linie gekennzeichnet. Es sind mehrere polaritonische Moden zu erkennen, die mit zunehmendem

Wellenvektor (also zunehmenden Emissionswinkeln) aufgrund ihrer Dispersion blau verschoben. Es ist deutlich zu erkennen, dass die beiden unteren Moden (M1, M2) einen großen Modenabstand aufweisen, während die beiden mittleren Moden (M2, M3) einen viel kleineren spektralen Abstand besitzen. Die beiden oberen Moden (M3, M4) zeigen dann wiederum einen größeren Modenabstand. Es ist offensichtlich, dass es eine deutliche Wechselwirkung zwischen den Kavitätsmoden und dem exzitonischen Moden von MEH-PBI gibt. Ähnlich wie in Abbildung 5.3a wurden wieder die Maxima der Moden extrahiert und in Abbildung 5.4b zusammen mit den berechneten Moden des gekoppelten Oszillatormodells aufgetragen. Dafür wurden die identischen Kavitätsparameter wie für die Anpassung in Abbildung 5.3b verwendet. Es zeigt sich erneut eine sehr deutliche Korrelation.

In diesem Abschnitt wurde der Übergang vom Regime schwacher Wechselwirkung zwischen organischem Emitter und Kavität hin zum Regime starker Licht-Materie-Wechselwirkung beobachtet. Dies wurde durch die Verwendung einer offenen Mikrokapazität ermöglicht. Die starke Kopplung wurde durch die Untersuchung eines ausgeprägt abknickenden Verhaltens der polaritonischen Moden experimentell demonstriert und durch die Berechnung mit gekoppelten Oszillatoren theoretisch bestätigt. Die Identifizierung dieses Übergangsregimes ist besonders wichtig für Multilambda-Kavitätensysteme wie laminierten Polariton-Mikrokapazitäten [Die16, Bet18a, Bet20, Dus20].

5.3 Hemisphärische offene Mikrokapazitäten

Planare Mikrokapazitäten bieten einen sehr guten Modeneinschluss entlang der senkrechten Richtung (außerhalb der Ebene), unterliegen allerdings in der Schichtebene photonischen Verlusten. Diese Verluste können durch das Einbringen photonischer Fallen entlang der Schichtebene weitgehend unterdrückt werden. In diesem Abschnitt sowie den weiteren Kapiteln wird dieser dreidimensionale photonische Einschluss erreicht, indem vor der DBR-Beschichtung in eines der Substrate linsenförmige Vertiefungen eingebracht werden. Dazu werden durch FIB^[36]-Lithographie (FEI Helios NanoLab DualBeam) Anordnungen von konkaven Mulden auf dem Quarzsubstrat hergestellt [Sel74, Dol10]. Ein fokussierter Galliumionenstrahl fräst die Oberfläche nach dem vorgegebenen Muster, wobei die Verweildauer des Ionenstrahls an einer bestimmten Position die Frästiefe definiert. Die hohe Fokussierbarkeit des Ionenstrahls auf etwa

^[36] Akronym für *Focussed Ion Beam*

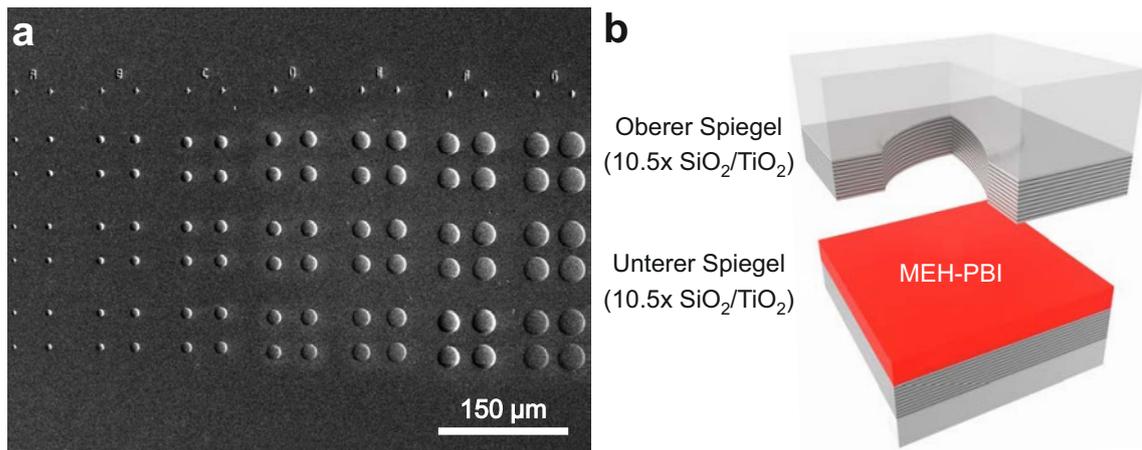


Abbildung 5.5: (a) Rasterionenstrahlmikroskopaufnahme eines DBRs mit konkaven Vertiefungen unterschiedlicher Durchmesser und Krümmungsradien. (b) Schematische Darstellung einer offenen hemisphärischen Mikrokavität. Zwei DBRs, die aus jeweils 10.5 Paaren alternierender SiO₂/TiO₂-Schichten bestehen, sind durch einen Luftspalt voneinander getrennt. Das aktive Emittermaterial wird mittels Rotationsbeschichtung auf einen der beiden Spiegel aufgebracht. Die Implementierung einer linsenförmigen Vertiefung in einen der Kavitätsspiegel führt zu einem effektiven photonischen Einschluss in der Ebene.

5 nm im Durchmesser sowie die sub-nm Auflösung in Fräsrichtung übersteigen dabei die eingebrachten Linsengrößen um Größenordnungen, weshalb mit dieser Methode präzise Strukturen mit hoher Qualität generiert werden können. Auf einem einzelnen Bauteil werden mehrere konkave Spiegel mit unterschiedlichen Krümmungsradien durch Variation von Tiefe sowie Durchmesser der einzelnen linsenförmigen Vertiefungen hergestellt. Abbildung 5.5a zeigt die Rasterionenstrahlmikroskopaufnahme eines Feldes mit jeweils 6 halb-ellipsoidischen Vertiefungen mit einem Durchmesser von 4 µm bis 30 µm in Schritten von 2 µm und einer Tiefe von 0.8 µm.

Wird nun eine Kavität aus einem planaren Spiegel und einem Spiegel mit konkaver Oberfläche gebildet, so erhält man eine hemisphärische Mikrokavität. Eine Beschreibung des lateralen photonischen Einschlusses sowie der Modenprofile eines solchen Resonators wurde bereits in Abschnitt 2.3 erläutert. Eine schematische Darstellung einer hemisphärischen offenen Kavität ist in Abbildung 5.5b gezeigt. Die in diesem Abschnitt verwendeten DBRs bestehen jeweils aus 10.5 Spiegelpaaren SiO₂/TiO₂. Auf den unteren DBR wird mittels Rotationsbeschichtung eine etwa 300 nm dicke Schicht MEH-PBI aufgebracht. Der obere Spiegel wurde vor der DBR-Beschichtung mittels

FIB-Lithographie mit Linsen präpariert, die unterschiedliche Krümmungsradien aufweisen. Das Bauteil wird an den beiden separierten Probenhaltern des offenen Kavitätssystems befestigt und der Kavitätsabstand auf wenige Mikrometer reduziert.

5.3.1 FDTD-Modellierung

Begleitend zu den spektroskopischen Untersuchungen hemisphärischer Mikrokavitäten wurden sowohl zur Konzeptionierung der Vertiefungen als auch zur Interpretation der gemessenen Daten hemisphärische Mikrokavitäten modelliert. Dazu wurde die kommerzielle Software *Lumerical FDTD solutions*^[37] verwendet. In der Beschreibung hemisphärischer Kavitäten in Abschnitt 2.3 wurden perfekt reflektierende Spiegel sowie ideale Hemisphären angenommen. Im Gegensatz dazu können durch FDTD^[38]-Simulationen [Sul00] die realen Strukturen besser nachvollzogen werden und so erwartete Werte für beispielsweise Q-Faktoren, E-Feldverteilungen, Modenstruktur oder Strahlradian extrahiert werden. Abbildung 5.6a zeigt einen exemplarischen Brechungsindexverlauf, der den Ausgangspunkt für die FDTD-Berechnung einer Struktur darstellt. Der obere Spiegel besitzt eine halbellipsoidische Vertiefung mit einem Durchmesser von $d = 5 \mu\text{m}$ und einer Tiefe von $t = 250 \text{ nm}$, was zu einem effektiven Krümmungsradius um den Scheitelpunkt von $R = \frac{(d/2)^2}{t} = 25 \mu\text{m}$ führt. Der Abstand der beiden Spiegel entspricht $3\lambda/2$, wobei für die in diesem Abschnitt vorgestellten Modellierungen von einer vollständig mit Luft gefüllten offenen Kavität ausgegangen wird. Als Brechungsindizes der DBRs werden 1.457 für das niedriger brechende SiO_2 und 2.013 für das höher brechende TiO_2 verwendet, was den mittels Ellipsometrie bestimmten Brechungsindizes der Materialien für die verwendete Resonanzwellenlänge entspricht. Als Brechungsindex für das Quartzglassubstrat wird 1.54 verwendet. Als Rastergenauigkeit wird die programminterne Stufe 4 von 8 gewählt, die einen guten Kompromiss aus Genauigkeit und Ressourcenbedarf bezüglich Arbeitsspeicherbedarf und Simulationszeit darstellt. Für die Simulationen wird in den meisten Fällen eine breitbandige Anregungsquelle verwendet und mit diversen Analysemonitoren der zeitabhängige Verlauf der E-Felder innerhalb und außerhalb der Kavität aufgezeichnet. Abbildung 5.6b zeigt das resultierende simulierte Spektrum im Energiebereich von 1.95 eV bis 2.09 eV mit transversalen Moden bis zur vierten Modenordnung. Die elektrischen Feldintensitäten der Moden mit $m = 0$ und $m = 1$

^[37]Lumerical Inc., <https://www.lumerical.com/products/>, verwendete Versionen: 2016a und 2018a

^[38]Akronym für *Finite-difference time-domain*

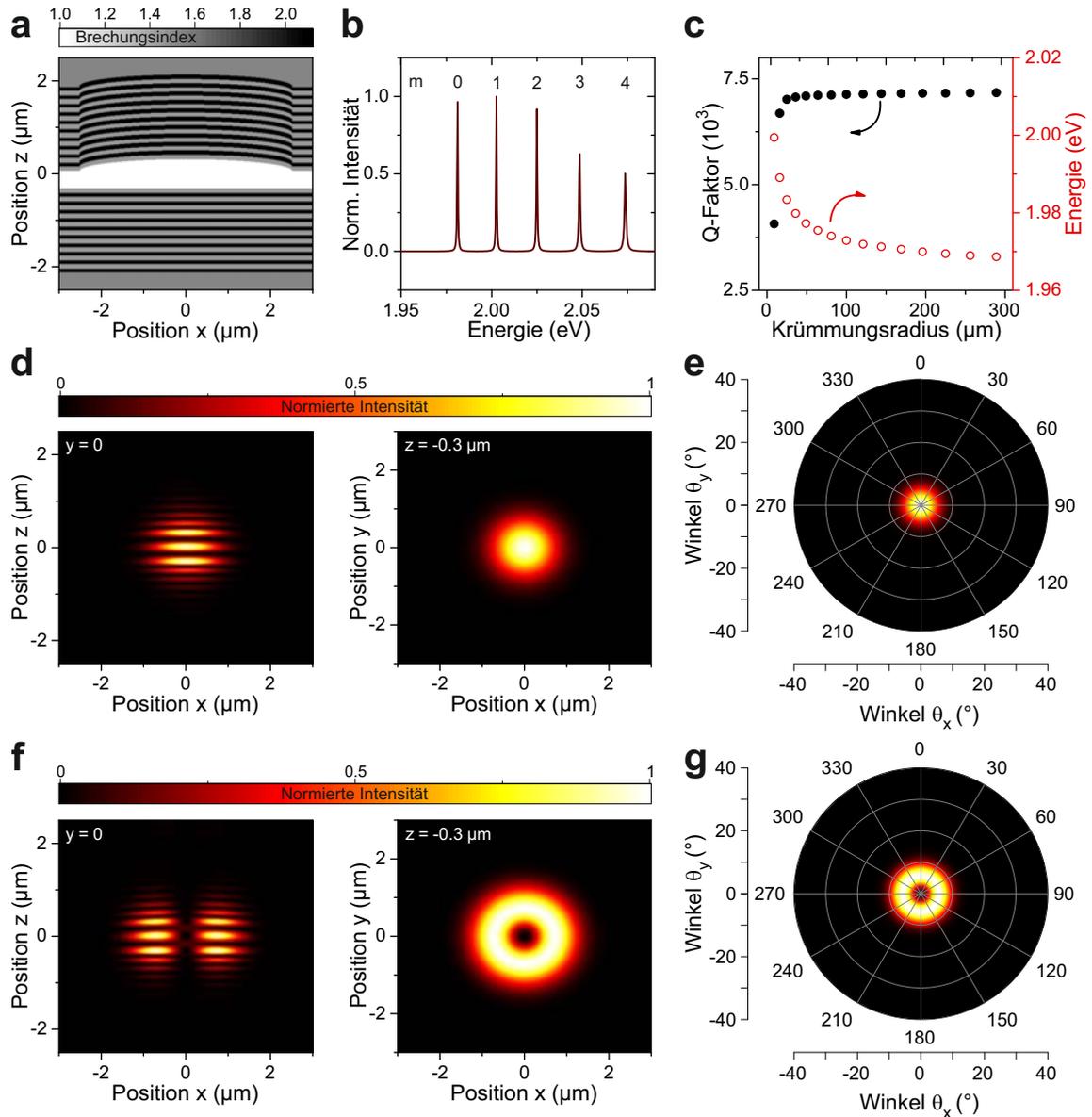


Abbildung 5.6: (a) Brechungsindexverlauf einer hemisphärischen $3\lambda/2$ -Mikrokovität mit einem Krümmungsradius von $25 \mu\text{m}$. (b) Mittels FDTD-Verfahren simuliertes Spektrum der in (a) gezeigten Struktur. Die simulierten elektrischen Feldintensitäten der Grundmode ($m = 0$) bzw. der transversalen Mode mit $m = 1$ sind in (d) bzw. (f) dargestellt. Die korrespondierenden Fernfelder in (e) bzw. (g). (c) Simulierte Q-Faktoren (schwarz, gefüllt) und Energiepositionen (rot, offen) der Grundmode in Abhängigkeit des Krümmungsradius.

sind in Abbildung 5.6c und f dargestellt. Der laterale photonische Einschluss ist deutlich erkennbar und verdeutlicht die starke Lokalisierung durch die konkave Vertiefung im oberen DBR. Das erwartete Eindringen des elektrischen Feldes in die ersten DBR-Schichten ist ebenfalls zu beobachten. Die Modenformen stimmen qualitativ mit den in Abschnitt 2.3 vorgestellten Gauß-Moden überein. Die Fernfelder der Moden sind in Abbildung 5.6e und g dargestellt. Eine sehr gerichtete Abstrahlung sowie die erwartete Form des Fernfeldes sind deutlich erkennbar. Abbildung 5.6c zeigt das Resultat mehrerer Simulationen, in denen jeweils der Durchmesser der Vertiefung und damit der effektive Krümmungsradius variiert wurde. Da die Resonanzen relativ hohe Q-Faktoren und damit eine lange Abklingdauer besitzen, können die Q-Faktoren unter der Annahme realistischer Simulationsdauern nicht aus der Fouriertransformation der elektrischen Felder bestimmt werden. Andererseits kann der Q-Faktor aber auch durch Anpassen der Flanke der Einhüllenden des abklingenden Signals bestimmt werden, ohne dass das Signal vollständig abgeklungen sein muss. Eine gleichzeitige Bestimmung der Q-Faktoren mehrerer Moden aus einer Messung ist möglich, indem einzelne Resonanzen im Frequenzbereich gefiltert werden und anschließend eine inverse Fouriertransformation durchgeführt wird. In Abbildung 5.6c ist jeweils die Resonanzenergie und der Q-Faktor für die Grundmode ($m = 0$) aufgetragen. Es zeigt sich, dass für einen Krümmungsradius von etwa $25 \mu\text{m}$ ein Wert von über 7000 erreicht wird und dieser auch für relativ große Krümmungsradien annähernd gleich bleibt. Der Abfall des Q-Faktors für kleinere Krümmungsradien ist auf die Annäherung an das Stabilitätslimit des hemisphärischen Resonators und an den Q-Faktor der planaren Kavität zu zurückzuführen. Anhand des Verlaufs der Energieposition ist der zunehmende räumliche Einschluss für kleiner werdende Krümmungsradien zu erkennen. Für sehr große Krümmungsradien nähert sich die Energieposition der der planaren Kavität mit der Länge des Abstands zwischen unterem Spiegel und Scheitelpunkt der halbellipsoidischen Vertiefung an.

5.4 Photolumineszenzmessungen

Nachfolgend werden die in Abbildung 5.5 vorgestellten Resonatoren spektroskopisch analysiert. Abbildung 5.7a zeigt die winkelaufgelöste Emission einer offenen MEH-PBI-Mikrokavität, die an der räumlichen Position einer konkaven Vertiefung mit einem Krümmungsradius von etwa $100 \mu\text{m}$ aufgenommen wurde. Die Kavitätslänge beträgt in diesem Fall etwa $8 \mu\text{m}$. Im Gegensatz zum planaren Fall (Abbildung 5.2d)

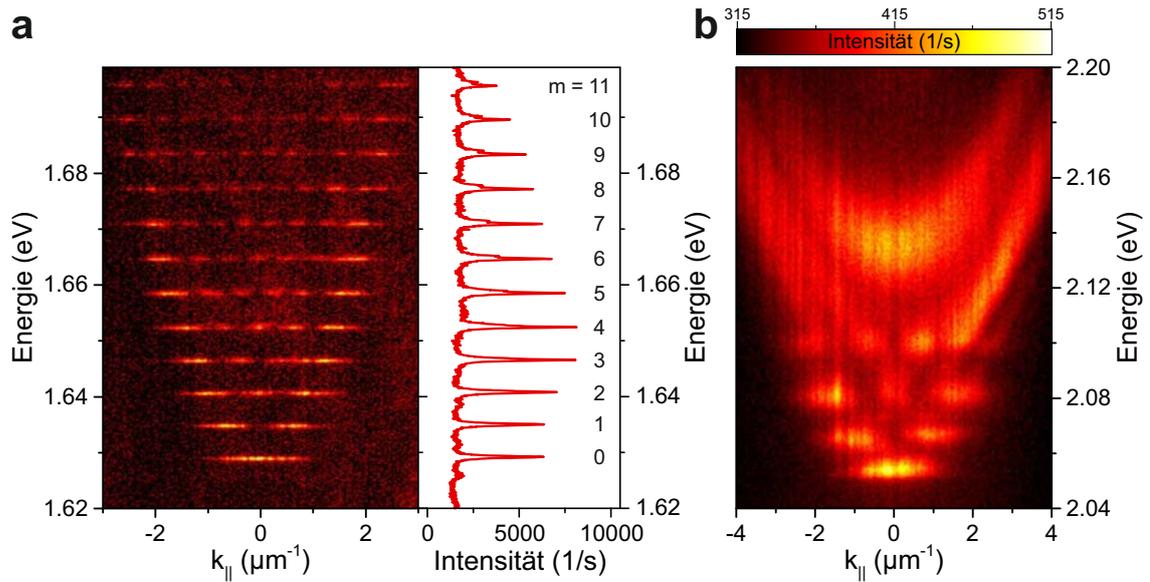


Abbildung 5.7: (a, b) Winkelaufgelöste Emissionsspektrum einer offenen MEH-PBI-Mikrokavität, gemessen an der Position einer konkaven Linse für eine Kavitätslänge von $8 \mu\text{m}$ (a) und $3 \mu\text{m}$ (b). Die Zahlen in (a) geben die jeweilige transversale Modenzahl an.

zeigt das Emissionsmuster die Ausbildung zusätzlicher dispersionsloser, transversaler Kavitätsmoden, die das Resultat des dreidimensionalen Modeneinschlusses durch die konkave Vertiefung sind. Es können deutlich Moden bis zu hohen transversalen Modenzahlen (z. B. bis zu $m = 11$ in Abbildung 5.7a) beobachtet werden, was auf ein photonisches Einschlusspotential von mindestens 40 meV hinweist. Die transversalen Modenmuster sind dabei vom Laguerre-Gaußschen Typ, wie bei Systemen mit zylindrischer Symmetrie zu erwarten. Der Modenabstand ist weiterhin im gesamten Spektrum gemäß der Theorie hemisphärischer Resonatoren konstant [Sie86], siehe auch Abschnitt 2.3. Schrittweise wurde nun der Spiegelabstand unter einen Wert gesenkt, der vorher als Übergangspunkt in das Regime der starken Licht-Materie-Wechselwirkung für eine planare Mikrokavität identifiziert wurde. Das entsprechende Emissionsmuster für eine Kavitätslänge von $L = 3 \mu\text{m}$ ist in Abbildung 5.7b zu sehen. Ähnlich wie in Abbildung 5.2 beobachtet, erscheint die Emission der Mikrokavität nur im Spektralbereich der Absorption von MEH-PBI. Abbildung 5.7b zeigt die Emission vom planaren Hintergrund außerhalb der bestrahlten Linse und, was relevanter ist, die Emission dispersionsloser Transversalmoden (rotverschoben durch das Einschlusspotential gegenüber dem planaren Hintergrund). Dieser Strahlungserfall

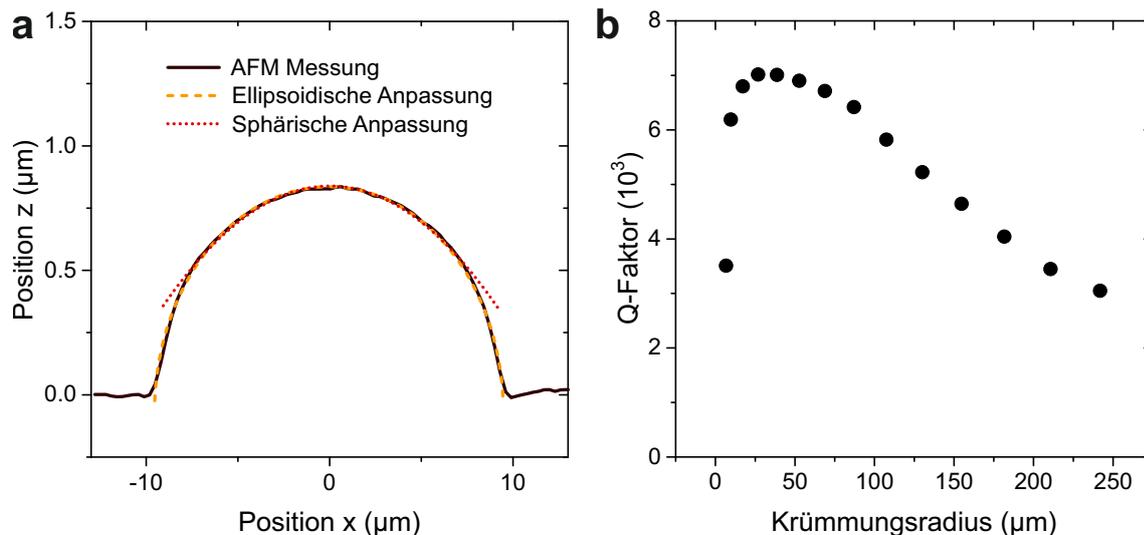


Abbildung 5.8: (a) AFM-Linienprofil einer linsenförmigen Vertiefung, die durch FIB-Lithographie in ein Quarzglas-Substrat geschrieben und mit einem DBR beschichtet wurde (10.5 Schichtpaare $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$). (b) Gemessene Qualitätsfaktoren ungekoppelter Grundmoden ($m = 0$) in Abhängigkeit des Krümmungsradius offener hemisphärischer Mikrokavitäten für einen konstanten Spiegelabstand von $L = 10 \mu\text{m}$.

von 0-dimensionalen Exziton-Polaritonen wird durch die starke Wechselwirkung zwischen MEH-PBI-Exzitonen und dem Kavitätslichtfeld gebildet, das dreidimensional eingeschlossen ist.

Wie bereits ausführlich beschrieben wird der dreidimensionale Einschluss erreicht, indem vor der Beschichtung des Substrats mit den DBR-Schichten linsenförmige Vertiefungen mittels FIB-Lithographie in eines der Substrate geschrieben werden. In Abbildung 5.8a ist ein eindimensionaler Schnitt durch ein dreidimensionales Oberflächenprofil, das mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) gemessen wurde, einer der beschriebenen konkaven Linsen nach der Beschichtung mit einem nominellen Durchmesser von $d = 18 \mu\text{m}$ und einer nominellen Tiefe von $t = 0.8 \mu\text{m}$ zu sehen. Das Profil zeigt, dass die Form der Linse der Ausschnitt eines Ellipsoides ist, das heißt, dass die vorgegebene Form auch nach der Beschichtung gut erhalten bleibt. Wichtiger ist, dass sich ein sehr großer Bereich um den Scheitelpunkt der Vertiefung durch den Ausschnitt einer Kugel anpassen lässt, was theoretisch zur Bildung halbkugelförmiger Resonanzmoden mit äquidistanten Energieabständen führt, wie sie auch in Abbildung 5.7 experimentell gemessen wurden. Dieser Radius ist zusätzlich wichtig, da sich nach der Resonatortheorie in hemisphärischen Kavitäten nur so lange

stabile Moden ausbilden, wie die Kavitätslänge kleiner als der Krümmungsradius R des konkaven Spiegels ist (siehe Abschnitt 2.3).

Nun wird R für alle geschriebenen linsenförmigen Vertiefungen bestimmt, indem die AFM-Aufnahmen mit einer sphärischen Formel angepasst wurden. Diese Werte werden zusätzlich mit den aus Länge der Halbachsen berechneten, effektiven Radien an den Scheitelpunkten der Ellipsen verglichen. Es zeigt sich, dass diese Abschätzung gerechtfertigt ist, die effektiven Krümmungsradien aber tendenziell leicht überschätzt werden. Für die in Abbildung 5.8a gezeigte Vertiefung errechnet sich beispielsweise der effektive Radius über die Halbachsen der Ellipse zu $R_{eli} = \frac{(d/2)^2}{t} = 101.25 \mu\text{m}$. Durch die in der Abbildung gezeigten sphärischen Anpassung hingegen wird ein Krümmungsradius von $R_{sph} = (89 \pm 2) \mu\text{m}$ bestimmt. Gerade bei sehr kleinen Vertiefungen hat die Auftragung der DBR-Schichten zusätzlich einen stärkeren Einfluss auf die letztendliche Resonatorform, weshalb für einen perfekt hemisphärischen Resonator für jeden Durchmesser und Krümmungsradius iterative Prozessierungs- und Analyseschritte notwendig wären [Tri15]. Aus den sphärischen Anpassungen ergeben sich für die untersuchten Vertiefungen Werte für R von etwa $10 \mu\text{m}$ bis etwa $240 \mu\text{m}$.

Weiterhin wird die Emission von hemisphärischen Mikrokavitäten mit unterschiedlichem Krümmungsradius (aufgrund unterschiedlichem Durchmesser), die mit MEH-PBI gefüllt sind, entlang der Normalrichtung aufgezeichnet. Daraus kann der Qualitätsfaktor Q der Grundmoden ($m = 0$) in Abhängigkeit des Krümmungsradius für eine konstante Kavitätslänge von $L = 10 \mu\text{m}$ bestimmt werden, wie in Abbildung 5.8 dargestellt ist. Ein deutliches Maximum ist bei etwa $R = 30 \mu\text{m}$ zu erkennen. Während der Rückgang des Q-Faktors hin zu kleineren Krümmungsradien auf die Annäherung an die Stabilitätsgrenze des hemisphärischen Resonators zurückgeführt werden kann (wie bereits bei den FDTD-Simulationen), kann die Abnahme der Qualitätsfaktoren bei größer werdenden Krümmungsradien einer Zunahme von photonischen Verlusten innerhalb der Schichtebene zugeschrieben werden.

5.5 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel wurden die Vorteile des Ansatzes offener Mikrokavitäten für die Untersuchung stark gekoppelter Exziton-Photon Systeme vorgestellt. Offene Mikrokavitäten ermöglichen eine externe Feinabstimmung der Spiegelabstände und damit der Kavitätslänge und erlauben dadurch beispielsweise ein deterministisches Umschalten der Licht-Materie Kopplung von einem überwiegend schwach zu einem

überwiegend stark wechselwirkenden Exziton-Photon System. Die Mikrokavitäts-emission wurde für planare und hemisphärische Resonatoren aufgezeichnet und zeigt eindeutig den Übergang von schwacher zu starker Kopplung durch Verringerung der Kavitätslänge. Des Weiteren wurden die hemisphärischen Resonatoren sowohl durch FDTD-Simulationen als auch durch AFM- und Photolumineszenzmessungen untersucht. Die Implementierung einer deterministischen Polaritonenfalle durch die Verwendung von Vertiefungen in einem der Spiegel stellt die Grundlage für komplexere photonische Potentiale wie Wellenleiterstrukturen oder Gitter dar.

6 Polaritonenkondensation in hemisphärischen Mikro­kavitäten

Die starke Kopplung zwischen Exzitonen und Photonen innerhalb einer Mikro­kavität führt zur Bildung von Kavitäts-Polaritonen, hybriden Quasiteilchen aus Licht und Materie [Wei92]. Wie in Abschnitt 2.2 beschrieben, folgen sie im Limit niedriger Anregungsdichten der Bose-Einstein-Statistik und können oberhalb einer kritischen Teilchendichte eine dynamische Kondensation in einen gemeinsamen Grundzustand vollziehen [Íma96]. In dieser kondensierten Phase emittieren Polaritonen monochromatisches, kohärentes Licht, ohne dass Besetzungsinversion erforderlich ist. Dieser Prozess, der auch als Polaritonlasing bezeichnet wird, kann im Vergleich zu konventionellen Photon-Lasern eine wesentlich reduzierte Schwelle aufweisen [Den03]. Während Signaturen von langreichweitiger Ordnung und räumlicher Kohärenz erster Ordnung routinemäßig in polaritonischen Systemen beobachtet werden können [Kas06, Bal07], wurde die Beobachtung ausgeprägter zeitlicher Kohärenz erst durch den Einsatz rauschfreier Pumplaser [Kri06, Lov08] oder durch einen räumlichen Einschluss des Systems ermöglicht [Zha14, Adi15, Kla18a, Kla18b].

Im konventionellen Fall von GaAs-basierten Mikro­kavitätssystemen stammen die nichtlinearen Eigenschaften aus der Überlappung von Wannier-Mott Exzitonen mit großer räumlicher Ausdehnung. Sie können über die kurz- und langreichweitige Austauschwechselwirkung der Exzitonen miteinander wechselwirken [Ciu98, Tas99], was zu einer intrinsischen Nichtlinearität führt. Diese Nichtlinearität hat sich als ein leistungsfähiges Werkzeug zur dynamischen Manipulation von Kavitäts-Polaritonen und ihren Kondensaten [Gao12, Bal13] auf ultraschnellen Zeitskalen [Hay12] und in komplexen Architekturen [Ber17] etabliert. Darüber hinaus wurde sie vor Kurzem zur Erzeugung nichtklassischer Polaritonzustände durch Quantenblockade verwendet [Del19, MM19].

Organische Halbleitermaterialien besitzen in diesem Kontext enormes Potential, da sie bei Umgebungsbedingungen sehr stabile Polaritonen aufweisen [Lid98] und große Kopplungsstärken bis 1 eV besitzen [KC13]. Allerdings wurden Anzeichen

von Polaritonkondensation und Polaritonlasing nur in einer relativ kleinen Gruppe von Materialien mit gebundenen Frenkel-Exzitonen berichtet. Dazu gehören Anthracen [KC10], Polymere [Plu13, Das14], fluoreszierende Proteine [Die16] und gelb-emittierende Farbstoffe [Coo17]. Daneben wurden polaritonische Kondensate bei Raumtemperatur diskutiert, die auf Halbleitern mit breitem Bandabstand basieren, wie GaN [Chr07, Chr08, Bha14] und ZnO [Dai11, Xu14], sowie auf anorganischem Perowskit [Su17].

In diesem Kapitel werden Mikrokavitäten mit eingebetteten fluoreszierenden Proteinen im Regime der starken Licht-Materie-Wechselwirkung untersucht. Zuerst wird in Abschnitt 6.1 die Exzitondynamik von Dünnschichten der FPe eGFP und mCherry analysiert. In Abschnitt 6.2 wird der Aufbau der nachfolgend in diesem Kapitel verwendeten Mikrokavität vorgestellt. Im Gegensatz zum vorherigen Kapitel werden hier geschichtete Mikrokavitäten verwendet, bei denen das aktive Material mechanisch zwischen zwei DBRs eingebettet wurde. Dies wird durch die Konsistenz und Verformbarkeit fluoreszierender Proteine ermöglicht. Zwar verliert man dadurch die Vorteile des Ansatzes offener Kavitäten, wie Durchstimbarkeit und Flexibilität, allerdings begünstigt es das Erreichen geringerer Kavitätslängen sowie stabilere und gleichmäßigere Messbedingungen. Anschließend wird diese laminierte Kavität auf starke Licht-Materie-Wechselwirkung untersucht und Polaritonkondensation im planaren Bereich der Mikrokavität nachgewiesen. Abschnitt 6.3 behandelt schließlich dreidimensional eingeschlossene Polaritonkondensate. Hier werden nach einer grundlegenden Untersuchung des dreidimensionalen Einschlusses und des Polaritonkondensats insbesondere die aus der Nichtlinearität resultierende Blauverschiebung sowie Kohärenz- und Wechselwirkungseigenschaften analysiert. Teile dieses Kapitels sind in [Bet20] veröffentlicht.

6.1 Exzitondynamik in eGFP und mCherry

In diesem Abschnitt werden die Zerfallscharakteristika von Frenkel-Exzitonen in den aus Lösung getrockneten fluoreszierenden Proteinen eGFP und mCherry untersucht. FP und deren Exzitondynamik in Lösung sind gut analysiert. Hierbei sind die Chromophorenkonzentrationen eher klein und die Abstände zwischen den Molekülen relativ groß. Im Gegensatz dazu weiß man wenig über FPe in ihrem festen Zustand, in dem die Chromophore sehr wahrscheinlich dichter gepackt sind und eventuell Wechselwirkungen zwischen den Molekülen einen Einfluss haben könnten. Insbesondere

die Stärke der Licht-Materie-Wechselwirkungen in Mikrokavitäten zwischen FP-Chromophoren und der in der Kavität eingeschlossenen Photonen hängt stark von den Zeitskalen ab, auf denen die Exzitonen zerfallen. Anhand von temperaturabhängigen und zeitaufgelösten Fluoreszenzexperimenten können relevante Zustände identifiziert sowie Eigenschaften wie Exzitonlebensdauern und Aktivierungsenergien bestimmt werden. Die in diesem Abschnitt untersuchten Materialien wurden ausgewählt, da eGFP zu den am besten untersuchten und bekanntesten Vertretern der FP gehört und mCherry im weiteren Verlauf der vorliegenden Arbeit als aktives Medium eingesetzt wird. Obwohl mCherry chemisch sehr unterschiedlich ist, hat es doch viele Eigenschaften mit eGFP gemein, weshalb es wie DsRed als ein rotverschobenes Analogon bezeichnet werden kann. Teile dieses Abschnitts bezüglich eGFP sind in [Die17b] veröffentlicht.

Für die fluoreszenzspektroskopischen Untersuchungen werden die Dünnschichten jeweils von einer gepulsten Laserdiode gepumpt, die bei einer Wellenlänge von 375 nm und mit einer Pulslänge von 50 ps emittiert (siehe Kapitel 3). Die Fluoreszenz der Proben wird in einem Monochromator spektral zerlegt und entweder mit einer CCD oder einer Lawinenphotodiode (APD^[39], zeitliche Auflösung 400 ps) bei zeitaufgelösten Messungen detektiert. Im zweiten Fall fungiert der Monochromator als spektraler Filter zur Trennung einzelner Übergänge, wobei die Ausgangsspaltöffnung so gewählt wurde, dass die Filterbandbreite etwa 1 nm beträgt. Alle Messungen dieses Abschnitts wurden in einem evakuierten Heliumdurchfluss-Kryostaten durchgeführt, dabei wurden die Dünnschichten der fluoreszierenden Proteine direkt auf ein Kupferplättchen aufgetragen und dieses auf den Kühlfinger des Kryostaten geschraubt.

Abbildung 6.1a (oben) zeigt das Emissionsspektrum eines aus Lösung getrockneten eGFP-Dünnschichtes. Im Vergleich zu Abbildung 2.7b ist neben den beiden Zuständen bei 508 nm (2.44 eV) und 540 nm (2.30 eV), die aufgrund ihrer energetischen Position und des Energieabstandes dem 0-0 Übergang und dem 0-1 Übergang von anionischen, deprotonierten eGFP-Chromophoren zugeordnet werden können [Hei94, Cre99], ein weiterer Übergang bei 478 nm (2.59 eV) zu beobachten. Dieser Übergang ist auf Moleküle zurückzuführen, die in der neutralen, protonierten Form vorliegen (A-Zustand). Die Fluoreszenz des A-Zustands ist photoaktivierbar und nur bei Anregung der Probe durch Laserlicht mit $\lambda_{Las} < 450$ nm feststellbar [Cot01]. Um ein besseres Verständnis der dynamischen Prozesse der Frenkel-Exzitonen von eGFP

^[39] Akronym für *Avalanche Photodiode*

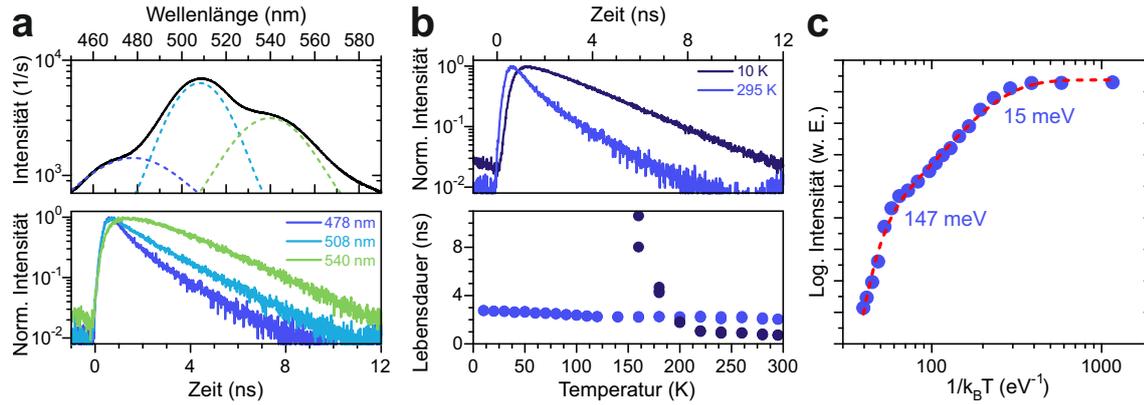


Abbildung 6.1: (a) Oben: Fluoreszenzspektrum von eGFP im ausgetrockneten, festen Zustand. Mehrere Gaußkurven verdeutlichen die Beiträge verschiedener Rekombinationsbanden. Unten: Zeitaufgelöste Abklingkurven der Fluoreszenz für drei verschiedene Wellenlängen: 478 nm (blau), 508 nm (hellblau) und 540 nm (grün). (b) Oben: Zeitaufgelöste Abklingkurven der Fluoreszenz von eGFP im A-Zustand bei kryogener Temperatur (dunkelblau, 10 K) und Raumtemperatur (blau, 295 K). Unten: Aus temperaturabhängigen Abklingkurven resultierende Zerfallszeiten von eGFP im A-Zustand (τ_1 : dunkelblau, τ_2 : blau), angepasst mit einer biexponentiellen ($\geq 170\text{K}$) bzw. einer monoexponentiellen Abklingfunktion. (c) Integrierte, logarithmierte Fluoreszenz von eGFP im A-Zustand über der inversen thermischen Energie. Die rote, gestrichelte Linie entspricht einer Bose-Einstein-Anpassung nach Gleichung (6.1) und zeigt zwei aktivierbare Zerfallsprozesse mit Aktivierungsenergien von $E_1 = 147 \pm 15\text{ meV}$ und $E_2 = 15 \pm 2\text{ meV}$.

im festen Zustand zu erhalten, wird die Fluoreszenz der drei hauptsächlichsten Rekombinationsbanden zeitaufgelöst aufgezeichnet und in Abbildung 6.1a (unten) dargestellt. Diese Messungen wurden bei Raumtemperatur im evakuierten Kryostaten durchgeführt. Während alle Fluoreszenzbanden auf der ns-Skala abklingen, sehen die einzelnen Verläufe unterschiedlich aus. Die Übergänge bei 508 nm und 540 nm fallen monoexponentiell ab mit vergleichbaren Lebensdauern von $\tau(508\text{ nm}) = 2.2\text{ ns}$ und $\tau(540\text{ nm}) = 2.4\text{ ns}$. Der Übergang bei 540 nm zeigt dabei allerdings eine sichtbar längere Anregungszeit. Im Vergleich zu ähnlichen Untersuchungen an eGFP in Lösung, bei denen Abklingzeiten im Bereich von 2.8-3.4 ns beobachtet wurden [Los96, Cot01, Suh02, Ste04, Dro11], sind die Exziton-Lebensdauern kürzer, was konsistent mit Messungen während des Trocknungsprozesses ist [Die17b]. Der Übergang bei 478 nm hingegen fällt nicht monoexponentiell ab, sondern kann gut mit einer biexponentiellen Abklingfunktion angepasst werden. Auf einen schnellen Zerfall

mit einer Zeitkonstante von $\tau_1 = 0.7$ ns folgt ein langsamerer Zerfall mit $\tau_2 = 2.4$ ns. Während der langsamere Zerfall der Lebensdauer des A-Zustands zugeordnet werden kann und ebenfalls im Bereich der Lebensdauern der anderen beiden Übergänge liegt, wurde das Auftreten eines zusätzlichen, schnellen, anfänglichen Zerfalls bereits vorher beobachtet [Vol00, Cot01, Lei08] und auf Konformationsänderungen des protonierten Zustands zurückgeführt, die durch umgebenden Wasserstoff induziert wurden [Cot01]. Im Gegensatz zu dieser früheren Untersuchung in Lösung, bei der eine Abklingzeit von $\tau_1 = 0.25$ ns gefunden wurde [Cot01], ist die ermittelte Zeitkonstante wesentlich höher. Dies könnte auf die unterschiedliche chemische Umgebung zusammenhängen, was nahe legen würde, dass der schnellere Zerfall durch intermolekulare photophysikalische Prozesse mit der Umgebung induziert wird. Die Dynamik der angeregten Zustände lässt sich am besten durch temperaturabhängige Messungen verfolgen, da diese Aufschluss über die Population der einzelnen Zustände sowie über die thermisch aktivierte Kinetik ermöglichen. Daher wurden zeitaufgelöste sowie energieaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie der Emission des A-Zustands in einem Temperaturbereich zwischen 10 K und 295 K durchgeführt. Die Abklingkurven für Raumtemperatur und Tieftemperatur sind vergleichend in Abbildung 6.1b (oben) und die aus den Zeitverläufen ermittelten Abklingzeiten für die gesamte Temperaturserie sind in Abbildung 6.1b (unten) dargestellt. Beim Absenken der Temperatur ist eine Erhöhung der Exziton-Lebensdauer zu beobachten, was üblicherweise auf ein Ausfrieren höher angeregter Zustände zurückgeführt wird [Lei08]. Zudem kann ein Anstieg der Anregungsdauer des Fluoreszenzsignals von 0.7 ns bei Raumtemperatur auf 1.1 ns bei einer Temperatur von 10 K festgestellt werden. Dies kann einer verlangsamten Relaxation von energetisch höher angeregten Zuständen in den am niedrigsten angeregten Zustand zugeschrieben werden. Während der Anstieg der Exziton-Lebensdauer τ_2 über den gesamten gemessenen Temperaturbereich relativ gleichmäßig stattfindet, nimmt τ_1 mit niedriger werdender Temperatur deutlich schneller zu und ist ab einer Temperatur von unter 170 K nicht mehr klar auflösbar. Die Kurven gehen bei noch niedrigerer Temperatur in ein streng monoexponentielles Abklingverhalten über, das nur durch den strahlenden Zerfall der Exzitonen bestimmt ist. Eine Aktivierungstemperatur von 170 K eines Zerfalls korrespondiert mit einer Aktivierungsenergie von 15 meV. In [Fan09] wurde bei 120 cm^{-1} (entspricht etwa 15 meV) eine Molekülschwingung beobachtet, die eine Neuordnung von Wasserstoffbrückenbindungen erleichtert und so den Protonentransfer ermöglicht. Dies deutet darauf hin, dass der kürzere Zerfall das Entweichen und Wiedereinfangen eines Protons zur Folge haben kann.

Beim Absenken der Temperatur besitzt das Proton nicht genügend Energie zum Entweichen. Um einen solchen thermisch aktivierbaren Prozess zu bestätigen wurde die temperaturabhängige, energieaufgelöste Fluoreszenz aufgenommen und die Spektren entsprechend Abbildung 6.1a (oben) mit mehreren Gaußkurven angepasst, die die dominanten protonierten und deprotonierten Übergänge berücksichtigen. Die temperaturabhängige integrierte Intensität des A-Zustands ist in Abbildung 6.1c in Abhängigkeit der inversen thermischen Energie $(kT)^{-1}$ aufgetragen und zeigt im untersuchten Temperaturbereich zwei ausgeprägte Prozesse von Fluoreszenzlöschung (Quenching-Prozesse). Eine Bose-Einstein Anpassung [Die10, Die17b] der Form

$$I(T) = \frac{I_0}{\sum_t C_t \cdot \exp\left(-\frac{E_t}{k_B T}\right) + 1} \quad (6.1)$$

an die experimentellen Daten, mit den Aktivierungsenergien E_t und den Anpassungsparametern C_t , zeigt zwei Aktivierungsprozesse mit Energien von $E_1 = (147 \pm 15)$ meV und $E_2 = (15 \pm 2)$ meV. Während E_2 sehr gut mit der vorher bestimmten Energie des kürzeren Zerfalls mit der Zeitkonstante τ_1 übereinstimmt, könnte der höhere Wert auf die Bindungsenergie der Exzitonen im A-Zustand zurückgeführt werden. Gleichzeitig beträgt der energetische Abstand des 0-0 Übergangs und des 0-1 Übergangs des deprotonierten eGFP-Moleküls etwa 145 meV (siehe Abbildung 6.1a). Für eine abschließende Zuordnung wären an dieser Stelle weitere Untersuchungen notwendig.

Analog zu den Messungen an eGFP wurden auch Messungen an dem im orangeroten Spektralbereich emittierenden, monomeren fluoreszierenden Protein mCherry durchgeführt. Abbildung 6.2a zeigt temperaturabhängige, energieaufgelöste Fluoreszenzmessungen an einem getrockneten Dünnschicht aus mCherry in einem Temperaturbereich von 10 K bis 295 K. Eine Anpassung mit mehreren Gaußkurven, exemplarisch für das Spektrum bei 295 K eingezeichnet, deutet auf drei vorherrschende Übergänge im untersuchten Energie- und Temperaturbereich hin. Während die Rekombinationsbanden bei 615 nm (2.02 eV) und 670 nm (1.85 eV) bereits in Abbildung 2.7d beobachtet wurden und aufgrund Energieposition und -abstand dem 0-0 Übergang und dem 0-1 Übergang von mCherry-Chromophoren zugeordnet werden können [Dro12], ist ein weiterer, weniger ausgeprägter Übergang bei etwa 640 nm zu erkennen. In der Fachliteratur konnte kein Hinweis auf einen bekannten Übergang bei 640 nm gefunden werden. Allerdings liegt der Verdacht nahe, dass es sich hierbei um einen durch UV-Licht

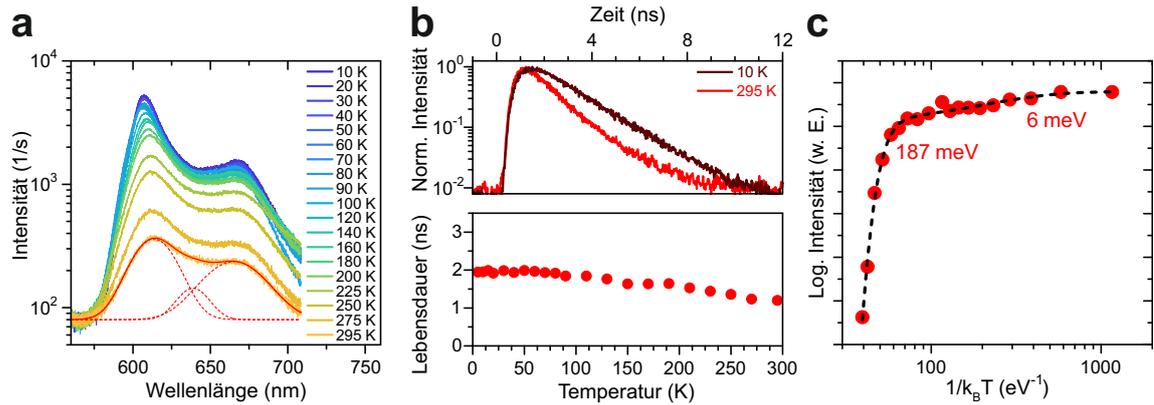


Abbildung 6.2: (a) Temperaturabhängige Fluoreszenzspektrum von mCherry im ausgetrockneten, festen Zustand. Mehrere Gaußkurven verdeutlichen die Beiträge verschiedener Rekombinationsbanden (exemplarisch mit roten Linien für eine Temperatur von 295 K eingezeichnet). (b) Oben: Zeitaufgelöste Abklingkurven der Fluoreszenz des 0-0 Übergangs von mCherry bei kryogener Temperatur (dunkelrot, 10 K) und Raumtemperatur (rot, 295 K). Unten: Aus temperaturabhängigen Abklingkurven resultierende Exzitonlebensdauern des 0-0 Übergangs von mCherry angepasst mit einer monoexponentiellen Abklingfunktion. (c) Integrierte, logarithmierte Fluoreszenz des 0-0 Übergangs von mCherry über der inversen thermischen Energie. Die schwarze, gestrichelte Linie entspricht einer Bose-Einstein-Anpassung nach Gleichung (6.1) und zeigt zwei aktivierbare Zerfallsprozesse mit Aktivierungsenergien von $E_1 = 187 \pm 25$ meV und $E_2 = 6 \pm 2$ meV.

induzierten Zustand in Folge von Phototransformation handelt, wie es bereits auch bei anderen fluoreszierenden Proteinen nachgewiesen werden konnte [Shc14].

Im weiteren Verlauf wird nun primär der dominante 0-0 Übergang analysiert. Es zeigt sich, dass die Emissionsenergie mit sinkender Temperatur bis etwa 80 K kontinuierlich steigt und ab dieser Temperatur annähernd konstant bleibt. Diese Aktivierungstemperatur könnte mit einer Aktivierungsenergie von etwa 8 meV in Verbindung gebracht werden. Um diese Vermutung weiter zu untersuchen, wurde die Fluoreszenz zeit- und temperaturabhängig im Bereich von 10 K bis 295 K aufgezeichnet. Abbildung 6.2b (oben) zeigt exemplarisch die Abklingkurven für Raumtemperatur und 10 K. Im gesamten berücksichtigten Temperaturbereich fällt die Fluoreszenz monoexponentiell ab, wobei die resultierende Lebensdauer bei Raumtemperatur bei 1.2 ns liegt. Im Vergleich zu ähnlichen Untersuchungen von mCherry in Lösung mit berichteten Lebensdauern im Bereich von 1.4-1.6 ns [Mer07, Hen08, Med09, Dro11]

ist die gemessene Exziton-Lebensdauer für die Dünnschichtprobe kürzer. Dies kann wie bereits bei eGFP auf den Trocknungsprozess zurückgeführt werden [Die17b]. Die aus den temperaturabhängigen Abklingkurven extrahierten Lebensdauern des 0-0 Übergangs sind in Abbildung 6.2b (unten) dargestellt. Bei der Absenkung der Temperatur von Raumtemperatur bis 80 K ist eine kontinuierliche Erhöhung der Lebensdauer von 1.2 ns bis 1.9 ns feststellbar. Unter 80 K bis 10 K hingegen ändert sich die Lebensdauer im Rahmen der Analysegenauigkeit nicht mehr, was den Verdacht einer Aktivierungsenergie von etwa 8 meV bekräftigt. Schließlich wurde wieder die temperaturabhängige, integrierte Intensität der bereits in Abbildung 6.2a gezeigten Spektren analysiert. Die logarithmierte Intensität des 0-0 Übergangs ist in Abbildung 6.2c über der inversen thermischen Energie aufgetragen. Im analysierten Temperaturbereich sind zwei deutliche Fluoreszenzlöschungsprozesse zu erkennen. Die experimentellen Daten können wieder mit Gleichung (6.1) angepasst werden, wodurch sich zwei Aktivierungsenergien von $E_1 = (187 \pm 25)$ meV und $E_2 = (6 \pm 2)$ meV ergeben. Das Ergebnis E_2 bestätigt die bisher vermutete Aktivierungsenergie von 8 meV, deren Ursprung allerdings nicht geklärt werden konnte. E_1 hingegen könnte wieder mit der Exziton-Bindungsenergie in Verbindung gebracht werden. Allerdings liegt diese Energie ebenfalls im Bereich des energetischen Abstands des 0-0 Übergangs und des 0-1 Übergangs, der bei etwa 175 meV liegt (siehe Abbildung 2.7d). Wie bereits bei den Untersuchungen an eGFP erwähnt, sind für endgültige Schlussfolgerungen in diesem Punkt weitere Untersuchungen nötig.

6.2 Aufbau und Charakterisierung der Mikrokavität

Eine schematische Darstellung des im weiteren Verlauf des Kapitels untersuchten Bauteils ist in Abbildung 6.3 gezeigt (Bauteil mCherry1). Es besteht aus einem wenige hundert Nanometer dünnen Film mCherry, der in eine Mikrokavität aus zwei DBRs eingebettet ist. Vor dem Auftragen der DBR-Schichtpaare auf die Substrate^[40] wurde eines der Substrate strukturiert. Dazu wurde ein plateauähnlicher Bereich mit einer Höhe von etwa 500 μm und einem Durchmesser von etwa 4000 μm durch nasschemisches Ätzen präpariert. Auf dieses Plateau wurden mittels FIB-Lithographie linsenförmige Vertiefungen eingebracht (vergleiche Abschnitt 5.3). Diese Halbellipsoide besitzen bei dieser Probe Durchmesser von 2 μm bis 12 μm sowie Tiefen von 100 nm bis 650 nm, womit sich effektive Krümmungsradien R im Bereich von 2 μm bis 360 μm

^[40]Quarzglas, Fläche 1 cm², Dicke 0.5 mm, Rauigkeit < 1 nm RMS

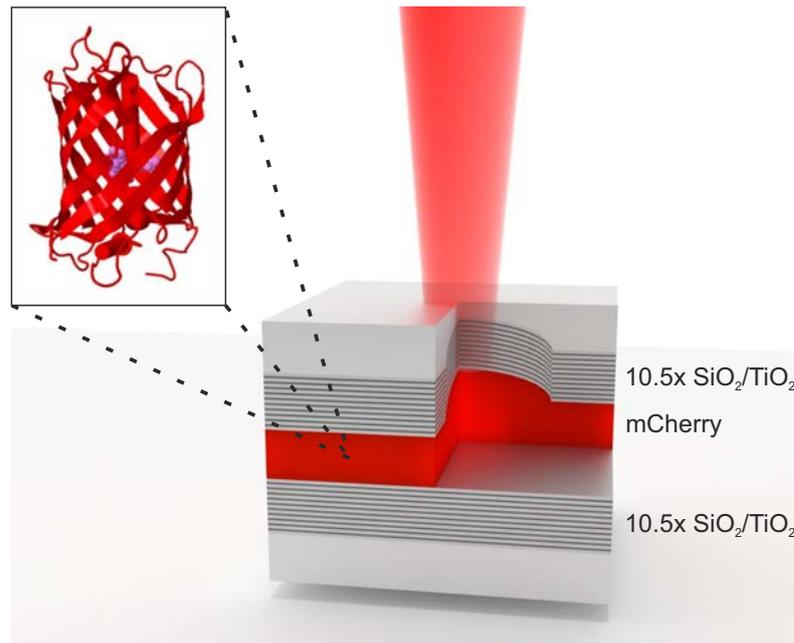


Abbildung 6.3: Schematische Darstellung der Mikrokapazität bestehend aus einem dünnen Film mCherry, der zwischen zwei DBRs eingebettet ist.

ergeben. Danach wurden 10.5 Paare alternierender SiO₂/TiO₂-Schichten mittels Ionenstrahlabscheidung (Nordiko 3000) auf die Substrate aufgebracht. Die Dicken der DBR-Schichten wurden so gewählt, dass sich ein Stopband im Bereich von 1.67 eV (741 nm) und 2.31 eV (536 nm) ergibt. Eine Menge von circa 6 μ L hochkonzentrierter (175 g/L) Lösung mCherry wurde durch Rotationsbeschichtung auf den DBR mit den Vertiefungen aufgebracht. Die Struktur wurde schließlich mit einem zweiten DBR (ohne Vertiefungen) bedeckt, um die Mikrokapazität zu realisieren (Abbildung 6.3). Um eine gleichmäßige, dünne Schichtdicke zu erzielen, wurde die mCherry-Lösung über 48 Stunden unter einem konstanten Druck von 0.25 N/cm² getrocknet. Experimentell wurden für diese Probe Q-Faktoren in der Größenordnung von $Q = 7500$ bestimmt.

Abbildung 6.4a zeigt das Absorptionsspektrum (orangene Linie) und Emissionsspektrum (rote Linie) von mCherry. Die Absorption zeigt ein deutlich vorherrschendes Maximum bei 2.112 eV (587 nm, orange gestrichelte Linie, X), das für die weitere Diskussion vorrangig relevant ist. In Abbildung 6.4b ist eine Falschfarbendarstellung eines winkelaufgelösten Photolumineszenzspektrums im planaren Bereich neben den Feldern linsenförmiger Vertiefungen gezeigt. Um den Verlauf der zweidimensionalen oberen Polaritonmode hervorzuheben, ist die Intensität des höherenergetischen Bereichs um einen Faktor von 10 erhöht. Für einen Wellenvektor von $k_{||} = 0$ befinden

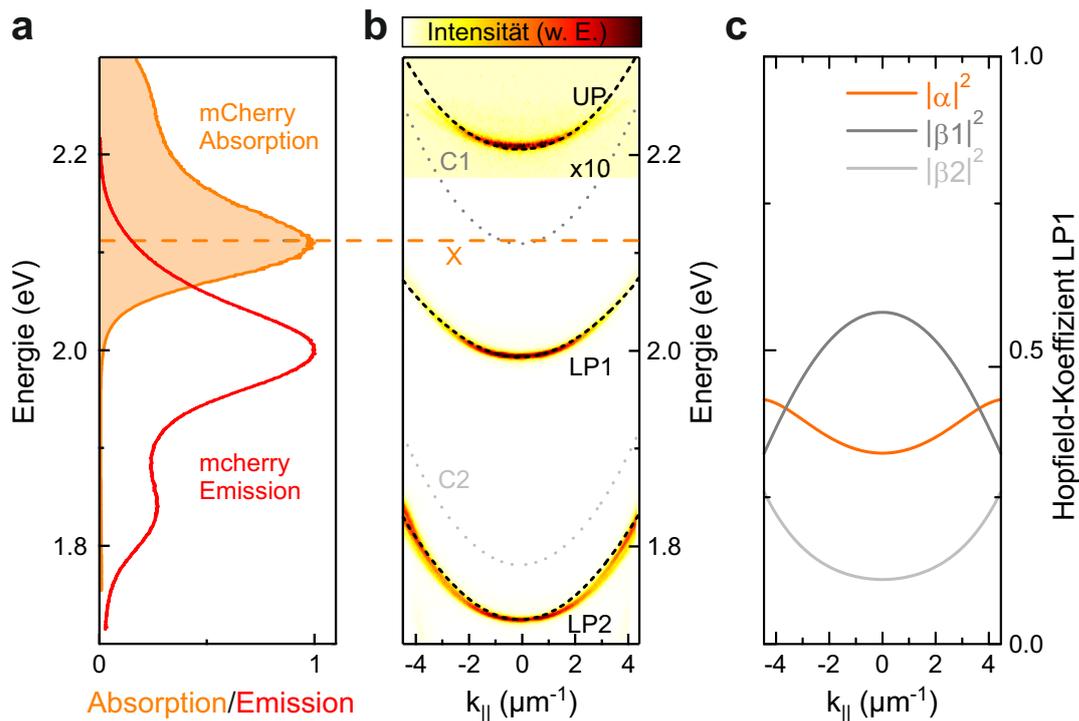


Abbildung 6.4: (a) Absorptionsspektrum (orangene Linie) und Emissionsspektrum (rote Linie) eines mCherry-Films im getrockneten Zustand mit vorherrschendem Absorptionsübergang bei 2.112 eV (orangefarbene, gestrichelte Linie, X). (b) Photolumineszenzspektrum eines planaren Bereichs der Probe in Falschfarben, das zwei untere Polaritonäste (LP1 und LP2) sowie einen oberen Polaritonast zeigt (UP, zur Verdeutlichung in der Intensität um den Faktor 10 überhöht). Die Positionen der Polaritonäste lassen sich mit einem gekoppelten Oszillatormodell (schwarz gestrichelte Linien) mit einer Kopplungsstärke von $g = 133$ meV und zwei longitudinalen Photonmoden (C1, C2, grau gestrichelte Linien) innerhalb der Kavität gut reproduzieren. (c) Aus der Anpassung mit dem gekoppelten Oszillatormodell extrahierte Hopfield-Koeffizienten des unteren Polaritonastes LP1.

sich die Intensitätsmaxima der Polaritonmoden bei $E_{UP} = 2.209$ eV, $E_{LP1} = 1.994$ eV und $E_{LP2} = 1.724$ eV mit Linienbreiten von $w_{UP} = 5.9$ meV, $w_{LP1} = 9.3$ meV und $w_{LP2} = 7.4$ meV. Iterativ wurden mittels Transfermatrixmethode ungekoppelte photonische Moden innerhalb der Kavität berechnet (graue, gepunktete Linien) und mittels CHO-Methode (vergleiche Unterabschnitt 2.2.3) die Messung damit angepasst (schwarze, gestrichelte Linien). Sowohl Positionen als auch Krümmungen können gut reproduziert werden. Die Kavitätsparameter, die sich aus der Anpassung ergeben, sind eine optische Kavitätslänge von $1.14 \mu\text{m}$ und eine Kopplungsstärke von

$g = 133 \text{ meV}$, korrespondierend zu einer Polariton-Rabienergie von $\hbar\Omega_R = 266 \text{ meV}$. Abbildung 6.4c zeigt die berechneten Hopfield-Koeffizienten für die polaritonische Mode LP1 (vergleiche Abschnitt 2.2.3). Für senkrechte Emission ($k_{\parallel} = 0$) liegt der exzitonische Anteil $|\alpha|^2$ bei 32.5%, während der photonische Anteil insgesamt 67.5% beträgt ($|\beta_1|^2 = 56.5\%$ und $|\beta_2|^2 = 11.0\%$). Eine Erhöhung des Emissionswinkels erhöht den exzitonischen Anteil der Polaritonmode, was auf die durch die Polaritondispersion induzierte Blauverschiebung und die daraus resultierende Annäherung an den exzitonischen Übergang X zurückzuführen ist.

6.2.1 Polaritonenkondensation im planaren Bereich der Mikrokapazität

In diesem Abschnitt wird das Bauteil im planaren Bereich auf Polaritonenlasing untersucht. Dazu wird die Mikrokapazität nicht-resonant ($\lambda = 532 \text{ nm}$) mit Pulslängen von 7 ns und einer Wiederholungsrate von 2 Hz angeregt. Diese Pulslänge sorgt für quasi-stationäre Bedingungen, da die Lebensdauer der Exzitonen in mCherry wie in Abschnitt 6.1 gemessen bei etwa 1.4 ns und die polaritonische Lebensdauer im Bereich von einigen Pikosekunden liegt. Die niedrige Wiederholungsfrequenz sorgt dafür, dass trotz hoher Polaritondichten der thermische Eintrag im Mittel relativ gering gehalten wird. Der Eingangsspalt des Monochromators wurde auf eine Breite von 25 μm eingestellt und das Gitter mit 300 Strichen/mm verwendet. Dadurch ergibt sich ein Auflösungsvermögen von 0.9 meV bei einer Emissionsenergie von 2.0 eV^[41]. Als Probenposition wurde wieder eine Stelle neben den Feldern halbellipsoidischer Vertiefungen gewählt. Eine Analyse der Kavitätsparameter entsprechend Abschnitt 6.2 ergibt eine im Vergleich um 2 nm kürzere Kavität, woraus sich eine Zusammensetzung von 33.4% exzitonisch und 66.6% photonisch für die Polaritonmode LP1 bei $k_{\parallel} = 0$ berechnet. Die winkelabhängige Emission der Mikrokapazität im Energiebereich der unteren Mode LP1 für verschiedene Anregungsleistungen ist in Abbildung 6.5 dargestellt. Die blau gepunktete Linie, die jeweils für Werte von $k_{\parallel} \leq 0$ eingezeichnet ist, entspricht dabei der Anpassung der Dispersion mittels CHO-Methode für eine Anregungsleistung von 8 nJ/Puls. Für niedrige Anregungsleistungen (<40 nJ) erfolgt die Emission aus dem Polaritonast mit deutlich abnehmender Intensität zu größeren Emissionswinkeln hin, was das Fehlen eines Polariton-Flaschenhalses aufzeigt [Plu13]. Bei einer Erhöhung der Anregungsleistung von 8 nJ/Puls (Abbildung 6.5a) über

^[41]Herstellerangabe

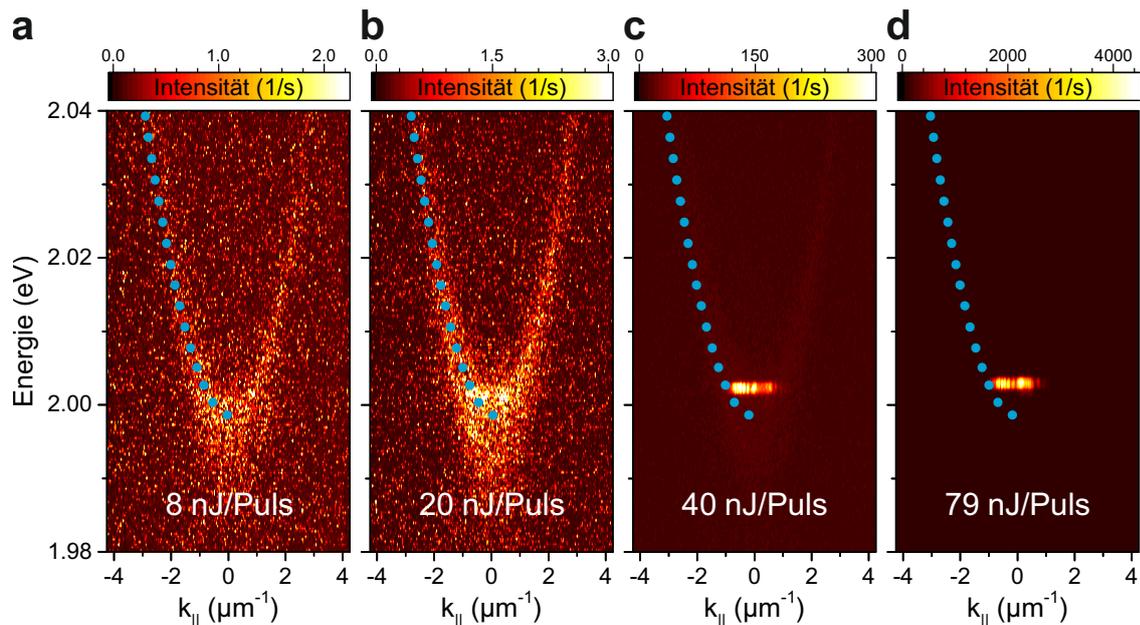


Abbildung 6.5: Winkelaufgelöste Photolumineszenzspektren der planaren Mikrokavität (a) unterhalb, (b) nahe, (c) an und (d) oberhalb der Kondensationschwelle. Im Bereich der Schwelle zeigt sich ein nichtlinearer Anstieg der Emissionsintensität sowie ein deutlicher Einbruch der Linienbreite. Mit zunehmender Anregungsleistung zeigt sich eine Verschiebung des Polaritongrundzustands zu höheren Energien.

20 nJ/Puls (b) und 40 nJ/Puls (c) auf 79 nJ/Puls (d) ist ein deutlicher Anstieg der Emissionsintensität, eine fortschreitende Verschiebung zu höheren Emissionsenergien und eine erhebliche Abnahme der Linienbreite zu beobachten. Zusätzlich zieht sich die Emission auf einen kleinen Bereich um $k_{||} = 0$ zusammen. Diese charakteristischen Kennzeichen eines Polaritonlasers sind auch für alle aufgenommenen Anregungsleistungen genauer analysiert in Abbildung 6.6 dargestellt. Hierzu wurden aus den Dispersionen der Leistungsserie eindimensionale Linienspektren um $k_{||} = 0$ extrahiert und die Linienprofile angepasst. In der doppellogarithmischen Darstellung der integrierten Intensität über der Anregungsleistung zeigt sich zunächst ein linearer Anstieg. Ab etwa 30 nJ/Pulse ist ein nichtlineares Ansteigen der emittierten Intensität zu beobachten. Dieser geht mit einem signifikanten Einbruch der Linienbreite von näherungsweise 7 meV bei niedrigen Anregungsleistungen auf 0.9 meV einher, womit das Auflösungsvermögen des Spektrometers in der gewählten Konfiguration erreicht wird (rot gestrichelte Linie in Abbildung 6.6a). Während sich die nichtlineare Entwicklung der Intensität gut durch Streuung in den Grundzustand erklären

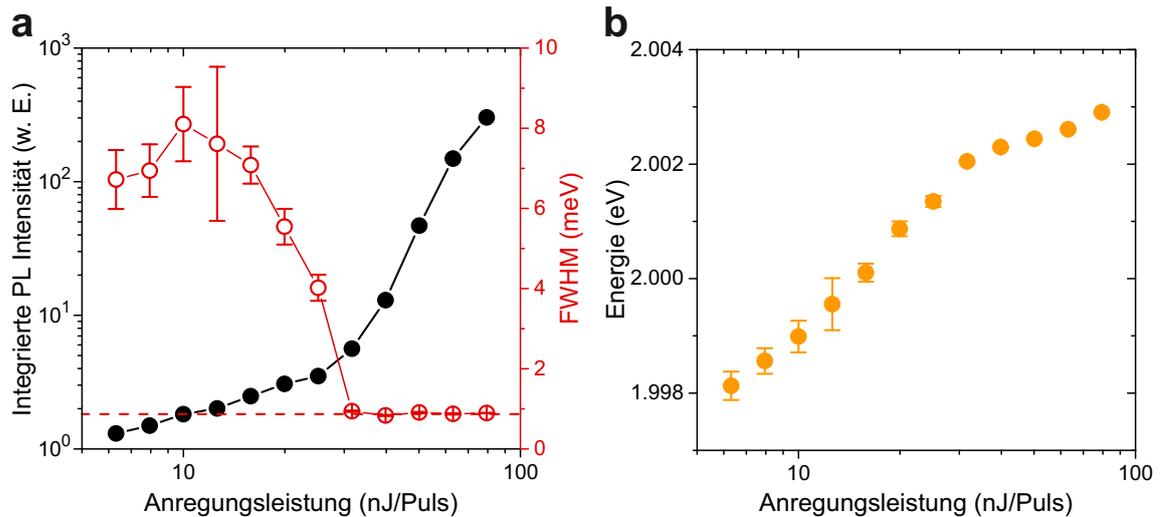


Abbildung 6.6: (a) Integrierte Intensität und Linienbreite der Photolumineszenz um $k_{\parallel} = 0$ in Abhängigkeit der Anregungsleistung. Ein nichtlinearer Anstieg der Intensität, der bei etwa 30 nJ/Puls einsetzt, sowie ein signifikanter Einbruch der Linienbreite ist zu beobachten. (b) Energieposition des Polaritongrundzustands in Abhängigkeit von der Anregungsleistung. Unterhalb der Kondensationsschwelle ist eine lineare Blauverschiebung zu erkennen, die im Bereich der Schwelle ihre Steigung ändert.

lässt, verdeutlicht der Abfall der Linienbreite den Aufbau zeitlicher Kohärenz im System [Pau96, Por03]. Abbildung 6.6b zeigt den Verlauf der Energieposition in Abhängigkeit der Anregungsleistung. Unterhalb der Kondensationsschwelle weist die Mode eine ausgeprägte Blauverschiebung um etwa 4 meV auf. Diese lineare Verschiebung mit steigender Exzitonenzahl ist nach Gleichung (2.39) zu erwarten. An der Schwelle ändert sich die Steigung der Blauverschiebung und bleibt über die komplette Messreihe erhalten. Die Energie der Mode erreicht dabei aber nicht den Wert der ungekoppelten Kavitätsmode. Dieses Verhalten weist auf eine effektive Wechselwirkung oberhalb der Schwelle hin, unterscheidet sich deutlich vom klassischen Photonlasing und erlaubt zusammen mit den anderen Indizien eine Identifikation der beobachteten Nichtlinearität als Polaritoncondensation [Baj12].

6.3 Räumlich eingeschlossene Polaritoncondensate

Eine räumliche Lokalisierung von Polaritonen in einer Mikro kavität erlaubt die gezielte Beeinflussung und Kontrolle der Kondensationsdynamik [Sch17]. In diesem Abschnitt werden dafür hemisphärische Resonatoren verwendet, die in Abschnitt 2.3 theoretisch

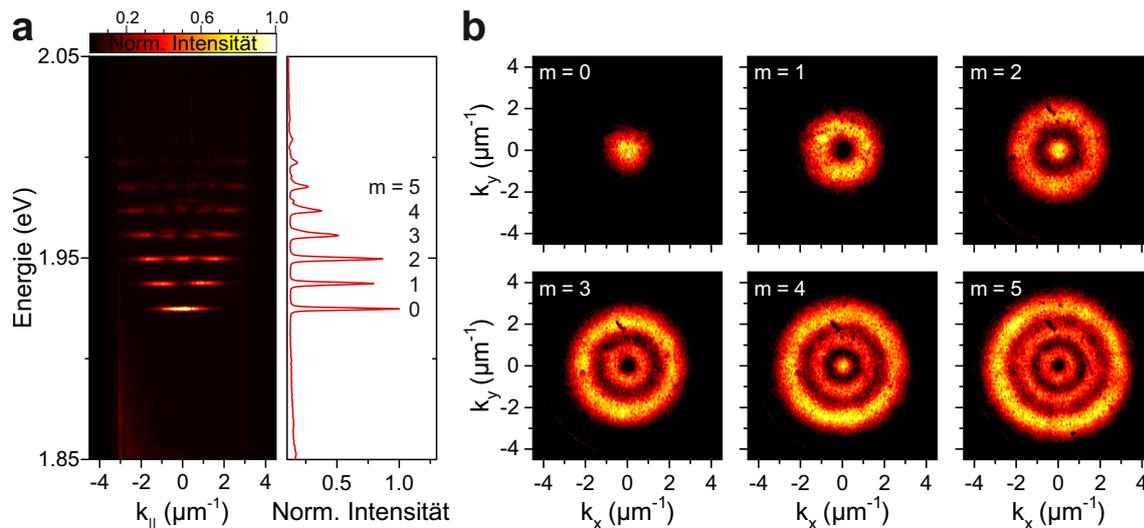


Abbildung 6.7: (a) Winkelaufgelöste Emissionsmessung einer hemisphärischen Mikrokavität mit einem Krümmungsradius von $R = 16 \mu\text{m}$. Dispersionslose Moden, die sich aufgrund des Einschlusspotentials ausbilden, sind deutlich zu erkennen. Die Zahlen in (a) geben die jeweilige transversale Modenzahl an. (b) Mittels hyperspektraler Bildgebung gemessene und zusammengesetzte Energieschnitte der in (a) dargestellten transversalen Moden bis zur Modenordnung $m = 5$. Ein Vergleich der Modenprofile mit den theoretisch für hemisphärische Resonatoren erwarteten Laguerre-Gauß-Moden (Abschnitt 2.3.2.1) zeigt qualitativ eine sehr gute Übereinstimmung.

beschrieben und bereits in Abschnitt 5.3 durch Simulationen und Messungen in einer offenen Kavität vorgestellt wurden.

6.3.1 Dreidimensionaler Einschluss im linearen Regime

Die zuerst untersuchte hemisphärische Mikrokavität besitzt einen Durchmesser von $d = 4 \mu\text{m}$ und einen Krümmungsradius von $R = 16 \mu\text{m}$. Die Messungen finden im linearen Regime unterhalb der Kondensationsschwelle statt und dienen einer Analyse des erzeugten räumlichen Einschlusses. In Abbildung 6.7a ist eine winkelaufgelöste Emissionsmessung der hemisphärischen Mikrokavität gezeigt. Angeregt wurde die Probe mit der Dauerstrich-Laserdiode mit einer Emissionswellenlänge von $\lambda = 532 \text{ nm}$ (resonant mit dem ersten Bragg-Minimum der DBRs). Die Ausgangsleistung wurde durch Absorptionsfilter auf $5 \mu\text{W}$ abgeschwächt. Es sind mehrere diskrete, dispersionslose Moden unterschiedlicher transversaler Modenordnung m zu erkennen, die sich aufgrund des Einschlusspotentials ausbilden. Sie besitzen einen äquidistanten

Energieabstand, wie es für eine hemisphärische Resonatorgeometrie zu erwarten ist (vergleiche Abschnitt 2.3).

Um nun das Emissionsspektrum der hemisphärischen Mikrokavität im gesamten Impulsraum zu messen und so die Modenstruktur der transversalen Moden zu analysieren, wird die Technik der hyperspektralen Bildgebung verwendet. Mit dem in Abbildung 3.1 in Kapitel 3 dargestellten Messaufbau werden mehrere winkelaufgelöste Emissionsmessungen durchgeführt. Zwischen den Messungen wird die Abbildungslinse L3 gleichmäßig horizontal verfahren. Somit wird jeweils für einen festen Wert für k_y die Energiedispersion in Abhängigkeit von k_x gemessen. In dieser Messreihe wurden dafür insgesamt 121 Dispersionen aufgenommen und zusammengesetzt. Abbildung 6.7b zeigt Energieschnitte an den in Abbildung 6.7a dargestellten Energiepositionen der transversalen Moden bis zur Modenordnung $m = 5$. Ein Vergleich mit den in Abschnitt 2.3.2.1 vorgestellten Laguerre-Gauß-Moden zeigt eine qualitativ hohe Übereinstimmung. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die in Abbildung 6.7b dargestellten Moden jeweils eine Überlagerung aller Moden einer transversaler Modenordnung sind, die energetisch entartet sind. Dies zeigt die hohe Qualität des untersuchten Resonators und der hemisphärischen Vertiefungen.

6.3.2 Spektrale Eigenschaften des Polaritoncondensats

In diesem Abschnitt wird eine räumlich eingeschränkte polaritonische Mode detailliert leistungsabhängig untersucht. In diesem Unterabschnitt wird dafür eine hemisphärische Mikrokavität verwendet, die ebenfalls einen Durchmesser von $d = 4 \mu\text{m}$ und einen Krümmungsradius von $R = 16 \mu\text{m}$ aufweist. Aufgrund einer anderen Position auf dem Bauteil besitzt sie jedoch eine leicht unterschiedliche Verstimmung und somit eine andere Emissionsenergie der Grundmode. In diesem Fall liegt diese für niedrige Anregungsdichten bei knapp 1.934 eV . Wie bereits in Abschnitt 6.2.1 wird ein durchstimmbarer, gepulster Laser mit einer Wellenlänge von 532 nm , der damit resonant mit dem ersten Bragg-Minimum der Mikrokavität ist, und mit einer Pulslänge von 7 ns (Wiederholungsrate 2 Hz) verwendet. In Abbildung 6.8a sind winkelaufgelöste Photolumineszenzspektren der Grundmode bei verschiedenen Pumpleistungen gezeigt. Aufgrund des dreidimensionalen Einschlusses erscheint die Emission wie erwartet dispersionslos. Verglichen mit dem Spektrum der planaren Kavität in Abbildung 6.4b ist die Mode zu niedrigeren Energien verschoben. Diese Rotverschiebung wird durch die größere Kavitätslänge aufgrund der Hemisphäre verursacht. Teilweise wird diese durch

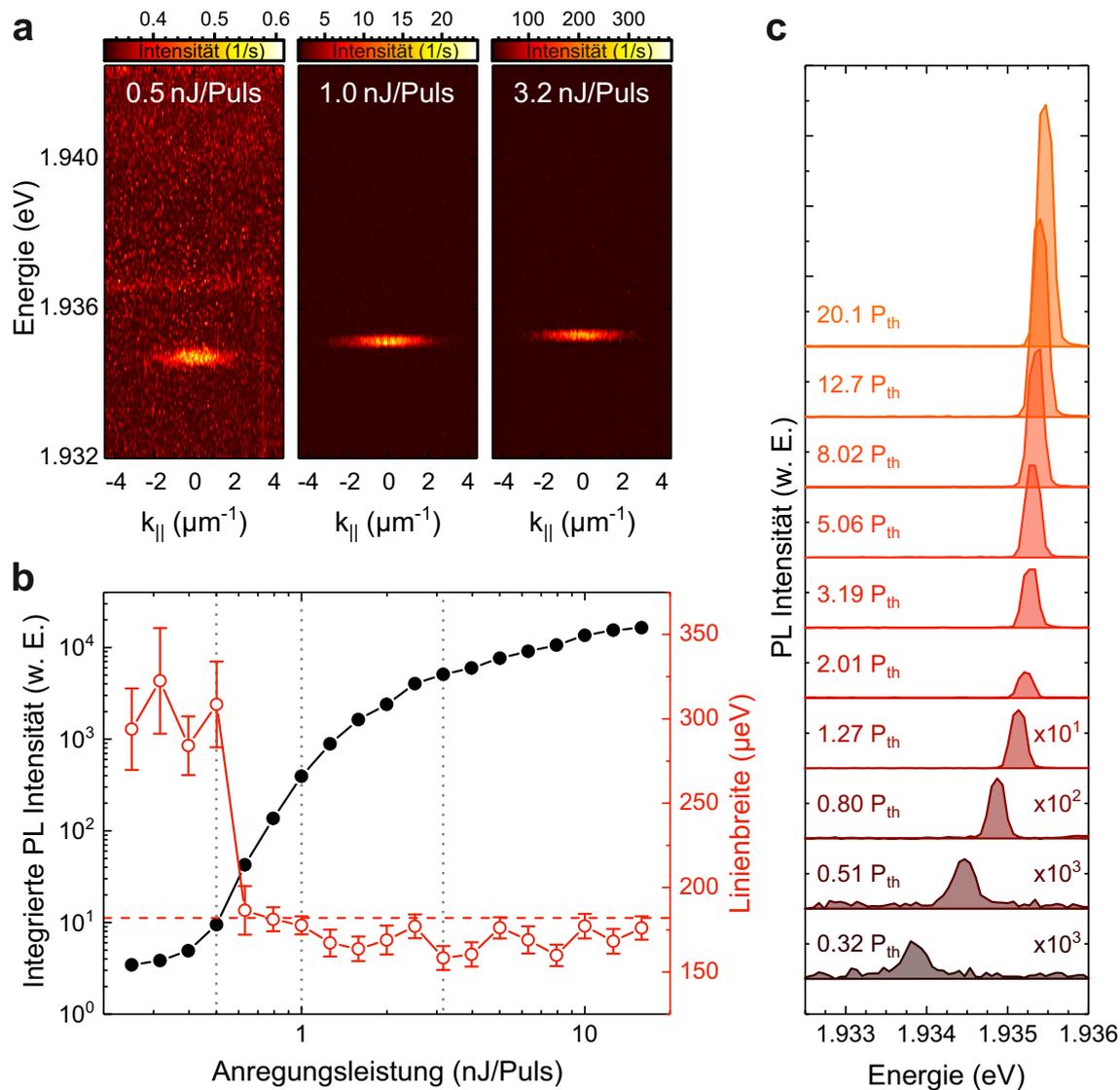


Abbildung 6.8: Anregungsleistungsabhängige Analyse einer hemisphärischen Mikrokavität mit einem Krümmungsradius von $R = 16 \mu\text{m}$. (a) Winkelaufgelöste Photolumineszenzspektren für Anregungsleistungen unter der Kondensationsschwelle (links, $P = 0.6 P_{th}$), knapp über der Schwelle (Mitte, $P = 1.3 P_{th}$) und weit über der Schwelle (rechts, $P = 4.1 P_{th}$). Ein deutlicher Anstieg der Emissionsintensität sowie eine Blauverschiebung der räumlich eingeschlossenen, dispersionslosen Mode ist mit zunehmender Anregungsleistung zu erkennen. (b) Integrierte Emissionsintensität (schwarze, gefüllte Kreise) über der Anregungsleistung. Die Schwelle bei $P = 0.78 \text{ nJ/Puls}$ kennzeichnet das Einsetzen der Polariton Kondensation der räumlich eingeschlossenen Mode. Bei der gleichen Anregungsleistung nimmt die Linienbreite bis zur Auflösungsgrenze des Spektrometers ab (180 μeV , rot gestrichelte Linie). Die grauen, gepunkteten Linien zeigen die Anregungsleistungen der in (a) gezeigten Spektren an. (c) Wasserfalldiagramm der PL-Intensität für verschiedene Anregungsleistungen. Die Energieposition der Polaritonmode weist eine signifikante Blauverschiebung unter der Schwelle auf, die sich mit verringerter Steigung nach der Schwelle fortsetzt.

eine spektrale Blauverschiebung aufgrund des optischen Einschlusses kompensiert. Die berechnete optische Kavitätslänge in der hemisphärischen Kavität beträgt $1.21\ \mu\text{m}$. Daraus ergeben sich in diesem Fall eine Zusammensetzung von 23.9% Exziton und 76.1% Photon für die Polaritonmode. Durch Ändern der Anregungsleistung von $0.50\ \text{nJ/Puls}$ (links) über $1.00\ \text{nJ/Puls}$ (Mitte) auf $3.16\ \text{nJ/Puls}$ (rechts) zeigt sich ein signifikanter Anstieg der Emissionsintensität und eine fortschreitende Energieverschiebung der räumlich eingeschlossenen Mode. Die charakteristischen Merkmale eines nulldimensionalen Polaritonlasers sind in den Abbildungen 6.8b und c sowie Abbildung 6.9 zu sehen. Das Schwellenverhalten ist am deutlichsten im nichtlinearen Anstieg der emittierten Intensität zu erkennen (Abbildung 6.8b). Dazu wurden die winkelaufgelösten Emissionsspektren der Leistungsserie über den gesamten Winkelbereich aufsummiert und die resultierenden Spektren angepasst. Aus dem S-förmigen Verlauf der Intensität lässt sich eine Kondensationsschwelle von $0.78\ \text{nJ/Puls}$ bestimmen. Im Vergleich zur Messung im planaren Bereich des Bauteils liegt diese etwa einen Faktor 40 niedriger. Dies könnte zum einen am höheren photonischen Charakter der nulldimensionalen Polaritonmode und der dadurch reduzierten Linienbreite liegen. Zum anderen ist für die hemisphärische Kavität ein höherer Q-Faktor (siehe Abschnitt 5.3) sowie ein geringeres Modenvolumen (siehe Abschnitt 2.3) zu erwarten, was ebenfalls eine geringere Anregungsleistung erfordern könnte.

Der nichtlineare Anstieg der Emission wird von einem Einbruch der Linienbreite von etwa $300\ \mu\text{eV}$ auf einen Wert von unter $180\ \mu\text{eV}$ (rote, gestrichelte Linie) begleitet. Für das verwendete Gitter (1200 Striche/mm) entspricht dies der Auflösungsgrenze des eingesetzten optischen Spektrometers^[42]. Ein zusätzlicher Nachweis der Polaritonenkondensation im System wird durch Polarisationsmessungen ermöglicht. Es wurde bereits gezeigt, dass Kondensate in planaren Mikrokavitäten [Kas06, Kl06, Kas07] und räumlich eingeschlossenen Strukturen [Kul12, Kla19] spontan eine lineare Polarisation annehmen. Diese ist gewöhnlich auf eine Achse festgelegt, die durch die Anisotropie des Systems definiert wird. Hier wird unter der Schwelle ein Grad linearer Polarisation von 0.27 ± 0.01 gefunden (siehe Abbildung 6.9a), was auf eine leichte Anisotropie der hemisphärischen Mikrokavität hinweist. Diese könnte beispielsweise auf eine leichte Elliptizität der Vertiefung oder eine ungleichmäßige Füllung der Vertiefung mit mCherry im Herstellungsprozess des Bauteils zurückzuführen sein. Nach Überschreiten

^[42]Herstellerangabe

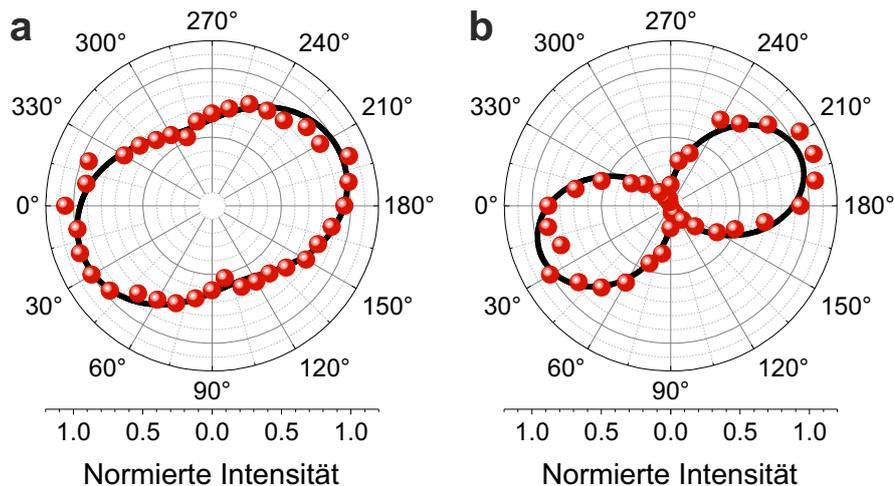


Abbildung 6.9: Polarisationsabhängige, normierte Intensitäten der hemisphärischen Mikrokavität (a) unterhalb der Kondensationsschwelle ($P = 0.6 P_{th}$) und (b) oberhalb der Schwelle ($P = 1.3 P_{th}$). Die schwarzen Linien sind Anpassungen an die Messdaten, wodurch der Grad der linearen Polarisation auf 0.27 ± 0.01 unterhalb und auf 0.95 ± 0.03 oberhalb der Schwelle bestimmt wird.

der Kondensationsschwelle zeigt das Kondensat einen hohen Grad linearer Polarisation von 0.95 ± 0.03 (siehe Abbildung 6.9b), was auf eine sehr effiziente Relaxation des in die niedrigste, aufgrund der Symmetrie aufgespaltenen Grundmode schließen lässt. Der starke Anstieg der linearen Polarisation in einer schwach aufgespaltenen polaritonischen Resonanz zeigt, dass durch die Brechung der Symmetrie die Schwelle für die Kondensation in die Mode dieser Polarisation reduziert ist, und ist ein deutliches Indiz für eine sehr effiziente stimulierte Streuung in einen bosonischen Grundzustand. Zusätzlich weist er auf die Möglichkeit hin, die Polarisations-eigenschaften in hemisphärischen Kavitäten zu beeinflussen. Dies kann besonders in gekoppelten Kavitätsstrukturen von Interesse sein, wo die Kontrolle des Polariton-Pseudospins als eine geeignete Größe in ultraschnellen *On-Chip* Simulationsansätzen identifiziert wurde [Dre16].

Die optischen Nichtlinearitäten im System sind gut in der Wasserfalldarstellung in Abbildung 6.8c zu erkennen. Es ist zu beobachten, dass die Polaritonmode eine ausgeprägte Blauverschiebung unter der Kondensationsschwelle zeigt, an der Schwelle allmählich die Steigung ändert und diese bis deutlich über der Schwelle beibehält. Während dieses Verhalten empirisch für alle untersuchten Hemisphären

wahrgenommen wurde, zeichnete sich eine Abhängigkeit der Ausprägung vom Modenvolumen ab. Quantitativ wird dies im nachfolgenden Unterabschnitt untersucht.

6.3.3 Untersuchung der Blauverschiebung

In konventionellen, anorganischen Halbleitermikrokavitäten können mehrere Mechanismen zur Blauverschiebung einer Polaritonmode führen [Bri11]. Grundsätzlich wird angenommen, dass der hauptsächliche Einfluss auf die Coulomb-Austauschwechselwirkung von Wannier-Mott-Exzitonen zurückzuführen ist [Ciu98]. Diese kann allerdings nur dann stattfinden, wenn es eine wesentliche Überlappung der Wellenfunktionen verschiedener Exzitonen gibt. In organischen Materialien ist eine solche Überlappung nicht zu erwarten, da in diesem Fall die stark gebundenen Frenkel-Exzitonen stärker lokalisiert sind. Selbst bei einem verhältnismäßig großen Dipolmoment wäre die nichtlineare Energieverschiebung pro Teilchen zu gering, um die gemessenen Blauverschiebungen zu beschreiben [Bet20]. Daher muss die hauptsächliche Ursache der Blauverschiebung eine andere sein als beispielsweise in III-V-Halbleitern, obwohl der anregungsleistungsabhängige Verlauf an sich ähnlich aussieht. In diesem Abschnitt wird die in Abschnitt 2.2.5 vorgestellte theoretische Beschreibung der Wechselwirkungsprozesse in organischen Mikrokavitäten mit experimentellen Daten verglichen. Diese berücksichtigt Phasenraum füllende Effekte für die Frenkel-Exzitonen und sagt eine dichteabhängige Abnahme der Rabi-Frequenz voraus, was folglich zur Blauverschiebung der unteren Polaritonmode führt. Für den Vergleich ist die Gesamtzahl an Exzitonen in der Mikrokavität notwendig. Generell ist diese über eine nicht-triviale Funktion mit der Anregungsleistung verknüpft, die stark von Streuprozessen abhängt [Car13, Byr14]. Dies führt zu nichtstrahlenden Zerfällen oder Umverteilung in Moden außerhalb des Lichtkegels. Gleichzeitig kann die Anzahl aus der anregungsleistungsabhängigen Photolumineszenzmessung abgeschätzt werden. Hier wurde ein linearer Anstieg unter der Schwelle beobachtet sowie ein langsamerer Anstieg nach der Schwelle. Die Blauverschiebung der unteren Polaritonmode steigt laut Gleichung (2.39) linear mit der Anzahl der Exzitonen und stammt aus dem Exziton-Photon-Kopplungsterm. Damit lautet der effektive Hamiltonian, der diesen Prozess beschreibt, $\sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \hat{c}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{X}_{\mathbf{k}} \hat{X}_{\mathbf{k}'}^\dagger \hat{X}_{\mathbf{k}'} + h.c.$. Durch den Vergleich mit der Kerr-artigen Nichtlinearität für Exzitonen, die typischerweise aus der Coulomb-Austauschwechselwirkung stammt, kann nun eine effektive Wechselwirkungskonstante u abgeleitet werden. Dazu wird dem eben genannten Hamiltonian ein äquivalenter Hamiltonian wechselwirkender

Exzitonen im bosonischen Bild zugewiesen. Dieser wird charakterisiert durch die Operatoren $[\hat{x}_{\mathbf{k}}, \hat{x}_{\mathbf{k}'}^\dagger] = \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}$ mit dem Wechselwirkungs-Hamiltonian

$$\hat{H}_{int} = \frac{\hbar u}{2} x^\dagger x^\dagger x x. \quad (6.2)$$

Die effektive Wechselwirkungskonstante lautet somit

$$\hbar u = \frac{4g^2(0)}{N_s \sqrt{\Delta^2 + 4g^2(0)}}, \quad (6.3)$$

wobei sich das Exziton in der niedrigsten Mode befindet $\hat{x}_0 =: \hat{x}$.

Dies kann nun mit experimentellen Ergebnissen verglichen werden. Dazu werden die anregungsleistungsabhängigen Messungen an drei verschiedenen hemisphärischen Resonatoren auf der Probe verwendet. Der erste entspricht dem im vorangegangenen Abschnitt 6.3.2 vorgestellten Resonator, im Folgenden Resonator R2 genannt. Die anderen beiden besitzen entweder eine Hemisphäre mit kleinerem Durchmesser ($d = 2 \mu\text{m}$, R1) oder eine tiefere Hemisphäre ($t = 650 \text{ nm}$, R3). Dies führt zu unterschiedlichen Krümmungsradien der Hemisphäre und zu unterschiedlichen elektromagnetischen Modenvolumina (vgl. Abschnitt 2.3). Diese können mittels FDTD Berechnungen abgeschätzt werden. Dafür wurde die kommerzielle Software *Lumerical FDTD solutions* verwendet. Für Linsendurchmesser und -tiefe wurden, wie in Abschnitt 5.3 beschrieben, die durch AFM-Messungen bestimmten Parameter verwendet. Abbildung 6.10 zeigt exemplarisch die resultierenden elektrischen Felder senkrecht und parallel zur Wachstumsrichtung der DBRs für den Resonator R2 sowie das resultierende Fernfeld der Resonatormode. Zur Bestimmung des Modenvolumens V wurde das vollständige, dreidimensionale Feld aufgezeichnet und über

$$V = \int d\mathbf{r} \epsilon \mathbf{E}(\mathbf{r})^2 / \max(\epsilon \mathbf{E}(\mathbf{r})^2) \quad (6.4)$$

das Modenvolumen berechnet. Dabei bezeichnet ϵ die dielektrische Permittivität und $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ die Stärke des elektrischen Feldes am Punkt \mathbf{r} . Dadurch ergeben sich als Modenvolumina $V_{EM}^{(R1)} = 0.17 \mu\text{m}^3$, $V_{EM}^{(R2)} = 0.59 \mu\text{m}^3$ und $V_{EM}^{(R3)} = 1.87 \mu\text{m}^3$ für die drei verschiedenen Resonatoren. Nachfolgend wird nur die dominante Licht-Materie Kopplung berücksichtigt, die zwischen der photonischen Mode C_1 und der exzitoni-schen Mode X auftritt (siehe Abbildung 6.4b). Nun kann aus Gleichung (2.39) das zu erwartende Verhältnis für Blauverschiebungen von Resonatoren mit unterschied-

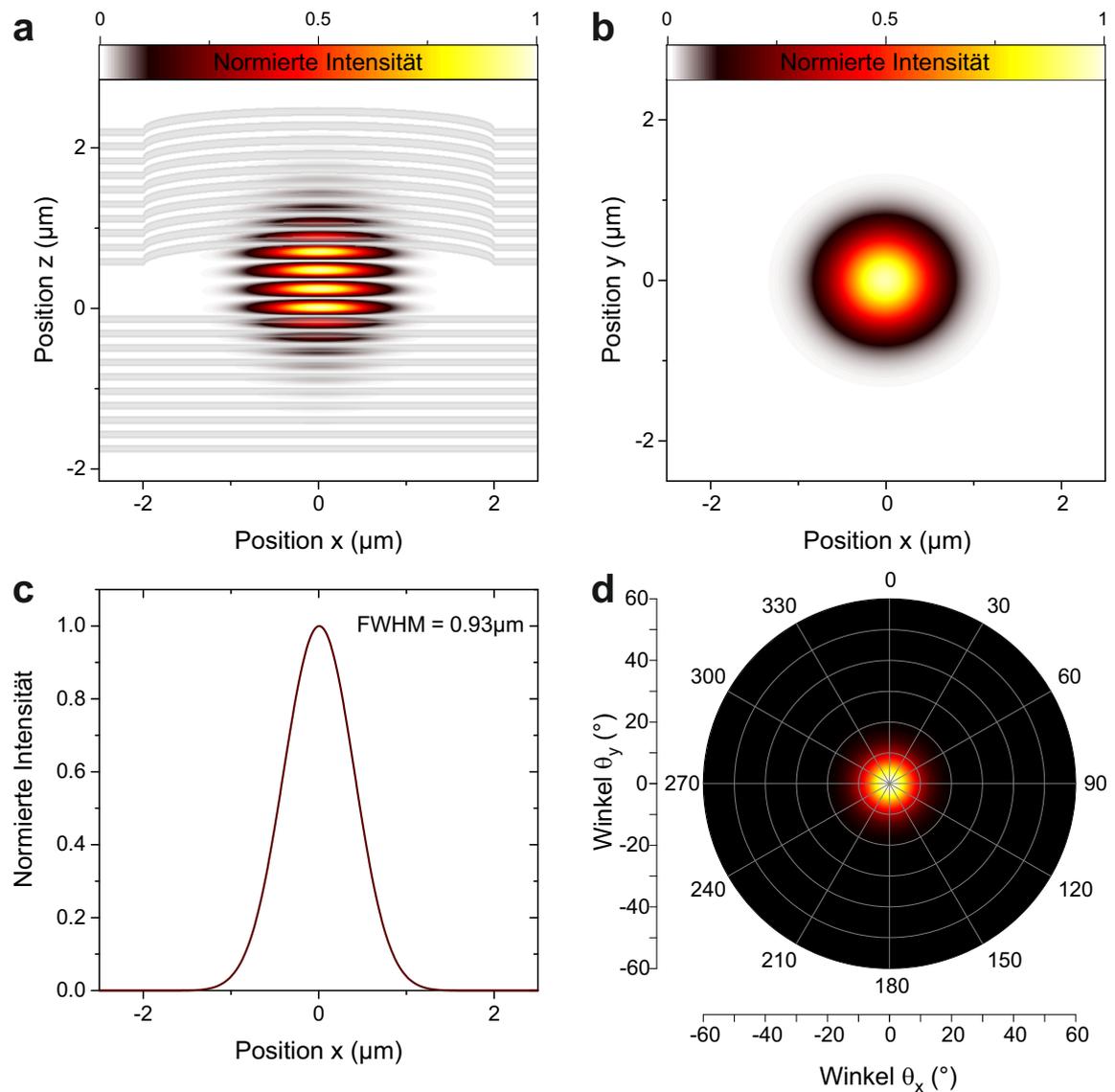


Abbildung 6.10: Mittels FDTD-Verfahren simulierte elektrische Feldintensität der Grundmode des LP1 für den Resonator R2 senkrecht zum DBR für $y = 0$ (a), in der Transversalebene für $z = 0$ (b) sowie als Schnitt für $y = z = 0$ (c). Die hellgrauen Bereiche in (a) zeigen die Positionen der TiO_2 -Schichten des DBRs. (d) Fernfeld der Grundmode.

lichem Modenvolumen abgeschätzt werden. Die Kopplungskonstante bei niedrigen Anregungsleistungen lässt sich berechnen über

$$g(0) = |\mathbf{d}_X \cdot \mathbf{E}| \sqrt{N_s} = |\mathbf{d}_X \cdot \mathbf{e}_{EM}| \sqrt{\frac{\hbar \omega_{c,0}}{2\varepsilon_0 V_{EM}}} \sqrt{n_s V_s}, \quad (6.5)$$

wobei \mathbf{d}_X das Dipolmoment von Frenkel-Exzitonen und \mathbf{E} das elektrische Feld der Kavitätsmode beschreibt. Letzteres ist entlang des Vektors \mathbf{e}_{EM} ausgerichtet. ε_0 ist die Elektrische Feldkonstante (Vakuumpermittivität) und n_s ist Dichte der Moleküle, die sich im Volumen V_s befinden und somit verfügbar für die Kopplung an das Lichtfeld sind. Nimmt man an, dass die vollständige Kavität mit mCherry Molekülen gefüllt ist ($V_{EM} = V_s$) und für alle Resonatoren eine identische Molekülkonzentration vorliegt, ergibt sich aus Gleichung (6.5) eine volumenunabhängige Kopplungskonstante. Das erklärt gleiche Kopplungskonstanten für unterschiedliche Modenvolumina. Geht man für die unterschiedlichen Resonatoren von identischen Anregungsbedingungen aus, also zum Beispiel von der gleichen Anzahl erzeugter Exzitonen bei gleicher Anregungsleistung, so ergibt sich als Verhältnis der Blauverschiebungen für zwei verschiedene Resonatoren

$$\frac{\Delta E_{LP}^{(R2)}}{\Delta E_{LP}^{(R1)}} = \left(\frac{g^{(R2)}}{g^{(R1)}} \right)^2 \frac{\sqrt{\Delta E_{R1}^2 + (2g^{(R1)})^2}}{\sqrt{\Delta E_{R2}^2 + (2g^{(R2)})^2}} \times \frac{V_s^{(R1)}}{V_s^{(R2)}}. \quad (6.6)$$

Nach Gleichung (6.6) ergibt sich ein Vorfaktor, der von den Kopplungskonstanten und den Verstimmungen abhängt, multipliziert mit dem Verhältnis der verfügbaren Exzitonenzustände, also der Anzahl der verfügbaren Moleküle. Verwendet man identische Kopplungskonstanten, $g^{(R1)} = g^{(R2)} = 133 \text{ meV}$, und die Verstimmungen $\Delta E_{(R1)} = -97 \text{ meV}$ und $\Delta E_{(R1)} = -66 \text{ meV}$, resultiert ein Vorfaktor von 0.96. Der hauptsächliche Einfluss auf die anregungsleistungsabhängige Steigung der Blauverschiebung folgt somit aus dem Verhältnis der verfügbaren Moleküle. Nimmt man nun an, dass das Modenvolumen jeweils vollständig mit Molekülen gefüllt ist und alle Moleküle an das Lichtfeld koppeln ($V_s^{(R1)} = V_{EM}^{(R1)}$ und $V_s^{(R2)} = V_{EM}^{(R2)}$), ergibt sich ein theoretisches Verhältnis der Verschiebungen von $\mathcal{R}_{th} = \Delta E_L^{(R2)} / \Delta E_L^{(R1)} = 3.55$, das für identische Anregungsleistungen gleich bleibt. Schließlich wird noch eine Funktion benötigt, die die Anzahl der Exzitonen in Abhängigkeit der Anregungsleistung P beschreibt. Aus den Ergebnissen der Photolumineszenzmessungen ergibt sich ein

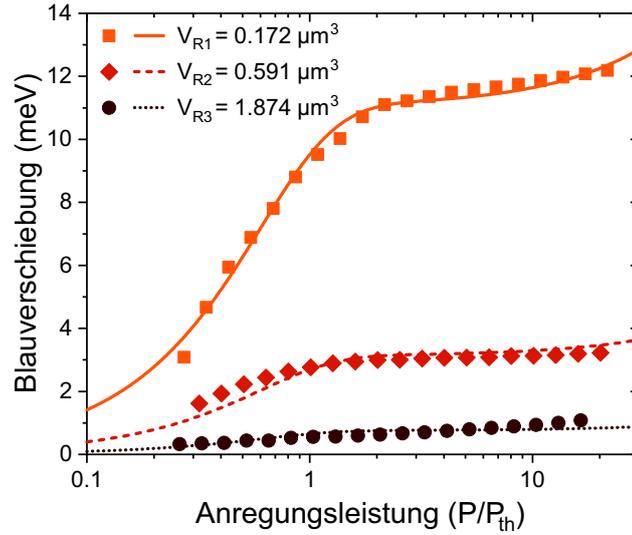


Abbildung 6.11: Anregungsleistungsabhängige Blauverschiebung für unterschiedliche Probengeometrien und damit unterschiedliche Modenvolumina. Die experimentellen Daten (Symbole) und das in Abschnitt 2.2.5 vorgestellte Modell (Linien) zeigen eine sehr gute Übereinstimmung. Die Anpassungen wurden anhand der Gleichungen (2.39) und (6.7) durchgeführt. Dabei wurden gemeinsame Parameter für den Füllfaktor (verknüpft über die Modenvolumina) und die Anpassungskoeffizienten β_P und c_P verwendet.

Anstieg der Intensität vor und nach der Kondensationsschwelle mit unterschiedlichen Wachstumsraten. Dies lässt sich durch folgende Funktion parametrisieren:

$$\frac{N_X(P)}{N_X(P_{\text{th}})} = \frac{\tanh(\beta_P P/P_{\text{th}}) + c_P P/P_{\text{th}}}{\tanh(\beta_P) + c_P}, \quad (6.7)$$

wobei β_P und c_P dimensionslose Koeffizienten sind. Der Tangens hyperbolicus im Zähler ist für das lineare Wachstum bei kleinen Anregungsleistungen verantwortlich. Unter Verwendung der Werte für die Kopplungskonstante, die Verstimmungen und die Modenvolumina können die in Abbildung 6.11 dargestellten Messdaten simultan angepasst werden. Dafür werden Gleichung (2.39), Gleichung (6.7) und geteilte Parameter für den Füllfaktor (der über die Modenvolumina für die verschiedenen Resonatoren verknüpft ist) sowie die Koeffizienten β_P und c_P genutzt. Darüber hinaus wurde für jeden Datensatz ein Offset verwendet, um die Blauverschiebung bei niedrigen Anregungsleistungen zu berücksichtigen. Die Anpassungen für alle drei Datensätze stimmen sehr gut überein, obwohl mehrere Näherungen vorgenommen

wurden. Der extrahierte Füllfaktor für die Probe R2 an der Schwelle beträgt 1.1% und die Anpassungskoeffizienten sind $\beta_P = 1.3$ und $c_P = 5.5 \times 10^{-3}$. Es zeigt sich, dass die in Abschnitt 2.2.5 vorgestellte Theorie die gemessene Blauverschiebung in den untersuchten hemisphärischen Mikrokavitäten erklären kann. Dabei bestätigt sich, dass vorrangig eine dichteabhängige Reduktion der Rabi-Frequenz aufgrund Phasenraum füllender Effekte der Frenkel-Exzitonen die Blauverschiebung verursacht. Vor Kurzem zeigte eine zusätzliche Studie bezüglich starker Licht-Materie-Wechselwirkung mit einem anderen organischen Material den hohen Einfluss von Sättigung und Exzitonen-Umverteilung, was die universelle Bedeutung von nichtlinearen Phasenraum-Füllungseffekten zeigt [Yag20].

6.3.4 Korrelationsfunktion erster Ordnung und Wechselwirkungsstärke des Polaritonkondensats

Der dreidimensionale Einschluss der Polaritonkondensate, der durch die hemisphärische Mikrokavität erzeugt wird, ermöglicht ein monomodiges Kondensat und somit ideale Bedingungen, um die zeitliche Kohärenz des emittierten Lichts näher zu untersuchen. Der Einbruch der Linienbreite an der Kondensationsschwelle ist dabei bereits ein deutliches Anzeichen für den Aufbau zeitlicher Kohärenz [Kav17]. Zur Messung der Kohärenzeigenschaften wird ein Michelson-Interferometer in Spiegel-Retroreflektor Konfiguration genutzt (siehe Messaufbau in Abbildung 3.1 sowie Detailansicht in Abbildung 6.12a). Dabei wird das Realraumbild der Mikrokavität durch einen 50:50-Strahlteiler auf die beiden Arme des Interferometers aufgeteilt. Ein Arm ist auf einen planaren Spiegel gerichtet, der auf einem piezogesteuerten Linearverschiebetisch montiert ist, der Schrittweiten im sub- μm -Bereich ermöglicht. Dieser wiederum ist auf einem motorisierten Linearverschiebetisch mit längerem Verfahrensweg (150 mm) befestigt. Der andere Arm ist auf einen Retroreflektor gerichtet. Nach der jeweiligen Reflexion und dem Passieren desselben Strahlteilers interferieren das Bild vom Spiegel und das punktsymmetrisch gespiegelte Bild vom Retroreflektor miteinander. Nach dem Strahlteiler zeichnet eine hochauflösende CCD-Kamera (Andor Clara Interline CCD) mit einer Pixelgröße von $6.5 \times 6.5 \mu\text{m}^2$ das Interferenzmuster auf. Die Korrelationsfunktion erster Ordnung $g^{(1)}(\tau)$ beschreibt die zeitliche Phasenkohärenz. Die Visibilität, d.h.

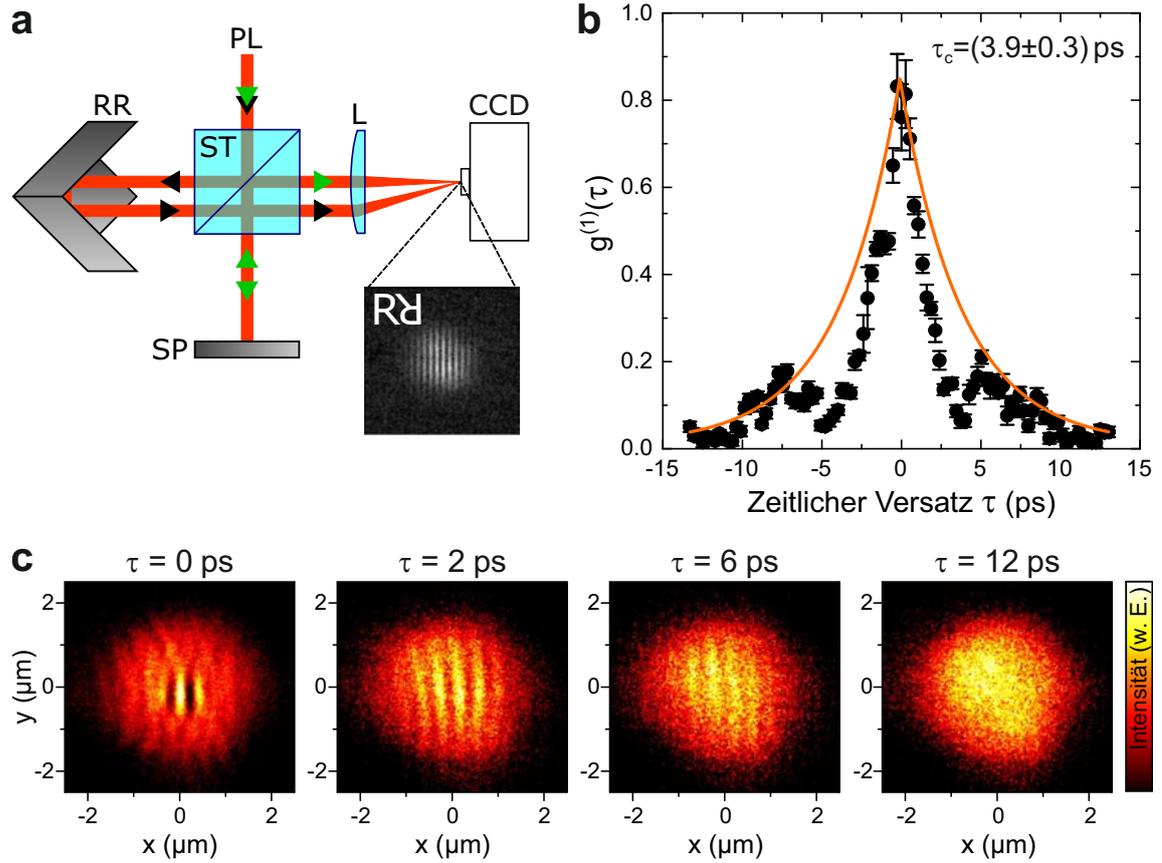


Abbildung 6.12: (a) Schematische Darstellung des verwendeten Michelson-Interferometers. (b) Gemessene Korrelationsfunktion erster Ordnung $g^{(1)}(\tau)$ unter der Kondensationsschwelle für einen hemisphärischen Resonator. Aus der Anpassung der Abklingzeit der Einhüllenden lässt sich eine Kohärenzzeit von $\tau_c = (3.9 \pm 0.3)$ ps abschätzen. (c) Interferogramme der in (b) gezeigten Messreihe für unterschiedliche zeitliche Versätze von $\tau = 0$ ps, $\tau = 2$ ps, $\tau = 6$ ps und $\tau = 12$ ps.

der Interferenzkontrast, der Interferenzstreifen zweier interferierender Strahlprofile $I_1(x)$ und $I_2(x)$ ist gegeben durch [Kim16]

$$I(x, \tau) = I_1(x) + I_2(x) + 2|g^{(1)}(\tau)|\sqrt{I_1(x)I_2(x)} \cos\left(\frac{2\pi\theta}{\lambda_0}x + \phi\right), \quad (6.8)$$

mit der Wellenlänge λ_0 der Lasermode und der Phasendifferenz ϕ , dem Winkel θ und der Zeitverzögerung τ zwischen $I_1(x)$ und $I_2(x)$.

Die nachfolgenden Messungen wurden am bereits im vorherigen Abschnitt 6.3.3 verwendeten Resonator R3 durchgeführt. Abbildung 6.12c zeigt Interferogramme

für eine Anregung im linearen Regime, also unter der Kondensationsschwelle, bei unterschiedlichem zeitlichen Versatz. Dieser wurde durch variierende Weglängendifferenzen der beiden Arme des Michelson-Interferometers realisiert. Bei einem Versatz von 0 ps ist im Zentrum deutlich das Autokorrelationssignal zu erkennen sowie ein Interferenzmuster, das sich über den gesamten Bereich des Resonators ausbildet. Dieses Muster ist auch für einen Versatz von $\tau = 2$ ps und weniger ausgeprägt für einen Versatz von $\tau = 6$ ps zu beobachten. Bei einer Zeitdifferenz von $\tau = 12$ ps ist nur noch die Emission ohne Interferenzmuster messbar. Insgesamt wurden in der Messserie 100 Interferogramme aufgenommen, wobei die Weglängendifferenz zwischen den Messungen jeweils um $80 \mu\text{m}$ geändert wurde (jeweils $40 \mu\text{m}$ Verfahrweg des Spiegels). In Abbildung 6.12b ist dazu der aus den Interferogrammen nach Gleichung (6.8) berechnete Wert für $g^{(1)}(\tau)$ als Funktion des zeitlichen Versatzes τ aufgetragen. Ausgehend von einem zeitlichen Versatz von $\tau = 0$ ps ist ein gedämpftes, oszillierendes Muster zu erkennen. Die Oszillationen sind darauf zurückzuführen, dass unter der Kondensationsschwelle mehrere transversale Moden zur Emission beitragen (siehe Abschnitt 6.3.1). Um nun Werte für die Kohärenzzeiten der einzelnen Moden zu extrahieren, wäre eine Anpassung unter Berücksichtigung der relativen Intensitäten der energetischen Abstände der Moden nötig [Suc20]. Als grobe Abschätzung wird an dieser Stelle vereinfacht das Abklingen der Einhüllenden angepasst und daraus eine Kohärenzzeit von $\tau_c = (3.9 \pm 0.6)$ ps ermittelt. Dieser relativ hohe Wert unter der Schwelle zeigt bereits die Leistungsfähigkeit des Bauteils, die aufgrund des exzellenten dreidimensionalen Einschlusses möglich ist.

Als nächstes wird die zeitliche Kohärenz der Grundmode des Resonators R3 für zwei Anregungsleistungen oberhalb der Kondensationsschwelle genauer untersucht. Abbildung 6.13a zeigt die integrierte Intensität (schwarze, gefüllte Kreise) und die Linienbreite (dunkelrote, offene Kreise) der Emission der untersuchten Mode in Abhängigkeit der Anregungsleistung. Im Bereich der Schwelle $P \approx P_{\text{th}}$ ist ein ausgeprägter, nichtlinearer Anstieg der Intensität zu erkennen, der mit einem Abfall der Linienbreite unter die Auflösungsgrenze des Spektrometers ($180 \mu\text{eV}$, dunkelrot gestrichelte Linie) einhergeht. In Abbildung 6.13b ist die relative Blauverschiebung als Funktion der Polaritonbesetzung des Kondensats dargestellt (vergleiche Abbildung 6.11). Ein linearer Anstieg ist deutlich zu erkennen. Die orangefarbenen ($1.4 P_{\text{th}}$) und roten ($4.4 P_{\text{th}}$) Markierungen in Abbildung 6.13 zeigen die Anregungsleistungen oberhalb der Schwelle an, bei denen die Emission im Weiteren im Detail analysiert wird. Aus der Linienbreite lässt sich für niedrige Anregungsleistungen (unter der

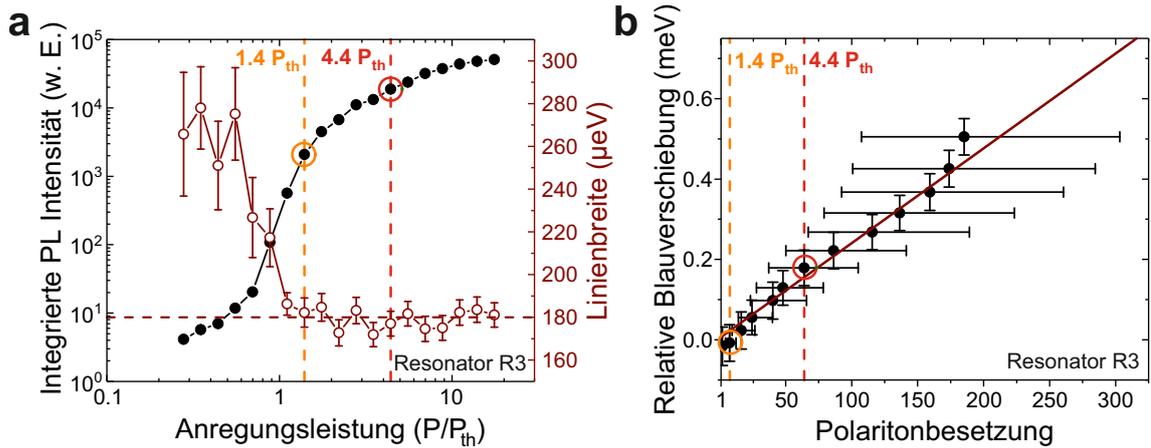


Abbildung 6.13: Anregungsleistungsabhängige Analyse des Resonators R3. (a) Integrierte Emissionsintensität (schwarze, gefüllte Kreise) über der Anregungsleistung in Einheiten der Schwellenleistung P_{th} . Ein deutlicher, nichtlinearer Anstieg der Intensität ist im Bereich der Schwelle zu erkennen, der mit dem Einbruch der Linienbreite einhergeht (dunkelrote, offene Kreise). Für alle Anregungsleistungen über der Kondensationsschwelle ist diese durch das Auflösungsvermögen des Spektrometers begrenzt ($180 \mu\text{eV}$, dunkelrot gestrichelte Linie). (b) Relative Blauverschiebung als Funktion der Polaritonbesetzung des Kondensats. Ein linearer Anstieg ist deutlich erkennbar.

Kondensationsschwelle) eine Kohärenzzeit der Mode von $\tau_c = \frac{2\hbar}{\Delta E} = (4.9 \pm 0.5) \text{ ps}$ berechnen. Dieser Wert liegt im Bereich der zuvor durchgeführten Abschätzung (siehe Abbildung 6.12b), deren Ergebnis allerdings leicht niedriger lag. Dies kann auf die Überlagerung mehrerer zur Emission beitragender Moden zurückgeführt werden, wodurch die tatsächlichen Kohärenzzeit der Grundmode leicht unterschätzt wurde. Für Anregungsleistungen über der Schwelle kann jeweils eine Kohärenzzeit von mindestens 7 ps abgeschätzt werden, die allerdings deutlich durch die Instrumentenauflösung für alle Datenpunkte oberhalb der Schwelle begrenzt wird.

Ein exemplarisches Interferenzmuster für eine Anregungsleistung von $P = 1.4 P_{\text{th}}$ und für einen zeitlichen Versatz von $\tau \approx 0 \text{ ps}$ sind in Abbildung 6.14a gezeigt. Es ist klar zu erkennen, dass im gesamten Bereich der Emission der hemisphärischen Mikrokavität Interferenzstreifen zu beobachten sind. Abbildung 6.14b zeigt das aus Abbildung 6.14a extrahierte, orts aufgelöste Intensitätsprofil (schwarze Punkte) zusammen mit einer nach Gleichung (6.8) durchgeführten Anpassung (rote Linie). Der verwendete Bereich ist in Abbildung 6.14a durch eine weiß gestrichelte Linie markiert. Mittels Variation

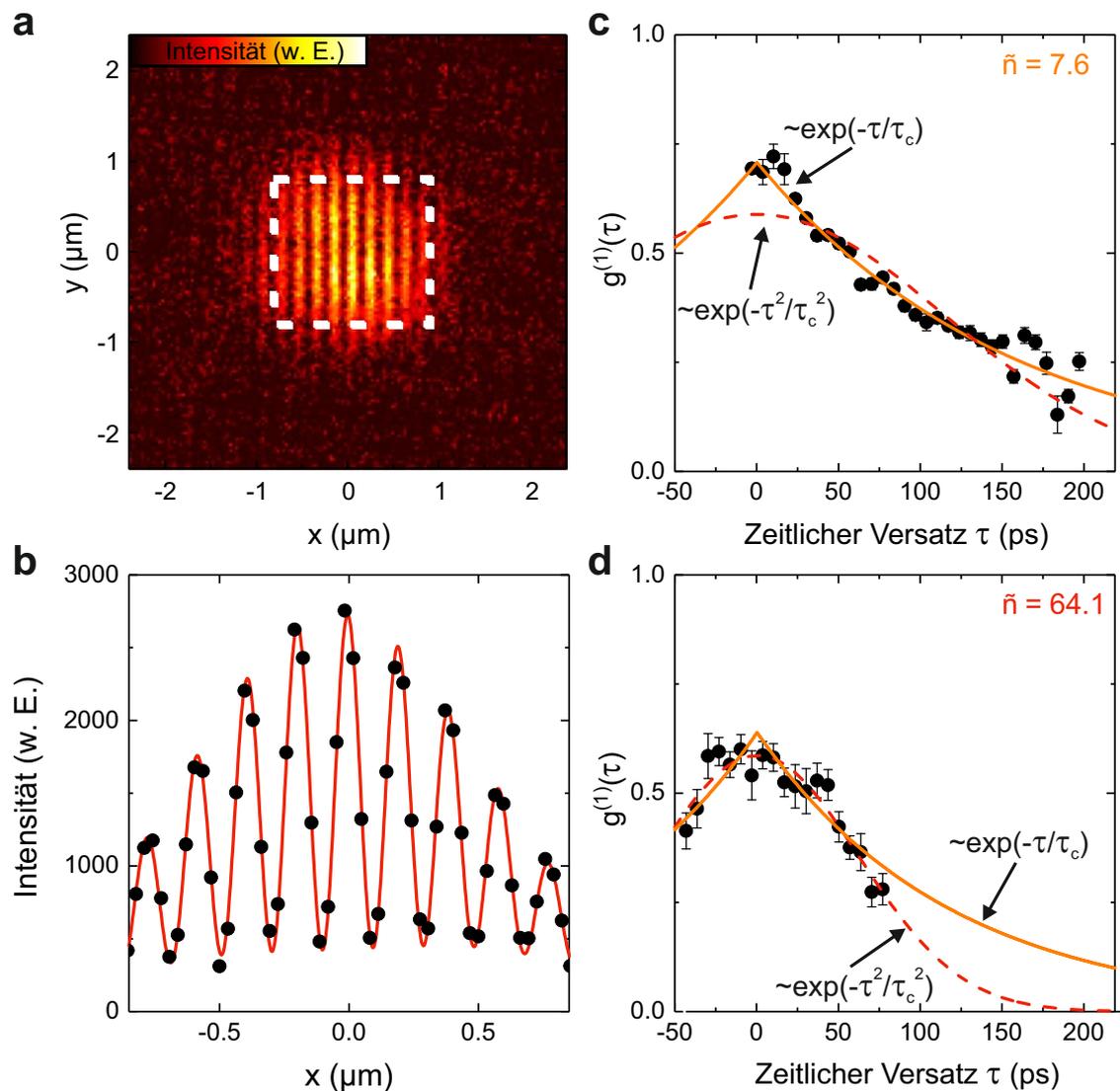


Abbildung 6.14: Kohärenzeigenschaften erster Ordnung des Polaritonkondensats. (a) Interferenzmuster des Realraums des Kondensats nahe eines zeitlichen Versatzes von $\tau = 0$ ps für eine Pumpleistung von $P = 1.4 P_{\text{th}}$. (b) Intensitätsprofil des in (a) markierten Bereichs durch Integration der Daten in y -Richtung (schwarze Punkte). Die rote Linie ist eine Anpassung der extrahierten Daten unter Verwendung von Gleichung (6.8) zur Ermittlung von $g^{(1)}(\tau)$. (c, d) Gemessene Kohärenz erster Ordnung $g^{(1)}(\tau)$ in Abhängigkeit des zeitlichen Versatzes τ für eine Anregungsleistung von (c) $P = 1.4 P_{\text{th}}$ und (d) $P = 4.4 P_{\text{th}}$ (jeweils schwarze Punkte). Die mittlere Polaritonbesetzung des Kondensats beträgt dabei $\bar{n} = 7.6$ Polaritonen (c) und $\bar{n} = 64.1$ Polaritonen (d). Die orangefarbene, durchgezogene Linie beschreibt jeweils eine exponentielle Anpassung, während die rote, gestrichelte Linie einer Gaußförmigen Anpassung entspricht.

des zeitlichen Versatzes τ zwischen den Armen des Interferometers kann nun wieder das Abklingverhalten der zeitlichen Kohärenz $g^{(1)}(\tau)$ untersucht und dadurch die Kohärenzzeit τ_c bestimmt werden [Kim16]. Oberhalb der Schwelle lässt sich ein qualitativ unterschiedliches Verhalten von $g^{(1)}(\tau)$ für verschiedene Besetzungen des Kondensats beobachten. Bei einer Anregungsleistung von $P = 1.4 P_{\text{th}}$, was einer mittleren Besetzung von $\tilde{n} = 7.6$ Polaritonen entspricht, kann das Abklingen von $g^{(1)}(\tau)$ weitgehend durch einen exponentiellen Zerfall mit $g^{(1)}(\tau) \sim \exp(-\tau/\tau_c)$ beschrieben werden (siehe Abbildung 6.14c). Der monoexponentielle Abfall deutet sowohl auf monomodische Kondensation als auch auf eine vorwiegend intrinsische Dephasierung des Kondensats hin [Kim16].

Bei höherer Anzahl an Polaritonen im Kondensat $\tilde{n} = 64$ ($P = 4.4 P_{\text{th}}$) ändert sich die Form des Abklingens von $g^{(1)}(\tau)$ von einem vorwiegend exponentiellen hin zu einem vorwiegend Gaußförmigen Zerfall mit $g^{(1)}(\tau) \sim \exp(-\tau^2/\tau_c^2)$ (siehe Abbildung 6.14d). Die Verbreiterung in Form einer Gaußkurve von $g^{(1)}(\tau)$ wurde mit wechselwirkungsinduzierten Energieschwankungen aufgrund von Besetzungsfluktuationen des Kondensats in Verbindung gebracht [Lov08, Whi09, Kim16] und kann mit der Theorie für monomodige Materiewellen-Laser beschrieben werden [Wis97, Tho02, Whi09]. Hier werden Ein-Teilchen-Zerfallsprozesse und effektive Wechselwirkungen gleichzeitig berücksichtigt, während der Grenzfall schwacher effektiver Wechselwirkung durch $g^{(1)}(\tau) \sim \exp(-\tau/\tau_c)$ dargestellt werden kann. Die Gaußförmige Verbreiterung kann durch die Wechselwirkungskonstante u über $\exp(-\tau^2/\tau_c^2) = \exp(-2\tilde{n}u^2\tau^2)$ beschrieben werden. Im vorliegenden Fall stark lokalisierter Frenkel-Exzitonen lässt sich die Nichtlinearität allerdings nicht auf Coulomb-Wechselwirkung basierende Exziton-Exziton-Wechselwirkungen zurückführen. Vielmehr hat sie ihren Ursprung im Quenching der Rabi-Aufspaltung. Nach Gleichung (2.39) im bosonisierten Bild lässt sich diese jedoch auf eine effektive Polariton-Polariton-Wechselwirkung mit der charakteristischen Konstante u überführen, wie in Gleichung (6.3) vorgestellt.

Um nun das Abklingverhalten von $g^{(1)}(\tau)$ für unterschiedliche Polaritonbesetzungen anzupassen, wird ein analytisches Modell für monomodische Materiewellen-Laser verwendet, das gleichzeitig die Zerfallsprozesse einzelner Teilchen, Verstärkung,

Verstärkungssättigung sowie effektive Wechselwirkungen innerhalb der Lasermode berücksichtigt [Wis97, Tho02, Whi09]. $g^{(1)}(\tau)$ ist dann gegeben über [Kim16]

$$|g^{(1)}(\tau)| = \exp\left(-\frac{4(n_s + \tilde{n})u^2}{\tilde{\gamma}^2}(\exp(-\tilde{\gamma}\tau) + \tilde{\gamma} - 1)\right) \cdot \exp\left(\frac{n_s + \tilde{n}}{4\tilde{n}^2}(\exp(-\tilde{\gamma}\tau) - \tilde{\gamma} - 1)\right), \quad (6.9)$$

wobei $\tilde{\gamma} = \frac{\tilde{n}}{n_s + \tilde{n}} \cdot \gamma$ gilt. γ beschreibt hierbei die Zerfallsrate des Polariton-Grundzustands, u ist eine effektive Wechselwirkungskonstante und n_s ist eine Verstärkungssättigungszahl. Diese entspricht der Erschöpfung des Pumpreservoirs durch Prozesse, die das Kondensat bevölkern [Kim16]. Mit Gleichung (6.9) kann nun das Abklingen von $g^{(1)}(\tau)$ simultan für verschiedene Polaritonbesetzungen mit geteilten Parametern für γ , n_s und u angepasst werden. Dies ist in Abbildung 6.15a und b dargestellt. Die Ergebnisse für $\gamma = 0.085 \pm 0.014 \text{ ps}^{-1}$, $n_s = 7.3 \pm 1.5$ und $u = (1.61 \pm 0.15) \cdot 10^{-3} \text{ ps}^{-1}$ nehmen dabei jeweils sinnvolle und plausible Werte an. Mit den ermittelten Parametern kann die Kohärenzzeit τ_c in Abhängigkeit von der mittleren Polaritonbesetzung \tilde{n} mit Gleichung 6.9 berechnet werden (schwarze Kurve in Abbildung 6.15c). Für die in Abbildung 6.14c vorgestellte Messung ergibt sich dadurch eine Kohärenzzeit von $\tau_c = (160 \pm 8) \text{ ps}$. Es sei angemerkt, dass eine Kohärenzzeit von 160 ps in einem Polaritonkondensat bei Raumtemperatur bisher noch nicht erreicht wurde, die Polariton-Lebensdauer deutlich übersteigt und somit die hohe Leistungsfähigkeit des verwendeten Bauteils widerspiegelt. Die bisher veröffentlichten Werte waren auf wenige Pikosekunden begrenzt, sowohl in planaren ($\sim 1\text{-}2 \text{ ps}$) [Plu13, Das15] und räumlich begrenzten ($\sim 1 \text{ ps}$) [Sca18] organischen Proben als auch in planaren GaN-Proben ($\sim 0.7 \text{ ps}$ oder $\sim 2.8 \text{ ps}$ elektrisch betrieben) [Chr07, Bha14] und ZnO-Mikrodrähten ($\sim 1.2 \text{ ps}$) [Xu14]. Die gemessene Kohärenzzeit liegt vielmehr in der Größenordnung, die für anorganische Proben bei Tieftemperatur gewöhnlich ist. Hier befinden sich publizierte Werte für kohärente Polaritonkondensate typischerweise in der Größenordnung von etwa 50 ps bis 500 ps [Kri06, Lov08, Kim16]. Dies zeigt, dass das vorgestellte System bezüglich der zeitlichen Kohärenz vergleichbar zu seinen Niedrigtemperatur-Pendants ist.

Schließlich lässt sich aus der ermittelten effektiven Wechselwirkungskonstante $u = (1.61 \pm 0.15) \cdot 10^{-3} \text{ ps}^{-1}$ für den Resonator R3 eine volumenabhängige Wechselwirkungskonstante errechnen. Diese ergibt sich zu $\hbar u V_c = (2.0 \pm 0.2) \mu\text{eV} \times \mu\text{m}^3$ pro Polariton im Kondensat. Hierfür wurde das in Abschnitt 6.3.3 bestimmte

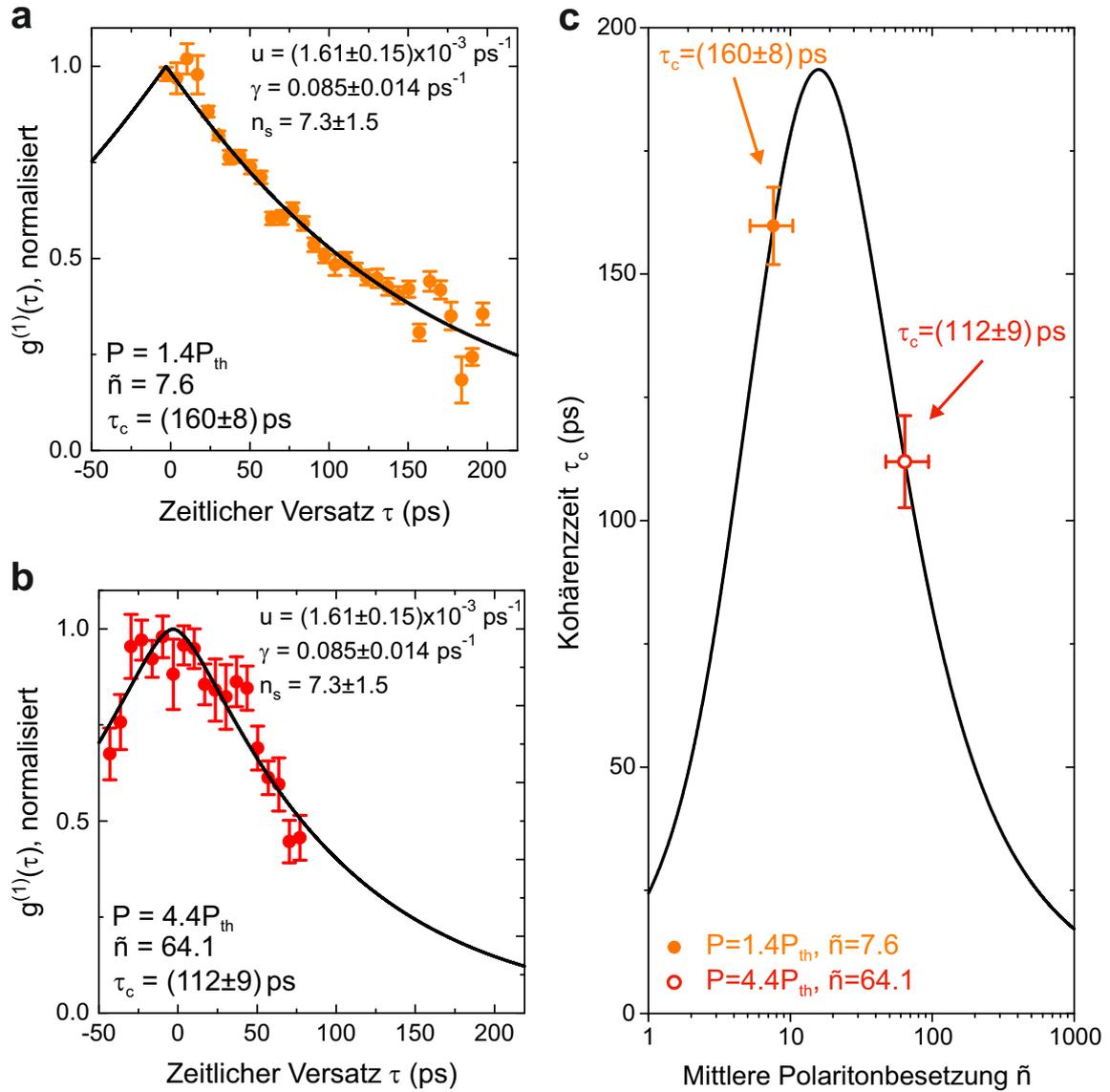


Abbildung 6.15: (a-b) Normierte gemessene Kohärenz erster Ordnung $g^{(1)}(\tau)$ für verschiedene Verzögerungszeiten bei einer Anregungsleistung von $P = 1.4 P_{\text{th}}$ (a) und $P = 4.4 P_{\text{th}}$ (b). Die Kurven wurden simultan mit Gleichung (6.9) und geteilten Parametern für γ , n_s und u angepasst. (c) Zeitliche Kohärenz τ_c des Polaritoncondensats in Abhängigkeit von der mittleren Besetzung \tilde{n} . Die schwarze Kurve wurde unter Verwendung von Gleichung (6.9) und den Anpassungsparametern aus (a) und (b) berechnet.

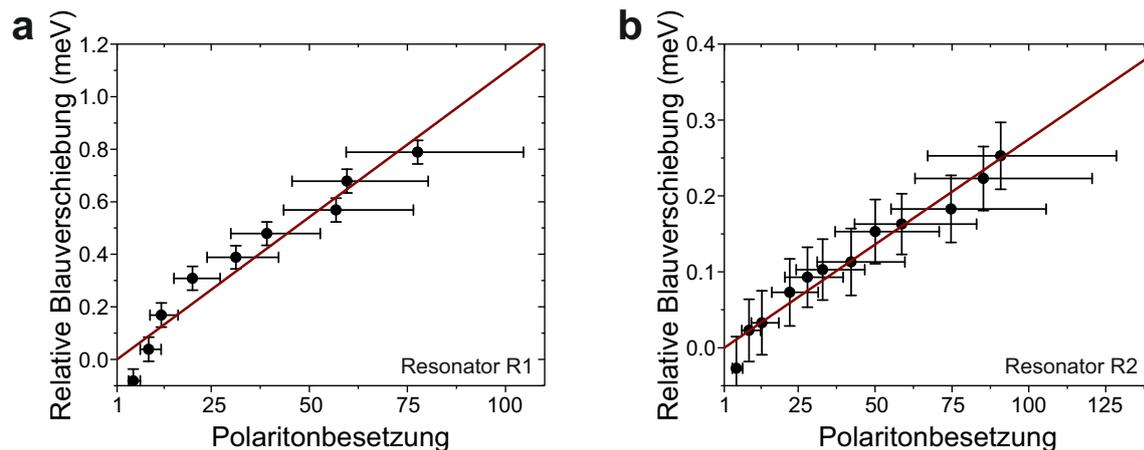


Abbildung 6.16: Relative Blauverschiebung als Funktion der Polaritonbesetzung des Kondensats für die Resonatoren R1 (a) und R2 (b). Es ist jeweils ein linearer Anstieg zu beobachten.

Modenvolumen von $V_{EM}^{(R3)} = 1.874 \mu\text{m}^3$ als Volumen für das Kondensat verwendet. Dieser Wert kann mit der Analyse verglichen werden, die sich aus der Abhängigkeit der Kondensatsenergie von der Anregungsleistung ergibt. Für den Resonator R3 ist diese in Abbildung 6.13b und für die Resonatoren R1 und R2 in Abbildung 6.16 dargestellt. Es ergibt sich so ein Wert von $\hbar\omega V_c = (2.7_{-1.1}^{+2.5}) \mu\text{eV} \times \mu\text{m}^3$ für die drei Resonatoren. Dieser Wert ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem aus den Kohärenzmessungen ermittelten Wert.

6.4 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel wurde zuerst in Abschnitt 6.1 die Exzitondynamik von Frenkel-Exzitonen in den aus Lösung getrockneten Dünnschichten der fluoreszierenden Proteine eGFP und mCherry untersucht. Dabei konnten jeweils die Beiträge unterschiedlicher Rekombinationsbanden identifiziert werden, die anschließend zum Teil zeit- und temperaturabhängig genauer analysiert wurden. Für eGFP lagen die Exziton-Lebensdauern bei Raumtemperatur bei allen Banden im Bereich von 2.2-2.4 ns, während sie für den 0-0 Übergang von mCherry 1.2 ns betrug. Bei einer Absenkung der Temperatur konnte für die untersuchten Rekombinationsbanden jeweils eine Zunahme der Lebensdauern beobachtet werden, was auf ein Ausfrieren höher angeregter Zustände zurückzuführen ist. Für den A-Zustand von eGFP konnten durch temperaturabhängige Fluoreszenzmessungen zwei thermische Quenching-Prozesse mit

Aktivierungsenergien von 147 meV und 15 meV gefunden werden. Beim 0-0 Übergang von mCherry traten ebenfalls zwei Quenching-Prozesse auf, denen Aktivierungsenergien von 187 meV und 6 meV zugewiesen werden konnten.

Anschließend wurde in Abschnitt 6.2 das im weiteren Verlauf des Kapitels verwendete Bauteil vorgestellt und einer grundlegenden Charakterisierung unterzogen. Diese umfasste den Nachweis, dass sich die mit dem fluoreszierenden Protein mCherry gefüllte Mikrokavität im Regime der starken Licht-Materie-Wechselwirkung befindet. Danach wurde die Ausbildung eines Polaritonkondensats unter optischer Anregung im planaren Bereich der Probe analysiert.

Schließlich wurden in Abschnitt 6.3 hemisphärische Mikrokavitäten mit eingebetteten fluoreszierenden Proteinen hinsichtlich ihrer Kondensationseigenschaften untersucht. Durch den hohen Qualitätsfaktor der Mikrokavität und die wohldefinierte Modenstruktur konnten neben dem grundlegenden Kondensationsverhalten zwei wichtige Aspekte organischer Polaritonkondensate im Detail analysiert werden. Zum einen wurde gezeigt, dass die zeitliche Kohärenz in solchen Systemen konkurrenzfähig zu der in anorganischen Niedrigtemperatur-Systemen ist. Dazu wurde mittels Michelson-Interferometrie eine Kohärenzzeit von über 150 ps nachgewiesen, die dabei die Polariton-Lebensdauer deutlich übersteigt. Dieses Ergebnis überschreitet zudem bisher veröffentlichte Werte von Polaritonkondensaten bei Raumtemperatur um mehr als eine Größenordnung. Zum anderen erlaubte die geringe Linienbreite der Emission des Bauteils, die Emissionsenergie des Kondensats mit zunehmender Teilchendichte zuverlässig zu verfolgen und damit ein fundamentales Bild zu erstellen, das die nichtlinearen Prozesse quantitativ erklärt. Es zeigt sich, dass die Blauverschiebung der Frenkel-Exziton-Polaritonen weitestgehend von der Abnahme der Rabi-Aufspaltung aufgrund von Füllungseffekten des Phasenraums dominiert wird, die zusätzlich durch die Umverteilung der Polaritonen im System beeinflusst wird. Die hochkohärente Emission bei Umgebungsbedingungen etabliert organische Materialien als vielversprechendes aktives Medium in Raumtemperatur-Polaritonenlasern. Die detaillierten Erkenntnisse über die Nichtlinearität sind von großem Nutzen für die Implementierung nichtlinearer polaritonischer Bauelemente, optischer Schalter und Gitter, die auf Exzitonen-Polaritonen bei Raumtemperatur basieren.

7 Gekoppelte hemisphärische Mikroresonatoren

Für die Realisierung fortschrittlicher klassischer Simulatoren [Oza19] und Quantensimulatoren [Na10] ist die Implementierung kontrollierbarer Gitterpotentiale für wechselwirkende Quantenteilchen und bosonische Kondensate von Bedeutung [Blo08]. Die Möglichkeiten, einen Hamiltonian in einer definierten experimentellen Umgebung zu konstruieren, diente darüber hinaus als Inspiration für die Erforschung der Topologie in synthetischen Systemen [Dal96]. Während ultra-kalte Atome in optischen Gittern [Blo12], eingefangene Ionen [Bla12], supraleitende Schaltkreise [Hou12, You11] und photonische *On-Chip* Architekturen [Spa18] als die führenden Plattformen für eine kontrollierte experimentelle Durchführung und Manipulation angesehen werden, unterliegen sie intrinsisch einer Reihe von offensichtlichen Nachteilen: Der atomare Ansatz beruht auf ultra-niedrigen Temperaturen, rein photonische Ansätze unterliegen sehr kleinen Nichtlinearitäten und supraleitende Schaltkreise stellen eine ernsthafte technologische Herausforderung dar. Ein Ansatz, der versucht, verschiedene Ansätze zu kombinieren, beinhaltet die Implementierung von stark wechselwirkenden Photonen *On-Chip*, insbesondere in Form von Exziton-Polaritonen. Eine solche hybride Anregung kann die verlustarme Natur vom Photonen besitzen und dennoch eine bemerkenswerte Nichtlinearität erreichen, die sich aus dem exzitonischen Teil ergibt [MM19, Del19]. Seit der ersten Demonstration einer Bose-Einstein-Kondensation von Exziton-Polaritonen in einer Mikrokavität [Kas06] wurde besonderes Augenmerk auf die Entwicklung von Potentiallandschaften für Polaritonen bezüglich *On-Chip* Quantensimulation gelegt [Sch17]. Kavitäts-Polaritonen und ihre Kondensate wurden bereits in einer Vielzahl von Systemen beobachtet, darunter II-VI- [Kas06], III-V-Halbleiter [Bal07] und Schichtmaterialien [Liu14, Wal18] sowie organische Materialien [Plu13, Das14, Die16]. Aufgrund der technologischen Herausforderungen, die zur präzisen Steuerung ihrer Energielandschaft erforderlich sind, wurde die große Mehrheit der Ansätze für periodische Anordnungen auf der etablierten und ausgereifteren GaAs-Plattform durchgeführt [Sch17]. Der Grad der Energie-, Positions-, Kopplungs- und Phasensteuerung hat inzwischen ein solches Niveau erreicht, dass die erste

Implementierung ultra-schneller Simulatoren eines X-Y Hamiltonian [Ber17] sowie synthetischer topologischer Chern-Isolatoren [Kle18] und topologischer Laser [SJ17] möglich wurde. Sogar die elektrische Injektion in ein polaritonisches Gitter wurde kürzlich realisiert [Suc18]. Diese Experimente erfordern jedoch immer noch kryogene Temperaturen und in den meisten Fällen hoch entwickelte Nanotechnologie für die Herstellung und Prozessierung.

Dieses Kapitel stellt die Entwicklung einer Plattform basierend auf gekoppelten hemisphärischen Mikrokavitäten vor, in die das fluoreszierende Protein mCherry als aktives Material eingebettet ist. Die sehr stabilen Frenkel-Exzitonen in mCherry erlauben dabei problemlos den Betrieb bei Raumtemperatur. Zusätzlich ermöglicht die weiche Natur des Materials eine mechanische Verformung, wodurch es die Form der gekoppelten hemisphärischen Kavitäten aufweist. Abschnitt 7.1 befasst sich mit FDTD-Modellierung photonischer Moleküle, die aus zwei gekoppelten hemisphärischen Mikrokavitäten bestehen. Ausgehend von diesen Ergebnissen werden im nachfolgenden Abschnitt 7.2 Experimente an photonischen Molekülen durchgeführt. Abschnitt 7.3 stellt schließlich Messungen an eindimensionalen Gittern im linearen Regime vor. Teile des Kapitels wurden in [Dus20] veröffentlicht.

7.1 FDTD-Modellierung photonischer Moleküle

In Abschnitt 6.3.1 wurden einzelne hemisphärische Mikrokavitäten als Potentialfallen diskutiert. Es wurde gezeigt, dass eine solche Struktur die Bildung von Polaritonenkondensaten mit hoher Kohärenz bei Raumtemperatur ermöglicht. Der kontrollierbare Einschluss von polaritonischen Quasiteilchen in einer einzigen Falle stellt jedoch auch einen zentralen Baustein für die Gestaltung komplexerer Potentiallandschaften dar. Um den Einfluss der Überlappung zweier hemisphärischer Mikrokavitäten auf die Stärke der photonischen Kopplung zu ermitteln, wurde dies im ersten Schritt mittels Berechnungen mit dem FDTD-Verfahren modelliert. Die Ausführungen in diesem Abschnitt bauen dabei thematisch und inhaltlich auf die in Abschnitt 5.3.1 vorgestellten Simulationen auf. Abbildung 7.1a zeigt eine schematische Darstellung eines photonischen Moleküls, die die im weiteren Verlauf des Kapitels verwendeten Konventionen bezüglich Orientierung, Mittelpunktabstand und Verhältnis v aufzeigt. Entsprechend der vorherigen Kapitel liegen die Halbellipsoide in der x - y -Ebene, während sich die Anregungs- und Detektionsrichtung in z -Richtung befindet. Zur Bildung photonischer Moleküle sind jeweils zwei linsenförmige Vertiefungen in x -Richtung

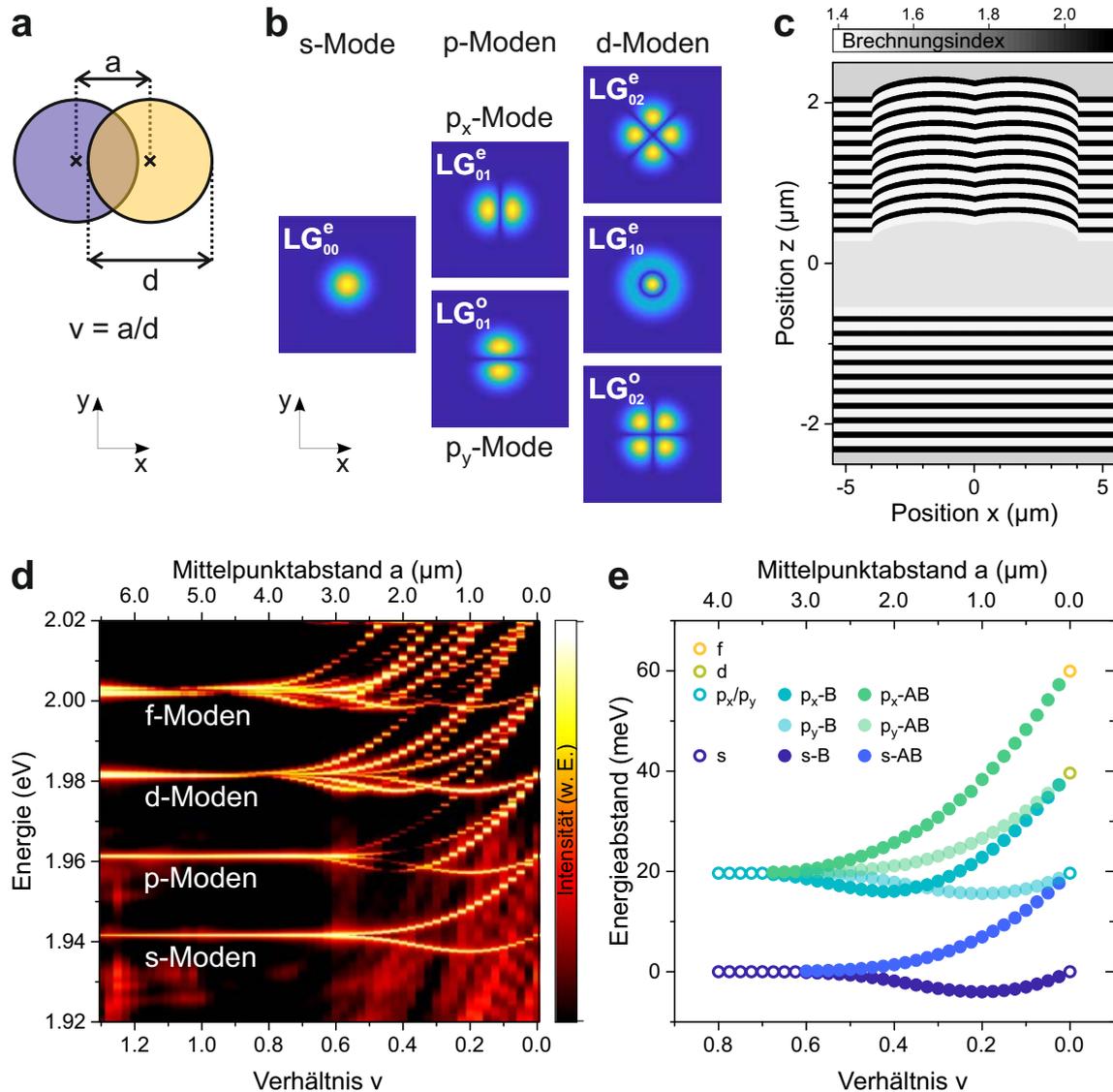


Abbildung 7.1: (a) Schematische Ansicht eines photonischen Moleküls zur Verdeutlichung der Orientierung sowie der Parameter a und v . (b) Gerade und ungerade Laguerre-Gauß-Moden bis zur transversalen Modenordnung $m = 2$ sowie die in diesem Abschnitt verwendeten Zuordnungen als s-, p- und d-Moden, die in Analogie zu den Orbitalen eines Atoms gewählt wurden. (c) Exemplarischer Brechungsindexverlauf eines photonischen Moleküls bestehend aus zwei überlappenden, halbellipsoidischen Linen. (d) Mittels FDTD-Verfahren berechnete, energetische Positionen diverser (Hybrid-)Moden eines photonischen Moleküls für variierende Mittelpunktabstände a . Durchmesser und Tiefe der einzelnen linsenförmigen Vertiefungen betragen jeweils $5 \mu\text{m}$ und 250 nm . (e) Aus (d) extrahierte Energiepositionen der s- und p-Moden sowie deren Hybridmoden relativ zur Energieposition der ungekoppelten s-Moden.

gegeneinander verschoben. Neben dem Durchmesser d und dem Mittelpunktabstand a wird zur Charakterisierung der Überlappung das Verhältnis $v = a/d$ eingeführt. Ein Verhältnis von $v = 1$ ist demnach so definiert, dass sich die beiden Halbellipsoide gerade berühren, während im Grenzfall $v = 0$ beide Linsen direkt übereinander lägen.

Die diskreten Zustände in 0-dimensionalen Resonatorstrukturen können als photonisches Analogon zu den elektronischen Zuständen eines Atoms aufgefasst werden [Bay98, Bay00, Gal12]. Ebenso können die Zustände in photonischen Molekülen mit denen gekoppelter Atomorbitale verglichen werden. Hier bilden sich aufgrund der Überlappung der Wellenfunktionen bindende und antibindende Molekülorbitale aus, weshalb deren Energieniveaus aufspalten (vergleiche Abbildung 2.1). Gleichermaßen resultiert die Kopplung der optischen Moden in photonischen Molekülen in der Ausbildung bindender und antibindender Moden sowie in einer energetischen Aufspaltung der Moden. Der energetische Abstand der Moden ist dabei ein Maß für die Stärke der Kopplung [Duf15b, Urb16]. Um nun die Kopplung zwischen zwei hemisphärischen Resonatoren zu untersuchen, muss berücksichtigt werden, dass für die Moleküle keine Rotationssymmetrie um die z-Achse mehr vorliegt. Daher ist es intuitiv, die geraden und ungeraden Laguerre-Gauß-Moden anstelle der helixförmigen Laguerre-Gauß-Moden zu betrachten (vergleiche Anhang B). Zusätzlich erlaubt es, die Analogie zu Atom- und Molekülorbitalen beizubehalten, wie in Abbildung 7.1 dargestellt. Somit wird im Weiteren von der s-Mode eines hemisphärischen Resonators anstelle der Grundmode LG_{00}^e gesprochen. Entsprechend ihrer Orientierung werden die Moden der transversalen Modenordnung $m = 1$ folglich p_x - und p_y -Mode genannt. Ebenso werden Moden der Modenordnung $m \geq 2$ als d-Moden ($m = 2$) und f-Moden ($m = 3$) bezeichnet.

Abbildung 7.1c zeigt exemplarisch den Brechungsindexverlauf einer durchgeführten FDTD-Berechnung für ein photonisches Molekül aus zwei halbellipsoidischen Vertiefungen mit einem Durchmesser von $5\ \mu\text{m}$ und einer Tiefe von $250\ \text{nm}$ bei einem Verhältnis von $v = 0.6$. Die Brechungsindizes der DBR-Schichten und des Substrats sowie die Schichtdicken entsprechen den bereits in Abschnitt 5.3.1 beschriebenen. Anders als in diesem Abschnitt wird hier jedoch von einer vollständig mit einem organischen Halbleiter gefüllten Kavität ausgegangen und dessen Brechungsindex mit $n = 1.5$ angenommen. Die optische Kavitätslänge wurde im planaren Bereich auf $5\lambda/2$ festgelegt. Nun wurden 53 einzelne FDTD-Berechnungen durchgeführt, wobei das Verhältnis v in Schritten von 0.025 zwischen 0 und 1.3 variiert wurde. Das photonische Molekül wurde jeweils breitbandig angeregt und das elektrische Feld

frequenzabhängig aufgezeichnet. Abbildung 7.1d zeigt eine aus den resultierenden Einzelspektren erstellte Karte in Falschfarbendarstellung im Energiebereich von 1.92 eV bis 2.02 eV. Es zeigt sich, dass für photonische Moleküle mit den gewählten Parametern für die halbellipsoidischen Vertiefungen und mit $v > 0.9$ weder die s-, p-, d- noch die f-Moden koppeln, sondern nur die resonanten Moden der einzelnen Hemisphären erfasst werden. Ab etwa $v \approx 0.9$ ist eine Aufspaltung der ersten f-Moden erkennbar, was auf eine Kopplung zwischen den beiden einzelnen Resonatoren hinweist. Durch die größere räumliche Ausdehnung der elektrischen Felder der f-Moden im Vergleich zu den s-, p- und d-Moden war zu erwarten, dass Moden höherer transversaler Modenordnung zuerst aufspalten. Dabei ist allerdings die Ausdehnung in x -Richtung und die daraus resultierende Überlappung relevant, sodass nicht alle Moden einer Modenordnung ab demselben Verhältnis v aufspalten (siehe Abbildung 7.1b). Ab $v \approx 0.8$, $v \approx 0.7$ bzw. $v \approx 0.6$ ist schließlich auch eine Aufspaltung der d-, p- bzw. s-Moden in bindende und antibindende Hybridmoden ersichtlich.

In Abbildung 7.1e sind die aus Abbildung 7.1d extrahierten Energiepositionen der s- und p-Moden sowie deren Hybridmoden relativ zur Energieposition der ungekoppelten s-Moden dargestellt. Wie aufgrund der räumlichen Ausdehnung der elektrischen Felder zu erwarten, kommt es zuerst zu einer Überlappung und Kopplung der p_x -Moden. Die Energiemaxima der bindenden (p_x -B) und antibindenden (p_x -AB) Moden sind hier ab einem Verhältnis von $v = 0.675$ getrennt sichtbar. Ab einem Verhältnis von $v = 0.6$ lassen sich auch die Energiepositionen der aus den gekoppelten s- und p_y -Moden auflösen. Folgt man den Energiepositionen der Hybridmoden hin zu kleineren Verhältnissen v , so ist zu erkennen, dass sich alle Hybridmoden für $v \rightarrow 0$ jeweils der Energieposition einer ungekoppelten Mode annähern. Die in diesem Abschnitt vorgestellten Resultate zeigen anhand von FDTD-Berechnungen, dass sich aus zwei überlappenden hemisphärischen Resonatoren photonische Moleküle erzeugen lassen. Diese Ergebnisse dienen sowohl als Grundlage der Konzeptionierung von Proben mit photonischen Molekülen und Gittern, als auch zur Interpretation der daran experimentell aufgenommenen Messdaten.

7.2 Spektroskopische Untersuchung photonischer Moleküle

Eine schematische Darstellung des in diesem Abschnitt verwendeten Bauteils ist in Abbildung 7.2a gezeigt (Bauteil mCherry2). Es besteht aus zwei DBRs, zwischen die ein dünner Film des fluoreszierenden Proteins mCherry als aktives Material eingebettet

ist. Die Prozessierung des Bauteils erfolgte dabei grundsätzlich sehr ähnlich wie bereits in Abschnitt 6.2 beschrieben. Auf einem der Glassubstrate wurde vor dem Aufbringen der DBR-Schichtpaare mittels nasschemischem Ätzens ein plateauartiger Bereich mit einem Durchmesser von etwa $4000\ \mu\text{m}$ und einer Höhe von etwa $500\ \mu\text{m}$ präpariert. Durch Ionenstrahlolithographie wurden auf diesem Plateau Vertiefungen in Form von Halbellipsoiden mit Durchmessern zwischen $3\ \mu\text{m}$ und $5\ \mu\text{m}$ sowie Tiefen zwischen $100\ \text{nm}$ und $350\ \text{nm}$ erzeugt (vergleiche Abschnitt 5.3). Die linsenförmigen Vertiefungen führen dazu, dass das Lichtfeld der Grundmode auf einen räumlichen Bereich mit einem effektiven Radius von etwa $1\text{-}1.5\ \mu\text{m}$ beschränkt wird (siehe Abschnitt 2.3). Anschließend wurden 10.5 Paare alternierender $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ -Schichten auf das Substrat abgeschieden. Die Schichtdicken wurden so gewählt, dass sich das Zentrum des Stoppbands bei etwa $640\ \text{nm}$ befindet und ein effizientes Einkoppeln im Bereich des ersten Bragg-Minimums bei etwa $532\ \text{nm}$ möglich ist. Ein DBR mit identischer Schichtfolge wurde zusätzlich auf einem planaren Glassubstrat hergestellt. Auf den DBR mit den linsenförmigen Vertiefungen wurde mittels Rotationsbeschichtung eine hochkonzentrierte Lösung mCherry aufgetragen. Anschließend wurde der planare Spiegel auf diese Schicht gepresst, wodurch die fluoreszierenden Proteine mechanisch in die Vertiefungen eingebracht wurden (siehe Abbildung 7.2a). Anschließend trocknete die mCherry-Lösung wieder unter konstantem Druck über 48 Stunden aus. Diese Konfiguration führt zu theoretischen Qualitätsfaktoren von über $Q_{\text{th}} = 2.0 \cdot 10^4$ (experimentell bestimmt $Q_{\text{exp}} = 7.0 \cdot 10^3$) und erfüllt die Bedingung starker Licht-Materie-Wechselwirkung mit einer Polariton-Rabifrequenz von $\hbar\Omega_{\text{R}} = 280\ \text{meV}$ (siehe Anhang C). Im Gegensatz zum Bauteil mCherry1 wurden auf diesem Bauteil nicht nur einzelne linsenförmige Vertiefungen prozessiert, sondern auch Felder mit photonischen Molekülen und Ketten, jeweils mit Variationen in räumlicher Überlappung v sowie mit unterschiedlichen effektiven Krümmungsradien der Halbellipsoide.

Um nun den Einfluss des Abstands zweier hemisphärischer Resonatoren auf die photonische Kopplung zu untersuchen, wurde eine Reihe von photonischen Molekülen spektroskopisch untersucht. Die Moleküle wurden mit der Dauerstrich-Laserdiode mit einer Emissionswellenlänge von $\lambda = 532\ \text{nm}$ angeregt (resonant mit dem ersten Bragg-Minimum der DBRs). Der Anregungsstrahl wurde durch ein Mikroskopobjektiv mit 50-facher Vergrößerung jeweils mittig auf die Moleküle fokussiert (Spotgröße etwa $3.5\ \mu\text{m}$) Abbildung 7.2c-f zeigt energieaufgelöste Realraum-Emissionsmessungen photonischer Moleküle mit unterschiedlichem Verhältnis v . Der Durchmesser der einzelnen Halbellipsoide betrug jeweils $5\ \mu\text{m}$ und der effektive Krümmungsradius

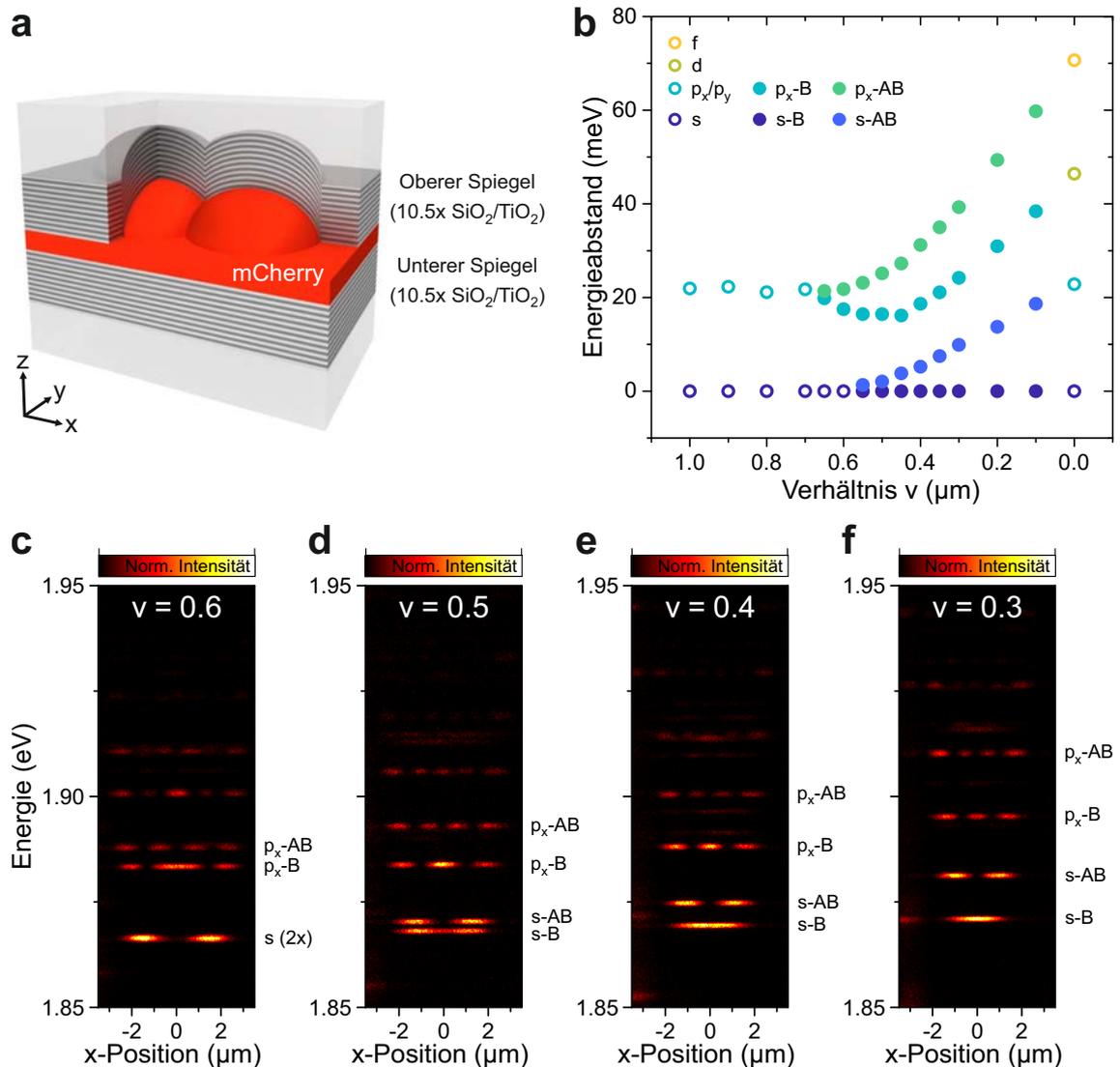


Abbildung 7.2: (a) Schematische Darstellung eines mit dem fluoreszierenden Protein mCherry gefüllten photonischen Moleküls. (b) Experimentell bestimmte Energiepositionen der s- und p_x-Moden sowie deren Hybridmoden photonischer Moleküle in Abhängigkeit vom Verhältnis ν . Der Energieabstand ist hierbei jeweils relativ zur Energieposition der s-Moden bzw. der bindenden Mode s-B angegeben. Durchmesser und Tiefe der einzelnen linsenförmigen Vertiefungen betragen jeweils 5 μm und 250 nm. (c-f) Realraum-Emissionsspektren photonischer Moleküle korrespondierend zu (b) für unterschiedliche Verhältnisse ν .

25 μm . Für ein Verhältnis von $v = 0.6$, das heißt für einen Mittelpunktabstand von 3 μm , können mehrere dispersionslose Moden im Energiebereich zwischen 1.85 eV und 1.95 eV aufgenommen werden. Für die beiden niederenergetischen Moden ist keine Kopplung erkennbar, sondern nur zwei räumlich getrennte s-Moden. Die beiden energetisch darüber liegenden Moden hingegen können den bindenden und antibindenden p_x -Moden zugeordnet werden. Die p_y -Moden sind im Spektrum infolge eines Knotens des elektrischen Feldes für $y = 0$ wie zu erwarten nicht erkennbar (siehe Abbildung 7.1b). Zusätzlich sind gekoppelte d-Moden sichtbar, auf deren genauere Betrachtung allerdings aufgrund der Übersichtlichkeit an dieser Stelle verzichtet wird. Für einen Mittelpunktabstand von 2.5 μm ($v = 0.5$) kann schließlich eine Aufspaltung in bindende und antibindende s-Moden aufgelöst werden. Zusätzlich hat durch die stärkere Überlappung die Kopplung der p_x -Moden zugenommen, was durch den größeren energetischen Abstand ersichtlich ist. Für kleiner werdende Mittelpunktabstände nehmen entsprechend die Aufspaltungen der bindenden und antibindenden Moden weiter zu. Dies gilt erwartungsgemäß sowohl für die s-Moden als auch für die p_x -Moden.

Aus den in Abbildung 7.2c-f gezeigten Messungen wurden nun die Energiepositionen der s- und p-Moden sowie der jeweiligen Hybridmoden extrahiert. Zusätzlich wurde dies bei weiteren Spektren photonischer Moleküle mit identischen Resonatorparametern, aber anderen Verhältnissen v , gemacht. Insgesamt wurden 15 Moleküle analysiert, wobei die Schrittweite im Bereich von $v = 1.0 \dots 0.7$ und $0.3 \dots 0.0$ jeweils $\Delta v = 0.1$ betrug. Im Bereich von $v = 0.7 \dots 0.3$ wurde eine kleinere Schrittweite von $\Delta v = 0.05$ gewählt. Das Resultat ist in Abbildung 7.2b gezeigt. Die Energieabstände sind hierbei jeweils relativ zur Energie der s-Mode bzw. der bindenden s-Hybridmode aufgetragen, um den Einfluss unterschiedlicher Verstimmungen infolge leicht variierender Kavitätslängen zu minimieren. Die Aufspaltung in p_x -B- und der p_x -AB-Moden ist ab einem Verhältnis von $v = 0.65$ zu beobachten, während die Aufspaltung in s-B- und s-AB-Moden ab $v = 0.55$ erkennbar ist. Dies ist ebenso wie der qualitative und quantitative Verlauf der Aufspaltung für kleiner werdende Mittelpunktabstände sehr gut mit den in Abbildung 7.1e gezeigten, mittels FDTD-Verfahren berechneten Resultaten vereinbar.

Zur genaueren Analyse der Modenstruktur der hybridisierten s- und p-Moden wird die Methode der Modentomographie verwendet. Diese ist der in Abschnitt 6.3.1 beschriebenen Technik der hyperspektralen Bildgebung sehr ähnlich, allerdings werden jetzt mehrere Einzelspektren im Realraum aufgenommen. Zwischen den Messungen wird jedes Mal die Abbildungslinse L3 gleichmäßig, schrittweise verfahren (vergleiche

Abbildung 3.1). Dadurch wird jeweils für einen festen y -Wert die energieaufgelöste Emission in Abhängigkeit von der Position x gemessen. Als untersuchtes photonisches Molekül wurde das bereits in Abbildung 7.2e vorgestellte gewählt. Die Einzellinsen besitzen also einen Durchmesser und einen Krümmungsradius von $5\ \mu\text{m}$ und $25\ \mu\text{m}$. Der Mittelpunktabstand des Moleküls beträgt $2.0\ \mu\text{m}$, was einem Verhältnis von $v = 0.4$ entspricht. Insgesamt wurden in der Messreihe 54 Einzelmessungen aufgenommen und zusammengesetzt. Abbildung 7.3 zeigt orts aufgelöste Energieschnitte der hybridisierten s- und p-Moden (jeweils rechts, Experiment). Zusätzlich sind in der Abbildung mittels LCAO-Methode (siehe Abschnitt 2.1) berechnete Hybridmoden dargestellt. Hierbei wurde berücksichtigt, dass die eingeschlossenen Moden in hemisphärischen Mikrokavitäten je nach Krümmungsradius, Kavitätslänge und Modenordnung nicht den gesamten Bereich der Hemisphäre ausfüllen (vergleiche Abschnitt 2.3). Das bisher genannte Verhältnis von $v = 0.4$ bezieht sich auf die Überlappung der Vertiefungen und nicht auf die Überlappung der E-Felder. Für die Berechnungen der Hybridmoden wurden daher dieselben Mittelpunktpositionen wie im Experiment, jedoch ein Strahlradius von $w_0 = 1.1\ \mu\text{m}$ angenommen. Verwendet man den daraus resultierenden Strahldurchmesser und den Mittelpunktabstand zur Berechnung des Verhältnisses, so ergibt sich ein Wert von $v_{LCAO} = 0.9$. Die experimentellen Ergebnisse und die Berechnungen zeigen bezüglich der Modenform eine sehr gute Übereinstimmung, wodurch die Hybridmoden nun auch neben der energetischen Lage eindeutig zugeordnet werden können. So entsprechen die Moden bei $E = 1.8677\ \text{eV}$ bzw. $E = 1.8729\ \text{eV}$ in Abbildung 7.2e erwartungsgemäß der bindenden Mode s-B bzw. der antibindenden Mode s-AB (siehe Abbildung 7.3a-b). Ebenfalls bestätigt sich die Zuordnung der Moden bei $1.8861\ \text{eV}$ und bei $1.8987\ \text{eV}$ als bindende und antibindende p_x -Mode (siehe Abbildung 7.3c-d). Zusätzlich können durch die Modentomographie zwei zusätzliche Moden identifiziert werden, die energetisch zwischen den p_x -Hybridmoden liegen und aufgrund des Minimums des elektrischen Felds bei $y = 0$ im Spektrum in Abbildung 7.2e nur sehr schwach erkennbar sind. Diese stimmen in der Modenstruktur mit den hybridisierten p_y -Moden überein (siehe Abbildung 7.3e-f). Die geringere energetische Aufspaltung im Vergleich zu den p_x -Hybridmoden kann auf die geringere Ausdehnung des elektrischen Feldes der ungekoppelten p_y -Moden in x -Richtung zurückgeführt werden (vergleiche Abbildung 7.1). Ergänzend sind in Abbildung D.1 in Anhang D die Ergebnisse der Modentomographie für die gekoppelten d-Moden gezeigt. Auch hier zeigt sich eine gute qualitative Übereinstimmung mit den korrespondierenden, mittels LCAO-Methode berechneten Hybridmoden.

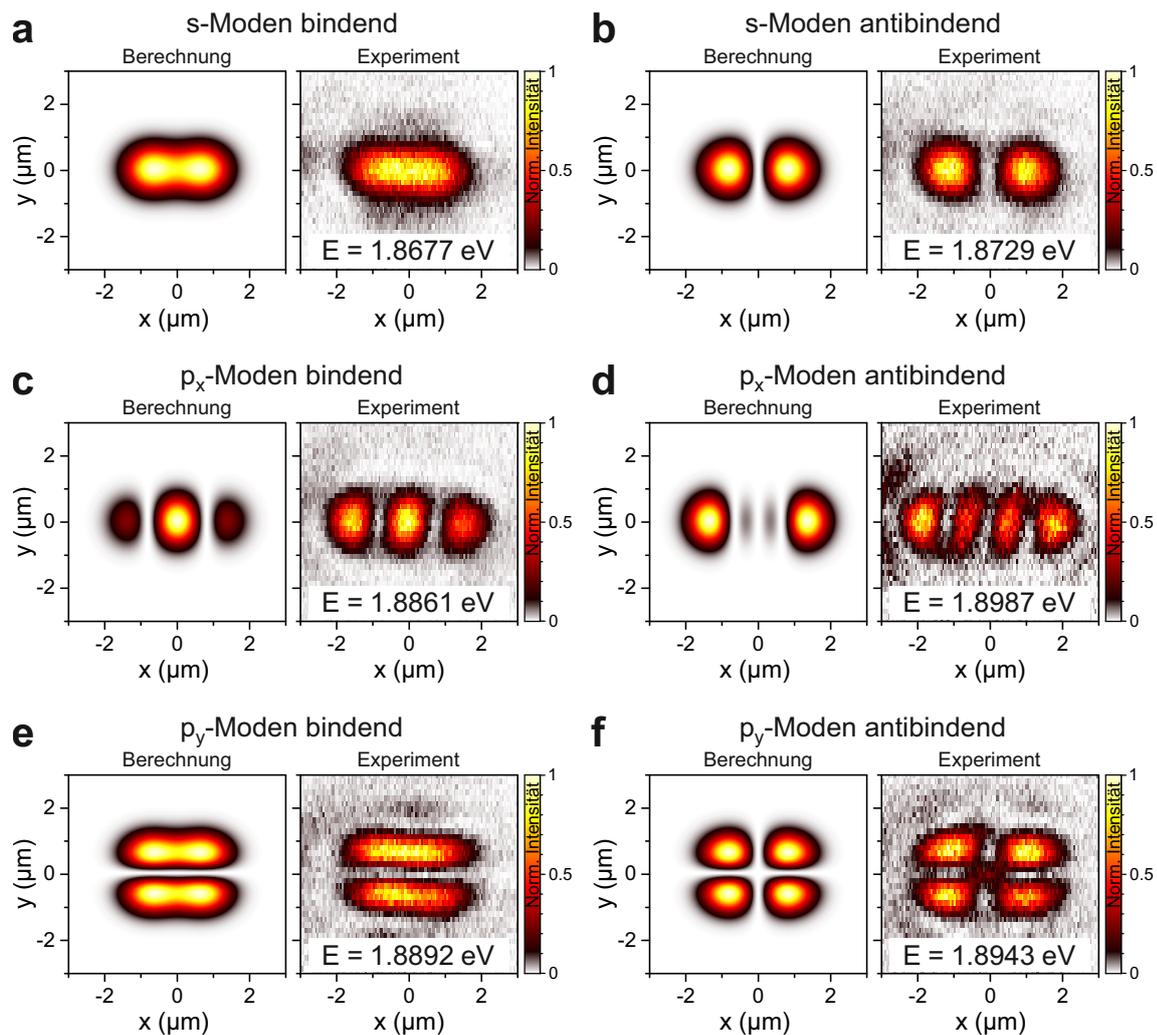


Abbildung 7.3: Gegenüberstellung der durch LCAO-Methode berechneten Hybridmoden (jeweils links, Berechnung) und mittels Modentomographie gemessenen Hybridmoden (jeweils rechts, Experiment). Gezeigt sind hier die gekoppelten s- und p_x - und p_y -Moden. Durchmesser und Tiefe der einzelnen, linsenförmigen Vertiefungen betragen $5 \mu\text{m}$ und 250 nm . Der Mittelpunktabstand der beiden Einzellinsen ist $2 \mu\text{m}$, was einem Verhältnis von $v = 0.4$ entspricht.

7.3 Spektroskopische Untersuchung eindimensionaler Gitter

Wie bereits im vorherigen Abschnitt erwähnt, befinden sich auf dem Bauteil mCherry2 neben einzelnen linsenförmigen Vertiefungen und photonischen Molekülen auch eindimensionale Gitter. Die in diesem Abschnitt untersuchten Ketten besitzen dabei äquidistante Mittelpunktabstände und entsprechen somit dem eindimensionalen Analogon eines Quadrat-Gitters. Diese periodischen Strukturen sind nach einer einzelnen Potentialfalle und zwei gekoppelten Potentialfällen (photonischen Molekülen) der nächste Schritt zum kontrollierten Einschluss von Polaritonen in komplexere Potentiallandschaften. Die Variationen der vorhandenen Ketten sind dabei im Hinblick auf Durchmesser und Verhältnis v identisch mit denen der photonischen Moleküle (siehe Abschnitt 7.2). Die eindimensionalen Gitter bestehen jeweils aus 40 Einzellinsen. Dadurch ergibt sich beispielsweise für Potentialfällen mit einem Durchmesser von $5\ \mu\text{m}$ und einem Verhältnis von $v = 0.5$ eine Gesamtlänge der Kette von knapp über $100\ \mu\text{m}$. In Abbildung 7.4 sind jeweils oben schematisch Ausschnitte solcher eindimensionaler Gitter für unterschiedliche Mittelpunktabstände gezeigt. Die Orientierung der Ketten ist dabei so, dass die Potentialfällen in x -Richtung angeordnet sind.

Nun werden die periodischen, eindimensionalen Gitter aus gekoppelten hemisphärischen Resonatoren unter nicht-resonanter Anregung (Dauerstrich-Laserdiode mit $\lambda = 532\ \text{nm}$) und im Bereich niedriger Anregungsdichten untersucht. Abbildung 7.4a zeigt das winkelaufgelöste Emissionsspektrum einer solchen Kette. Der Durchmesser der einzelnen Potentialfällen beträgt dabei $5\ \mu\text{m}$ und das Verhältnis $v = 0.60$. Das Emissionsmuster unterscheidet sich dabei deutlich von einer einzelnen, isolierten hemisphärischen Linse (vergleiche Abschnitt 6.3.1), bei der die räumlich eingeschlossenen Moden in Energie und Impuls diskretisiert sind. Die evaneszente Kopplung der in den Potentialfällen eingeschlossenen Polariton-Moden führt aufgrund der räumlichen Periodizität der Struktur zur Ausbildung einer ausgeprägten Bandstruktur, die im Spektrum sichtbar ist. Es sind zwei ausgeprägte Bänder erkennbar, die im Folgenden als s-Band und p-Band bezeichnet werden. Zusätzlich kann auch das d-Band im Ansatz bestimmt werden. Die Breite und Krümmung der Bänder hängt dabei maßgeblich von der Kopplung mit dem nächsten Nachbarn ab. Dies ist deutlich durch den Vergleich von Ketten mit identischen Einzellinsen, aber variierender Überlappung erkennbar. In Abbildung 7.4b wird das Verhältnis von $v = 0.60$ (siehe Abbildung 7.4a) auf $v = 0.55$ reduziert. Dies entspricht einer Reduktion der Mittelpunktabstände nächster Nachbarn von $3.00\ \mu\text{m}$ auf $2.75\ \mu\text{m}$. Infolge der stärkeren Überlappung ist eine Zunahme der

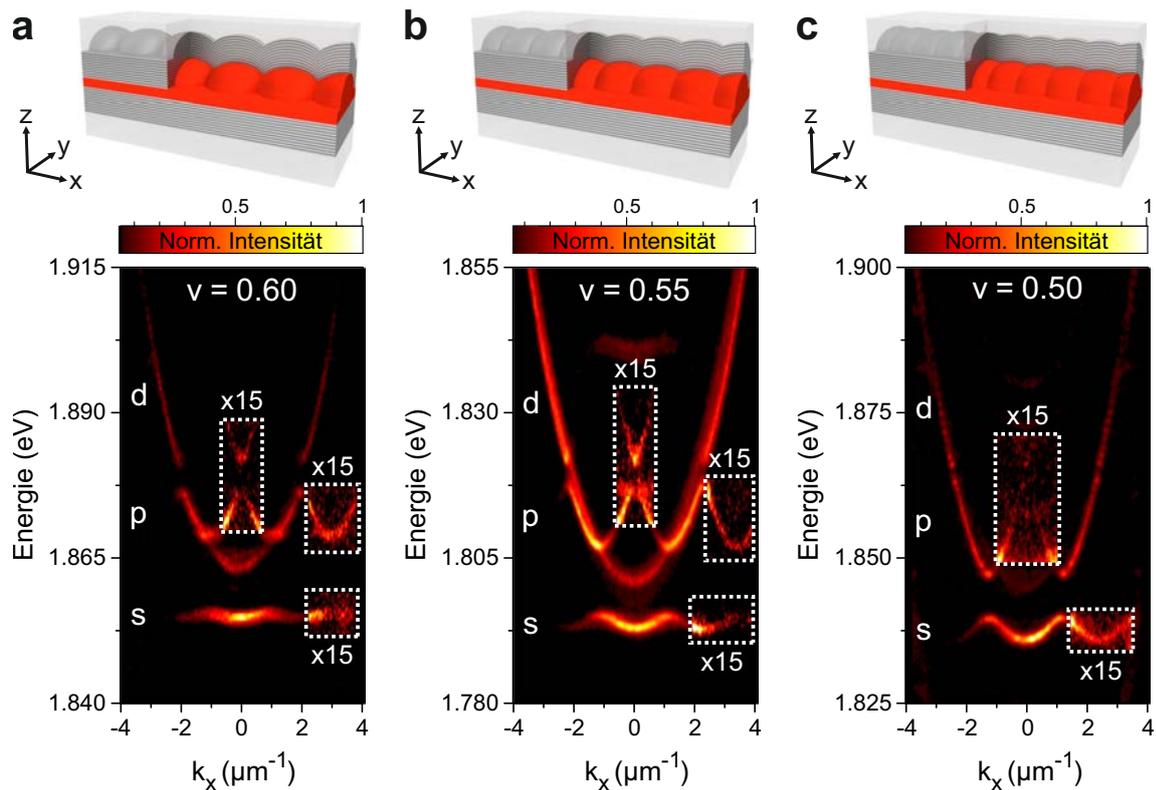


Abbildung 7.4: Entwicklung der photonischen Bandstruktur für eindimensionale Gitter mit unterschiedlicher Kopplung zum nächsten Nachbarn. Die Überlappung zwischen benachbarten Gitterplätzen (Potentialfallen) wird von (a) bis (c) systematisch vergrößert, was zu einer deutlichen Zunahme der Krümmung und Bandbreite im s-Band sowie zu einer stark vergrößerten Bandbreite des p-Bandes führt.

Bandbreite sowohl für das s-Band als auch für das p-Band klar ersichtlich. Dieser Effekt wird noch deutlicher, wenn das Verhältnis auf $v = 0.5$ ($a = 2.5 \mu\text{m}$) verringert wird, wie in Abbildung 7.4c dargestellt.

7.4 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel wurden gekoppelte hemisphärische Mikrokavitäten als Plattform für die Untersuchung von Exziton-Polaritonen in optischen Gittern vorgestellt. Die Verwendung des fluoreszierenden Proteins mCherry ergänzt dabei den kosteneffizienten, flexiblen Absatz und ermöglicht zusätzlich den Betrieb bei Umgebungsbedingungen. In Abschnitt 7.1 wurden dazu photonische Moleküle, die aus zwei überlappenden, halbellipsoidischen Vertiefungen aufgebaut sind, mittels FDTD-Verfahren berechnet.

Die Variation des Mittelpunktabstand lieferte dabei eine wichtige Abschätzung geeigneter Parameter zur Umsetzung des später verwendeten Bauteils sowie erste Erkenntnisse über die Modenkopplung und -hybridisierung in hemisphärischen photonischen Molekülen. Aufbauend auf diesen Resultaten wurden in Abschnitt 7.2 photonische Moleküle durch Photolumineszenzmessungen spektroskopisch untersucht und mit den zuvor vorgestellten Berechnungen verglichen. Dabei konnte das erwartete Verhalten der Modenkopplung für unterschiedliche Mittelpunktabstände gut reproduziert werden. Eine Modentomographie an einem der photonischen Moleküle ermöglichte die Analyse der Modenstrukturen der Hybridmoden. Diese zeigten eine sehr gute qualitative Übereinstimmung mit den mittels LCAO-Methode berechneten Hybridmoden. In Abschnitt 7.3 konnte schließlich die Ausbildung polaritonischer Bandstrukturen in Ketten aus hemisphärischen Linsen beobachtet werden. Die vorgestellten Ergebnisse lieferten die direkte Grundlage für die Messung bosonischer Kondensation in eindimensionalen Gittern [Dus20]. In dieser Publikation wurde zum ersten Mal Polaritonkondensation in einer Gitterstruktur bei Raumtemperatur nachgewiesen, die auf organischen Halbleitern als aktives Material beruhen. Die Plattform ermöglichte damit neben dem in [Su20] veröffentlichten Ansatz, der auf anorganischem Perowskit beruht, eine der ersten Realisierungen der Kondensation von Exziton-Polaritonen in einer Gitterstruktur bei Umgebungsbedingungen. Außerdem kann dieser Ansatz unkompliziert auf beliebige zweidimensionale Gittergeometrien für bosonische Quantensimulation und topologische Polaritonik, wie beispielsweise zur Realisierung eines kristallinen, topologischen Isolators nach Long-Hua Wu und Xiao Hu [Wu15], erweitert werden.

8 Polaritonlaser mit ganzzahligem optischen Bahndrehimpuls

Vortices^[43] sind topologische Strukturen, die mit einem quantisierten Bahndrehimpuls (OAM^[44]) einhergehen. Während Vortices in der Natur phänomenologisch weit verbreitet vorkommen [She19], haben in den letzten drei Jahrzehnten auch optische Vortices großes Interesse geweckt [All92, Tor11]. Der optische Bahndrehimpuls, der aus dem Spinmoment der Photonen entsteht^[45], kann theoretisch unbegrenzt große Werte annehmen. Im Gegensatz dazu ist das Spin-Gegenstück (Spin-Drehimpuls, SAM^[46]) auf Werte von $\pm\hbar$ begrenzt. Der optische Bahndrehimpuls wurde in vielfältigen Forschungsbereichen sowohl in grundlegenden als auch angewandten Untersuchungen eingesetzt. Dazu zählen beispielsweise hyperdichte Datenübertragung [Wan12], Quanteninformationstechnologie [Mai01, Grö06, Dad11, Val14, Fic14], topologische Photonik [Bau15] oder durchstimmbare Chiralität von Mikrolasern [Zam19]. Für Moden, die ein $\text{OAM} \geq 1$ besitzen, sowie für die kohärente Superposition von Moden mit gleichläufig rotierendem OAM sind sogenannte Phasen-Vortices zu erwarten [Man13, Don16]. Eine kohärente Überlagerung zweier Moden mit gegenläufig rotierendem OAM und entgegengesetztem Photonen-Pseudospin (SAM) führt hingegen zu neuartigen topologischen Entitäten, die im Kontext von Exziton-Polaritonen gewöhnlich Spin-Vortices genannt werden [Man13, TS14, Duf15a].

In Abschnitt 2.3.2.1 wurde beschrieben, dass sich in hemisphärischen Mikrokavitäten helixförmige Laguerre-Gauß Moden LG_{pl} ausbilden und dabei Moden mit $|l| > 0$ ein OAM von $l\hbar$ pro Photon besitzen. Im abschließenden Kapitel dieser Arbeit wird eine hemisphärische Mikrokavität untersucht, die Polaritonlasing in den Moden der ersten transversalen Modenordnung ($l = \pm 1$) unterstützt. Anschließend wird für die Emission dieser Moden eine polarisationsabhängige Vortexanalyse durchgeführt. Die Messungen werden dabei auf dem in Kapitel 7 sowie in Anhang C vorgestellten

^[43]Von lateinisch vortex: Strudel, Wirbel

^[44]Akronym für *Orbital Angular Momentum*

^[45]bezogen auf ihre zirkulare Polarisation

^[46]Akronym für *Spin Angular Momentum*

Bauteil mCherry2 durchgeführt. Die in diesem Kapitel verwendete Mikrokavität ist eine Einzellinse mit einem Durchmesser von $d = 5 \mu\text{m}$ und einer Tiefe von $t = 250 \text{ nm}$ (effektiver Krümmungsradius $R = 25 \mu\text{m}$). In Abschnitt 6.3.4 wurde für hemisphärische Resonatoren mit geringen Krümmungsradien monomodiges Polaritonlasing auch für Anregungsleistungen nachgewiesen, die um ein Vielfaches über der Schwellenleistung lagen. Für Hemisphären mit größer werdenden Krümmungsradien hingegen kann beobachtet werden, dass neben der Grundmode zunehmend auch für Moden höherer transversaler Modenordnung der Übergang zur Kondensation vollzogen wird. Dies kann zum einen durch den geringer werdenden energetischen Abstand der Moden erklärt werden (vergleiche Gleichung (2.61)). Zum anderen könnte auch der abnehmende Fokussierungseffekt des Anregungsstrahls durch die Linse beitragen, was zu einer stärkeren Überlappung des Anregungsstrahls mit transversalen Moden höherer Ordnung führt. Im Gegensatz zu Abschnitt 6.3.4 wird in diesem Kapitel jedoch explizit Polaritonlasing aus Moden mit einem OAM ≥ 1 angestrebt, weshalb ein moderat größerer effektiver Krümmungsradius gewählt wurde. Um die Emission der verschiedenen transversalen Modenordnungen trennen zu können, wird der Monochromator für alle weiteren Messungen als spektraler Filter genutzt.

Abbildung 8.1 zeigt eine anregungsleistungsabhängige Analyse der transversalen Moden erster Ordnung innerhalb der Mikrokavität. In Abbildung 8.1a ist die Emission im Realraum für eine Anregungsleistung unterhalb (links, 0.8 nJ/Puls), an (Mitte, 1.2 nJ/Puls) und oberhalb (rechts, 3.0 nJ/Puls) der Kondensationsschwelle dargestellt. Ein nichtlinearer Anstieg der Emissionsintensität ist im Bereich der Schwelle klar ersichtlich. Zudem ist die erwartete Form von helixförmigen Laguerre-Gauß-Moden der ersten transversalen Modenordnung LG_{01} bzw. LG_{0-1} deutlich zu erkennen (vergleiche Abschnitt 2.3.2.1). Die blau gestrichelte Linie dient hierbei als Orientierungshilfe. Um Aussagen bezüglich Energieposition und Linienbreite treffen zu können, wurde zudem eine energieaufgelöste Messserie im Bereich der Kondensationsschwelle durchgeführt. Dazu wurde der Eingangsspalt des Monochromators auf eine Breite von $35 \mu\text{m}$ eingestellt und das Gitter mit 300 Strichen/mm verwendet. Nach der Herstellerangabe ergibt sich damit für Emissionsenergien von etwa 2 eV ein Auflösungsvermögen von knapp über 1 meV . Exemplarisch ist in Abbildung 8.1b ein orts aufgelöstes Photolumineszenzspektrum für eine Anregungsleistung von 3.0 nJ/Puls gezeigt. Das Schwellenverhalten ist deutlich am nichtlinearen Anstieg der emittierten Intensität (Abbildung 8.1c, schwarz) sowie der plötzlichen Abnahme der Linienbreite zu erkennen. Dazu wurden die orts aufgelösten Emissionsspektren der gesamten Leistungsserie

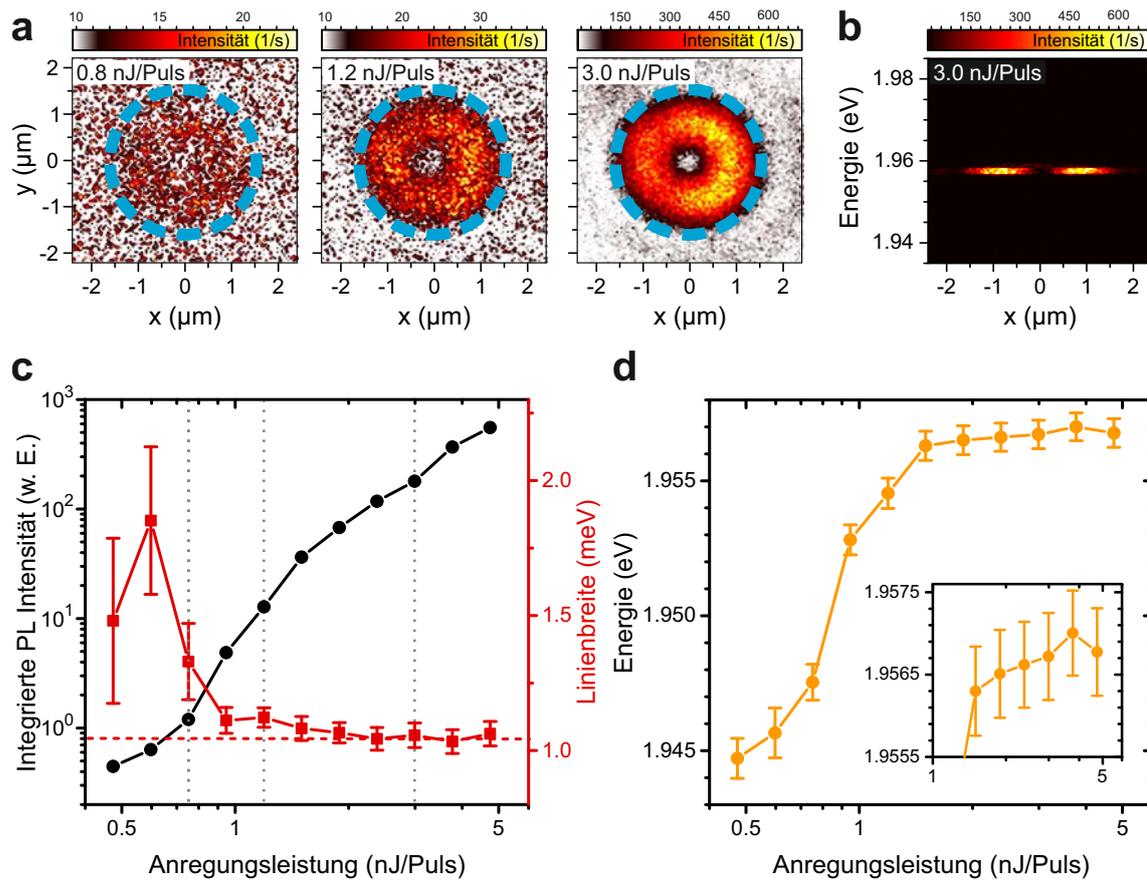


Abbildung 8.1: (a) Räumlich aufgelöste Photolumineszenz der transversalen Moden erster Ordnung unter (links), an (Mitte) und oberhalb (rechts) der Kondensationsschwelle. (b) Ortsaufgelöstes Photolumineszenzspektrum für eine Anregungsleistung von 3.0 nJ/Puls. (c) Integrierte Intensität und Linienbreite der Emission in Abhängigkeit von der Anregungsleistung. Ein nichtlinearer Anstieg der Intensität sowie ein Einbruch der Linienbreite ist deutlich zu erkennen. Die grauen, gepunkteten Linien zeigen die Anregungsleistungen der in (a) und (b) gezeigten Messungen an. (d) Energieposition der Emission in Abhängigkeit der Anregungsleistung. Unterhalb der Schwelle ist eine deutliche Blauverschiebung zu erkennen, die sich nach der Schwelle mit verringerter Steigung fortsetzt (siehe auch Einfügung).

jeweils über den kompletten aufgenommenen Ortsbereich aufsummiert und die daraus resultierenden Spektren angepasst. Der nichtlineare Anstieg der Emission geht mit einem Einbruch der Linienbreite einher, die im Bereich der Schwellenleistung von $P_{th} = 1.2 \text{ nJ/Puls}$ unter die Auflösungsgrenze des eingesetzten Systems fällt und für alle weiteren Messungen bleibt. Die grauen, gepunkteten Linien zeigen die Anregungsleistungen der in Abbildung 8.1a und b dargestellten Messungen. Die Energieposition der Polaritonmoden in Abhängigkeit der Anregungsleistung ist in Abbildung 8.1d aufgetragen. Sie zeigt eine signifikante Blauverschiebung unterhalb der Schwelle, die sich mit stark verringerter Steigung nach der Kondensationsschwelle fortsetzt. Die Einfügung in Abbildung 8.1d verdeutlicht diese sich fortsetzende Verschiebung für Anregungsleistungen ab 1.5 nJ/Puls .

In der bisherigen Beschreibung wurde davon ausgegangen, dass sich zwei mögliche Moden der ersten transversalen Modenordnung innerhalb der Mikrokavität ausbilden, nämlich die Moden LG_{01} und LG_{0-1} . Zudem wurde bislang die Polarisation der Moden im Zusammenhang mit dem optischen Bahndrehimpuls vernachlässigt, was in Halbleitermikrokavitäten nicht gerechtfertigt ist [Pan99b, Fla10]. In den letzten Jahren wurde gezeigt, dass in Mikrokavitätssystemen mit Rotationssymmetrie das Spinmoment der Photonen mit deren Bahndrehimpuls koppelt [Duf15a, Sal15, Bli15]. Daher können diese Komponenten im Folgenden nicht getrennt betrachtet werden und es kommt analog zur Spin-Bahn-Kopplung zu einer Feinstrukturaufspaltung [Sal15, Duf15a, Zam19]. Diese führt für die Moden mit $l \pm 1$ zu folgenden Eigenzuständen, wie sie auch in Abbildung 8.2a dargestellt sind:

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\exp(i\theta) |-1, \sigma^+\rangle + \exp(-i\theta) |+1, \sigma^-\rangle) , \quad (8.1)$$

$$\psi_2 = |+1, \sigma^+\rangle , \quad (8.2)$$

$$\psi_3 = |-1, \sigma^-\rangle , \quad (8.3)$$

$$\psi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\exp(i\theta) |-1, \sigma^+\rangle - \exp(-i\theta) |+1, \sigma^-\rangle) . \quad (8.4)$$

Dabei bezeichnet $|+1, \sigma^+\rangle$ beispielsweise einen Zustand mit dem OAM von $+1$ sowie rechts-zirkularer Polarisation σ^+ (Spinmoment $s = +1$, σ^- beschreibt entsprechend links-zirkulare Polarisation, $s = -1$). Für den Fall gleichläufiger Drehrichtung von OAM und SAM ergibt sich ein Gesamtdrehimpuls von $J = l + s = \pm 2$, während bei gegenläufiger Rotation von Spinmoment und Winkelmoment der Gesamtimpuls

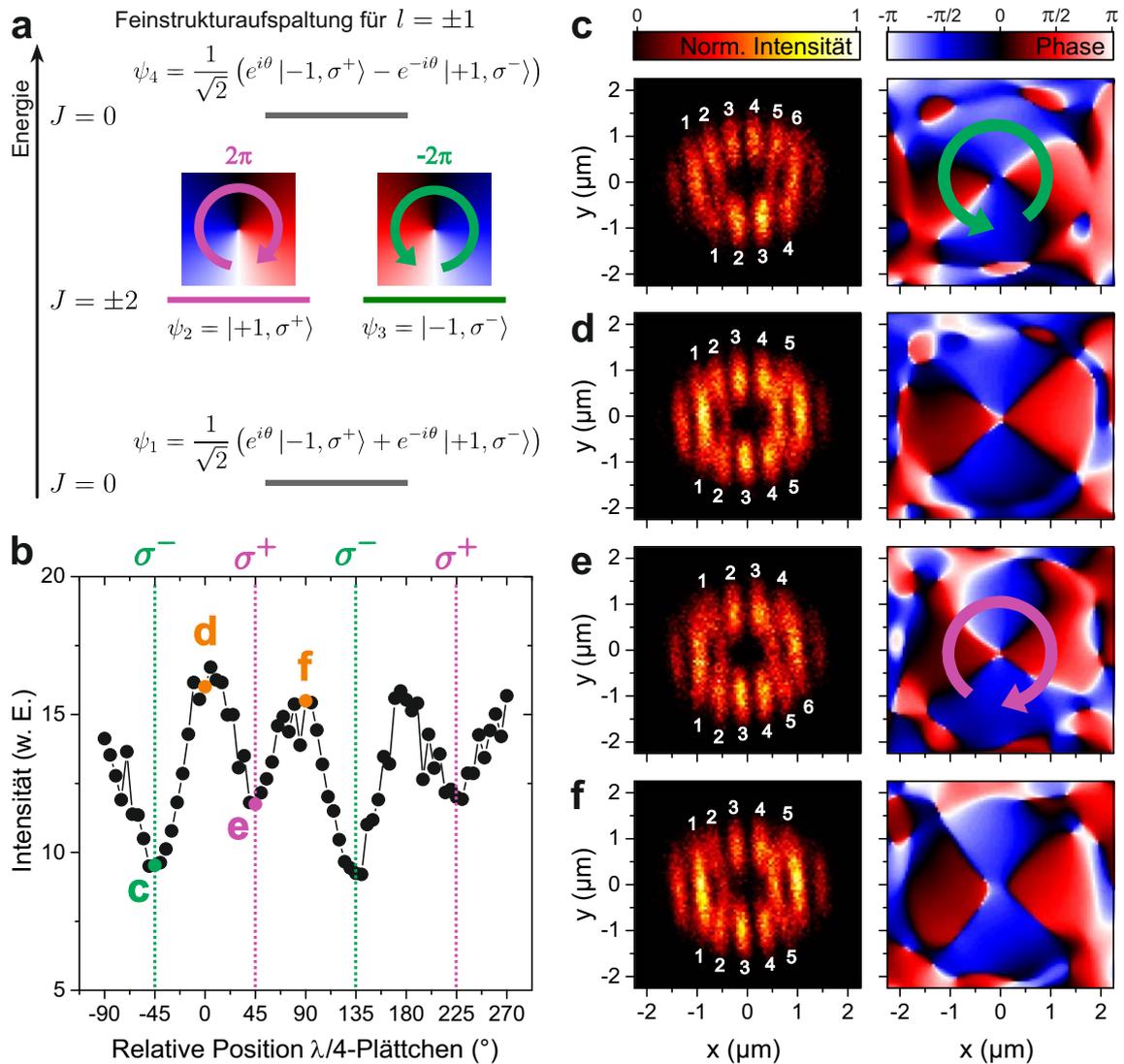


Abbildung 8.2: (a) Feinstrukturaufspaltung der Moden der ersten transversalen Modenordnung ($l = \pm 1$) unter Berücksichtigung der Kopplung des Spinn Moments der Photonen mit deren Bahndrehimpuls. (b) Aufsummierte Emission der Moden in Abhängigkeit der Stellung des $\lambda/4$ -Plättchens, angegeben relativ zur Stellung des Linearpolarisators. Die Stellungen der Verzögerungsplatte, die in den in (c)-(f) dargestellten Messungen verwendet wurden, sind farblich markiert. (c)-(f) Gemessene Interferenzmuster (links) sowie durch Fourieranalyse extrahierte Phase (rechts) der Moden für unterschiedliche Stellungen der Verzögerungsplatte. Sowohl im Interferenzmuster als auch in der Phasenübersicht lässt sich in (c) bzw. (e) ein optischer Bahndrehimpuls von -1 bzw. $+1$ erkennen. Für relative Stellungen des $\lambda/4$ -Plättchens von 0° und 90° ist ein Phasensprung von π zwischen Bereichen mit einer Phase von $\pi/2$ und $-\pi/2$ zu beobachten.

$J = 0$ beträgt. Die polarisationsabhängige Aufspaltung innerhalb der Halbleitermikrokavität^[47] führt aufgrund einer effektiven Spin-Bahn-Kopplung [Kav05] zu einer Aufhebung der Entartung der Zustände mit $J = 0$ [Pan99a, Fos04, Sal15], wie es auch in Abbildung 8.2a gezeigt ist. Dabei ist zu beachten, dass je nach Vorzeichen der TE-TM Aufspaltung die energetischen Positionen der Moden ψ_1 und ψ_4 auch getauscht sein können. In den in Abbildung 8.1 vorgestellten Messungen konnte diese Aufspaltung aufgrund der zu geringen spektralen Auflösung nicht festgestellt werden. Für monolithische Kavitäten sind Energieaufspaltungen in der Größenordnung von etwa 100 μeV zu erwarten [Kav05, Ley07], während für Kavitäten mit großer TE-TM Aufspaltung Werte bis 560 μeV gemessen wurden [Duf15a]. Die Eigenzustände ψ_1 und ψ_4 weisen eine radiale (ψ_4) bzw. azimutale (ψ_1) lineare Polarisation auf und besitzen keinen Bahndrehimpuls [Sal15]. Diese Moden zeigen aufgrund der räumlichen Abhängigkeit der Linearpolarisation Spin-Vortices [Duf15a]. Die energetisch entarteten Moden ψ_2 und ψ_3 hingegen weisen entgegengesetzte zirkulare Polarisation auf und tragen einen optischen Bahndrehimpuls mit entgegengesetzter Chiralität [Zam19]. Für diese Moden sind dementsprechend Phasen-Vortices mit entgegengesetztem Vorzeichen zu erwarten (siehe Abbildung 8.2a).

In den bisherigen orts aufgelösten Messungen (siehe Abbildung 8.1a) wurde wahrscheinlich eine Überlagerung aller vier möglichen Moden gemessen. Um nun die Moden zu filtern, die einen Bahndrehimpuls von ± 1 aufweisen, werden polarisationsabhängige Messungen durchgeführt. Dazu wurde eine Kombination aus $\lambda/4$ -Plättchen und Linearpolarisator verwendet. Das Verzögerungsplatte induziert in geeigneter Orientierung eine Phasenverschiebung von $\pi/2$ und führt dadurch linear polarisiertes Licht in zirkular polarisiertes Licht über sowie vice versa. Dadurch kann die Emission der gewünschten Zirkularpolarisation auf die CCD abgebildet werden. Der Monochromator wird dabei weiterhin als Energiefilter genutzt. So wird die Emission der Moden erster transversaler Modenordnung von der Emission der Grundmode spektral getrennt. Für alle weiteren Messungen wird die Anregungsleistung auf 3 nJ/Puls eingestellt. Abbildung 8.2b zeigt die aufsummierte Intensität der Emission in Abhängigkeit der Position der schnellen Achse des $\lambda/4$ -Plättchens für eine vollständige Rotation des $\lambda/4$ -Plättchens in 5° Schritten. Die Position ist dabei relativ zur Achse des Linearpolarisators angegeben. In Abbildung 8.2b sind die jeweiligen Winkel durch grün bzw. lilafarben gepunktete Linien gekennzeichnet, an denen die links-

^[47]Aufspaltung von transversal elektrisch- (TE-, auch: senkrecht- oder s-) polarisierten und transversal magnetisch- (TM-, auch: parallel- oder p-) polarisierten Moden.

bzw. rechts-zirkular polarisierte Emission den Linearpolarisator ungefiltert passiert, während die entgegengesetzt zirkular polarisierte Emission vollständig gefiltert wird.

Um nun den optischen Bahndrehimpuls zu gefilterten Moden zu messen, wurden Interferenzmessungen durchgeführt. Die dafür gewählten Winkel sind in Abbildung 8.2b farblich sowie durch die Buchstaben c-f markiert. Die Messungen wurden in Spiegel-Prisma-Konfiguration durchgeführt, sodass sich auf der Kamera schließlich Bild und achsensymmetrisch gespiegeltes Bild überlagern. Eine übersichtliche Beschreibung der Vortexanalyse mittels Selbstinterferenz ist in [Lan19] zu finden. Anders als hier beschrieben wurde allerdings in den nachfolgenden Messungen versucht, die beiden Bilder bestmöglich zu überlagern. Das resultierende Interferenzmuster für die links-zirkular polarisierte Emission der Mikrokavität ist in Abbildung 8.2c, links, dargestellt. Aufgrund der Messmethode sind im Interferenzmuster doppelt so viele Aufgabelungen wie bei Messungen mit einer konstanten Phasenreferenz zu erwarten, also die doppelte Anzahl des Absolutwerts des OAM. Dies ist auch im gemessenen Interferenzmuster zu erkennen. Vom unteren Rand der Grafik betrachtet spalten sich vier Interferenzstreifen in sechs Interferenzstreifen auf. Die weißen Ziffern in der Abbildung dienen hierbei als Orientierungshilfe. Zusätzlich kann die Phasendrehung der Emission auch mithilfe der Methode der Fourieranalyse untersucht werden. Eine ausführliche Beschreibung der Methode ist in [Yam14] zu finden. So ergibt sich für die σ^- -polarisierte Emission ein Phasen-Vortex mit einer Drehung von -2π (Abbildung 8.2c, rechts), der aufgrund der Messmethode doppelt auftritt. Somit wurde ein optischer Bahndrehimpuls von -1 nachgewiesen. Auf dieselbe Weise kann die rechts-zirkular polarisierte Emission analysiert werden (siehe Abbildung 8.2e). In diesem Fall sind im Interferenzmuster, ebenfalls vom unteren Rand der Abbildung betrachtet, sechs einlaufende Interferenzstreifen zu erkennen, die in vier Interferenzstreifen münden. Daraus lässt sich ein optischer Bahndrehimpuls ableiten, der im Vergleich zur in Abbildung 8.2c gezeigten Messung in die entgegengesetzte Richtung zeigt. Eine Fourieranalyse des Interferenzmusters bestätigt dies (Abbildung 8.2e, rechts). In den beiden weiteren Messungen (Abbildung 8.2d und f) sind in den Interferenzmustern je fünf einlaufende und auslaufende Interferenzstreifen zu erkennen. Zusätzlich sind jeweils im Bereich um $y = 0$ Signaturen für einen Phasensprung wahrnehmbar, beispielsweise in beiden Fällen an einem X-förmigen Verlauf zwischen den Frequenzstreifen 4 und 5. Auch diese Vermutung wird durch die Fourieranalyse bekräftigt, die, wiederum aufgrund der Messmethode, vier Phasensprünge zwischen Bereichen mit einer Phase von $\pi/2$ und $-\pi/2$ zeigt.

Zusammenfassend wurde in diesem Kapitel das Auftreten von kohärenten, polaritonischen Moden mit einem ganzzahligen Bahndrehimpuls von ± 1 gezeigt, die sich aufgrund der verwendeten Resonatorsymmetrie ausbilden. Aufbauend auf diesen grundlegenden Ergebnissen sind weitere Untersuchungen von Interesse, die beispielsweise eine optimierte Anregung ermöglichen. Zum einen könnte dies ein räumliches Formen des Anregungsstrahls betreffen. Durch eine größere räumliche Überlappung ist so eine bevorzugte Kondensation in Moden mit einem optischen Bahndrehimpuls zu erwarten. Zum anderen wäre es möglich, durch eine höhere spektrale Auflösung auch die zu erwarteten Spin-Vortices der weiteren Moden zu analysieren [Duf15a]. Schließlich könnte durch einen rechts- bzw. links-zirkular polarisierten Anregungsstrahl gezielt eine Mode angeregt werden, die ein OAM trägt [Zam19]. Dies wäre ein Schritt in Richtung Realisierung eines schaltbaren, chiralen Polaritonlasers bei Umgebungsbedingungen.

A Expression von mCherry

Die kodierende Sequenz für mCherry wurde über die BamHI und HindIII Schnittstelle in den a pET28-His6-SUMO1 Vektor ligiert. Für die Expression wurde das nun vorliegende Plasmid in den Expressionsstamm E.coli BL21(DE3)pLysS (Novagen) transformiert. Dazu wurde 100 µl der kompetenten Zellen auf Eis aufgetaut und mit 100 ng der Plasmid-DNA 30' auf Eis inkubiert. Danach erfolgte die Hitzeschockbehandlung für 90" bei 42° C. Anschließend wurde der Ansatz 1' auf Eis inkubiert. Nach Zugabe von 500 µl LB-Medium wurde der Ansatz für 1 h bei 37° C geschüttelt. Zum Schluss wurden 50 µl der Bakterienlösung auf einer LB-Agaroseplatte mit Chloramphenicol und Kanamycin zur Selektion ausplattiert. Die Platte wurde über Nacht bei 37° C inkubiert. Für eine Vorkultur wurde eine Bakterienkolonie von der Platte gepickt und in 100 mL SB-Medium mit je 200 µl Chloramphenicol und Kanamycin überführt. Die Kultur wurde dann für 16 h bei 37° C und 180 rpm im Brutschrank geschüttelt. Mit jeweils 20 mL der gewachsenen Vorkultur wurden dann sechs 2l SB-Hauptkulturen angeimpft. Diese enthielten ebenfalls Chloramphenicol und Kanamycin im Verhältnis 1:1000. Die Kulturen wurden bei 37° C und 180 rpm bis zu einer OD600 von 0.5 inkubiert. An diesem Punkt wurde die Temperatur auf 15° C reduziert und mit 1 mM Isopropyl β -D-1-thiogalactopyranosid induziert. Nach weiteren 18 h wurden die Bakterienzellen geerntet. Die Ernte der Zellen erfolgte mittel Zentrifugation bei 4° C und 4000x g. Für die anschließende Reinigung von mCherry wurden die Bakterienpellets insgesamt in 300 ml Resuspensionspuffer (20 mM HEPES-NaOH pH 8.0; 1 M NaCl; 5 mM Imidazol; 5 mM β -Mercaptoethanol) resuspendiert. Zudem wurde ein Mix aus Proteaseinhibitoren (Leustatin/Pepstatin, AEBSF, PMSF und Aprotinin) zur Suspension hinzugegeben. Durch die anschließende Ultraschallbehandlung wurden die Zellen aufgeschlossen und die Lösung mittels Ultrazentrifugation (Beckman 45Ti, 150000x g) bei 4° C geklärt. Der klare Überstand wurde dann mit 25 ml NiNTA-Sepharose (Qiagen) für 2 h bei 4° C inkubiert. Das His6-getaggte mCherry sollte in dieser Zeit an die Sepharose binden. Die Matrix konnte dann mit Resuspensionspuffer gewaschen werden und das gebundene Protein

mit Elutionspuffer (20 mM HEPES-NaOH pH 8.0; 1 M NaCl; 500 mM Imidazol; 5 mM β -Mercaptoethanol) portionsweise von der Sepharose eluiert werden. Die mCherry-reichen Fraktionen wurden dann vereinigt und mit der SUMO-spezifischen Protease SenP2 im Verhältnis 1:1000 (Protein:Protease) versetzt. Der Verdau erfolgte für 24 h bei 4° C. Im Anschluss wurde die Probe in einem zweiten Reinigungsschritt, einer Größenausschlusschromatografie, mit Hilfe einer Superdex 200 26/60 prep grade Gelfiltrationssäule final gereinigt. Als Laufpuffer diente hierbei ddH₂O. Das mCherry eluierte während des Chromatografielaufs in einem separaten Peak. Die Peakfraktionen wurden abschließend vereinigt und auf eine finale Konzentration von 180 mg/ml aufkonzentriert.

B Gerade und ungerade Laguerre-Gauß-Moden

Im Unterabschnitt 2.3.2.1 wurden gerade und ungerade Laguerre-Gauß-Moden als Lösung der paraxialen Wellengleichung (2.43) vorgestellt. Die Feldprofile der geraden und ungeraden Laguerre-Gauß-Moden bis zur dritten Modenordnung sind in Abbildung B.1 dargestellt. In diesem Unterabschnitt wurde auch erwähnt, dass sich die geraden und ungeraden Laguerre-Gauß-Moden durch Linearkombination der Moden mit gleichen Modenindizes in die helixförmigen Laguerre-Gauß-Moden aus Gleichung (2.62) und Abbildung 2.14 überführt werden können. Dies ist exemplarisch

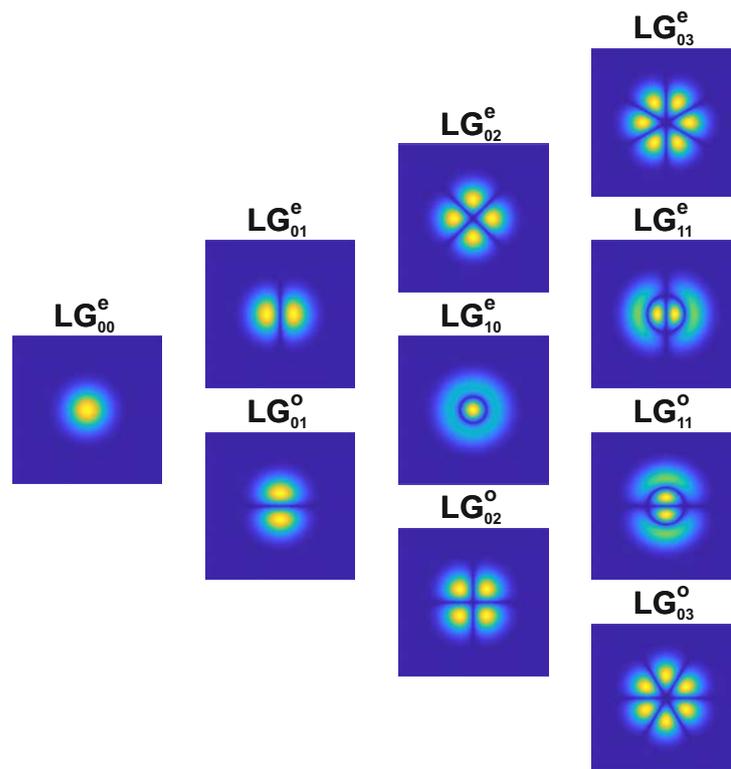


Abbildung B.1: Profile der E-Feld Verteilung der geraden und ungeraden Laguerre-Gauß-Moden bis zur dritten Modenordnung.

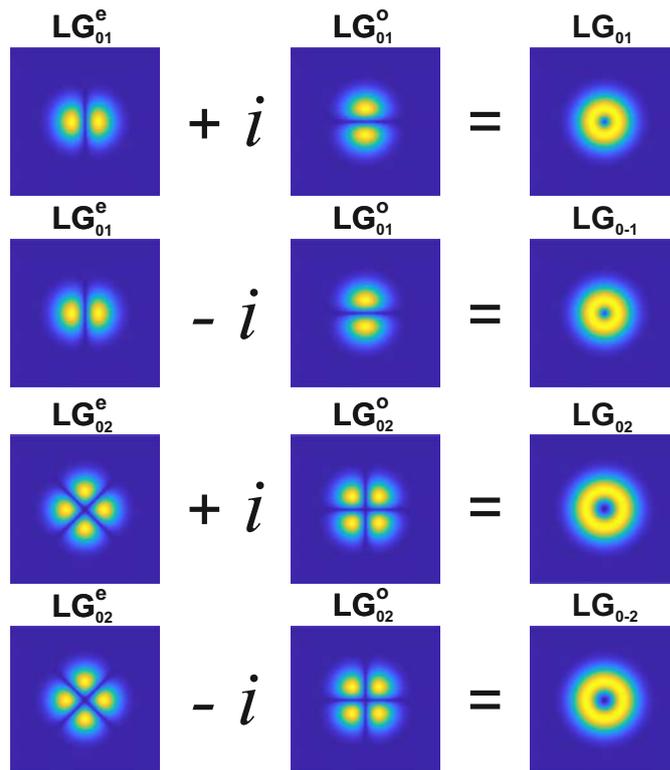


Abbildung B.2: Gerade und ungerade Laguerre-Gauß-Moden mit identischen Modenindizes können durch Linearkombination in helixförmige Laguerre-Gauß-Moden überführt werden.

für die Moden der ersten und zweiten Modenordnung in Abbildung B.2 für die Laguerre-Gauß-Moden gezeigt.

C Bestimmung der Kopplungsstärke des Bauteils mCherry2

Um die experimentell beobachteten Polaritondispersionen zu modellieren und die Kopplungsstärke zwischen mCherry-Exzitonen und Kavitätsphotonen zu ermitteln, wird die Methode gekoppelter harmonischer Oszillatoren verwendet (siehe Abschnitt 2.2.3). Im vorliegenden Fall werden dabei mehrere longitudinale Kavitätsmoden berücksichtigt, die stark mit dem primären exzitonischen Übergang von mCherry koppeln. Die Matrix liest sich wie folgt:

$$M = \begin{pmatrix} E_X & V & V & V & V \\ V & E_{C1} & 0 & 0 & 0 \\ V & 0 & E_{C2} & 0 & 0 \\ V & 0 & 0 & E_{C3} & 0 \\ V & 0 & 0 & 0 & E_{C4} \end{pmatrix}. \quad (\text{C.1})$$

Hier beschreiben E_X den exzitonischen Übergang von mCherry bei 2.11 eV, E_{C_n} die Energien der ungekoppelten Photonenmoden und V die Kopplungsstärke. Eine quantitative Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie wird unter Berücksichtigung von vier longitudinalen Kavitätenmoden erreicht, die innerhalb des Bereichs des Stoppbands der Fabry-Pérot-Kavität liegen.

Abbildung C.1 zeigt die Photolumineszenz eines planaren Bereichs neben den Potentialfällen in Falschfarbendarstellung. Zur Verdeutlichung des oberen Polaritons UP ist die Intensität des Energiebereichs zwischen 2.08 eV und 2.26 eV im Vergleich zum unteren Teil um den Faktor 8 erhöht. Die Positionen und die Krümmungen der Polaritondispersionen (LP1, LP2 und UP) können reproduziert werden, indem die ungekoppelten Photonenmoden innerhalb des Hohlraums iterativ mit der Transfer-Matrix-Methode berechnet (C1, C2, C3 und C4) und die Intensitätsverteilung mit

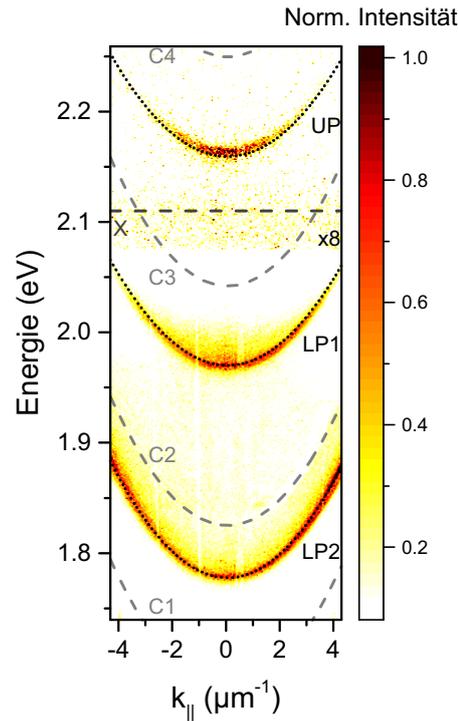


Abbildung C.1: Photolumineszenzspektrum in Falschfarbendarstellung eines planaren Bereichs neben den hemisphärischen Strukturierungen des Bauteils mCherry2. Das Spektrum setzt sich aus zwei unteren (LP1, LP2) und einem oberen (UP, Intensität um den Faktor 8 erhöht) Polaritonästen zusammen. Die Polaritondispersionen können mit einem gekoppelten Oszillatormodell (schwarz gestrichelte Linien) unter Berücksichtigung von vier Kavitätsmoden (C1-C4), dem primären exzitonen Übergang X und einer Kopplungsstärke von $V = 140$ meV reproduziert werden.

dem gekoppelten Oszillatormodell angepasst wird. Hierbei wurde ein Brechungsindex von 1.51 für den mittels Rotationsbeschichtung aufgetragenen mCherry-Dünnsfilm berücksichtigt.

Aus der Anpassung kann eine optische Kavitätslänge von 2098 nm sowie eine Kopplungsstärke von $V = 140$ meV abschätzen (entspricht einer Polariton Rabi-Frequenz von $\hbar\Omega_R = 2V = 280$ meV). Die energetische Position der oberen Polaritonmode (UP) beträgt 2.163 eV bei $k_{||} = 0$ und die energetischen Positionen der beiden unteren Polaritonäste nahe des Exzitons 1.970 eV (LP1) und 1.778 eV (LP2).

Um die exzitonischen und photonischen Anteile der Exziton-Polaritonen zu extrahieren, werden die Hopfield-Koeffizienten n mit Hilfe der folgenden Gleichung bestimmt:

$$\begin{pmatrix} E_X & V & V & V & V \\ V & E_{C1} & 0 & 0 & 0 \\ V & 0 & E_{C2} & 0 & 0 \\ V & 0 & 0 & E_{C3} & 0 \\ V & 0 & 0 & 0 & E_{C4} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta_1 \\ \beta_2 \\ \beta_3 \\ \beta_4 \end{pmatrix} = E_{Pn} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta_1 \\ \beta_2 \\ \beta_3 \\ \beta_4 \end{pmatrix} \quad (\text{C.2})$$

E_{Pn} sind die Eigenwerte der Matrix. Die Quadrate der Einträge der Eigenvektoren (α , β_1 , β_2 , β_3 und β_4) beschreiben den exzitonischen bzw. photonischen Anteil für jeden Polariton-Eigenzustand.

Aus den ermittelten Kopplungsstärken und -energien kann für die Mode LP1 ein exzitonischer Anteil 16.1% und insgesamt ein photonischer Anteil von 83.9% berechnet werden. Für die Mode LP2 ergibt sich ein exzitonischer Anteil von 8.3% und ein photonischer Anteil von 91.7%.

D Hybridisierte d-Moden in gekoppelten hemisphärischen Resonatoren

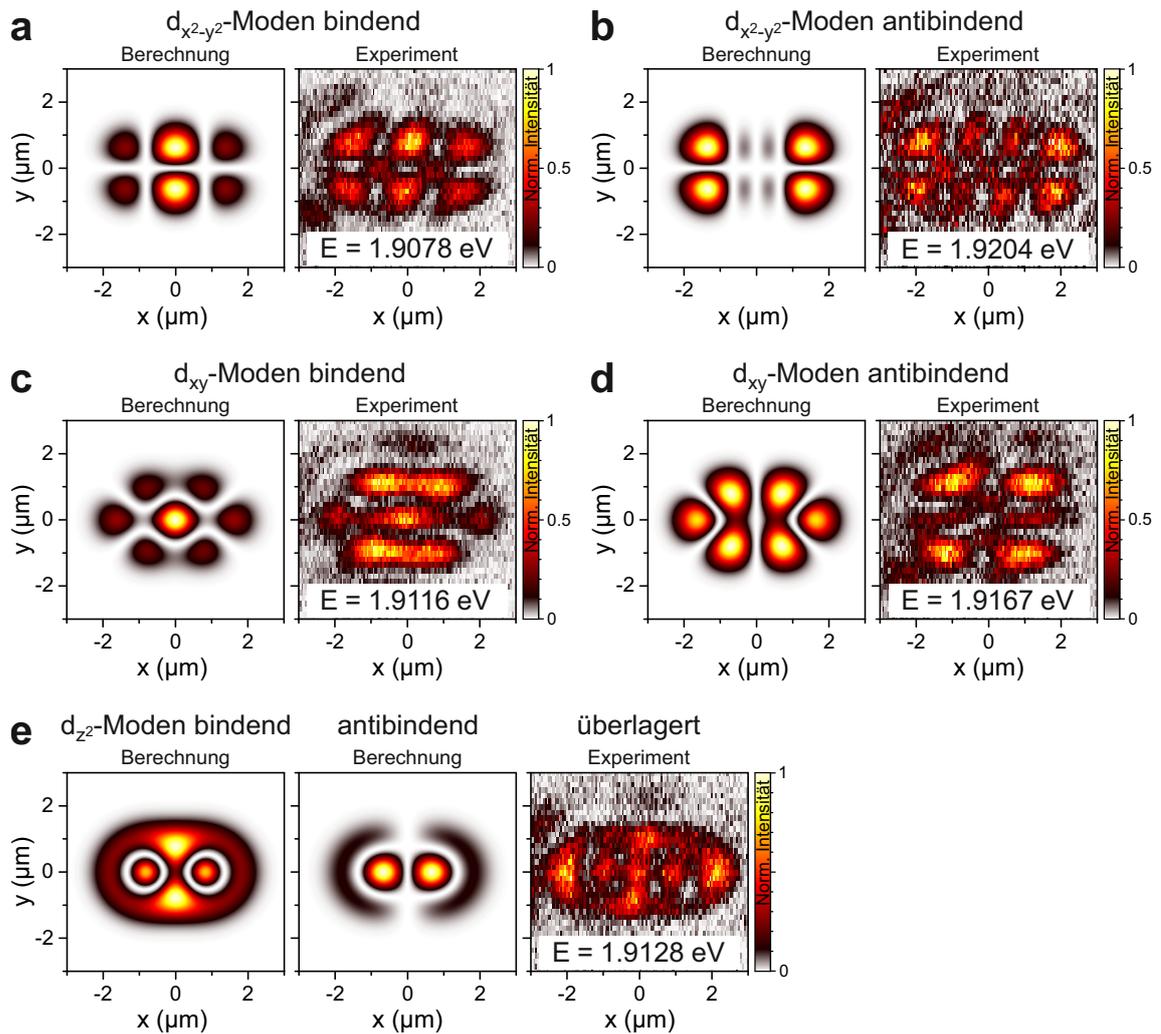


Abbildung D.1: Gegenüberstellung der durch LCAO-Methode berechneten Hybridmoden (jeweils links, Berechnung) und mittels Modentomographie gemessenen Hybridmoden (jeweils rechts, Experiment). Gezeigt sind hier, ergänzend zu Abbildung 7.3, die gekoppelten d-Moden.

Veröffentlichungen des Autors

Publikationen in Fachjournalen, sortiert nach Veröffentlichungsdatum in umgekehrt chronologischer Reihenfolge:

S. Gerhardt, M. Moczala-Dusanowska, L. Dusanowski, T. Huber, S. Betzold, J. Martín-Sánchez, R. Trotta, A. Predojević, S. Höfling und C. Schneider, *Optomechanical tuning of the polarization properties of micropillar cavity systems with embedded quantum dots*, Phys. Rev. B **101**(24), 245308 (2020).

M. Dusel*, S. Betzold*, O. A. Egorov, S. Klembt, J. Ohmer, U. Fischer, S. Höfling und C. Schneider, *equal contribution, *Room temperature organic exciton-polariton condensate in a lattice*, Nat. Commun. **11**, 2863 (2020).

H. Suchomel, M. Klaas, S. Betzold, P. Gagel, J. Beierlein, S. Klembt, C. Schneider und S. Höfling, *Spatio-temporal coherence in vertically emitting GaAs-based electrically driven polariton lasers*, Appl. Phys. Lett. **116**(17), 171103 (2020).

S. Betzold, M. Dusel, O. Kyriienko, C. P. Dietrich, S. Klembt, J. Ohmer, U. Fischer, I. A. Shelykh, C. Schneider und S. Höfling, *Coherence and Interaction in Confined Room-Temperature Polariton Condensates with Frenkel Excitons*, ACS Photonics **7**(2), 384 (2020).

S. Gerhardt, M. Deppisch, S. Betzold, T. H. Harder, T. C. H. Liew, A. Predojević, S. Höfling und C. Schneider, *Polarization-dependent light-matter coupling and highly indistinguishable resonant fluorescence photons from quantum dot-micropillar cavities with elliptical cross section*, Phys. Rev. B **100**(11), 115305 (2019).

M. Klaas, O. A. Egorov, T. C. H. Liew, A. Nalitov, V. Marković, H. Suchomel, T. H. Harder, S. Betzold, E. A. Ostrovskaya, A. Kavokin, S. Klembt, S. Höfling und C. Schneider, *Nonresonant spin selection methods and polarization control in exciton-polariton condensates*, Phys. Rev. B **99**(11), 115303 (2019).

O. Iff, N. Lundt, S. Betzold, L. N. Tripathi, M. Emmerling, S. Tongay, Y. J. Lee, S.-H. Kwon, S. Höfling und C. Schneider, *Deterministic coupling of quantum emitters in WSe₂ monolayers to plasmonic nanocavities*, Opt. Express **26**(20), 25944 (2018).

M. Waldherr, N. Lundt, M. Klaas, S. Betzold, M. Wurdack, V. Baumann, E. Estrecho, A. Nalitov, E. Cherotchenko, H. Cai, E. A. Ostrovskaya, A. V. Kavokin, S. Tongay, S. Klemmt, S. Höfling und C. Schneider, *Observation of bosonic condensation in a hybrid monolayer MoSe₂-GaAs microcavity*, Nat. Commun. **9**, 3286 (2018).

S. Gerhardt, J. Iles-Smith, D. P. S. McCutcheon, Y.-M. He, S. Unsleber, S. Betzold, N. Gregerson, J. Mørk, S. Höfling und C. Schneider, *Intrinsic and environmental effects on the interference properties of a high-performance quantum dot single-photon source*, Phys. Rev. B **97**(19), 195432 (2018).

L. N. Tripathi, O. Iff, S. Betzold, L. Dusanowski, K. Moon, Y. J. Lee, S. H. Kwon, S. Höfling und C. Schneider, *Spontaneous Emission Enhancement in Strain-Induced WSe₂ Monolayer-Based Quantum Light Sources on Metallic Surfaces*, ACS Photonics **5**(5), 1919 (2018).

S. Betzold, C. P. Dietrich, M. Dusel, M. Emmerling, L. Tropic, M. Schubert, N. M. Kronenberg, J. Ohmer, U. Fischer, M. Gather und S. Höfling, *Polariton-lasing in microcavities filled with fluorescent proteins*, in M. Razeghi, G. J. Brown, G. Leo und J. S. Lewis (Herausgeber), *Quantum Sensing and Nano Electronics and Photonics XV*, SPIE (2018).

S. Betzold, S. Herbst, A. A. P. Trichet, J. M. Smith, F. Würthner, S. Höfling und C. P. Dietrich, *Tunable Light-Matter Hybridization in Open Organic Microcavities*, ACS Photonics **5**(1), 90 (2018).

N. Lundt, S. Stoll, P. Nagler, A. Nalitov, S. Klemmt, S. Betzold, J. Goddard, E. Frieling, A. V. Kavokin, C. Schüller, T. Korn, S. Höfling und C. Schneider, *Observation of macroscopic valley-polarized monolayer exciton-polaritons at room temperature*, Phys. Rev. B **96**(24), 241403(R) (2017).

H. Suchomel, S. Kreutzer, M. Jörg, S. Brodbeck, M. Pieczarka, S. Betzold, G. Şek, C. Schneider und S. Höfling, *Room temperature strong coupling in a semiconductor*

microcavity with embedded AlGaAs quantum wells designed for polariton lasing, Opt. Express **25**(20), 24816 (2017).

M. Dusel, S. Betzold, S. Brodbeck, S. Herbst, F. Würthner, D. Friedrich, B. Hecht, S. Höfling und C. P. Dietrich, *Three-dimensional photonic confinement in imprinted liquid crystalline pillar microcavities*, Appl. Phys. Lett. **110**(20), 201113 (2017).

N. Lundt, P. Nagler, A. Nalitov, S. Klemmt, M. Wurdack, S. Stoll, T. H. Harder, S. Betzold, V. Baumann, A. V. Kavokin, C. Schüller, T. Korn, S. Höfling und C. Schneider, *Valley polarized relaxation and upconversion luminescence from Tamm-plasmon trion-polaritons with a MoSe₂ monolayer*, 2D Materials **4**(2), 025096 (2017).

C. P. Dietrich, M. Siegert, S. Betzold, J. Ohmer, U. Fischer und S. Höfling, *Exciton dynamics in solid-state green fluorescent protein*, Appl. Phys. Lett. **110**(4), 043703 (2017).

N. Lundt, S. Klemmt, E. Cherotchenko, S. Betzold, O. Iff, A. Nalitov, M. Klaas, C. P. Dietrich, A. V. Kavokin, S. Höfling und C. Schneider, *Room-temperature Tamm-plasmon exciton-polaritons with a WSe₂ monolayer*, Nat. Commun. **7**, 13328 (2016).

T. Braun, S. Betzold, N. Lundt, M. Kamp, S. Höfling und C. Schneider, *Impact of ex situ rapid thermal annealing on magneto-optical properties and oscillator strength of In(Ga)As quantum dots*, Phys. Rev. B **93**(15), 155307 (2016).

Tagungsbeiträge, in umgekehrt chronologischer Reihenfolge:

S. Betzold, M. Dusel, C. P. Dietrich, S. Klemmt, J. Ohmer, U. Fischer, C. Schneider, S. Höfling, *Red-emitting, room temperature polariton condensation in a hemispherical microcavity filled with fluorescent proteins* (Vortrag), Workshop on Strong Coupling with Organic Molecules 2018 (SCOM) 2018, Eindhoven, Niederlande, 16.04.2018 - 18.04.2018.

S. Betzold, M. Dusel, S. Herbst, A. A. P. Trichet, J. M. Smith, J. Ohmer, U. Fischer, F. Würthner, S. Höfling, C. P. Dietrich, *Tunable light-matter hybridization in*

open organic microcavities (Vortrag), Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (DPG) 2018, Berlin, Deutschland, 11.03.2018 - 16.03.2018.

S. Betzold, S. Herbst, F. Würthner, A. A. P. Trichet, J. M. Smith, J. Ohmer, U. Fischer, S. Höfling, C. P. Dietrich, *Tunable light-matter hybridization in open organic microcavities* (Poster), Workshop on Condensates of Light, Bad Honnef, Deutschland, 14.01.2018 - 17.01.2018.

S. Betzold, S. Herbst, F. Würthner, A. A. P. Trichet, J. M. Smith, J. Ohmer, U. Fischer, S. Höfling, C. P. Dietrich, *Tunable light-matter hybridization in open organic microcavities* (Poster), International Conference on Physics of Light-Matter Coupling in Nanostructures 2017 (PLMCN18), Würzburg, Deutschland, 10.07.2017 - 14.07.2017.

C. P. Dietrich, S. Betzold, M. Dusel, M. Emmerling, J. Ohmer, U. Fischer, S. Herbst, F. Würthner, M. C. Gather, S. Höfling, *Frenkel excitons in zero-dimensional photonic structures* (Poster), Symposium on Quantum Science and Quantum Engineering (QSQE), Würzburg, Deutschland, 04.04.2017 - 06.04.2017.

S. Betzold, M. Dusel, J. Ohmer, U. Fischer, C. P. Dietrich, S. Höfling, *Three-dimensional confinement and exciton-polaritons in open organic microcavities* (Vortrag), Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (DPG) 2017, Dresden, Deutschland, 19.03.2017 - 24.03.2017.

S. Betzold, C. P. Dietrich, S. Höfling, *Exciton-Polaritons in Open Organic Microcavities* (Vortrag), European Optical Society Annual Meeting (EOSAM) 2016, Berlin, Deutschland, 26.09.2016 - 30.09.2016.

S. Betzold, C. P. Dietrich, S. Höfling, *Exciton-Polaritons in Open Organic Microcavities* (Vortrag), Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (DPG) 2016, Regensburg, Deutschland, 06.03.2016 - 12.03.2016.

Literaturverzeichnis

- [Adi15] A. F. Adiyatullin, M. D. Anderson, P. V. Busi, H. Abbaspour, R. André, M. T. Portella-Oberli und B. Deveaud, *Temporally resolved second-order photon correlations of exciton-polariton Bose-Einstein condensate formation*, Appl. Phys. Lett. **107**(22) (2015).
- [Agr68] V. M. Agranovich und B. S. Toshich, *Collective properties of Frenkel excitons*, Sov. Phys. JETP **26**(1), 104 (1968).
- [Alb13] R. Albrecht, A. Bommer, C. Deutsch, J. Reichel und C. Becher, *Coupling of a Single Nitrogen-Vacancy Center in Diamond to a Fiber-Based Microcavity*, Phys. Rev. Lett. **110**(24) (2013).
- [All92] L. Allen, M. W. Beijersbergen, R. J. C. Spreeuw und J. P. Woerdman, *Orbital angular momentum of light and the transformation of Laguerre-Gaussian laser modes*, Phys. Rev. A **45**(11), 8185 (1992).
- [Amo09] A. Amo, D. Sanvitto, F. P. Laussy, D. Ballarini, E. D. Valle, M. D. Martin, A. Lemaître, J. Bloch, D. N. Krizhanovskii, M. S. Skolnick, C. Tejedor und L. Viña, *Collective fluid dynamics of a polariton condensate in a semiconductor microcavity*, Nature **457**(7227), 291 (2009).
- [Amo16] A. Amo und J. Bloch, *Exciton-polaritons in lattices: A non-linear photonic simulator*, C. R. Phys. **17**(8), 934 (2016).
- [And95] M. H. Anderson, J. R. Ensher, M. R. Matthews, C. E. Wieman und E. A. Cornell, *Observation of Bose-Einstein Condensation in a Dilute Atomic Vapor*, Science **269**(5221), 198 (1995).
- [Ash12] N. W. Ashcroft und N. Mermin, *Solid State Physics*, South Melbourne Brooks/Cole Thomson Learning (2012).

- [Bag87] V. Bagnato, D. E. Pritchard und D. Kleppner, *Bose-Einstein condensation in an external potential*, Phys. Rev. A **35**(10), 4354 (1987).
- [Bag91] V. Bagnato und D. Kleppner, *Bose-Einstein condensation in low-dimensional traps*, Phys. Rev. A **44**(11), 7439 (1991).
- [Baj12] D. Bajoni, *Polariton lasers. Hybrid light-matter lasers without inversion*, J. Phys. D: Appl. Phys. **45**(31), 313001 (2012).
- [Bal07] R. Balili, V. Hartwell, D. Snoko, L. Pfeiffer und K. West, *Bose-Einstein condensation of microcavity polaritons in a trap*, Science **316**(5827), 1007 (2007).
- [Bal13] D. Ballarini, M. D. Giorgi, E. Cancellieri, R. Houdré, E. Giacobino, R. Cingolani, A. Bramati, G. Gigli und D. Sanvitto, *All-optical polariton transistor*, Nat. Commun. **4**, 2734 (2013).
- [Ban04a] M. A. Bandres, *Elegant Ince-Gaussian beams*, Opt. Lett. **29**(15), 1724 (2004).
- [Ban04b] M. A. Bandres und J. C. Gutiérrez-Vega, *Ince-Gaussian beams*, Opt. Lett. **29**(2), 144 (2004).
- [Ban04c] M. A. Bandres und J. C. Gutiérrez-Vega, *Ince-Gaussian modes of the paraxial wave equation and stable resonators*, Journal of the Optical Society of America A **21**(5), 873 (2004).
- [Bäs93] H. Bässler, *Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors a Monte Carlo Simulation Study*, Physica Status Solidi (B) **175**(1), 15 (1993).
- [Bau15] T. Bauer, P. Banzer, E. Karimi, S. Orlov, A. Rubano, L. Marrucci, E. Santamato, R. W. Boyd und G. Leuchs, *Observation of optical polarization Möbius strips*, Science **347**(6225), 964 (2015).
- [Bay98] M. Bayer, T. Gutbrod, J. P. Reithmaier, A. Forchel, T. L. Reinecke, P. A. Knipp, A. A. Dremin und V. D. Kulakovskii, *Optical Modes in Photonic Molecules*, Phys. Rev. Lett. **81**(12), 2582 (1998).
- [Bay00] M. Bayer, T. Gutbrod, A. Forchel, P. A. Knipp und T. L. Reinecke, *Confined optical modes in photonic dots and molecules*, Physica Status Solidi (A) **178**(1), 545 (2000).

- [Ber71] V. L. Berezinsky, *Destruction of long range order in one-dimensional and two-dimensional systems having a continuous symmetry group. I. Classical systems*, Sov. Phys. JETP **32**, 493 (1971).
- [Ber17] N. G. Berloff, M. Silva, K. Kalinin, A. Askitopoulos, J. D. Töpfer, P. Cilibrizzi, W. Langbein und P. G. Lagoudakis, *Realizing the classical XY Hamiltonian in polariton simulators*, Nat. Mater. **16**(11), 1120 (2017).
- [Bet18a] S. Betzold, C. P. Dietrich, M. Dusel, M. Emmerling, L. Tropsch, M. Schubert, N. M. Kronenberg, J. Ohmer, U. Fischer, M. Gather und S. Höfling, *Polariton-lasing in microcavities filled with fluorescent proteins*, in M. Razzeghi, G. J. Brown, G. Leo und J. S. Lewis (Herausgeber), *Quantum Sensing and Nano Electronics and Photonics XV*, SPIE (2018).
- [Bet18b] S. Betzold, S. Herbst, A. A. Trichet, J. M. Smith, F. Würthner, S. Höfling und C. P. Dietrich, *Tunable Light-Matter Hybridization in Open Organic Microcavities*, ACS Photonics **5**(1), 90 (2018).
- [Bet20] S. Betzold, M. Dusel, O. Kyriienko, C. P. Dietrich, S. Klemmt, J. Ohmer, U. Fischer, I. A. Shelykh, C. Schneider und S. Höfling, *Coherence and Interaction in Confined Room-Temperature Polariton Condensates with Frenkel Excitons*, ACS Photonics **7**(2), 384 (2020).
- [Bha13] P. Bhattacharya, B. Xiao, A. Das, S. Bhowmick und J. Heo, *Solid State Electrically Injected Exciton-Polariton Laser*, Phys. Rev. Lett. **110**(20) (2013).
- [Bha14] P. Bhattacharya, T. Frost, S. Deshpande, M. Z. Baten, A. Hazari und A. Das, *Room temperature electrically injected polariton laser*, Phys. Rev. Lett. **112**(23), 29 (2014).
- [Bla12] R. Blatt und C. F. Roos, *Quantum simulations with trapped ions*, Nat. Phys. **8**(4), 277 (2012).
- [Bli15] K. Y. Bliokh, F. J. Rodríguez-Fortuño, F. Nori und A. V. Zayats, *Spin-orbit interactions of light*, Nat. Photonics **9**(12), 796 (2015).
- [Blo08] I. Bloch, J. Dalibard und W. Zwerger, *Many-body physics with ultracold gases*, Rev. Mod. Phys. **80**(3), 885 (2008).

- [Blo12] I. Bloch, J. Dalibard und S. Nascimbène, *Quantum simulations with ultracold quantum gases*, Nat. Phys. **8**(4), 267 (2012).
- [Bos24] Bose, *Plancks Gesetz und Lichtquantenhypothese*, Zeitschrift für Physik **26**(1), 178 (1924).
- [Bre02] H.-P. Breuer und F. Petruccione, *The Theory of Open Quantum Systems*, Oxford University Press, Oxford New York (2002).
- [Bri11] A. S. Brichkin, S. I. Novikov, A. V. Larionov, V. D. Kulakovskii, M. M. Glazov, C. Schneider, S. Höfling, M. Kamp und A. Forchel, *Effect of Coulomb interaction on exciton-polariton condensates in GaAs pillar microcavities*, Phys. Rev. B **84**, 195301 (2011).
- [Brü05] W. Brütting (Herausgeber), *Physics of Organic Semiconductors*, Wiley-VCH (2005).
- [Brü12] R. Brückner, A. A. Zakhidov, R. Scholz, M. Sudzius, S. I. Hintschich, H. Fröb, V. G. Lyssenko und K. Leo, *Phase-locked coherent modes in a patterned metal-organic microcavity*, Nat. Photonics **6**(5), 322 (2012).
- [Bul98] V. Bulović, *Transform-Limited, Narrow-Linewidth Lasing Action in Organic Semiconductor Microcavities*, Science **279**(5350), 553 (1998).
- [Byr14] T. Byrnes, N. Y. Kim und Y. Yamamoto, *Exciton-polariton condensates*, Nat. Phys. **10**(11), 803 (2014).
- [Car13] I. Carusotto und C. Ciuti, *Quantum fluids of light*, Rev. Mod. Phys. **85**(1), 299 (2013).
- [Cha54] D. M. Chapin, C. S. Fuller und G. L. Pearson, *A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power*, J. Appl. Phys. **25**(5), 676 (1954).
- [Cha94] M. Chalfie, Y. Tu, G. Euskirchen, W. Ward und D. Prasher, *Green fluorescent protein as a marker for gene expression*, Science **263**(5148), 802 (1994).

- [Chr07] S. Christopoulos, G. B. H. Von Högersthal, A. J. D. Grundy, P. G. Lagoudakis, A. V. Kavokin, J. J. Baumberg, G. Christmann, R. Butté, E. Feltin, J. F. Carlin und N. Grandjean, *Room-temperature polariton lasing in semiconductor microcavities*, Phys. Rev. Lett. **98**(12), 1 (2007).
- [Chr08] G. Christmann, R. Butté, E. Feltin, J.-F. Carlin und N. Grandjean, *Room temperature polariton lasing in a GaN/AlGaN multiple quantum well microcavity*, Appl. Phys. Lett. **93**(5), 051102 (2008).
- [Cir12] J. I. Cirac und P. Zoller, *Goals and opportunities in quantum simulation*, Nat. Phys. **8**(4), 264 (2012).
- [Ciu98] C. Ciuti, V. Savona, C. Piermarocchi, A. Quattropani und P. Schwendimann, *Role of the exchange of carriers in elastic exciton-exciton scattering in quantum wells*, Phys. Rev. B **58**(12), 7926 (1998).
- [Com08a] M. Combescot, O. Betbeder-Matibet und F. Dubin, *The many-body physics of composite bosons*, Phys. Rep. **463**(5-6), 215 (2008).
- [Com08b] M. Combescot und W. Pogosov, *Microscopic derivation of Frenkel excitons in second quantization*, Phys. Rev. B **77**(8), 085206 (2008).
- [Com09] M. Combescot und W. Pogosov, *Composite boson many-body theory for Frenkel excitons*, The European Physical Journal B **68**(2), 161 (2009).
- [Con28] E. U. Condon, *Nuclear Motions Associated with Electron Transitions in Diatomic Molecules*, Phys. Rev. **32**(6), 858 (1928).
- [Coo17] T. Cookson, K. Georgiou, A. Zasedatelev, R. T. Grant, T. Virgili, M. Cavazzini, F. Galeotti, C. Clark, N. G. Berloff, D. G. Lidzey und P. G. Lagoudakis, *A Yellow Polariton Condensate in a Dye Filled Microcavity*, Adv. Opt. Mater. **5**(18), 1 (2017).
- [Cor96] B. P. Cormack, R. H. Valdivia und S. Falkow, *FACS-optimized mutants of the green fluorescent protein (GFP)*, Gene **173**(1), 33 (1996).

- [Cot01] M. Cotlet, J. Hofkens, M. Maus, T. Gensch, M. V. der Auweraer, J. Michiels, G. Dirix, M. V. Guyse, J. Vanderleyden, A. J. W. G. Visser und F. C. D. Schryver, *Excited-State Dynamics in the Enhanced Green Fluorescent Protein Mutant Probed by Picosecond Time-Resolved Single Photon Counting Spectroscopy*, The Journal of Physical Chemistry B **105**(21), 4999 (2001).
- [Cre99] T. Creemers, A. Lock, V. Subramaniam, T. Jovin und S. Völker, *Three photoconvertible forms of green fluorescent protein identified by spectral hole-burning*, Nat. Struct. Biol. **6**(6), 557 (1999).
- [Ćwi14] J. A. Ćwik, S. Reja, P. B. Littlewood und J. Keeling, *Polariton condensation with saturable molecules dressed by vibrational modes*, EPL (Europhysics Letters) **105**(4), 47009 (2014).
- [Czy08] G. Czycholl, *Theoretische Festkörperphysik: von den klassischen Modellen zu modernen Forschungsthemen*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (2008).
- [Dad11] A. C. Dada, J. Leach, G. S. Buller, M. J. Padgett und E. Andersson, *Experimental high-dimensional two-photon entanglement and violations of generalized Bell inequalities*, Nat. Phys. **7**(9), 677 (2011).
- [Dai11] J. Dai, C. X. Xu, X. W. Sun und X. H. Zhang, *Exciton-polariton microphotoluminescence and lasing from ZnO whispering-gallery mode microcavities*, Appl. Phys. Lett. **98**(16), 2009 (2011).
- [Dal96] F. Dalfovo, L. Pitaevskii und S. Stringari, *Order parameter at the boundary of a trapped Bose gas*, Phys. Rev. A **54**(5), 4213 (1996).
- [Das14] K. S. Daskalakis, S. A. Maier, R. Murray und S. Kéna-Cohen, *Nonlinear interactions in an organic polariton condensate*, Nat. Mater. **13**(3), 271 (2014).
- [Das15] K. S. Daskalakis, S. A. Maier und S. Kéna-Cohen, *Spatial Coherence and Stability in a Disordered Organic Polariton Condensate*, Phys. Rev. Lett. **115**, 035301 (2015).
- [Dav95] K. B. Davis, M. O. Mewes, M. R. Andrews, N. J. van Druten, D. S. Durfee, D. M. Kurn und W. Ketterle, *Bose-Einstein Condensation in a Gas of Sodium Atoms*, Phys. Rev. Lett. **75**(22), 3969 (1995).

- [Dav13] A. Davydov, *Theory of Molecular Excitons*, Springer US (2013).
- [Del19] A. Delteil, T. Fink, A. Schade, S. Höfling, C. Schneider und A. İmamoğlu, *Towards polariton blockade of confined exciton–polaritons*, Nat. Mater. **18**(3), 219 (2019).
- [Dem03] W. Demtröder, *Molekülphysik: Theoretische Grundlagen und experimentelle Methoden*, Oldenbourg, München (2003).
- [Den03] H. Deng, G. Weihs, D. Snoke, J. Bloch und Y. Yamamoto, *Polariton lasing vs. photon lasing in a semiconductor microcavity*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **100**(26), 15318 (2003).
- [Den10] H. Deng, H. Haug und Y. Yamamoto, *Exciton-polariton Bose-Einstein condensation*, Rev. Mod. Phys. **82**(2), 1489 (2010).
- [DG12] M. De Giorgi, D. Ballarini, E. Cancellieri, F. M. Marchetti, M. H. Szymanska, C. Tejedor, R. Cingolani, E. Giacobino, A. Bramati, G. Gigli und D. Sanvitto, *Control and ultrafast dynamics of a two-fluid polariton switch*, Phys. Rev. Lett. **109**(26) (2012).
- [Die10] C. P. Dietrich, M. Lange, G. Benndorf, H. von Wenckstern und M. Grundmann, *Donor–acceptor pair recombination in non-stoichiometric ZnO thin films*, Solid State Commun. **150**(7-8), 379 (2010).
- [Die14] C. P. Dietrich, S. Höfling und M. C. Gather, *Multi-state lasing in self-assembled ring-shaped green fluorescent protein microcavities*, Appl. Phys. Lett. **105**(23) (2014).
- [Die16] C. P. Dietrich, A. Steude, L. Tropic, M. Schubert, N. M. Kronenberg, K. Ostermann, S. Höfling und M. C. Gather, *An exciton-polariton laser based on biologically produced fluorescent protein*, Sci. Adv. **2**(8), e1600666 (2016).
- [Die17a] C. P. Dietrich, M. Karl, J. Ohmer, U. Fischer, M. C. Gather und S. Höfling, *Molding Photonic Boxes into Fluorescent Emitters by Direct Laser Writing*, Adv. Mater. **29**(16), 1605236 (2017).

- [Die17b] C. P. Dietrich, M. Siegert, S. Betzold, J. Ohmer, U. Fischer und S. Höfling, *Exciton dynamics in solid-state green fluorescent protein*, Appl. Phys. Lett. **110**(4), 043703 (2017).
- [Die17c] C. P. Dietrich, A. Steude, M. Schubert, J. Ohmer, U. Fischer, S. Höfling und M. C. Gather, *Strong Coupling in Fully Tunable Microcavities Filled with Biologically Produced Fluorescent Proteins*, Adv. Opt. Mater. **5**(1), 1 (2017).
- [Dir27] P. A. M. Dirac, *The quantum theory of the emission and absorption of radiation*, Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character **114**(767), 243 (1927).
- [Dol10] P. R. Dolan, G. M. Hughes, F. Grazioso, B. R. Patton und J. M. Smith, *Femtoliter tunable optical cavity arrays*, Opt. Lett. **35**(21), 3556 (2010).
- [Don16] S. Donati, L. Dominici, G. Dagvadorj, D. Ballarini, M. D. Giorgi, A. Bramati, G. Gigli, Y. G. Rubo, M. H. Szymańska und D. Sanvitto, *Twist of generalized skyrmions and spin vortices in a polariton superfluid*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **113**(52), 14926 (2016).
- [Dre16] A. Dreismann, H. Ohadi, Y. del Valle-Inclan Redondo, R. Balili, Y. G. Rubo, S. I. Tsintzos, G. Deligeorgis, Z. Hatzopoulos, P. G. Savvidis und J. J. Baumberg, *A sub-femtojoule electrical spin-switch based on optically trapped polariton condensates*, Nat. Mater. **15**(10), 1074 (2016).
- [Dro11] M. Drobizhev, N. S. Makarov, S. E. Tillo, T. E. Hughes und A. Rebane, *Two-photon absorption properties of fluorescent proteins*, Nat. Methods **8**(5), 393 (2011).
- [Dro12] M. Drobizhev, N. S. Makarov, S. E. Tillo, T. E. Hughes und A. Rebane, *Describing Two-Photon Absorptivity of Fluorescent Proteins with a New Vibronic Coupling Mechanism*, The Journal of Physical Chemistry B **116**(5), 1736 (2012).
- [Duf14] S. Dufferwiel, F. Fras, A. Trichet, P. M. Walker, F. Li, L. Giriunas, M. N. Makhonin, L. R. Wilson, J. M. Smith, E. Clarke, M. S. Skolnick und D. N. Krizhanovskii, *Strong exciton-photon coupling in open semiconductor microcavities*, Appl. Phys. Lett. **104**(19) (2014).

- [Duf15a] S. Dufferwiel, F. Li, E. Cancellieri, L. Giriunas, A. A. Trichet, D. M. Whittaker, P. M. Walker, F. Fras, E. Clarke, J. M. Smith, M. S. Skolnick und D. N. Krizhanovskii, *Spin Textures of Exciton-Polaritons in a Tunable Microcavity with Large TE-TM Splitting*, Phys. Rev. Lett. **115**(24) (2015).
- [Duf15b] S. Dufferwiel, F. Li, A. A. Trichet, L. Giriunas, P. M. Walker, I. Farrer, D. A. Ritchie, J. M. Smith, M. S. Skolnick und D. N. Krizhanovskii, *Tunable polaritonic molecules in an open microcavity system*, Appl. Phys. Lett. **107**(20) (2015).
- [Dus17] M. Dusel, S. Betzold, S. Brodbeck, S. Herbst, F. Würthner, D. Friedrich, B. Hecht, S. Höfling und C. P. Dietrich, *Three-dimensional photonic confinement in imprinted liquid crystalline pillar microcavities*, Appl. Phys. Lett. **110**(20), 201113 (2017).
- [Dus20] M. Dusel, S. Betzold, O. A. Egorov, S. Klemmt, J. Ohmer, U. Fischer, S. Höfling und C. Schneider, *Room temperature organic exciton-polariton condensate in a lattice*, Nat. Commun. **11**, 2863 (2020).
- [Ein05] A. Einstein, *Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt*, Ann. Phys. **322**(6), 132 (1905).
- [Ein25] A. Einstein, *Quantentheorie des einatomigen idealen Gases*, Sitz. ber. Preuss. Akad. Wiss. **1**, 3 (1925).
- [Fac11] A. Facchetti, *π -Conjugated Polymers for Organic Electronics and Photovoltaic Cell Applications*, Chem. Mater. **23**(3), 733 (2011).
- [Fan09] C. Fang, R. R. Frontiera, R. Tran und R. A. Mathies, *Mapping GFP structure evolution during proton transfer with femtosecond Raman spectroscopy*, Nature **462**(7270), 200 (2009).
- [Fic14] R. Fickler, R. Lapkiewicz, M. Huber, M. P. Lavery, M. J. Padgett und A. Zeilinger, *Interface between path and orbital angular momentum entanglement for high-dimensional photonic quantum information*, Nat. Commun. **5**(1) (2014).
- [Fla10] H. Flayac, I. A. Shelykh, D. D. Solnyshkov und G. Malpuech, *Topological stability of the half-vortices in spinor exciton-polariton condensates*, Phys. Rev. B **81**(4) (2010).

- [Fla16] L. C. Flatten, Z. He, D. M. Coles, A. A. Trichet, A. W. Powell, R. A. Taylor, J. H. Warner und J. M. Smith, *Room-Temperature exciton-polaritons with two-dimensional WS₂*, Sci. Rep. **6** (2016).
- [For04] S. R. Forrest, *The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic*, Nature **428**(6986), 911 (2004).
- [Fos04] D. H. Foster und J. U. Nöckel, *Methods for 3-D vector microcavity problems involving a planar dielectric mirror*, Opt. Commun. **234**(1-6), 351 (2004).
- [FS08] M. Fernández-Suárez und A. Y. Ting, *Fluorescent probes for super-resolution imaging in living cells*, Nat. Rev. Mol. Cell Biol. **9**(12), 929 (2008).
- [Gal12] M. Galbiati, L. Ferrier, D. D. Solnyshkov, D. Tanese, E. Wertz, A. Amo, M. Abbarchi, P. Senellart, I. Sagnes, A. Lemaître, E. Galopin, G. Malpuech und J. Bloch, *Polariton condensation in photonic molecules*, Phys. Rev. Lett. **108**(12), 1 (2012).
- [Gao12] T. Gao, P. S. Eldridge, T. C. H. Liew, S. I. Tsintzos, G. Stavrinidis, G. Deligeorgis, Z. Hatzopoulos und P. G. Savvidis, *Polariton condensate transistor switch*, Phys. Rev. B **85**(23), 235102 (2012).
- [Gat11] M. C. Gather und S. H. Yun, *Single-cell biological lasers*, Nat. Photonics **5**(7), 406 (2011).
- [Gei62] G. Geissler und H. Remy, *Patent, DE 1.130.099 (24 Oct. 1959)*, Chem. Abstr. **57**, P11346f. (1962).
- [Gor55] J. P. Gordon, H. J. Zeiger und C. H. Townes, *The Maser—New Type of Microwave Amplifier, Frequency Standard, and Spectrometer*, Phys. Rev. **99**(4), 1264 (1955).
- [Gör12] D. Görl, X. Zhang und F. Würthner, *Molecular Assemblies of Perylene Bisimide Dyes in Water*, Angew. Chem. Int. Ed. **51**(26), 6328 (2012).
- [Grö06] S. Gröblacher, T. Jennewein, A. Vaziri, G. Weihs und A. Zeilinger, *Experimental quantum cryptography with qutrits*, New J. Phys. **8**(5), 75 (2006).

- [Gro10] T. Grossmann, S. Schleede, M. Hauser, M. B. Christiansen, C. Vannahme, C. Eschenbaum, S. Klinkhammer, T. Beck, J. Fuchs, G. U. Nienhaus, U. Lemmer, A. Kristensen, T. Mappes und H. Kalt, *Low-threshold conical microcavity dye lasers*, Appl. Phys. Lett. **97**(6), 063304 (2010).
- [Gui16] T. Guillet und C. Brimont, *Polariton condensates at room temperature*, C. R. Phys. **17**(8), 946 (2016).
- [Gut98] T. Gutbrod, M. Bayer, A. Forchel, J. P. Reithmaier, T. L. Reinecke, S. Rudin und P. A. Knipp, *Weak and strong coupling of photons and excitons in photonic dots*, Phys. Rev. B **57**(16), 9950 (1998).
- [Ha17] D. T. Ha, D. T. Thuy, V. T. Hoa, T. T. T. Van und N. A. Viet, *On the theory of three types of polaritons (phonon, exciton and plasmon polaritons)*, Journal of Physics: Conference Series **865**, 012007 (2017).
- [Hak06] H. Haken und H. C. Wolf, *Molekülphysik und Quantenchemie*, Springer-Verlag (2006).
- [Hal62] R. N. Hall, G. E. Fenner, J. D. Kingsley, T. J. Soltys und R. O. Carlson, *Coherent Light Emission From GaAs Junctions*, Phys. Rev. Lett. **9**(9), 366 (1962).
- [Hay12] A. Hayat, C. Lange, L. A. Rozema, A. Darabi, H. M. van Driel, A. M. Steinberg, B. Nelsen, D. W. Snoke, L. N. Pfeiffer und K. W. West, *Dynamic Stark Effect in Strongly Coupled Microcavity Exciton Polaritons*, Phys. Rev. Lett. **109**(3), 033605 (2012).
- [Hei27] W. Heisenberg, *Über den anschaulichen Inhalt der quantentheoretischen Kinematik und Mechanik*, Zeitschrift für Physik **43**(3-4), 172 (1927).
- [Hei94] R. Heim, D. C. Prasher und R. Y. Tsien, *Wavelength mutations and posttranslational autoxidation of green fluorescent protein.*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **91**(26), 12501 (1994).
- [Hen08] J. Hendrix, C. Flors, P. Dedecker, J. Hofkens und Y. Engelborghs, *Dark States in Monomeric Red Fluorescent Proteins Studied by Fluorescence Correlation and Single Molecule Spectroscopy*, Biophys. J. **94**(10), 4103 (2008).

- [Her87] H. Hertz, *Ueber einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die elektrische Entladung*, Annalen der Physik und Chemie **267**(8), 983 (1887).
- [Her17] S. Herbst, B. Soberats, P. Leowanawat, M. Lehmann und F. Würthner, *A Columnar Liquid-Crystal Phase Formed by Hydrogen-Bonded Perylene Bisimide J-Aggregates*, Angewandte Chemie - International Edition **56**(8), 2162 (2017).
- [Her18] S. Herbst, B. Soberats, P. Leowanawat, M. Stolte, M. Lehmann und F. Würthner, *Self-assembly of multi-stranded perylene dye J-aggregates in columnar liquid-crystalline phases*, Nat. Commun. **9**, 2646 (2018).
- [Her19] M. Hertzog, M. Wang, J. Mony und K. Börjesson, *Strong light-matter interactions: a new direction within chemistry*, Chem. Soc. Rev. **48**(3), 937 (2019).
- [Hof15] R. M. Hoffman, *Application of GFP imaging in cancer*, Lab. Invest. **95**(4), 432 (2015).
- [Hol40] T. Holstein und H. Primakoff, *Field Dependence of the Intrinsic Domain Magnetization of a Ferromagnet*, Phys. Rev. **58**(12), 1098 (1940).
- [Hol62] N. Holonyak und S. F. Bevacqua, *Coherent Visible Light Emission From Ga(As_{1-x}P_x) Junctions*, Appl. Phys. Lett. **1**(4), 82 (1962).
- [Hol12] R. J. Holmes, *Physics of Organic Semiconductors*, Wiley VCH Verlag GmbH (2012).
- [Hop58] J. J. Hopfield, *Theory of the Contribution of Excitons to the Complex Dielectric Constant of Crystals*, Phys. Rev. **112**(5), 1555 (1958).
- [Hou94] R. Houdré, C. Weisbuch, R. P. Stanley, U. Oesterle, P. Pellandini und M. Ilegems, *Measurement of Cavity-Polariton Dispersion Curve from Angle-Resolved Photoluminescence Experiments*, Phys. Rev. Lett. **73**(15), 2043 (1994).
- [Hou12] A. A. Houck, H. E. Türeci und J. Koch, *On-chip quantum simulation with superconducting circuits*, Nat. Phys. **8**(4), 292 (2012).

- [Hua11] C. Huang, S. Barlow und S. R. Marder, *Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic Acid Diimides: Synthesis, Physical Properties, and Use in Organic Electronics*, *The Journal of Organic Chemistry* **76**(8), 2386 (2011).
- [İma96] A. İmamoğlu, R. J. Ram, S. Pau und Y. Yamamoto, *Nonequilibrium condensates and lasers without inversion: Exciton-polariton lasers*, *Phys. Rev. A* **53**(6), 4250 (1996).
- [Jay63] E. Jaynes und F. Cummings, *Comparison of quantum and semiclassical radiation theories with application to the beam maser*, *Proceedings of the IEEE* **51**(1), 89 (1963).
- [Jel36] E. E. Jelley, *Spectral Absorption and Fluorescence of Dyes in the Molecular State*, *Nature* **138**(3502), 1009 (1936).
- [Jel37] E. E. Jelley, *Molecular, Nematic and Crystal States of 1:1-Diethylcyanine Chloride*, *Nature* **139**(3519), 631 (1937).
- [Jon14] A. Jonáš, M. Aas, Y. Karadag, S. Manioğlu, S. Anand, D. McGloin, H. Bayraktar und A. Kiraz, *In vitro and in vivo biolasing of fluorescent proteins suspended in liquid microdroplet cavities*, *Lab. Chip* **14**(16), 3093 (2014).
- [Kal19] H. Kalt und C. F. Klingshirn, *Semiconductor Optics 1*, Springer International Publishing (2019).
- [Kar13] M. Kardos, *DRP 276357 (Patent)*, Patent (1913).
- [Kar17] M. Kardos, *Fortschritte der Teefarben*, Springer-Verlag, Berlin (1917).
- [Kas50] M. Kasha, *Characterization of electronic transitions in complex molecules*, *Discuss. Faraday Soc.* **9**, 14 (1950).
- [Kas65] M. Kasha, H. R. Rawls und M. A. El-Bayoumi, *The exciton model in molecular spectroscopy*, *Pure Appl. Chem.* **11**(3-4), 371 (1965).
- [Kas06] J. Kasprzak, M. Richard, S. Kundermann, A. Baas, P. Jeambrun, J. M. J. Keeling, F. M. Marchetti, M. H. Szymańska, R. André, J. L. Staehli, V. Savona, P. B. Littlewood, B. Deveaud und L. S. Dang, *Bose–Einstein condensation of exciton polaritons*, *Nature* **443**(7110), 409 (2006).

- [Kas07] J. Kasprzak, R. André, L. S. Dang, I. A. Shelykh, A. V. Kavokin, Y. G. Rubo, K. V. Kavokin und G. Malpuech, *Build up and pinning of linear polarization in the Bose condensates of exciton polaritons*, Phys. Rev. B **75**(4), 1 (2007).
- [Kav03] A. Kavokin und G. Malpuech, *Thin Films and Nanostructures Vol. 32: Cavity Polaritons*, Academic Press (2003).
- [Kav05] A. Kavokin, G. Malpuech und M. Glazov, *Optical Spin Hall Effect*, Phys. Rev. Lett. **95**(13) (2005).
- [Kav10] A. Kavokin, *Exciton-polaritons in microcavities: Recent discoveries and perspectives*, Physica Status Solidi (B) **247**(8), 1898 (2010).
- [Kav17] A. V. Kavokin, J. J. Baumberg, G. Malpuech und F. P. Laussy, *Microcavities*, Series on Semiconductor Science and Technology, Oxford University Press (2017).
- [KC10] S. Kéna-Cohen und S. R. Forrest, *Room-temperature polariton lasing in an organic single-crystal microcavity*, Nat. Photonics **4**(6), 371 (2010).
- [KC13] S. Kéna-Cohen, S. A. Maier und D. D. C. Bradley, *Ultrastrongly Coupled Exciton-Polaritons in Metal-Clad Organic Semiconductor Microcavities*, Adv. Opt. Mater. **1**(11), 827 (2013).
- [Kee20] J. Keeling und S. Kéna-Cohen, *Bose–Einstein Condensation of Exciton-Polaritons in Organic Microcavities*, Annu. Rev. Phys. Chem. **71**(1), 435 (2020).
- [Kim11] N. Y. Kim, K. Kusudo, C. Wu, N. Masumoto, A. Löffler, S. Höfling, N. Kumada, L. Worschech, A. Forchel und Y. Yamamoto, *Dynamical d-wave condensation of exciton–polaritons in a two-dimensional square-lattice potential*, Nat. Phys. **7**(9), 681 (2011).
- [Kim16] S. Kim, B. Zhang, Z. Wang, J. Fischer, S. Brodbeck, M. Kamp, C. Schneider, S. Höfling und H. Deng, *Coherent polariton laser*, Phys. Rev. X **6**(1), 1 (2016).

- [Kl06] L. Kłopotowski, M. D. Martín, A. Amo, L. Viña, I. A. Shelykh, M. M. Glazov, G. Malpuech, A. V. Kavokin und R. André, *Optical anisotropy and pinning of the linear polarization of light in semiconductor microcavities*, Solid State Commun. **139**, 511 (2006).
- [Kla18a] M. Klaas, H. Flayac, M. Amthor, I. G. Savenko, S. Brodbeck, T. Ala-Nissila, S. Klembt, C. Schneider und S. Höfling, *Evolution of Temporal Coherence in Confined Exciton-Polariton Condensates*, Phys. Rev. Lett. **120**(1) (2018).
- [Kla18b] M. Klaas, E. Schlottmann, H. Flayac, F. Laussy, F. Gericke, M. Schmidt, M. Helversen, J. Beyer, S. Brodbeck, H. Suchomel, S. Höfling, S. Reitzenstein und C. Schneider, *Photon-Number-Resolved Measurement of an Exciton-Polariton Condensate*, Phys. Rev. Lett. **121**(4), 047401 (2018).
- [Kla19] M. Klaas, O. Egorov, T. Liew, A. Nalitov, V. Marković, H. Suchomel, T. Harder, S. Betzold, E. Ostrovskaya, A. Kavokin, S. Klembt, S. Höfling und C. Schneider, *Nonresonant spin selection methods and polarization control in exciton-polariton condensates*, Phys. Rev. B **99**(11) (2019).
- [Kle18] S. Klembt, T. H. Harder, O. A. Egorov, K. Winkler, R. Ge, M. A. Bandres, M. Emmerling, L. Worschech, T. C. H. Liew, M. Segev, C. Schneider und S. Höfling, *Exciton-polariton topological insulator*, Nature **562**(7728), 552 (2018).
- [Köh15] A. Köhler und H. Bässler, *Electronic Processes in Organic Semiconductors*, Wiley VCH Verlag GmbH (2015).
- [Kos67] G. Kossmehl und G. Manecke, *Organische Halbleiter, Teil I. Physikalische Grundlagen, Charakterisierung und Anwendungsmöglichkeiten*, Chemie Ingenieur Technik - CIT **39**(17), 1041 (1967).
- [Kos73] J. M. Kosterlitz und D. J. Thouless, *Ordering, metastability and phase transitions in two-dimensional systems*, J. Phys. C: Solid State Phys. **6**(7), 1181 (1973).
- [Kos74] J. M. Kosterlitz, *The critical properties of the two-dimensional xy model*, J. Phys. C: Solid State Phys. **7**(6), 1046 (1974).

- [Kri06] D. N. Krizhanovskii, D. Sanvitto, A. P. D. Love, M. S. Skolnick, D. M. Whittaker und J. S. Roberts, *Dominant Effect of Polariton-Polariton Interactions on the Coherence of the Microcavity Optical Parametric Oscillator*, Phys. Rev. Lett. **97**(9), 097402 (2006).
- [Kul12] V. D. Kulakovskii, A. S. Brichkin, S. V. Novikov, C. Schneider, S. Höfling, M. Kamp, A. Forchel und N. A. Gippius, *Magnetic field control of polarized polariton condensates in rectangular microcavity pillars*, Phys. Rev. B **85**(15), 155322 (2012).
- [Kwo00] O. Kwon und M. L. McKee, *Theoretical Calculations of Band Gaps in the Aromatic Structures of Polythieno[3,4-*b*]benzene and Polythieno[3,4-*b*]pyrazine*, J. Phys. Chem. A **104**(30), 7106 (2000).
- [Lag08] K. G. Lagoudakis, M. Wouters, M. Richard, A. Baas, I. Carusotto, R. André, L. S. Dang und B. Deveaud-Plédran, *Quantized vortices in an exciton-polariton condensate*, Nat. Phys. **4**(9), 706 (2008).
- [Lag09] K. G. Lagoudakis, T. Ostatnický, A. V. Kavokin, Y. G. Rubo, R. André und B. Deveaud-Plédran, *Observation of half-quantum vortices in an exciton-polariton condensate*, Science **326**(5955), 974 (2009).
- [Lan19] B. Lan, C. Liu, D. Rui, M. Chen, F. Shen und H. Xian, *The topological charge measurement of the vortex beam based on dislocation self-reference interferometry*, Phys. Scr. **94**(5), 055502 (2019).
- [Leh48] K. Lehovec, *The Photo-Voltaic Effect*, Phys. Rev. **74**(4), 463 (1948).
- [Lei08] P. Leiderman, R. Gepshtein, I. Tsimberov und D. Huppert, *Effect of Temperature on Excited-State Proton Tunneling in wt-Green Fluorescent Protein*, The Journal of Physical Chemistry B **112**(4), 1232 (2008).
- [Ley07] C. Leyder, M. Romanelli, J. P. Karr, E. Giacobino, T. C. H. Liew, M. M. Glazov, A. V. Kavokin, G. Malpuech und A. Bramati, *Observation of the optical spin Hall effect*, Nature Physics **3**(9), 628 (2007).
- [Li19] F. Li, Y. Li, Y. Cai, P. Li, H. Tang und Y. Zhang, *Tunable Open-Access Microcavities for Solid-State Quantum Photonics and Polaritonics*, Advanced Quantum Technologies **2**(10), 1900060 (2019).

- [Lic05] J. W. Lichtman und J.-A. Conchello, *Fluorescence microscopy*, Nat. Methods **2**(12), 910 (2005).
- [Lid98] D. G. Lidzey, D. D. C. Bradley, M. S. Skolnick, T. Virgili, S. Walker und D. M. Whittaker, *Strong exciton-photon coupling in an organic semiconductor microcavity*, Nature **395**(6697), 53 (1998).
- [Liu14] X. Liu, T. Galfsky, Z. Sun, F. Xia, E. chen Lin, Y.-H. Lee, S. Kéna-Cohen und V. M. Menon, *Strong light-matter coupling in two-dimensional atomic crystals*, Nat. Photonics **9**(1), 30 (2014).
- [Loh07] A. Lohr, T. Gress, M. Deppisch, M. Knoll und F. Würthner, *Synthesis of Merocyanine Dye Nanorods: The Importance of Solvent, Kinetic and Thermodynamic Control, and Steric Effects on Self-Assembly*, Synthesis **2007**(19), 3073 (2007).
- [Los96] H. Lossau, A. Kummer, R. Heinecke, F. Pöllinger-Dammer, C. Kompa, G. Bieser, T. Jonsson, C. Silva, M. Yang, D. Youvan und M. Michel-Beyerle, *Time-resolved spectroscopy of wild-type and mutant Green Fluorescent Proteins reveals excited state deprotonation consistent with fluorophore-protein interactions*, Chem. Phys. **213**(1-3), 1 (1996).
- [Lov08] A. P. D. Love, D. N. Krizhanovskii, D. M. Whittaker, R. Bouchekioua, D. Sanvitto, S. A. Rizeiqi, R. Bradley, M. S. Skolnick, P. R. Eastham, R. André und L. S. Dang, *Intrinsic Decoherence Mechanisms in the Microcavity Polariton Condensate*, Phys. Rev. Lett. **101**(6), 067404 (2008).
- [Lu12] T.-C. Lu, Y.-Y. Lai, Y.-P. Lan, S.-W. Huang, J.-R. Chen, Y.-C. Wu, W.-F. Hsieh und H. Deng, *Room temperature polariton lasing vs photon lasing in a ZnO-based hybrid microcavity*, Opt. Express **20**(5), 5530 (2012).
- [Lun16] N. Lundt, S. Klemmt, E. Cherotchenko, S. Betzold, O. Iff, A. V. Nalitov, M. Klaas, C. P. Dietrich, A. V. Kavokin, S. Höfling und C. Schneider, *Room-temperature Tamm-plasmon exciton-polaritons with a WSe₂ monolayer*, Nat. Commun. **7**, 13328 (2016).
- [Mac01] H. A. Macleod, *Thin-film optical filters*, Institute of Physics Pub, Bristol Philadelphia (2001).

- [Mai60] T. H. Maiman, *Stimulated Optical Radiation in Ruby*, Nature **187**(4736), 493 (1960).
- [Mai01] A. Mair, A. Vaziri, G. Weihs und A. Zeilinger, *Entanglement of the orbital angular momentum states of photons*, Nature **412**(6844), 313 (2001).
- [Man13] F. Manni, Y. Léger, Y. Rubo, R. André und B. Deveaud, *Hyperbolic spin vortices and textures in exciton-polariton condensates*, Nat. Commun. **4**(1) (2013).
- [Mat99] M. V. Matz, A. F. Fradkov, Y. A. Labas, A. P. Savitsky, A. G. Zaraisky, M. L. Markelov und S. A. Lukyanov, *Fluorescent proteins from nonbioluminescent Anthozoa species*, Nat. Biotechnol. **17**(10), 969 (1999).
- [Max65] J. C. Maxwell, *VIII. A dynamical theory of the electromagnetic field*, Philos. Trans. Roy. Soc. London **155**, 459 (1865).
- [McG98] M. D. McGehee, M. A. Diaz-Garcia, F. Hide, R. Gupta, E. K. Miller, D. Moses und A. J. Heeger, *Semiconducting polymer distributed feedback lasers*, Appl. Phys. Lett. **72**(13), 1536 (1998).
- [Med09] I. L. Medintz, T. Pons, K. Susumu, K. Boeneman, A. M. Dennis, D. Farrell, J. R. Deschamps, J. S. Melinger, G. Bao und H. Mattoussi, *Resonance Energy Transfer Between Luminescent Quantum Dots and Diverse Fluorescent Protein Acceptors*, The Journal of Physical Chemistry C **113**(43), 18552 (2009).
- [Mei97] H. Meier, U. Stalmach und H. Kolshorn, *Effective conjugation length and UV/vis spectra of oligomers*, Acta Polym. **48**(9), 379 (1997).
- [Mei99] M. Meier, A. Mekis, A. Dodabalapur, A. Timko, R. E. Slusher, J. D. Joannopoulos und O. Nalamasu, *Laser action from two-dimensional distributed feedback in photonic crystals*, Appl. Phys. Lett. **74**(1), 7 (1999).
- [Mer07] E. M. Merzlyak, J. Goedhart, D. Shcherbo, M. E. Bulina, A. S. Shcheglov, A. F. Fradkov, A. Gaintzeva, K. A. Lukyanov, S. Lukyanov, T. W. Gadella und D. M. Chudakov, *Bright monomeric red fluorescent protein with an extended fluorescence lifetime*, Nat. Methods **4**(7), 555 (2007).

- [MM19] G. Muñoz-Matutano, A. Wood, M. Johnsson, X. Vidal, B. Q. Baragiola, A. Reinhard, A. Lemaître, J. Bloch, A. Amo, G. Nogues, B. Besga, M. Richard und T. Volz, *Emergence of quantum correlations from interacting fibre-cavity polaritons*, Nat. Mater. **18**(3), 213 (2019).
- [Mor29] P. M. Morse, *Diatomic Molecules According to the Wave Mechanics. II. Vibrational Levels*, Phys. Rev. **34**(1), 57 (1929).
- [Mor10] K. S. Morozova, K. D. Piatkevich, T. J. Gould, J. Zhang, J. Bewersdorf und V. V. Verkhusha, *Far-Red Fluorescent Protein Excitable with Red Lasers for Flow Cytometry and Superresolution STED Nanoscopy*, Biophys. J. **99**(2), L13 (2010).
- [Mul09] A. Muller, E. B. Flagg, M. Metcalfe, J. Lawall und G. S. Solomon, *Coupling an epitaxial quantum dot to a fiber-based external-mirror microcavity*, Appl. Phys. Lett. **95**(17), 173101 (2009).
- [Na10] N. Na und Y. Yamamoto, *Massive parallel generation of indistinguishable single photons via the polaritonic superfluid to Mott-insulator quantum phase transition*, New J. Phys. **12**(12), 123001 (2010).
- [Nat62] M. I. Nathan, W. P. Dumke, G. Burns, F. H. Dill und G. Lasher, *Stimulated Emission Of Radiation From GaAsp-n Junctions*, Appl. Phys. Lett. **1**(3), 62 (1962).
- [Oza19] T. Ozawa, H. M. Price, A. Amo, N. Goldman, M. Hafezi, L. Lu, M. C. Rechtsman, D. Schuster, J. Simon, O. Zilberberg und I. Carusotto, *Topological photonics*, Rev. Mod. Phys. **91**(1) (2019).
- [Pam04] F. Pampaloni und J. Enderlein, *Gaussian, Hermite-Gaussian, and Laguerre-Gaussian beams: A primer*, arXiv:physics/0410021v1 (2004).
- [Pan99a] G. Panzarini und L. C. Andreani, *Quantum theory of exciton polaritons in cylindrical semiconductor microcavities*, Phys. Rev. B **60**(24), 16799 (1999).

- [Pan99b] G. Panzarini, L. C. Andreani, A. Armitage, D. Baxter, M. S. Skolnick, V. N. Astratov, J. S. Roberts, A. V. Kavokin, M. R. Vladimirova und M. A. Kaliteevski, *Exciton-light coupling in single and coupled semiconductor microcavities: Polariton dispersion and polarization splitting*, Phys. Rev. B **59**(7), 5082 (1999).
- [Pas17] G. G. Paschos, N. Somaschi, S. I. Tsintzos, D. Coles, J. L. Bricks, Z. Hatzopoulos, D. G. Lidzey, P. G. Lagoudakis und P. G. Savvidis, *Hybrid organic-inorganic polariton laser*, Sci. Rep. **7**(1), 1 (2017).
- [Pau96] S. Pau, H. Cao, J. Jacobson, G. Björk, Y. Yamamoto und A. İmamoğlu, *Observation of a laserlike transition in a microcavity exciton polariton system*, Phys. Rev. A **54**(3), R1789 (1996).
- [Pek57] S. Pekar, *The Theory of Electromagnetic Waves in a Crystal in which Excitons Are Produced*, J. Exp. Theor. Phys. **6**(4), 785 (1957).
- [Pit03] L. P. Pitaevskii und S. Stringari, *Bose-Einstein condensation*, Clarendon Press, Oxford New York (2003).
- [Pla48] M. Planck, *Faksimile aus den Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft 2 (1900) S. 237: Zur Theorie des Gesetzes der Energieverteilung im Normalspectrum*, Physik Journal **4**(4), 146 (1948).
- [Pli13] W. N. Plick, M. Krenn, R. Fickler, S. Ramelow und A. Zeilinger, *Quantum orbital angular momentum of elliptically symmetric light*, Phys. Rev. A **87**(3) (2013).
- [Plu13] J. D. Plumhof, T. Stöferle, L. Mai, U. Scherf und R. F. Mahrt, *Room-temperature Bose-Einstein condensation of cavity exciton-polaritons in a polymer*, Nat. Mater. **13**(3), 247 (2013).
- [Poh62] H. A. Pohl und E. H. Engelhardt, *Synthesis and characterization of some highly conjugated semiconducting polymers*, The Journal of Physical Chemistry **66**(11), 2085 (1962).
- [Pop99] M. Pope und C. E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, Oxford University Press (1999).

- [Por03] D. Porras und C. Tejedor, *Linewidth of a polariton laser: Theoretical analysis of self-interaction effects*, Phys. Rev. B **67**(16), 1 (2003).
- [Pos06] A. Posazhennikova, *Colloquium: Weakly interacting, dilute Bose gases in 2D*, Rev. Mod. Phys. **78**(4), 1111 (2006).
- [Pra92] D. C. Prasher, V. K. Eckenrode, W. W. Ward, F. G. Prendergast und M. J. Cormier, *Primary structure of the Aequorea victoria green-fluorescent protein*, Gene **111**(2), 229 (1992).
- [Pur46] E. M. Purcell, *B10. Spontaneous Emission Probabilities at Radio Frequencies*, Phys. Rev. **69**(11-12), 674 (1946).
- [Qui62] T. M. Quist, R. H. Rediker, R. J. Keyes, W. E. Krag, B. Lax, A. L. McWhorter und H. J. Zeigler, *Semiconductor MASER of GaAs*, Appl. Phys. Lett. **1**(4), 91 (1962).
- [Rei97] J. P. Reithmaier, M. Röhner, H. Zull, F. Schäfer, A. Forchel, P. A. Knipp und T. L. Reinecke, *Size dependence of confined optical modes in photonic quantum dots*, Phys. Rev. Lett. **78**(2), 378 (1997).
- [Riv99] T. Rivera, J.-P. Debray, J. M. Gérard, B. Legrand, L. Manin-Ferlazzo und J. L. Oudar, *Optical losses in plasma-etched AlGaAs microresonators using reflection spectroscopy*, Appl. Phys. Lett. **74**(7), 911 (1999).
- [Rou91] H. J. Round, *A note on carborundum*, in *Semiconductor Devices: Pioneering Papers*, 879–879, World Scientific (1991).
- [Rou10] G. Roumpos, M. D. Fraser, A. Löffler, S. Höfling, A. Forchel und Y. Yamamoto, *Single vortex–antivortex pair in an exciton-polariton condensate*, Nat. Phys. **7**(2), 129 (2010).
- [Rou12] G. Roumpos, M. Lohse, W. H. Nitsche, J. Keeling, M. H. Szymańska, P. B. Littlewood, A. Löffler, S. Höfling, L. Worschech, A. Forchel und Y. Yamamoto, *Power-law decay of the spatial correlation function in exciton-polariton condensates*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **109**(17), 6467 (2012).
- [Sal95] T. Sale, *Cavity and reflector design for vertical cavity surface emitting lasers*, IEE Proceedings - Optoelectronics **142**(1), 37 (1995).

- [Sal15] V. G. Sala, D. D. Solnyshkov, I. Carusotto, T. Jacqmin, A. Lemaître, H. Terças, A. Nalitov, M. Abbarchi, E. Galopin, I. Sagnes, J. Bloch, G. Malpuech und A. Amo, *Spin-Orbit coupling for photons and polaritons in microstructures*, Phys. Rev. X **5**(1) (2015).
- [San10] D. Sanvitto, F. M. Marchetti, M. H. Szymańska, G. Tosi, M. Baudisch, F. P. Laussy, D. N. Krizhanovskii, M. S. Skolnick, L. Marrucci, A. Lemaître, J. Bloch, C. Tejedor und L. Viña, *Persistent currents and quantized vortices in a polariton superfluid*, Nat. Phys. **6**(7), 527 (2010).
- [Sav95] V. Savona, L. Andreani, P. Schwendimann und A. Quattropani, *Quantum well excitons in semiconductor microcavities: Unified treatment of weak and strong coupling regimes*, Solid State Commun. **93**(9), 733 (1995).
- [Sca18] F. Scafirimuto, D. Urbonas, U. Scherf, R. F. Mahrt und T. Stöferle, *Room-Temperature Exciton-Polariton Condensation in a Tunable Zero-Dimensional Microcavity*, ACS Photonics **5**(1), 85 (2018).
- [Sch37a] G. Scheibe, *Über die Veränderlichkeit der Absorptionsspektren in Lösungen und die Nebenvalenzen als ihre Ursache*, Angewandte Chemie **50**(11), 212 (1937).
- [Sch37b] G. Scheibe, L. Kandler und H. Ecker, *Polymerisation und polymere Adsorption als Ursache neuartiger Absorptionsbanden von organischen Farbstoffen*, Die Naturwissenschaften **25**(5), 75 (1937).
- [Sch12] H. R. Schweizer, *Künstliche Organische Farbstoffe und Ihre Zwischenprodukte*, Springer Berlin Heidelberg (2012).
- [Sch13] C. Schneider, A. Rahimi-Iman, N. Y. Kim, J. Fischer, I. G. Savenko, M. Amthor, M. Lermer, A. Wolf, L. Worschech, V. D. Kulakovskii, I. A. Shelykh, M. Kamp, S. Reitzenstein, A. Forchel, Y. Yamamoto und S. Höfling, *An electrically pumped polariton laser*, Nature **497**(7449), 348 (2013).

- [Sch14] S. Schwarz, S. Dufferwiel, P. M. Walker, F. Withers, A. A. Trichet, M. Sich, F. Li, E. A. Chekhovich, D. N. Borisenko, N. N. Kolesnikov, K. S. Novoselov, M. S. Skolnick, J. M. Smith, D. N. Krizhanovskii und A. I. Tartakovskii, *Two-dimensional metal-chalcogenide films in tunable optical microcavities*, Nano Lett. **14**(12), 7003 (2014).
- [Sch17] C. Schneider, K. Winkler, M. D. Fraser, M. Kamp, Y. Yamamoto, E. A. Ostrovskaya und S. Höfling, *Exciton-polariton trapping and potential landscape engineering*, Rep. Prog. Phys. **80**(1), 1 (2017).
- [Sel74] R. L. Seliger und W. P. Fleming, *Focused ion beams in microfabrication*, J. Appl. Phys. **45**(3), 1416 (1974).
- [Sha04] N. C. Shaner, R. E. Campbell, P. A. Steinbach, B. N. Giepmans, A. E. Palmer und R. Y. Tsien, *Improved monomeric red, orange and yellow fluorescent proteins derived from *Discosoma* sp. red fluorescent protein*, Nat. Biotechnol. **22**(12), 1567 (2004).
- [Shc14] D. M. Shcherbakova und V. V. Verkhusha, *Chromophore chemistry of fluorescent proteins controlled by light*, Curr. Opin. Chem. Biol. **20**, 60 (2014).
- [She19] Y. Shen, X. Wang, Z. Xie, C. Min, X. Fu, Q. Liu, M. Gong und X. Yuan, *Optical vortices 30 years on: OAM manipulation from topological charge to multiple singularities*, Light: Science & Applications **8**(1) (2019).
- [Shi62] O. Shimomura, F. H. Johnson und Y. Saiga, *Extraction, Purification and Properties of Aequorin, a Bioluminescent Protein from the Luminous Hydromedusan, Aequorea*, Journal of Cellular and Comparative Physiology **59**(3), 223 (1962).
- [Shu06] X. Shu, N. C. Shaner, C. A. Yarbrough, R. Y. Tsien und S. J. Remington, *Novel Chromophores and Buried Charges Control Color in mFruits*, Biochemistry (Mosc.) **45**(32), 9639 (2006).
- [Sie86] A. E. Siegman, *Lasers*, University Science Books, Sausalito, California (1986).

- [SJ17] P. St-Jean, V. Goblot, E. Galopin, A. Lemaître, T. Ozawa, L. Le Gratiet, I. Sagnes, J. Bloch und A. Amo, *Lasing in topological edge states of a one-dimensional lattice*, Nat. Photonics **11**(10), 651 (2017).
- [Sko98] M. S. Skolnick, T. A. Fisher und D. M. Whittaker, *Strong coupling phenomena in quantum microcavity structures*, Semicond. Sci. Technol. **13**(7), 645 (1998).
- [Spa10] F. C. Spano, *The Spectral Signatures of Frenkel Polarons in H- and J-Aggregates*, Acc. Chem. Res. **43**(3), 429 (2010).
- [Spa18] C. Sparrow, E. Martín-López, N. Maraviglia, A. Neville, C. Harrold, J. Carolan, Y. N. Joglekar, T. Hashimoto, N. Matsuda, J. L. O'Brien, D. P. Tew und A. Laing, *Simulating the vibrational quantum dynamics of molecules using photonics*, Nature **557**(7707), 660 (2018).
- [Ste04] O. V. Stepanenko, V. V. Verkhusha, V. I. Kazakov, M. M. Shavlovsky, I. M. Kuznetsova, V. N. Uversky und K. K. Turoverov, *Comparative Studies on the Structure and Stability of Fluorescent Proteins EGFP, zFP506, mRFP1, "dimer2", and DsRed1*, Biochemistry **43**(47), 14913 (2004).
- [Sto52] G. Stokes, *On the change of refrangibility of light*, Philos. Trans. Roy. Soc. London **142**, 463 (1852).
- [Sto17] J. C. Stockert und A. Blazquez-Castro, *Fluorescence Microscopy in Life Sciences*, Bentham Science Publishers (2017).
- [Su17] R. Su, C. Diederichs, J. Wang, T. C. Liew, J. Zhao, S. Liu, W. Xu, Z. Chen und Q. Xiong, *Room-Temperature Polariton Lasing in All-Inorganic Perovskite Nanoplatelets*, Nano Lett. **17**(6), 3982 (2017).
- [Su20] R. Su, S. Ghosh, J. Wang, S. Liu, C. Diederichs, T. C. H. Liew und Q. Xiong, *Observation of exciton polariton condensation in a perovskite lattice at room temperature*, Nat. Phys. **16**(3), 301 (2020).
- [Suc17] H. Suchomel, S. Brodbeck, T. C. H. Liew, M. Amthor, M. Klaas, S. Klemmt, M. Kamp, S. Höfling und C. Schneider, *Prototype of a bistable polariton field-effect transistor switch*, Sci. Rep. **7**(1) (2017).

- [Suc18] H. Suchomel, S. Klembt, T. H. Harder, M. Klaas, O. A. Egorov, K. Winkler, M. Emmerling, R. Thomale, S. Höfling und C. Schneider, *Platform for Electrically Pumped Polariton Simulators and Topological Lasers*, Phys. Rev. Lett. **121**(25) (2018).
- [Suc20] H. Suchomel, M. Klaas, S. Betzold, P. Gagel, J. Beierlein, S. Klembt, C. Schneider und S. Höfling, *Spatio-temporal coherence in vertically emitting GaAs-based electrically driven polariton lasers*, Appl. Phys. Lett. **116**(17), 171103 (2020).
- [Suh02] K. Suhling, J. Siegel, D. Phillips, P. M. French, S. Lévêque-Fort, S. E. Webb und D. M. Davis, *Imaging the Environment of Green Fluorescent Protein*, Biophys. J. **83**(6), 3589 (2002).
- [Sul00] D. Sullivan, *Electromagnetic simulation using the FDTD method*, IEEE Press, New York (2000).
- [Sun17] Y. Sun, P. Wen, Y. Yoon, G. Liu, M. Steger, L. N. Pfeiffer, K. West, D. W. Snoke und K. A. Nelson, *Bose-Einstein Condensation of Long-Lifetime Polaritons in Thermal Equilibrium*, Phys. Rev. Lett. **118**(1) (2017).
- [Tas99] F. Tassone und Y. Yamamoto, *Exciton-exciton scattering dynamics in a semiconductor microcavity and stimulated scattering into polaritons*, Phys. Rev. B **59**(16), 10830 (1999).
- [Tel12] W. G. Telford, T. Hawley, F. Subach, V. Verkhusha und R. G. Hawley, *Flow cytometry of fluorescent proteins*, Methods **57**(3), 318 (2012).
- [Tes96] N. Tessler, G. J. Denton und R. H. Friend, *Lasing from conjugated-polymer microcavities*, Nature **382**(6593), 695 (1996).
- [Tho02] L. K. Thomsen und H. M. Wiseman, *Atom-laser coherence and its control via feedback*, Phys. Rev. A **65**(6), 14 (2002).
- [Tis05] J. R. Tischler, M. S. Bradley, V. Bulović, J. H. Song und A. Nurmikko, *Strong coupling in a microcavity LED*, Phys. Rev. Lett. **95**(3), 1 (2005).
- [Ton10] C. Toninelli, Y. Delley, T. Stöferle, A. Renn, S. Götzinger und V. Sandoghdar, *A scanning microcavity for in situ control of single-molecule emission*, Appl. Phys. Lett. **97**(2), 021107 (2010).

- [Tor11] J. P. Torres und L. Torner (Herausgeber), *Twisted Photons*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2011).
- [Tri15] A. A. P. Trichet, P. R. Dolan, D. M. Coles, G. M. Hughes und J. M. Smith, *Topographic control of open-access microcavities at the nanometer scale*, Opt. Express **23**(13), 17205 (2015).
- [Tro17] L. Tropic, C. P. Dietrich, S. Herbst, A. L. Kanibolotsky, P. J. Skabara, F. Würthner, I. D. W. Samuel, M. C. Gather und S. Höfling, *Influence of optical material properties on strong coupling in organic semiconductor based microcavities*, Appl. Phys. Lett. **110**(15), 153302 (2017).
- [Tru05] M. Trupke, E. A. Hinds, S. Eriksson, E. A. Curtis, Z. Moktadir, E. Kukharenska und M. Kraft, *Microfabricated high-finesse optical cavity with open access and small volume*, Appl. Phys. Lett. **87**(21), 211106 (2005).
- [Tru07] M. Trupke, J. Goldwin, B. Darquié, G. Dutier, S. Eriksson, J. Ashmore und E. A. Hinds, *Atom Detection and Photon Production in a Scalable, Open, Optical Microcavity*, Phys. Rev. Lett. **99**(6) (2007).
- [TS14] M. Toledo-Solano, M. E. Mora-Ramos, A. Figueroa und Y. G. Rubo, *Warping and interactions of vortices in exciton-polariton condensates*, Phys. Rev. B **89**(3) (2014).
- [Tsi98] R. Y. Tsiien, *The Green Fluorescent Protein*, Annu. Rev. Biochem. **67**(1), 509 (1998).
- [Urb16] D. Urbonas, T. Stöferle, F. Scafirimuto, U. Scherf und R. F. Mahrt, *Zero-Dimensional Organic Exciton-Polaritons in Tunable Coupled Gaussian Defect Microcavities at Room Temperature*, ACS Photonics **3**(9), 1542 (2016).
- [Val14] G. Vallone, V. D'Ambrosio, A. Sponselli, S. Slussarenko, L. Marrucci, F. Sciarrino und P. Villoresi, *Free-Space Quantum Key Distribution by Rotation-Invariant Twisted Photons*, Phys. Rev. Lett. **113**(6) (2014).
- [Vol00] A. Volkmer, V. Subramaniam, D. J. Birch und T. M. Jovin, *One- and Two-Photon Excited Fluorescence Lifetimes and Anisotropy Decays of Green Fluorescent Proteins*, Biophys. J. **78**(3), 1589 (2000).

- [Wal18] M. Waldherr, N. Lundt, M. Klaas, S. Betzold, M. Wurdack, V. Baumann, E. Estrecho, A. Nalitov, E. Cherotchenko, H. Cai, E. A. Ostrovskaya, A. V. Kavokin, S. Tongay, S. Klemmt, S. Höfling und C. Schneider, *Observation of bosonic condensation in a hybrid monolayer MoSe₂-GaAs microcavity*, Nat. Commun. **9**, 3286 (2018).
- [Wan12] J. Wang, J.-Y. Yang, I. M. Fazal, N. Ahmed, Y. Yan, H. Huang, Y. Ren, Y. Yue, S. Dolinar, M. Tur und A. E. Willner, *Terabit free-space data transmission employing orbital angular momentum multiplexing*, Nat. Photonics **6**(7), 488 (2012).
- [Wei92] C. Weisbuch, M. Nishioka, A. Ishikawa und Y. Arakawa, *Observation of the coupled exciton-photon mode splitting in a semiconductor quantum microcavity*, Phys. Rev. Lett. **69**(23), 3314 (1992).
- [Whi09] D. M. Whittaker und P. R. Eastham, *Coherence properties of the microcavity polariton condensate*, EPL (Europhysics Letters) **87**(2), 27002 (2009).
- [Wie09] J. Wiedenmann, F. Oswald und G. U. Nienhaus, *Fluorescent proteins for live cell imaging: Opportunities, limitations, and challenges*, IUBMB Life **61**(11), 1029 (2009).
- [Win15a] K. Winkler, J. Fischer, A. Schade, M. Amthor, R. Dall, J. Geßler, M. Emmerling, E. A. Ostrovskaya, M. Kamp, C. Schneider und S. Höfling, *A polariton condensate in a photonic crystal potential landscape*, New J. Phys. **17** (2015).
- [Win15b] K. Winkler, P. Gold, B. Bradel, S. Reitzenstein, V. D. Kulakovskii, M. Kamp, C. Schneider und S. Höfling, *Photocurrent readout and electro-optical tuning of resonantly excited exciton polaritons in a trap*, Phys. Rev. B **91**(4), 1 (2015).
- [Wis97] H. M. Wiseman, *Defining the (atom) laser*, Phys. Rev. A **56**(3), 2068 (1997).
- [Wu09] B. Wu, Y. Chen und J. D. Müller, *Fluorescence Fluctuation Spectroscopy of mCherry in Living Cells*, Biophys. J. **96**(6), 2391 (2009).

- [Wu15] L.-H. Wu und X. Hu, *Scheme for Achieving a Topological Photonic Crystal by Using Dielectric Material*, Phys. Rev. Lett. **114**(22) (2015).
- [Wür04] F. Würthner, *Perylene bisimide dyes as versatile building blocks for functional supramolecular architectures*, Chem. Commun. **14**, 1564 (2004).
- [Wür11] F. Würthner, T. E. Kaiser und C. R. Saha-Möller, *J-Aggregates: From Serendipitous Discovery to Supramolecular Engineering of Functional Dye Materials*, Angew. Chem. Int. Ed. **50**(15), 3376 (2011).
- [Xu14] D. Xu, W. Xie, W. Liu, J. Wang, L. Zhang, Y. Wang, S. Zhang, L. Sun, X. Shen und Z. Chen, *Polariton lasing in a ZnO microwire above 450 K*, Appl. Phys. Lett. **104**(8), 082101 (2014).
- [Yag20] T. Yagafarov, D. Sannikov, A. Zasedatelev, K. Georgiou, A. Baranikov, O. Kyriienko, I. Shelykh, L. Gai, Z. Shen, D. Lidzey und P. Lagoudakis, *Mechanisms of blueshifts in organic polariton condensates*, Communications Physics **3**(1) (2020).
- [Yam14] K. Yamane, Z. Yang, Y. Toda und R. Morita, *Frequency-resolved measurement of the orbital angular momentum spectrum of femtosecond ultra-broadband optical-vortex pulses based on field reconstruction*, New J. Phys. **16**(5), 053020 (2014).
- [You11] J. Q. You und F. Nori, *Atomic physics and quantum optics using superconducting circuits*, Nature **474**(7353), 589 (2011).
- [Zam19] N. C. Zambon, P. St-Jean, M. Milićević, A. Lemaître, A. Harouri, L. L. Gratiet, O. Bleu, D. D. Solnyshkov, G. Malpuech, I. Sagnes, S. Ravets, A. Amo und J. Bloch, *Optically controlling the emission chirality of microlasers*, Nature Photonics **13**(4), 283 (2019).
- [Zha14] B. Zhang, Z. Wang, S. Brodbeck, C. Schneider, M. Kamp, S. Höfling und H. Deng, *Zero-dimensional polariton laser in a subwavelength grating-based vertical microcavity*, Light: Science and Applications **3**, e135 (2014).

Danksagung

Abschließend möchte ich all jenen Leuten danken, die mich auf meinem fachlichen und persönlichen Weg unterstützt haben und die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Mein besonderer Dank gilt hierbei:

- Meinem Doktorvater Prof. Dr. Sven Höfling für die Betreuung der Doktorarbeit, die interessante Aufgabenstellung und die fachlichen Diskussionen und Anregungen sowie für die Aufnahme am Lehrstuhl für Technische Physik mit seinen hervorragenden technologischen Möglichkeiten.
- Dr. Christof P. Dietrich, Prof. Dr. Christian Schneider und Prof. Dr. Sebastian Klembt für zahlreiche Diskussionen und wissenschaftliche Hilfestellungen sowie die Möglichkeit, in Themengebieten abseits dieser Arbeit mitzuwirken.
- Prof. Dr. Jens Pflaum für die Übernahme des Zweitgutachtens dieser Arbeit sowie Prof. Dr. Ronny Thomale für die Übernahme der Rolle des Drittprüfers im Promotionskolloquium.
- Marco Dusel für die Unterstützung dieser Doktorarbeit sowohl im Rahmen seiner Masterarbeit als auch durch die langjährige Zusammenarbeit auf dem Gebiet organischer Polaritonik.
- Den Master- und Bacheloranden Max Markard, Robin Ferez, Marie Siegert, Hendrik Bostelmann-Arp und Matthias Dietz für ihren Beitrag bei Versuchsdurchführungen und Datenanalysen.
- Den technischen Assistentinnen, insbesondere Monika Emmerling und Adriana Wolf, für die erstklassigen Hilfestellungen bei Probedesign, -prozessierung und -analyse.

- Der wissenschaftlichen Werkstatt für die Anfertigung maßgeschneiderter mechanischer und elektronischer Komponenten sowie für die Versorgung mit flüssigem Helium für Tieftemperaturmessungen.
- Johannes Beierlein, Stefan Gerhardt, Tristan Harder, Dr. Tobias Huber, Oliver Iff, Martin Klaas und Max Waldherr sowie allen weiteren Kollegen der Spektroskopiegruppe für die gegenseitige Unterstützung, hilfreiche Diskussionen und die angenehme Zusammenarbeit.
- Allen Mitglieder der TEP für Ihre Hilfsbereitschaft, die schöne Zeit und das Arbeitsklima innerhalb und außerhalb der Universität.
- Der Arbeitsgruppe *Organic Materials and Nanosystems Chemistry* um Prof. Dr. Frank Würthner sowie der Arbeitsgruppe *Macromolecular Machines* um Prof. Dr. Utz Fischer für die gute Zusammenarbeit und die Bereitstellung der organischen Halbleiter-Materialsysteme.
- Dr. Oleksandr Kyriienko und Prof. Dr. Ivan Shelykh für die theoretische Beschreibung der Blauverschiebung in organischen Mikrokavitäten.
- Meinen Freunden und meiner Familie für jegliche Unterstützung während meiner Doktorarbeit.