

Bachelorarbeit

Herstellung von Polymethylmethacrylat Kavitäten zur Beobachtung starker Kopplung an Vibrationsübergängen

Jona Simon Scheibe

Betreuer und Erstgutachter: Dr. Wouter Koopman

> Zweitgutachter: Prof. Dr. Müller-Werkmeister

11.02.2024

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung	3
2	Theoretischer Hintergrund2.1Dispersionsrelationen optischer Konstanten2.2Transfer Matrix Methode2.3Starke Kopplung	4 4 6 11
3	Experimentelle Methode3.1Spin Coating3.2Ellipsometrie3.3FTIR3.4Raman	16 16 18 19 20
4	Auswertung und Diskussion 4.1 PMMA Schichtdickenoptimierung 4.2 Starke Kopplung 4.2.1 FTIR Auswertung 4.2.2 Raman Auswertung	 22 22 25 36
5	Fazit	38
6	Selbsständigkeitserklärung	39
A	Anhang A.1 Lorentz Fits FTIR Spektren	40 40
Lit	teraturverzeichnis	53

Zusammenfassung

Starke Kopplung an Vibrationsübergängen ist ein relativ neuer Forschungszweig mit vielversprechenden Anwendungen in den Molekülwissenschaften. Im Rahmen des Sonderforschungsbereichs SFB 1636 wird an der Universität Potsdam die Auswirkung Starker Kopplung auf nicht strahlende Energieübertragungsprozesse untersucht.

Ein erster Schritt dieses Forschungsprojekts und das Ziel dieser Arbeit war die Herstellung von Polymethylmethacrylat (PMMA) Fabry-Perot-Kavitäten, welche Starke Kopplung zwischen der C=O Streckschwingung bei ca. 1740 cm⁻¹ und der Kavitätsmode zeigen. Dafür wurde das Verfahren zur Herstellung von 2 und 4 μ m Kavitätsbreiten optimiert. Mit diesen Kavitäten wurden erste Raman- und FTIR-Spektren aufgenommen, wobei die Auswertung der FTIR-Messung das Erreichen des Starken Kopplungsregimes bestätigt. Außerdem wurde die Kavitätsdispersionsrelation gemessen und mit Transfer-Matrix-Methode berechneten Vorhersagen verglichen. Die Messungen geben die berechneten Disperionsrelationen wieder.

1. EINLEITUNG

Ist die Stärke der Licht-Materie-Wechselwirkung hoch genug, dass der Energieaustauschprozess die Verlustprozesse im System übertrifft, spricht man von Starker Kopplung. Im stark gekoppelten System bilden sich neue hybride Eigenzustände, deren Energien gegenüber der ursprünglichen Resonanzfrequenz verschoben sind [1]. Seit das Regime der starken Kopplung das erste Mal an einem einzelnen Rydberg Atom in einer Mikrowellenkavität beobachtet wurde [2], wurden die experimentellen Möglichkeiten und Anwendungen deutlich erhöht [3]. Kollektive Kopplung bewirkt einen hohen Anstieg der Kopplungsstärke und erlaubt die Realisierung von Starker Kopplung in Kavitäten mit geringem Q-Wert bei Raumtemperatur [4].

Neben der schon länger erforschten Starken Kopplung an elektronischen Übergängen, Excitonen oder einzelnen Oszillatoren beschäftigt ein neuerer Forschungszweig sich mit der Starken Kopplung an Vibrationsübergängen (VSC). In der VSC folgen eine Reihe möglicher Anwendungen aus der Bildung der Hybridzustände und der kollektiven Kopplung der Moleküle. Beispiele sind etwa die Beeinflussung chemischer Reaktionsraten [5], der chemischen Reaktivität [6] oder der Chemoselektivitäten [7] in stark gekoppelten Medien.

Trotz dieser hohen Relevanz sind die genauen mikroskopischen Prozesse in Medien mit VSC noch nicht vollständig verstanden. Aus diesem Grund beschäftigt sich ein Teil des neu eingerichteten Sonderforschungsbereichs 1636, "Elementary Processes of Light-Driven Reactions at Nanoscale Metals", mit der Frage, wie Energieübertragungsprozesse in Medien und deren chemische Reaktivität [8] unter VSC beeinflusst werden.

Grundlage dieser Experimente sind Kavitäten mit einer starken Kopplung zwischen Molekülschwingung und den photonischen Moden der Kavität. PMMA besitzt bei ca. 1740 cm⁻¹ eine sowohl Raman als auch infrarot aktive Schwingungsbande und bietet sich daher für VSC Experimente an. Diese Arbeit beschäftigt sich vor allem mit der Optimierung des Herstellungsprozesses solcher PMMA-Kavitäten. Hergestellt werden sie auf CaF₂-Substraten mit gesputterten Goldschicht-Spiegeln. Zur genauen Bestimmung der Schichtdicken wurden Spin Coating und Ellipsometrie eingesetzt. Abschließend wurden die so hergestellten Kavitäten noch in FTIR/Raman-Spektroskopie auf Starke Kopplung untersucht.

2. Theoretischer Hintergrund

Wie schon dargelegt ist der Zentrale Inhalt dieser Arbeit die Herstellung von Kavitäten spezifischer Breite und deren Untersuchung auf Starke Kopplung mit FTIR/ Raman-Messung. Die pyhsikalischen Grundlagen werden im folgenden Abschnitt behandelt.

Eine wesentliche Messmethode zur Bestimmung der Schichtdicke von PMMA stellte die Ellipsometrie dar. In Abschnitt 2.1 werden die gängigen dielektrischen Modellfunktionen kurz erläutert, welche Grundlage der Ellipsometrie sind. Für mehrschichtige Systeme wird im Allgemeinen die Transfer-Matrix-Methode eingesetzt, welche in Abschnitt 2.2 dargestellt ist. Die Transfer-Matrix-Methode wurde ebenfalls bei der Berechnung der Kavitätsdispersionsrelation (Abschnitt 4.2.1) eingesetzt und ermöglicht eine Herleitung des Transmissionsspektrums der Kavitäten. Als letztes wird in Abschnitt 2.3 auf Starke Kopplung eingegangen. Hierbei werden neben einer grundlegenden Beschreibung Starker Kopplung und einer Darstellung der zu erwartenden Disperionsrelationen vor allem die möglichen Kriterien zur Unterscheidung des Kopplungsregimes erläutert.

2.1 Dispersionsrelationen optischer Konstanten

Ein klassisches Modell dielektrischer Funktionen ist der Lorentz-Oszillator. In diesem beschreibt man das Atom als eine positive Ladung, an der die Elektronen über Federn gekoppelt sind.



Abbildung 2.1: Klassisches Bild eines Atomkerns mit einem gekoppelten Elektron aus [9]. In erster Näherung ist die Rückstellkraft proportional zur Auslenkung.

Berücksichtigt man eine Dämpfung dieser Schwingung sowie das elektrische Feld des einfallenden Lichts erhält man die klassische Bewegungsgleichung eines gedämpften, getriebenen harmonischen Oszillators. Für den eindimensionalen Fall gilt:

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = -m\beta\frac{dx}{dt} - m\omega_0^2 x - eE_0 \exp\left(-i\omega t\right)$$
(2.1)

Ein einfacher Exponentialansatz führt zu der Lösung:

$$x(t) = \frac{\frac{-e}{m}}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\beta\omega} E_0 \exp\left(-i\omega t\right)$$
(2.2)

Hiermit folgt eine Polarisation:

$$\vec{P}(t) = N\vec{p}(t) = -Ne\vec{x} = N\frac{e^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2 - i\beta\omega)}E_0\exp\left(-i\omega t\right)$$
(2.3)

Aus der Polarisierbarkeit die über:

$$\vec{p} = \alpha \vec{E} \tag{2.4}$$

für ein lineares, isotropes Medium definiert ist, lässt sich die dielektrische Funktion somit aus der Clausius-Mossotti-Gleichung [10] :

$$\epsilon_r = 1 + \frac{3N\alpha}{3\epsilon_0 - N\alpha} \tag{2.5}$$

bestimmen. Hierbei ist \vec{p} das induzierte Dipolmoment eines Atoms und N die Anzahldichte des Materials. Das Lorentz-Modell sagt somit eine dielektrische Funktion von:

$$\epsilon_r = 1 + \frac{\omega_p^2}{(\omega_1^2 - \omega^2 - i\beta\omega)} \tag{2.6}$$

mit der Plasmafrequen
z $\omega_p^2 = \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m}$ und der verschobenen Resonanzfrequen
z $\omega_1^2 = \omega_0^2 - \frac{Ne^2}{3\epsilon_0 m}$ voraus, zu sehen in der folgenden Abbildung:



Abbildung 2.2: Real- und Imaginärteil eines Lorentz-Oszillators abhängig von der Wellenlänge des einfallenden Lichts.

In einem realen Festkörper, wie z.B. PMMA, liegt anders als in diesem Modell kein einzelnes Atom vor und die dielektrische Funktion ergibt sich aus einer Summe mehrerer Oszillatoren.

Das Modell kann in verschiedenen Bereichen angewendet werden. Ein Beispiel sind Metalle. Für diese kann das Modell eines freien Elektronengases dadurch abgebildet werden, dass die Federkonstante (und damit auch ω_0/ω_1) auf 0 gesetzt wird. Somit wird dargestellt, dass die Elektronen in Metallen dem Feld frei folgen können und es findet sich mit demselben Lorentz-Modell eine dielektrische Funktion:

$$\epsilon_r = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\beta\omega} \tag{2.7}$$

Ein weiteres Beispiel sind transparente Medien. Für diese ist der Dämpfungsteil offenbar zu vernachlässigen. Mit $\beta \approx 0$ und der Beziehung zwischen dem Brechungsindex $\hat{n} = n + ik$ und der dielektrischen Funktion (für Medien mit $\mu_r \approx 1$):

$$\hat{n} = \sqrt{\epsilon_r \mu_r} \approx \sqrt{\epsilon_r} \tag{2.8}$$

folgt somit:

$$\Rightarrow \hat{n} \approx \sqrt{1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2}} \tag{2.9}$$

Die Taylor-Entwicklung für $\omega \ll \omega_0$ ergibt eine Wellenlängenabhängigkeit [11]:

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \dots$$
(2.10)

Daraus ergibt sich das empirische Cauchy-Gesetz, welches als Modellfitfunktion in der Ellipsometrie (vgl. Abschnitt 3.2) eingesetzt wurde. Zu erwähnen ist, dass aufgrund der besseren empirischen Beschreibung häufig auch die Sellmeier-Gleichung genutzt wird:

$$n^{2}(\lambda) = 1 + \sum_{i} \frac{B_{i}\lambda^{2}}{\lambda^{2} - C_{i}}$$

$$(2.11)$$

2.2 Transfer Matrix Methode

Die Transfer-Matrix-Methode dient der Modellierung von Lichttransmissions- und Reflektionsvermögen an dünnen Schichtsystemen.

Ausgangspunkt ist ein Lichtstrahl, welcher auf die Grenzfläche zweier Medien trifft. Dieser kann nach seiner Polarisation in zwei Teile zerlegt werden. Betrachtet man die Einfallsebene des Strahls, gibt es einen Anteil der senkrecht und einen Anteil, der parallel zu dieser polarisiert ist.



Abbildung 2.3: Definition p und s-Anteil eines reflektierten Lichtstrahls anhand der Polarisationsrichtung. Bild aus [12]

Die Einteilung ergibt vor allem deshalb Sinn, da bei Reflektion oder Brechung die p und s -Anteile in ihrer Polarisationsebene bleiben und somit die beiden Anteile unabhängig voneinander betrachtet werden können.

Die Reflektions- und Transmissionskoeffizienten sind als Verhältnis der reflektierten/transmittierten E-Feldkomponenten zum E-Feld des einfallenden Lichtstrahls definiert:

$$r^{p} = \frac{E_{r}^{p}}{E_{0}^{p}}, \quad t^{p} = \frac{E_{t}^{p}}{E_{0}^{p}}$$
(2.12)

$$r^{s} = \frac{E_{r}^{s}}{E_{0}^{s}}, \quad t^{s} = \frac{E_{t}^{s}}{E_{0}^{2}}$$
 (2.13)

Der obere Index steht hierbei für parallel oder senkrecht polarisiert. Aus den Stetigkeitsbedingungen für elektrische/magnetische Felder an Grenzmedien können die Fresnelschen Gleichungen hergeleitet werden. Diese erlauben die Berechnung der oben eingeführten Koeffizienten. Für den Fall gleicher magnetischer Suszeptibilitäten der beiden Medien [13] gilt:

$$r^{p} = \frac{N_{2}\cos\Phi_{1} - N_{1}\cos\Phi_{2}}{N_{2}\cos\Phi_{1} + N1\cos\Phi_{2}}$$
(2.14)

$$r^{s} = \frac{N_{1}\cos\Phi_{1} - N_{2}\cos\Phi_{2}}{N_{1}\cos\Phi_{1} + N_{2}\cos\Phi_{2}}$$
(2.15)

Hierbei sind $N_1 = n_1 + ik_1$, $N_2 = n_2 + ik_2$ die komplexen Brechungsindize der beiden Medien und Φ_1, Φ_2 die Winkel des einfallenden/gebrochenen Strahls.

Für mehrschichtige Systeme überlagern sich die einzelnen Reflexionen an den unterschiedlichen Schichten wie im folgenden Bild beispielhaft für ein 2-Schichtensystem dargestellt:



Abbildung 2.4: Strahlengang im 2-Schichtsystem. Bild aus [12]

Die Berechnung der Reflektions-/Transmissionskoeffizienten würde dann über eine aufwendige Reihenentwicklungen aller einzelnen Anteile erfolgen. Die Transfer-Matrix-Methode vereinfacht die Berechnung bei mehreren Schichten deutlich. Hierbei wird das gesamte elektrische Feld in jeder dieser Schichten als Überlagerung zweier gegenläufiger Wellen dargestellt:



Abbildung 2.5: Elektrisches Feld in m-Schichtsystem. Ohne Ladungen/Ströme ergeben sich ebene Wellen als Lösungen der Maxwell-Gleichungen. Bild aus [14]

Die beiden komplexen Amplituden in der j-ten Schicht werden dann in einem Vektor zusammengefasst [15]:

$$\Phi_j(z) = \begin{pmatrix} E_j^+(z) \\ E_j^-(z) \end{pmatrix}$$
(2.16)

An genau der Grenzfläche ändert sich der Vektor entsprechend der Fresnelschen Gleichungen. Mit der Definition der Reflektions/Transmissionskoeffizienten gilt am

Übergang i \rightarrow j [15] :

$$E_j^+ = t_{i,j}E_i^+ + r_{j,i}E_j^- \tag{2.17}$$

$$E_i^- = r_{i,j}E_i^+ + t_{j,i}E_j^-$$
(2.18)

$$\Rightarrow E_i^+ = \frac{1}{t_{i,j}} (E_j^+ - r_{j,i} E_j^-)$$
(2.19)

und
$$E_i^- = \frac{1}{t_{i,j}} \left(r_{i,j} E_j^+ - r_{i,j} r_{j,i} E_j^- + t_{j,i} t_{i,j} E_j^- \right)$$
 (2.20)

$$\Leftrightarrow \left(\begin{array}{c} E_i^+\\ E_i^-\end{array}\right) = \frac{1}{t_{i,j}} \left(\begin{array}{cc} 1 & r_{i,j}\\ r_{i,j} & 1\end{array}\right) \left(\begin{array}{c} E_j^+\\ E_j^-\end{array}\right)$$
(2.21)

$$\Leftrightarrow \Phi_i = M_{j,i} \Phi_j, \quad M_{j,i} = \frac{1}{t_{i,j}} \begin{pmatrix} 1 & r_{i,j} \\ r_{i,j} & 1 \end{pmatrix}$$
(2.22)

In Gleichung 2.21 wurde die Beziehung $t_{i,j}t_{j,i} - r_{i,j}r_{j,i} = 1$ verwendet. Die Transmissions/ Reflektionskoeffizienten werden aus den Fresnelschen Gleichungen für die jeweilige Polarisation eingesetzt.

Die Veränderung der Amplitudenvektoren innerhalb einer Schicht werden ebenfalls durch eine Propagationsmatrix beschrieben. Sie ergeben sich einfach dadurch, dass die beiden Wellen die volle Schichtdicke durchlaufen. Für einen Brechungswinkel Θ_j und einen Brechungsindex n_j in der j-ten Schicht gilt [15]:

$$\begin{pmatrix} E_j^+(0) \\ E_j^-(0) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{-in_jk_0\cos(\Theta_j)d_j} & 0 \\ 0 & e^{in_jk_0\cos(\Theta_j)d_j} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_j^+(d_j) \\ E_j^-(d_j) \end{pmatrix}$$
(2.23)

$$\Leftrightarrow \Phi_j(0) = P_j \Phi_j(d_j), \quad P_j = \begin{pmatrix} e^{-in_j k_0 \cos(\Theta_j)d_j} & 0\\ 0 & e^{in_j k_0 \cos(\Theta_j)d_j} \end{pmatrix}$$
(2.24)

Für mehrere Schichten wie in 2.5 wird für die einzelnen Schichten die jeweilige Matrix gebildet und zur gesamten Transfermatrix multipliziert:

$$\Phi_0 = S \ \Phi_{m+1} \tag{2.25}$$

$$S = \left(\prod_{k=1}^{m} P_k M_{k+1,k}\right) M_{m+1,m} \tag{2.26}$$

Da für Φ_{m+1} sinnvollerweise die Komponente der nach links laufenden Welle als 0 angesetzt wird, findet man:

$$\begin{pmatrix} E_0^+\\ E_0^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12}\\ S_{21} & s_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{m+1}^+\\ 0 \end{pmatrix}$$
(2.27)

$$\Rightarrow t_{0,m+1} = \frac{E_{m+1}^+}{E_0^+} = \frac{1}{S_{11}}$$
(2.28)

$$\Rightarrow r_{0,m+1} = \frac{E_0^-}{E_0^+} = \frac{S_{21}E_{m+1}^+}{E_0^+} = \frac{S_{21}}{S_{11}}$$
(2.29)

(2.30)

Aus der berechneten Transfermatrix können die Transmissions -und Reflektionskoeffizienten also direkt abgelesen werden. Die Transmissions -und Reflektionsfaktoren sind dann gegeben als:

$$R = \left|\frac{S_{21}}{S_{11}}\right|^2 \tag{2.31}$$

$$T = \left|\frac{1}{S_{11}}\right|^2 \tag{2.32}$$

2.3 Starke Kopplung

Wenn die Frequenz eines Übergangsdipols mit der Lichtfrequenz übereinstimmt, kommt es zum Energieaustausch zwischen Lichtfeld und Materie, und beide Systeme koppeln. Man nennt diesen Vorgang Resonanz. Licht-Materie-Kopplung wird in Schwache und Starke Kopplung unterteilt. Die Stärke der Kopplung charakterisiert eine Energieübertragungsrate: die sogenannte Kopplungskonstante. Ist die Energieübertragungssrate im System stärker als beteiligte Verlustprozessraten, so spricht man vom Starken Kopplungs-Regime. Ansonsten liegt Schwache Kopplung vor. Starke Kopplung drückt sich durch eine Aufspaltung der beobachteten Transmissionslinie aus:



Abbildung 2.6: Stark gekoppelte Kavitätsmode spaltet im Transmissionsspektrum auf. Grafik aus [3]

Wie schon beschrieben koppelt ein oszillierender Dipol an das oszillierende Feld der Welle. Es liegt also nahe zur theoretischen Beschreibung zwei gekoppelte harmonische Oszillatoren anzunehmen. Dieses Modell kann sowohl klassisch, semiklassisch als auch quantenmechanisch beschrieben werden. Quantenmechanisch beschreibt das Jaynes-Cummings-Modell die Wechselwirkung einer Mode in Form eines harmonischen Oszillators mit einem 2-Niveausystem. Der Hamilton Operator lautet [16]:

$$\hat{H} = \frac{1}{2}\hbar\omega_A\hat{\sigma}_+\hat{\sigma}_- + \hbar\omega\left(\hat{a}^+\hat{a} + \frac{1}{2}\right) + \hbar g(\hat{\sigma}_+\hat{a} + \hat{a}^+\hat{\sigma}_-)$$
(2.33)

wobei \hat{a}, \hat{a}^+ die Leiteroperatoren der betrachteten Mode sind, g die Kopplungskonstante $(g = \frac{dE_0}{\epsilon_0 V} \sin(Kz))$ und $\hat{\sigma}_+, \hat{\sigma}_-$ die Übergangsoperatoren im 2- Niveau-System. Die Eigenzustände lassen sich nicht mehr eindeutigen Photonenanzahlen/Atombesetzungen zuordnen und werden Hybridzustände genannt:

$$\{ \mid n, e \rangle, \mid n, g \rangle \} \implies \{ \mid n, + \rangle, \mid n, - \rangle \}$$

$$(2.34)$$

$$|n,+\rangle = \sin\theta_n |e,n\rangle + \cos\theta_n |g,n+1\rangle$$
(2.35)

$$|n, -\rangle = \cos \theta_n |e, n\rangle - \sin \theta_n |g, n+1\rangle$$
 (2.36)

mit :

$$\tan(2\theta_n) = \frac{-2g\sqrt{n+1}}{\Delta} \tag{2.37}$$

Die Eigenenergien ergeben sich mit der verallgemeinerten Rabi-Frequenz $\Omega_n = \sqrt{\Delta^2 + 4g^2(n+1)}$ zu [16]:

$$E_n^+ = \hbar (n + \frac{1}{2})\omega + \frac{1}{2}\hbar\Omega_n \qquad (2.38)$$

$$E_n^- = \hbar (n + \frac{1}{2})\omega - \frac{1}{2}\hbar\Omega_n \qquad (2.39)$$

Die einzelnen Energiezustände spalten also in die Hybridniveaus auf, wie hier dargestellt:



Abbildung 2.7: Energiezustände von Molekülschwingung und Kavitätsmoden. Bei starker Kopplung stellen sich hybride Energiezustände ein. Bild aus [17]

Abhängig von der Frequenzverstimmung ändert sich die Aufspaltung::



Abbildung 2.8: Dispersive Eigenenergien hergeleitet aus dem Jaynes-Cummings-Modell. Bild aus [16]

Für große Verstimmungen $|\Delta| >> g\sqrt{(n+1)}$ nähern sich die Eigenzustände wieder den ungekoppelten Zuständen an:

$$|n,+\rangle \to |n,e\rangle \tag{2.40}$$

$$|n, -\rangle \to |n+1, g\rangle \tag{2.41}$$

für $\Delta > 0$ und für $\Delta < 0$:

$$|n,+\rangle \to |n+1,g\rangle \tag{2.42}$$

$$|n, -\rangle \to |n, e\rangle \tag{2.43}$$

Das starke Kopplungs-Regime wird also verlassen. Dieses Verhalten spiegelt sich auch in der Kavitätsdispersionsrelation wieder:



Abbildung 2.9: Kavitätsdispersion und Atomenergie (gestrichelt) sowie Energien der Hybridzustände. Bild aus^[3]

Für große Winkel nähern sich die Energien der hybriden Zustände wieder der Kavitätsdispersion/Atomenergie an. Der Unterschied zwischen Starker und Schwacher Kopplung wird jetzt in der folgenden Abbildung nochmal deutlicher. Die Energiezustände sind diesmal in Abhängigkeit von der Frequenzverstimmung und nicht mehr vom Einfallswinkel dargestellt:



(a) schwache Kopplung

(b) starke Kopplung

Abbildung 2.10: Kavitätsdisperionsrelation für die Fälle Starker und Schwacher Kopplung. Bilder aus [18]

In beiden Fällen kommt es zur Hybridisierung nach dem Jaynes-Cummings-Modell. Im Starken Kopplungsregime wird die Aufspaltung nur stark genug (im Vergleich zur Linienbreite), um diese experimentell aufzulösen [18]. Entgegen dieser Interpretation des Übergangs zwischen Starker/Schwacher Kopplung wird jedoch häufig erst ab Starker Kopplung von einer Hybridisierung gesprochen [17], [19]

Nach obiger Interpretation ist es sinnvoll, die Einteilung in Starke/Schwache Kopplung anhand der Linienbreiten vorzunehmen. Sei γ die Emissionsrate von $|e\rangle \rightarrow |g\rangle$, κ die Verlustrate der Kavität und g die Kopplungskonstante der beiden Systeme, wie hier dargestellt:



Abbildung 2.11: Zwei-Niveau-System gekoppelt an eine Kavitätsmode. Darstellung der für die Kriterien relevanten Energieübertragungsrate. Skizze aus [3] entnommen.

Dann ist ein gängiges Kriterium für starke Kopplung (bei $\Delta = 0$) [3]:

$$2g > \frac{\kappa + \gamma}{2} \tag{2.44}$$

Dies liegt darin begründet, dass die beiden Linien unter Resonanzbedingung theoretisch eine Linienbreite von genau $\frac{\kappa+\gamma}{2}$ aufweisen sollten, und die Aufspaltung unter dieser Bedingung auflösbar ist. Da eine Aufspaltung der Transmisssionslinie aber auch andere Gründe haben kann als Starke Kopplung (z.B. Induzierte Transparenz), wird auch häufig ein stärkeres Kriterium angewandt [3]:

$$2g > \kappa, \gamma \tag{2.45}$$

Die Aufspaltung sollte also sogar stärker als die einzelnen Linienbreiten sein.

In den meisten Anwendungsfällen befindet sich nicht nur ein Emitter in Wechselwirkung mit der Kavitätsmode. Die realistischere Beschreibung ist die Erweiterung des Jaynes-Cummings- zum Tavis-Cummings-Modells. In diesem Fall verallgemeinert sich der Hamiltonian zu [18]:

$$\hat{H} = \frac{1}{2}\hbar\omega_A \sum_n \hat{\sigma}_+^{(n)} \hat{\sigma}_-^{(n)} + \hbar\omega \left(\hat{a}^+ \hat{a} + \frac{1}{2} \right) + \hbar g \left(\sum_n \hat{\sigma}_+^{(n)} \hat{a} + \hat{a}^+ \sum_n \hat{\sigma}_-^{(n)} \right)$$
(2.46)

In der Holstein-Primakoff-Transformation werden die Gesamtspinoperatoren $S_{-} = \sum_{n} \hat{\sigma}_{-}^{(n)}$, $S_{+} = \sum_{n} \hat{\sigma}_{+}^{(n)}$ und $S_{z} = \sum_{n} \hat{\sigma}_{+}^{(n)} \hat{\sigma}_{-}^{(n)}$ durch bosonische Leiteroperatoren ausgedrückt [20]:

$$S_{+} = b^{+}\sqrt{N - b^{+}b} \tag{2.47}$$

$$S_{-} = \sqrt{N - b^+ b}b \tag{2.48}$$

$$S_z = b^+ b - \frac{N}{2} \tag{2.49}$$

Hierbei ist N die Anzahl an Emitter in der Kavität. Im Grenzfall großer N können die Spinoperatoren mit [18]:

$$S_+ \approx \sqrt{N}b^+ \tag{2.50}$$

$$S_{-} \approx \sqrt{N}b$$
 (2.51)

angenähert werden und es ergibt sich ein Hamiltonian:

$$\hat{H} \approx \frac{1}{2}\hbar\omega_A \left(\frac{-N}{2} + b^+ b\right) + \hbar\omega \left(\hat{a}^+ \hat{a} + \frac{1}{2}\right) + \hbar g\sqrt{N} \left(\hat{b}^+ \hat{a} + \hat{a}^+ \hat{b}\right)$$
(2.52)

Dies entspricht dem Hamiltonian zweier gekoppelter harmonischer Oszillatoren und begründet, dass das Gesamtsystem näherungsweise wieder durch das Jaynes-Cummings-Modell beschrieben werden kann. Außerdem wird hierbei deutlich, dass die Wechselwirkungsstärke mit \sqrt{N} ansteigt. Berücksichtigt man die Abhängigkeit der Kopplungskonstante $g \propto \sqrt{\frac{1}{V}}$ ist die Kopplungsstärke also proportional zur Wurzel der Emitteranzahldichte in der Kavität $\sqrt{\frac{N}{V}}$.

3. Experimentelle Methode

Wie in Abschnitt 2.3 beschrieben ist das Starke Kopplungsregime nur für relativ kleine Lichtverstimmungen zu erreichen. In dieser Arbeit wurde die C=O Streckschwingung von ≈ 1740 cm⁻¹ betrachtet, was bei einem Brechungsindex von $n \approx 1,45$ (siehe Abb. 4.7) ungefähr einer Wellenlänge von 3,99 μ m entspricht. Aus diesem Grund müssen die Kavitäten relativ genaue PMMA-Schichtdicken von 4μ m bei ganzer oder 2μ m für halbe Wellenlänge aufweisen. Hergestellt wurden die Kavitäten über Spin Coating, welches in Abschnitt 3.1 dargestellt wird. In Abschnitt 3.2 folgt dann die Beschreibung der Ellipsometrie. Diese dient als Messmethode für die Kavitätsbreiten.

Die für die Untersuchung auf starke Kopplung verwendete FTIR -und Ramanspektroskopie sind Gegenstand der Abschnitte 3.3 und 3.4

3.1 Spin Coating

Spin Coating (deutsch Rotationsbeschichtung) ist ein Verfahren zur Herstellung dünner Lackschichten. Die gewünschte Substanz wird in einer Lösung auf ein Substrat aufgetragen und in Rotation gebracht. Während einer ersten Phase wird hierbei überschüssiges Material abgeworfen und es entsteht aufgrund der Fliehkraft und Oberflächenspannung eine dünne Schicht. Immer noch in Rotation beginnt nun ein Verdunstungsprozess, bei dem das Lösungsmittel verschwindet und sich die endgültige Schichtbreite einstellt. Im Meyerhofer-Modell ergibt sich damit der Zusammenhang:

$$d \propto \frac{1}{\sqrt{\omega}} \tag{3.1}$$

(für Newtonsche Flüssigkeiten) zwischen der Schichtbreite und Winkelgeschwindigkeit, der sich für die meisten Materialien in den gemessenen Rotationskurven wiederfindet [21].

Es wird zwischen statischer und dynamischer Auftragung unterschieden, wobei statisch das Auftragen der Lösung vor dem Starten und dynamisch während der Rotation meint. Im Allgemeinen wird die dynamische Methode bevorzugt, da es während der Zeit zwischen dem Auftragen und dem Starten der Rotation schon zu Verdunstung kommt, welches vor allem für Lösungen mit hoher Verdunstungsrate die Schichtbreite beeinflusst [21]. Für kleine Rotationsgeschwindigkeiten oder sehr viskose Flüssigkeiten kann die dynamische Methode allerdings zu einer ungleichmäßigen Verteilung der Lösung auf dem Substrat führen, und es bietet sich eher die statische an. PMMA ist besonders viskos, und für gleichmäßige Schichten ist die statische Auftragung notwendig. In einem ersten Versuchsteil sollten PMMA-Schichten von 2 und $4\mu m$ auf SiO₂ Substraten hergestellt werden. Grund dafür ist, dass es für diese Substrate bereits eine Anleitung der Firma "KAYAKU Advanced Materials" [22] gibt. Wenn hierbei die PMMA-Breiten hinreichend genau hergestellt werden kann, wird das Verfahren auf die CaF₂-Substrate übertragen.

Die 10*10mm SiO₂-Waver wurden zuerst gesäubert. Dafür wurden sie 10 Min. in Acetone und 10 Min. in Isopropanol gebadet. Nach einer weiteren Reinigung mit destilliertem Wasser und dem Trocknen unter einem Stickstoff-Fluss bestand ein letzter Reinigungsschritt im UV-Ozon-Ofen für 30 Min und 60°C.

Auf diese gereinigten Substrate wurden dann etwa 10 μ l 950 PMMA (9–11 %gelöst in Anisol) aufgetragen und verteilt. Gespincoated wurde in 2 Schritten: zuerst 30 s mit 500 rpm, um die Lösung zu verteilen und dann nochmal mit der jeweilig gewählten Geschwindigkeit für 45 s. Die jeweiligen gewählten Rotationsgeschwindigkeiten wurden aus der folgenden Grafik abgelesen für 2 und $4\mu m$:



950 PMMA A Resists Solids: 9% - 11% in Anisole

Abbildung 3.1: Rotationskurve 950 PMMA aus dem Datenblatt [22]

Es ergaben sich somit Messreihen von Werten je um die 1500 oder 4000 rpm . Zum Schluss wurden die Substrate auf einer Heizplatte 90 s für 180°C erhitzt, um das restliche Lösungsmittel zu entfernen. Die Ergebnisse der gemessenen PMMA Schichtbreiten werden in Abschnitt 4.1 diskutiert.

Für die Herstellung der Kavitäten wurden 2 mm breite CaF_2 Substrate gespincoated die wir aus der Arbeitsgruppe "Ultrafast Structural Dynamics in Chemistry and Biochemistry" der Universität Potsdam erhalten haben. Näheres dazu in [23].

Die CaF₂ Substrate wurden nach dem oben beschriebenen Verfahren gereinigt. Dann wurde eine ca. 20 nm dicke Goldschicht aufgesputtert. Der Sputter Prozess dauerte etwa 20 s, bei einem Druck von $9 \cdot 10^{-3}$ bar und einem Sputterstrom/Primärstrom von etwa 120mA.

Die Kavitäten wurden mit Näherungsweise $2\mu m$ Breite hergestellt aufgrund der ursprünglichen Schwierigkeiten mit $4\mu m$ (siehe 4.1). Das Spin-Coating- Verfahren ist dasselbe wie oben für die SiO₂ Substrate, nur ohne die erste Rotationsstufe. Die zweite Goldschicht erfolgte mit den selben Sputtereinstellungen. Die auf das PMMA gesputterten Goldschichten waren systematisch 10 nm dünner als diejenigen auf den CaF₂ Substraten und wurden in einem weiteren Sputter-Prozess verstärkt. Messwerte hierzu sind in Abschnitt 4.1 zu finden.

3.2 Ellipsometrie

Ellipsometrie nutzt die Polarisationsänderung von Licht bei Reflektion an Probenoberflächen, um Rückschlüsse auf z.B. optische Konstanten oder Schichtbreiten der Probe selber zu ziehen.

Der prinzipielle Aufbau eines Ellipsometers ist in der folgenden Abbildung dargestellt:



Abbildung 3.2: Skizze eines Ellipsometeraufbaus übernommen aus [24]

Aus einer Halogenlampe wird unpolarisiertes Licht erzeugt, und durch einen Monochromator wird der betreffende Wellenlängenbereich ausgesucht. Das Licht trifft auf einen Eingangspolarisator und wird linear polarisiert. Dieses enthält dann sowohl einen s- als auch einen p-polarisierten Anteil. Nach Reflektion liegt elliptisch polarisiertes Licht vor, welches auf den rotierenden Analysator trifft. Der Detektor dahinter wandelt die Intensität in eine Spannung um. Der zeitliche Spannungsverlauf variiert mit der Periodendauer der Analysatordrehung, und aus den Fourierkoeffizienten des Spannungssignals wird die grundlegende Messgröße der Ellipsometrie bestimmt [13]:

$$\rho = \frac{R^p}{R^s} \tag{3.2}$$

In der fundamentalen Gleichung der Ellipsometrie wird dies als [13]:

$$\rho = \tan \Psi \cdot e^{i\Delta} \tag{3.3}$$

mit:

$$\tan \Psi = \frac{|R^p|}{|R^s|} \tag{3.4}$$

$$\Delta = \delta_1 - \delta_2 \tag{3.5}$$

ausgedrückt. Hierbei sind δ_1, δ_2 die Phasendifferenzen zwischen s- und p-Anteil des eintreffenden/reflektierten Strahls. Der Vorteil von ρ als Verhältnis der beiden Reflektionskoeffizienten ist, dass sie selbsteichend ist und keiner weiteren Messung einer Referenzprobe benötigt [24].

Meist erfolgt die Aufnahme für verschiedene Wellenlängen, womit die Disperionsrelationen von tan Ψ und Δ gemessen werden. Außerdem wird der betrachteten Probe schon im Vorhinein ein gewisses Schichtmodell zu Grunde gelegt. Die daraus resultierenden möglichen Modellfunktionen (Abschn. 2.1) für die optischen Konstanten sind dann noch von einer Reihe von Parametern abhängig. Umgerechnet in die Grundgrößen der Ellipsometrie werden diese mit den gemessenen Kurven numerisch über die Minimierung des Mean Squared Errors gefittet [24]. In dieser Arbeit wurden mittels Ellipsometrie (Modell SE 850 E von SENTECH) die Schichtdicken für die SiO₂-PMMA- und CaF₂-Au-PMMA-Au Proben bestimmt. Gemessen wurde in beiden Fällen über einen Wellenlängenbereich von 320,1 nm bis 980,1 nm bei einer spektralen Auflösung von 0,8 nm und einem Einstrahlwinkel von 70° zur Probenoberfläche. Für die PMMA und SiO₂-Schichten wurden je ein Cauchy-Modell (2.10) angesetzt, für die Au-Schichten hingegen ein Drude-Lorentz-Modell (2.7).

3.3 FTIR

Molekül-Schwingungsbanden, wie die in dieser Arbeit betrachtete C=O-Streckschwingung von PMMA liegen im Allgemeinen im Infraroten Spektralbereich. Die Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR) misst im Gegensatz zur klassischen Infrarot-Spektroskopie über alle Wellenlängen gleichzeitig, wodurch keine dispersiven Elemente mehr notwendig sind.



Abbildung 3.3: Skizze eines typischen FTIR-Aufbaus. Bild aus [25]

Wie in der Aufbauskizze zu sehen, besteht ein FTIR-Spektrometer hauptsächlich aus einer Lichtquelle, einem Michelson-Interferometer, der Probe und einem Intensitätsdetektor [26]. Einer der Spiegel wird motorisiert verschoben und ändert somit seinen Abstand zum Beamsplitter periodisch. Somit interferieren die beiden Teilstrahlen je nach der aktuellen Spiegelposition konstruktiv/destruktiv und variieren die gemessene Intensität kontinuierlich. Aus den Beiträgen der verschiedenen Wellenlängen bildet sich insgesamt ein spiegelpositionsabhängiges Interferogram, welches sich in das wellenzahlabhängige Spektrum Fourier-Transformieren lässt. Gemessen wurde mit dem Bruker Tensor 2 und einem Stickstoff- gekühlten MCT-

Detektor aus der Ultrafast Structural Dynamics Gruppe an der Universität Potsdam [23]. Der aufgenommene Spektralbereich war 3999-799cm⁻¹ bei einer spektralen Auflösung von ca. 0,7 cm⁻¹, und es wurden zwei mal die verschiedenen Kavitätsspektren aufgenommen. Die obere Goldschicht wurde vor der zweiten Messung von 10 nm auf ca. 30-40 nm (4.1) erhöht, um die Kavitätsverluste zu minimieren (4.2). Desweiteren wurden an einer Kavität für einen Bereich von 0° bis 30° in 2°-Schritten die Spektren für verschiedenen Einfallswinkel aufgenommen.

3.4 Raman

Der Raman-Effekt beschreibt die inelastische Streuung von Licht an Materie, in diesem Fall von Molekülen. Dabei treten neben der elastisch gestreuten Rayleigh-Linie noch weitere frequenzverschobene Linien auf.

Diese Frequenzverschiebung entspricht bei der Molekülspektroskopie genau den Schwingungsfrequenzen des betrachteten Moleküls (bei hoher Auflösung auch Rotationsfrequenzen). Somit bietet die Raman-Spektroskopie neben der Infrarotspektroskopie eine weitere Möglichkeit, die Schwingungszustände von Molekülen zu analysieren. In der klassischen Betrachtung wird die elektrische Feldstärke am Molekül durch Einwirkung einer ebenen Welle beschrieben:

$$E = E_0 \cdot \cos(\omega_1 t) \tag{3.6}$$

Daraus resultiert ein induziertes Dipolmoment, welches für den Fall einer linearen, skalaren Polarisierbarkeit α wie folgt aussieht [27]:

$$p(t) = \alpha \cdot E_0 \cdot \cos(\omega_1 t) \tag{3.7}$$

Befindet sich das Molekül bereits in Schwingung, so wird sich aufgrund der unterschiedlichen Geometrie im Allgemeinen auch die Polarisierbarkeit periodisch mit der Schwingungsfrequenz ändern. Betrachten wir ein zweiatomiges Molekül ist diese Änderung einfach durch die Abhängigkeit vom Kernabstand R gegeben, weshalb man die Polarisierbarkeit als Funktion von R um die Gleichgewichtsposition R_0 entwickeln kann:

$$\alpha(R) \approx \alpha(R_0) + \frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}R}(R - R_0) \tag{3.8}$$

Mit der periodischen Änderung von R:

$$R(t) = R_0 + r \cdot \cos(\omega_2 t) \tag{3.9}$$

folgt also [27]:

$$p(t) \approx \left[\alpha(R_0) + \frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}R} \cdot (R - R_0) \right] \cdot E_0 \cdot \cos(\omega_1 t)$$

= $\alpha(R_0) \cdot E_0 \cdot \cos(\omega_1 t) + \frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}R} \cdot E_0 \cdot r \cdot \cos(\omega_2 t) \cdot \cos(\omega_1 t)$
= $\alpha(R_0) \cdot E_0 \cdot \cos(\omega_1 t) + \frac{1}{2} \cdot E_0 \cdot r \cdot \frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}R} \cdot \left[\cos((\omega_1 + \omega_2) \cdot t) + \cos((\omega_1 - \omega_2) \cdot t) \right]$

Man erkennt eindeutig die Aufspaltung des eingestrahlten Lichts in drei Linien, wobei die Stokes- und Anti-Stokes-Linie jeweils um die Schwingungsfrequenz verschoben sind.



Abbildung 3.4: Skizze des verwendeten Raman-Aufbaus.

Der Laser ist ein Diodenlaser mit einer Wellenlänge von 633 nm. Über ein Bragg-Gitter, welches für 633 nm reflektierend ist, wird der Laser in den optischen Aufbau eingebunden. Dort fokussiert ihn ein Objektiv auf die Probe. Dabei handelt es sich um ein S-Fluor-Objektiv der Firma Nikon mit 20-facher Vergrößerung und einer numerischen Apertur von 0,75. Der Abstand des Objektivs zur Probe wird über einen Schrittmotor angesteuert. Das rückgestreute Licht fällt zurück auf das Bragg-Gitter, womit nur der Rayleigh-Anteil gefiltert wird. Aufgrund der hohen Intensitätsunterschiede zwischen der Rayleigh und den Stokes/Anti-Stokes Linien sind noch zwei weitere Bragg-Gitter in den Strahlengang eingebaut, die die Rayleigh-Linie filtern. Das restliche Licht gelangt in ein Spektrometer vom Modell Kymera 328i-B1-SIL der Firma ANDOR, von der auch die Steuerungssoftware Andor Solis stammt.

Mit diesem Aufbau wurden drei verschiedene Spektren aufgenommen: Spektren von nur PMMA(auf einem SiO₂ Substrat), Spektren von PMMA auf CAF₂-Au und Spektren von den Kavitäten. Die Auswertung findet in Abschnitt 4.2.2 statt.

4. Auswertung und Diskussion

4.1 PMMA Schichtdickenoptimierung

In der folgenden Abbildung sind die gemessenen PMMA-Schichtdicken auf SiO_2 Substraten im Vergleich zur Rotationskurve aus dem Datenblatt (vgl. [22]) dargestellt:



Abbildung 4.1: PMMA Schichtbreiten auf SiO_2 nach Spin Coating bei Geschwindigkeiten um die 1500 und 3500 rpm

Offenbar folgt die Messung dem $\frac{1}{\sqrt{\omega}}$ Gesetz. Allerdings lässt sich eine systematisch niedrigere Schichtdicke feststellen als in der Rotationskurve aus dem Datenblatt angegeben. Gerade die Breiten von 4 μm wurden nicht erreicht. Desweiteren zeigte sich, dass sich das PMMA für kleinere Rotationsgeschwindigkeiten generell unhomogener verteilt und somit unregelmäßigere Oberflächen entstehen. Der Vergleich zwischen Probenoberflächen kleinerer und größerer Umdrehungszahlen ist beispielhaft in der folgenden Abbildung zu sehen:



(a) Rotationsgeschwindigkeit von 3600 rpm



(b) Rotationsgeschwindigkeit von 1300 rpm

Um gleichmäßigere Schichten zu erhalten sind also hohe Rotationsgeschwindigkeiten von Vorteil. Damit lassen sich generell einfacher homogene 2 μ m-Schichten herstellen als 4 μ m. Weiterhin hilft es, das PMMA manuell zu verteilen und die Menge deutlich zu erhöhen. Auch wurde die erste Rotationsphase von ca. 500 rpm nach einigen Versuchen weggelassen, da diese nicht signifikant zu einer besseren Verteilung beiträgt. Die Änderungen basieren teilweise auf Vorschlägen für sehr viskose Lösungen in [21].

Da Breiten von 2 μ m näherungsweise erreicht wurden und homogener sind, bietet es sich an, die 4 μ m durch zweimaliges Spin Coaten auf demselben Substrat zu realisieren. Die Ergebnisse sind in folgender Abbildung dargestellt:



Abbildung 4.3: PMMA Schichtbreiten auf SiO2 nach zweimaligem Spin Coating

Erneut zeigen sich systematisch kleinere Schichtbreiten als im Datenblatt [22] angegeben. Unabhängig davon lassen sich für zweimaliges Spin Coaten bei ca. 3000 rpm die 4 μ m erstmal erreichen.

Spin Coating für CaF₂-Substrate ergibt jedoch bei zweimaligen Spin Coaten von 3000 rpm abweichende Breiten von ca. 4,33 μ m.

Aufgrund der geringen Substratmenge konnte für CaF_2 keine Rotationskurve aufgenommen werden. Es wurde jedoch mit 4,021 μm eine PMMA-Schicht nahe der vollen Wellenlänge erreicht. Dafür wurde wieder in einem zweistufigen Verfahren erst eine Schicht bei 3200 rpm und eine zweite bei 3600 rpm auf das selbe Substrat gespincoatet.

Desweiteren wurden eine Reihe von 5 Kavitäten bei ca. halber Wellenlänge hergestellt (also $2\mu m$). Die PMMA-Breiten sollten leicht variieren, um auf Unterschiede im Spektrum untersucht werden zu können. Der gemessene Schichtaufbau ist im folgenden abgebildet:

Kavitätsnummer	RPM	Au [nm]	PMMA $[\mu m]$	Au[nm]	Au2 [nm]
1	3500	$44,4\pm9,7$	$2,14\pm0,02$	10,44	$35, 3 \pm 1, 3$
2	3700	$29, 1 \pm 4, 0$	$1,86\pm0,02$	10,11	$40, 2 \pm 2, 2$
3	3800	$22, 2 \pm 5, 1$	$1,91\pm0,01$	10,76	$34, 2 \pm 0, 7$
4	3600	$23, 6 \pm 4, 1$	$2,06\pm0,02$	10,10	$38,4 \pm 0,9$
5	3650	$31, 2 \pm 5, 2$	$1,87\pm0,01$	10,38	$37,0 \pm 0,5$

Tabelle 4.1: Aufbau der fünf PMMA-Kavitäten mit variierenden Schichtbreiten. Messung mit Ellipsometrie über die gesamte Oberfläche hinweg.

Die Messunsicherheiten (MUS) ergeben sich vor allem aus der Inhomogenität der Probendicken. Hierfür wurden die Schichtbreiten an 10 zufälligen Bereichen gemessen. Die dargestellten Werte sind die Mittelwerte dieser Messungen und die MUS ergeben sich aus der zufälligen Messabweichung. Der systematische Fehler der Einzelmessungen ist im Vergleich hierzu zu vernachlässigen.



Abbildung 4.4: Vergleich der gemessenen Kavitätsbreiten mit der für die PMMA-Streckschwingung resonanten Breite

Die Sputter Parameter wurden so gewählt, dass ungefähr 20 nm breite Goldschichten aufgesputtert werden sollten. Allerdings ergaben sich abweichend davon für die oberen Goldschichten Breiten von ca. 10 nm (vgl. 4.2, Spalte Au[nm]). Das starke Kopplungs-Kriterium wurde mit diesen Kavitäten knapp nicht erfüllt (siehe Abschnitt 2.3), weshalb eine zweite Goldschicht auf die erste gesputtert wurde, um die Kavitätsverluste zu verringern. Die daraufhin gemessenen Goldbreiten sind in der Spalte Au2 [nm] dargestellt.

4.2 Starke Kopplung

4.2.1 FTIR Auswertung

Die FTIR-Spektren der 5 Kavitäten nach dem zweiten Gold-Sputtern sind im Anhang zu finden (A.11-A.19). Hier sind beispielhaft die Spektren der Kavitäten 3 und 4 abgebildet:





(a) Kavitätsspektrum 3 ohne erkennbare CO2-Bande

(b) Kavitätsspektrum 4 mit überlagerter CO2-Bande

Für Kavitäten 2, 3 und 5 sind zwei Moden der Kavität bei ca. 1740cm⁻¹ und 3500 cm⁻¹ zu sehen, was den erwarteten Werten für ungefähr 2 μ m breiten Kavitäten entspricht. Für die Kavitäten 1 und 4 ist bei ca. 2252 cm⁻¹ die asymmetrische CO₂-Streckschwingung überlagert (vgl. CO₂ Infrarot Spektrum aus der Nist Datenbank [28]). Die Kavitätsmaxima sind mit deutlich geringeren Transmissionsgraden erst zu sehen, wenn die entsprechenden Bereiche ohne die CO₂-Bande dargestellt werden :



(a) Kavität 4 im Bereich um 1740 cm^{-1}



(b) Kavität 4 im Bereich um 3200 cm^{-1}

Aus den Kavitätsspektren bei 0° lassen sich unter Berücksichtigung des wellenlängenabhängigen Brechungsindex die Kavitätsbreiten bestimmen. Der Brechungsindex wurde übernommen aus [29]:



Abbildung 4.7

Hiermit ergeben sich Kavitätsbreiten von:

Kavität	Kavitätsmaximum $[cm^{-1}]$	Ellipsometrie Breite $[\mu m]$	FTIR Breite $[\mu m]$
1	$3173, 10 \pm 0, 21$	$2,14 \pm 0,02$	$2,17\pm0,14$
2	$3651, 36 \pm 0, 15$	$1,86 \pm 0,02$	$1,87\pm0,11$
3	$3513,621\pm 0,031$	$1,91 \pm 0,01$	$1,948 \pm 0,028$
4	$3286, 52 \pm 0, 10$	$2,06 \pm 0,02$	$2,081 \pm 0,073$
5	$3593, 102 \pm 0, 034$	$1,87 \pm 0,01$	$1,899 \pm 0,030$

Tabelle 4.2: Kavitätsbreiten aus der Ellipsometriemessung und berechnet aus dem FTIR Maximum im Vergleich

Die Werte stimmen also im Rahmen der Messunsicherheit überein. Die Messunsicherheiten der aus dem Kavitätspeak berechneten Kavitätsbreite wurde aus den Fit-Unsicherheiten der Kavitätsmaxima (Anhang: A.12 - A.20) und den Skalenunsicherheiten des Datensatzes für Abb. 4.7 fortgepflanzt.

Wie schon in Abschnitt 4.1 erwähnt, wurde die FTIR-Messung zweimal für alle Kavitäten durchgeführt, wobei zwischen den beiden Messungen die obere Goldschicht verstärkt wurde. Vergleichsweise ist hier das Spektrum der Kavität 3 für beide Fälle dargestellt:



1.0 0.8 0.6 0.4 0.2 0.0 1000 1500 2000 2500 3000 3500 4000 Wellenzahl [cm⁻¹]

(a) Kavität 3 vor und nach dem zweiten Gold sputtern.



Die Transmission ist für die größere Goldschicht deutlich geringer. Gleichzeitig nimmt die Halbwertsbreite des Kavitätsmaximums für die breitere Goldschicht ebenfalls ab, was sich auf die geringere Verlustrate κ zurückführen lässt (Abb. 4.8b).

Diese Rate ist ein Teil der Kriterien auf Starke Kopplung, welche hier nochmal gegeben sind:

$$2 \cdot g > \frac{\kappa + \gamma}{2} \tag{4.1}$$

$$2 \cdot g > \kappa, \gamma \tag{4.2}$$

 κ kann aus dem Kavitätsspektrum über den folgenden Zusammenhang ermittelt werden:

$$\kappa = \frac{c}{LQ} = \frac{c\delta\omega}{L\omega_c} \tag{4.3}$$

wobei der Q-Faktor der Kavität über $Q = \frac{\delta \omega}{\omega_c}$ (vgl. [15], S.30) definiert ist. Hierbei bezeichnen $\delta \omega$ die Halbwertsbreite des Kavitätspeaks, ω_c die dazu gehörige Wellenzahl, und L die Kavitätsbreite.

Die Zerfallsrate γ wird aus der Halbwertsbreite des reinen PMMA Spektrums berechnet:

$$\gamma = 2\pi \cdot \Delta \nu \tag{4.4}$$

Die Kopplungskonstante folgt (unter der Annahme von Resonanz) aus der Energieaufspaltung:

$$2 * g = \frac{\Delta E_n}{\hbar \sqrt{n+1}} = \frac{\Delta E_n}{\hbar \sqrt{2}} \tag{4.5}$$

(siehe [16] Gleichung 3.8)

Im Folgenden ist das Infrarotspektrum einer reinen ca. 4 μ m breiten PMMA-Schicht abgebildet:



Abbildung 4.9: Transmission von PMMA. Starke Absorption bei der C=O Streckschwingung von 1740 cm⁻¹

Ein Lorentz-Fit der C=O Bande (Anhang: A.1 und A.2) ergibt eine Halbwertsbreite von $\Delta \approx (28.5 \pm 0.4) cm^{-1}$, was einer Zerfallsrate $\gamma \approx (5.367 \pm 0.0653) \cdot 10^{12}$ Hz entspricht.

Die Lorentz-Fits wurden mit dem lmfit-package durchgeführt und weisen durchweg sehr geringe Werte für das reduzierte Chi-Quadrat auf (siehe Anhang). Gleichzeitig liegen die Werte für R-Quadrat nahe 1 und die Fitunsicherheiten der einzelnen Parameter unter 1%. Die niedrigen red. χ^2 weisen auf ein "Überfitten" der Daten hin. Da das Ziel aber keine Bestätigung des Lorentz-Modells, sondern die Bestimmung von Maximaposition/Halbwertsbreite ist, werden die Werte trotzdem verwendet.

Die Halbwertsbreiten und Werte der Kavitätsmaxima sind ebenfalls über Lorentz-Fits ermittelt worden (Anhang: A.3 -A.20). Aus Gleichung 4.3 wurde mit den Kavitätsbreiten aus Tabelle 4.2 jeweils κ ermittelt (vgl. Tabellen 4.3, 4.4).

Die Energieaufspaltung in Gleichung 4.5 wurde über die beiden Maxima der aufgespaltenen Kavitätsmode bestimmt. Für die Kavitätsspektren mit der größeren Goldschicht erfolgte dies ebenfalls über Lorentz Fits:



Abbildung 4.10: Lorentz-Fit der Kavität 3 nach dem zweiten Gold Sputtern im Frequenzbereich der Kopplung. Andere Kavitätsspektren im Anhang: A.21 - A.30

Die Maxima der anderen Kavitäten vor dem Gold Sputtern waren hingegen zu unsymmetrisch und die Aufspaltung wurde aus den Datenpunkten maximaler Intensität bestimmt:



Abbildung 4.11: Lorentz-Fit der Kavität 3 vor dem zweiten Gold Sputtern im Frequenzbereich der Kopplung. Andere Kavitätsspektren im Anhang: A.31- A.35

Mit der Energieaufspaltung und Gleichung 4.5 wurden die Kopplungskonstanten unter einer ermittelt. In Gleichung 4.5 geht hierbei die Annahme einer Frequenzverstimmung $\Delta=0$ ein. Die Kopplungskonstanten 2.9 sind mit κ , γ und der Überprüfung der Kopplungskriterien in den folgenden Tabellen dargestellt:

Kavität	κ in $10^{12}~{\rm Hz}$	γ in $10^{12}~{\rm Hz}$	$2 \cdot g \text{ in } 10^{12} \text{ Hz}$	$2 \cdot g > \frac{\kappa + \gamma}{2}$	$2\cdot g > \kappa, \gamma$
1	$23,57\pm0,30$	$5,367 \pm 0,0563$	NaN	NaN	NaN
2	$27,62\pm0,31$	$5,367 \pm 0,0563$	$25,440 \pm 6,660$	Ja	Nein
3	$28,68 \pm 0,24$	$5,367 \pm 0,0563$	$24,641 \pm 0,666$	Ja	Nein
4	$34,76 \pm 0,36$	$5,367 \pm 0,0563$	$28,637 \pm 0,666$	Ja	Nein
5	NaN	$5,367 \pm 0,0563$	NaN	NaN	NaN

Tabelle 4.3: Ermittelte Raten für die Messung vor dem zweiten Gold Sputtern. In den rechten beiden Spalten werden die Starken Kopplungskriterien überprüft.

Kavität	κ in $10^{12}~{\rm Hz}$	γ in $10^{12}~{\rm Hz}$	$2 \cdot g \text{ in } 10^{12} \text{ Hz}$	$2 \cdot g > \frac{\kappa + \gamma}{2}$	$2\cdot \mathbf{g} > \kappa, \gamma$
1	$15,87\pm0,18$	$5,367 \pm 0,0563$	$23,750 \pm 0,381$	Ja	Ja
2	$20,24\pm0,22$	$5,367 \pm 0,0563$	$23,266 \pm 0,856$	Ja	Ja
3	$12,74 \pm 0,10$	$5,367 \pm 0,0563$	$18,453 \pm 0,745$	Ja	Ja
4	$10,47\pm0,12$	$5,367 \pm 0,0563$	$19,793 \pm 0,395$	Ja	Ja
5	$12,91\pm0,05$	$5,367 \pm 0,0563$	$21,000 \pm 0,944$	Ja	Ja

Tabelle 4.4: Ermittelte Raten für die Messung nach dem zweiten Gold Sputtern.

Im Spektrum der Kavität 5 aus dem ersten Durchlauf sind generell keine charakteristischen Kavitätsmaxima zu erkennen, weshalb keine Werte ermittelt werden konnten. Auch ist für Kavität 1 aus dem ersten Durchgang die aufgespaltene Linie aufgrund des starken Rauschverhältnisses nicht analysierbar, womit die Kopplungskonstanten nicht bestimmt werden können.

Ansonsten zeigt sich für die Kavitäten mit dünnerer Goldschicht, dass das schwächere Kriterium für Starke Kopplung gilt, das stärkere hingegen nicht erfüllt wurde. Hiermit lässt sich nicht zuverlässig eine Aussage auf Starke Kopplung treffen. Da wie schon in Abschnitt 4.1 erwähnt, die obere Goldschicht mit 10 nm deutlich dünner war als die angestrebten 20 nm und somit zu einer höheren Verlustrate beiträgt, wurden die Kavitäten ein zweites Mal gemessen. Hierbei sind nun beide Kriterien auf Starke Kopplung klar erfüllt.

Die MUS von γ und $2 \cdot g$ wurden aus den Fitunsicherheiten und dem Abstand zweier Datenpunkte berechnet oder einfach abgeschätzt (je nachdem wie die Größen ermittelt wurden). Für κ folgte die MUS aus der Gleichung 4.3 mit den bekannten Unsicherheiten für $L, \omega_c, \delta\omega$.

Wie schon oben erwähnt wurde bei Verwendung von 4.5 die Annahme gemacht, dass die zwischen der Kavitäts -und der Übergangsfrequenz keine Frequenzverschiebung vorliegt. Tasächlich ist dies für Kavitätsbreiten welche von 1.98 μ m abweichen nicht der Fall und aus der Aufspaltung ergibt sich statt der Kopplungskonstante die verallgemeinerte Rabi Frequenz:

$$\Omega_n = \sqrt{\Delta^2 + 4g^2(n+1)} \ge 2 \cdot g \tag{4.6}$$

Um die Kopplungskriterien wirklich zu überprüfen wird also die Rabi-Frequenz für $\Delta = 0$ benötigt. Ein erster Versuch war 2·g über einen Fit der gemessenen $\Omega_n(\Delta)$ mit der Gleichung 4.6 zu ermitteln:



Abbildung 4.12: Ansatz zur Bestimmung der minimalen Rabi-Frequenz. Fitfunktion ist die Energieaufspaltung nach dem Jaynes-Cummings-Modell

Der Fit beschreibt die Daten allerdings erst sinnvoll bei einem zusätzlichen Anstiegsparameter von a ≈ 5 , weswegen Gleichung 4.6 sich als Modellfunktion ausschließt. Da keine bessere analytische Beschreibung der Energieaufspaltung bekannt ist wurde diese mittels Transfer-Matrix-Methode (Abschnitt 2.2, kurz TMM) simuliert. Näheres zur TMM ist in dem Abschnitt zur Dispersionsrelation zu finden. Bis auf eine systematische Verschiebung hin zu kleineren Wellenzahlen, stimmen die so gefundenen Spektren mit der Messung überein.

Um die Messdaten möglichst genau zu beschreiben wurde die Frequenzverschiebung der berechneten Kurven an die Daten gefittet. Das Ergebnis ist im folgenden dargestellt:



(a) Frequenzaufspaltung der Kavitätden abhängig von ihrer Schichtdicke. In blau ist die TMM-Vorhersage zum Vergleich



(b) Der selbe Plot nach dem Fitten der TMM Kurven an die Messdaten

Hieraus ergibt sich eine minimale Frequenzaufspaltung von:

$$2 \cdot g \approx 17.69 \cdot 10^{12} \text{Hz} \tag{4.7}$$

Bei einer Kavitätsdicke von:

$$d \approx 1.96 \ \mu m \tag{4.8}$$

Auffällig ist die Abweichung von der vorher berechneten optimalen Kavitätsdicke von 1.98 μ m. Auch ist die Kavität 3 mit 1.91 μ m und $18.5 \cdot 10^{12}$ Hz nahe der minimalen Aufspaltung. Vergleicht man diese Kopplungskonstante mit den Verlustraten der jeweiligen Kavitäten so ist das Starke Kopplungskriterium für die Kavitäten 1,3,4 und 5 erfüllt. Insbesondere für die Kavitäten 3 und 5 ist somit zu erwarten, dass diese bei richtigen Einstrahlwinkeln das Starke-Kopplungs-Regime erreichen.

Neben dem Kriterium auf Starke Kopplung war ein weiteres Ziel dieser Arbeit die Messung der Kavitätsdispersionsrelation. Von den 5 Kavitäten wurde dafür das FTIR-Spektrum der Dritten für einen Einfallswinkelbereich von 0° - 30° gemessen. Die Kavität wurde aufgrund des Besten Signal/Rauschverhältnisses aus vorherigen Messungen ausgewählt. Im Folgenden ist die Winkelabhängigkeit dieses Spektrums zu sehen:



Abbildung 4.14: Zusammenstellung der winkelabhängigen FTIR-Spektren über dem gesamten aufgenommenen Spektralbereich.



Abbildung 4.15: Zusammenstellung der winkelabhängigen FTIR-Spektren über dem Kopplungsbereich.

Aus den Einfallswinkelabhängigen Spektren folgt hiermit die Dispersionsrelation:



Abbildung 4.16: Darstellung der Kavitätsdispersionsrelation in einem Konturplot und Vergleich mit Transfer-Matrix-Methoden-Vorhersage. Eine ähnliche Darstellungsform wurde in [1] gewählt.

In weiß ist die mittels TMM berechnete Dispersionsrelation gezeigt. Aufgrund der hohen Anzahl an beteiligten Oszillatoren lässt sich die Dispersionsrelation mit dieser klassischen Methode sinnvoll modellieren [1]. Bis auf eine systematische Verschiebung hin zu kleineren Wellenzahlen, stimmen diese mit der Messung überein. Zur Berechnung wurde das tmm-Python-Package verwendet [30]. Als Modell wurde der mit Ellipsometrie gemessene Aufbau der Kavität 3 zu Grunde gelegt:

1 1 1 1
gold 34.2 [nm]
PMMA 1.91 [mikrometer]
gold 22.2 [nm]
CaF2-Substrat 2 [mm]

Abbildung 4.17: Modellaufbau Kavität 3, welcher in die TMM-Berechnung einging.

Die dispersiven Brechungsindize wurden für Gold, CaF_2 und PMMA aus der Refractiveindex.info-Datenbank [29] entnommen. Um das unpolarisierte Licht der FTIR-Messung abzubilden, sind die s- und p-Anteile einzeln berechnet und gemittelt worden. Desweiteren wurde die kohärente Transfer-Matrix-Methode gewählt bei der die zufälligen Schichtbreitenvariationen [30] nicht die Koheränz des Lichts beeinträchtigen. Testläufe mit der inkoheränten Methode zeigten nahezu identische Ergebnisse. Erweitert man in der Simulation den Winkelbereich, so lässt sich der charakteristische Dispersionsverlauf einer stark gekoppelten Kavität (vgl. Abb. 4.19) erkennen:



Abbildung 4.18: Erweiterung der berechneten Kavitätsdipersion auf den größeren Winkelbereich von 0-70°. In der Messung wurde nur der Bereich von 0-30° aufgenommen.

Zum Vergleich hier nochmal der theoretische Verlauf:



Abbildung 4.19: Kavitätsdispersion und Atomenergie (gestrichelt) sowie Energien der Hybridzustände. Bild aus[3]

Für große Winkel nähert sich der obere Zweig der Dispersionsrelation dem linearen Anstieg einer Kavität an, während sich der untere einem konstanten Wert annähert.

4.2.2 Raman Auswertung

In der folgenden Abbildung ist das Raman Spektrum von reinem PMMA mit und ohne Baseline-Korrektur dargestellt. Zum Verlgeich ist ein PMMA-Spektrum aus der Datenbank [31] mit abgebildet:



(a) Reines PMMA-Ramanspektrum und ermittelte Baseline für 800-2000 $\rm cm^{-1}$



(b) Reines PMMA-Ramanspektrum nach Baselinekorrektur.

Bis auf das Maximum bei ca. 834cm⁻¹ welches auf das CaF₂-Substrat zurückzuführen ist (vgl. [32]), stimmen die beiden Spektren überein. Vor allem ist die für diese Arbeit wesentliche C=O-Streckschwingung bei ungefähr 1720cm⁻¹ zu erkennen. Im Folgenden nun das Raman Spektrum von PMMA auf Gold:



(a) Au-PMMA-Ramanspektrum und ermittelte Baseline für 800-2000 cm $^{-1}$



(b) Au-PMMA-Ramanspektrum nach Baselinekorrektur

Wesentlicher Unterschied zum reinen PMMA-Spektrum ist vor allem der Gold-Hintergrund, welcher sich mit dem PMMA-Spektrum überlagert. Nach der Hintergrundkorrektur stimmen die beiden Spektren dementsprechend auch größtenteils wieder überein. Ein Unterschied ist allerdings, dass das CaF_2 Maximum nicht mehr auftritt.



Für die Kavität ist der Gold Hintergrund nochmal deutlich stärker:

(a) Kavitäts-Ramanspektrum und ermittelte Baseline für 800-2000 cm $^{-1}$



(b) Kavitäts-Ramanspektrum nach Baselinekorrektur

Mit der deutlich breiteren Goldschicht auf dem PMMA ist dies auch zu erwarten. Allerdings war es hierbei nicht mehr möglich, ein klares PMMA-Signal aufzunehmen. Und wie die Hintergrundkorrektur zeigt, geht das PMMA-Spektrum bis auf das Maximum bei 803 cm⁻¹ unter. Vor allem ist es nicht gelungen, die Bande bei 1740 cm⁻¹ abzubilden. Eine Untersuchung auf Starke Kopplung ist somit nicht möglich. Um dieses Problem in möglichen aufbauenden Versuchen zu umgehen, bietet es sich z.B. an, Kavitäten bei 4 μ m zu untersuchen. Bei gleicher Moleküldichte und Goldbreite sollte sich nach Gleichung 2.52 die Kopplungsstärke nicht ändern. Die Intensität des PMMA-Ramananteils sollte sich jedoch erhöhen.

Alternativ wären auch dielektrische Spiegel denkbar, welche im Infraroten reflektieren, im Optischen aber durchlässig sind. Diese würden weiterhin eine Mode an die Schwingungsbande koppeln, das Raman-Signal aber schwächer beeinflussen.

5. Fazit

Insgesamt ist diese Arbeit ein erster Schritt zur Untersuchung von VSC in PMMA-Kavitäten an der Universität Potsdam. Mittels Spin Coating konnten Kavitäten mit Breiten nahe der halben Wellenlänge (2 μ m) der PMMA-Bande konnten hergestellt und die Anpassung der Schichtdicken optimiert werden. In einem späteren Versuch wurden über ein zweistufiges Spin-Coating-Verfahren auch eine Kavität nahe der vollen (4 μ m) Wellenlänge realisiert. Des weiteren wurde erfolgreich Starke Kopplung im FTIR Spektrum festgestellt und eine erste Dispersionsrelation aufgenommen, welche mit Transfer-Matrix-Vorhersagen übereinstimmt.

Wie schon im vorherigen Abschnitt festgestellt, bleibt eine konkrete Raman-Messung der PMMA-Bande allerdings noch offen und bietet sich somit für Folgeexperimente an. Mögliche Änderungen hierfür wurden in 4.2.2 diskutiert. Neben einer erneuten Messung der Dispersionsrelation mit Raman-Spektroskopie wäre vor allem die Messung der Koheränzlänge eine mögliche Erweiterung. Diese würde ein erstes Maß für die Länge der in Projekt A04 erforschten koheränten Energietransporte darstellen. Einer Idee aus der UDKM-Arbeitsgruppe folgend könnte diese über ein Doppelspaltexperiment mit variablem Spaltabstand gemessen werden. Die Koheränzlänge würde sich dann über den Abstand ergeben, an dem Interferenz aufhört. Mit nicht parallelen Spalten könnte so eine Messung für alle Spaltabstände gleichzeitig durchgeführt werden.

6. Selbsständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne Hilfe Dritter und ohne Zuhilfenahme anderer als der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe. Die den benutzten Quellen wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen sind als solche kenntlich gemacht.

otsdam, 11.2.2024

Ort, Datum

J. Scheibe

Jona Simon Scheibe

A. ANHANG

A.1 Lorentz Fits FTIR Spektren



Abbildung A.1: PMMA Transmissionsspektrum

```
[[Model]]
Model(gaussian)
[[Fit Statistics]]
# fitting method = leastsq
# function evals = 25
# data points = 252
# variables = 3
chi-square = 0.65650474
reduced chi-square = 0.60263657
Akaike info crit = -1482.87584
R-squared = 0.97179418
[[Variables]]
amplitude: 35.8169355 +/- 0.37765360 (1.05%) (init = 56.45991)
center: 1730.83310 +/- 0.17345648 (0.01%) (init = 1731.225)
sigma: 14.2467231 +/- 0.17345648 (0.01%) (init = 16.66623)
fwhm: 28.4934458 +/- 0.34691658 (1.22%) == '2.0000000*sigma'
height: 0.80024615 +/- 0.08043783 (1.05%) = '0.3183099*amplitude/max(1e-15, sigma)'
[[Correlations]] (unreported correlations are < 0.250)
C(amplitude, sigma) = +0.5774
```

Abbildung A.2: PMMA Transmissionsspektrum Fit Report



Abbildung A.3: Kavität1 Fit vor dem 2. Gold Sputtern

[[Model]]
Model(lorentzian, prefix='l1_')
[[Fit Statistics]]
fitting method = leastsq
function evals = 88
data points = 180
variables = 3
chi-square = 3.6131e-05
reduced chi-square = 2.0413e-07
Akaike info crit = -2769.83921
Bayesian info crit = -2760.26034
R-squared = 0.97538044
[[Variables]]
l1_amplitude: 3.14696361 +/- 0.02044487 (0.65%) (init = 0.03)
l1_center: 3126.73779 +/- 0.24074570 (0.01%) (init = 3300)
l1_sigma: 61.2964029 +/- 0.53395298 (0.87%) (init = 1)
l1_fwhm: 122.592804 +/- 1.06790596 (0.87%) == '2.0000000%l1_sigma'
<pre>l1_height: 0.01634206 +/- 6.2120e-05 (0.38%) == '0.3183099*11_amplitude/max(1e-15, l1_sigma)'</pre>
[[Correlations]] (unreported correlations are < 0.250)
C(11_amplitude, 11_sigma) = +0.9157





Abbildung A.5: Kavität2 Fit vor dem 2. Gold Sputtern

[[Model]]	
	Model(lorentzi	an, prefix='l1_')
[[Fit Statistics]]	
	# fitting meth	od = leastsq
	# function eva	ls = 45
	# data points	= 1399
	<pre># variables</pre>	= 3
	chi-square	= 5.9958e-04
	reduced chi-sq	uare = 4.2950e-07
	Akaike info cr	it = -20507.2415
	Bayesian info	crit = -20491.5109
	R-squared	= 0.97824395
[[Variables]]	
	<pre>l1_amplitude:</pre>	3.54697492 +/- 0.01590406 (0.45%) (init = 0.03)
	l1_center:	3237.70790 +/- 0.28178980 (0.01%) (init = 3300)
	l1_sigma:	63.7400353 +/- 0.40474112 (0.63%) (init = 1)
	l1_fwhm:	127.480069 +/- 0.80948224 (0.63%) == '2.0000000*11_sigma'
	l1_height:	0.01771316 +/- 7.8531e-05 (0.44%) == '0.3183099*11_amplitude/max(1e-15, l1_sigma)'

Abbildung A.6: Kavität2-Fit-Report vor dem 2. Gold Sputtern



Abbildung A.7: Kavität3 vor dem 2. Gold Sputtern

[[Model]]
Model(lorentzian, prefix='l1_')
[[Fit Statistics]]
fitting method = leastsq
function evals = 70
data points = 1679
variables = 3
chi-square = 4.3566e-06
reduced chi-square = 2.5994e-09
Akaike info crit
Bayesian info crit = -33171.1562
R-squared = 0.99875747
[[Variables]]
l1_amplitude: 0.69454456 +/- 7.8967e-04 (0.11%) (init = 0.03)
l1_center: 3513.62093 +/- 0.03038604 (0.00%) (init = 3400)
l1_sigma: 26.7306657 +/- 0.04298171 (0.16%) (init = 1)
l1_fwhm: 53.4613306 +/- 0.08596343 (0.16%) == '2.0000000*l1_sigma'
<pre>l1_height: 0.00827067 +/- 9.4022e-06 (0.11%) == '0.3183099*11_amplitude/max(1e-15, l1_sigma)'</pre>

Abbildung A.8: Kavität3-Fit-Report vor dem 2. Gold Sputtern



Abbildung A.9: Kavität4 Fit vor dem 2. Gold Sputtern

[[Model]] Model(lorentzian, prefix='l1_')	
[[Fit Statistics]]	
<pre># fitting method = leastsq</pre>	
# function evals = 45	
# data points = 1399	
# variables = 3	
chi-square = 5.9958e-04	
reduced chi-square = 4.2950e-07	
Akaike info crit = -20507.2415	
Bayesian info crit = -20491.5109	
R-squared = 0.97824395	
[[Variables]]	
l1_amplitude: 3.54697492 +/- 0.01590406 (0.45%) (init = 0.03)	
l1_center: 3237.70790 +/- 0.28178980 (0.01%) (init = 3300)	
l1_sigma: 63.7400353 +/- 0.40474112 (0.63%) (init = 1)	
l1_fwhm: 127.480069 +/- 0.80948224 (0.63%) == '2.0000000*l1_sigma'	
l1_height: 0.01771316 +/- 7.8531e-05 (0.44%) == '0.3183099*11_amplitude/max(1e-15, 11_	sigma)'

Abbildung A.10: Kavität4-Fit-Report vor dem 2. Gold Sputtern



Abbildung A.11: Kavität1 Fit nach dem 2. Gold Sputtern

[[Model]]
Model(lorentzian, prefix='l1_')
[[Fit Statistics]]
fitting method = leastsq
function evals = 86
data points = 1679
variables = 3
chi-square = 9.7523e-06
reduced chi-square = 5.8188e-09
Akaike info crit = -31834.4976
Bayesian info crit = -31818.2198
R-squared = 0.97370033
[[Variables]]
l1_amplitude: 0.29863219 +/- 0.00147727 (0.49%) (init = 0.03)
l1_center: 3173.09957 +/- 0.20602601 (0.01%) (init = 3400)
l1_sigma: 41.7013438 +/- 0.29177844 (0.70%) (init = 1)
l1_fwhm: 83.4026864 +/- 0.58355689 (0.70%) == '2.0000000%*l1_sigma'
l1_height: 0.00227948 +/- 1.1265e-05 (0.49%) == '0.3183099*l1_amplitude/max(1e-15, l1_sigma)'

Abbildung A.12: Kavität1-Fit-Report nach dem 2. Gold Sputtern



Abbildung A.13: Kavität2 Fit nach dem 2. Gold Sputtern

[[Model]]
Model(lorentzian, prefix='l1_')
[[Fit Statistics]]
fitting method = leastsq
function evals = 92
data points = 1679
variables = 3
chi-square = 2.1581e-05
reduced chi-square = 1.2876e-08
Akaike info crit = -30500.8514
Bayesian info crit = -30484.5735
R-squared = 0.98547198
[[Variables]]
l1_amplitude: 0.56189762 +/- 0.00213846 (0.38%) (init = 0.03)
l1_center: 3651.35605 +/- 0.15008111 (0.00%) (init = 3400)
l1_sigma: 39.4852936 +/- 0.21255352 (0.54%) (init = 1)
l1_fwhm: 78.9705859 +/- 0.42510705 (0.54%) == '2.0000000*l1_sigma'
l1_height: 0.00452973 +/- 1.7223e-05 (0.38%) == '0.3183099*l1_amplitude/max(1e-15, l1_sigma)'

Abbildung A.14: Kavität2-Fit-Report nach dem 2. Gold Sputtern



Abbildung A.15: Kavität2 Fit nach dem 2. Gold Sputtern

[[Model]]										
Model(Iorentzian, prefix= II_)										
[[Fit Statistics]]										
# fitting method = leastsq										
# function evals = 70										
# data points = 1679										
# variables = 3										
chi-square = 4.3566e-06										
reduced chi-square = 2.5994e-09										
Akaike info crit = -33187.4340										
Bayesian info crit = -33171.1562										
R-squared = 0.99875747										
[[Variables]]										
l1_amplitude: 0.69454456 +/- 7.8967e-04 (0.11%) (init = 0.03)										
l1_center: 3513.62093 +/- 0.03038604 (0.00%) (init = 3400)										
l1_sigma: 26.7306657 +/- 0.04298171 (0.16%) (init = 1)										
l1 fwhm: 53.4613306 +/- 0.08596343 (0.16%) == '2.0000000*l1 sigma'										
l1_height: 0.00827067 +/- 9.4022e-06 (0.11%) == '0.3183099*11_amplitude/max(1e-15, 11_sigma)'										

Abbildung A.16: Kavität2-Fit-Report nach dem 2. Gold Sputtern



Abbildung A.17: Kavität4 Fit nach dem 2. Gold Sputtern

[[Model]]
Model(lorentzian, prefix='l1_')
[[Fit Statistics]]
fitting method = leastsq
function evals = 73
data points = 1679
variables = 3
chi-square = 8.9325e-06
reduced chi-square = 5.3297e-09
Akaike info crit
Bayesian info crit = -31965.6327
R-squared = 0.98619444
[[Variables]]
l1_amplitude: 0.29265474 +/- 0.00110526 (0.38%) (init = 0.03)
l1_center: 3286.51917 +/- 0.09644703 (0.00%) (init = 3400)
l1_sigma: 25.5417696 +/- 0.13642287 (0.53%) (init = 1)
l1_fwhm: 51.0835384 +/- 0.27284574 (0.53%) == '2.0000000*l1_sigma'
<pre>l1_height: 0.00364716 +/- 1.3773e-05 (0.38%) == '0.3183099*l1_amplitude/max(1e-15, l1_sigma)'</pre>

Abbildung A.18: Kavität4-Fit-Report nach dem 2. Gold Sputtern



Abbildung A.19: Kavität5 Fit nach dem 2. Gold Sputtern

	[[Model]]								
	Model(lorentzian, prefix='l1_')								
[[Fit Statistics]]									
	# fitting method = leastsq								
	# function evals = 82								
	# data points = 1679								
	# variables = 3								
	chi-square = 1.5079e-06								
	reduced chi-square = 8.9969e-10								
	Akaike info crit = -34968.8425								
	Bayesian info crit = -34952.5647								
	R-squared = 0.99839162								
	[[Variables]]								
	l1_amplitude: 0.35261858 +/- 4.5745e-04 (0.13%) (init = 0.03)								
	l1_center: 3593.10236 +/- 0.03361076 (0.00%) (init = 3400)								
	l1_sigma: 25.9145803 +/- 0.04754547 (0.18%) (init = 1)								
	l1_fwhm: 51.8291598 +/- 0.09509094 (0.18%) == '2.0000000*l1_sigma'								
	<pre>11_height: 0.00433123 +/- 5.6178e-06 (0.13%) == '0.3183099*11_amplitude/max(1e-15, 11_sigma)'</pre>								

Abbildung A.20: Kavität5-Fit-Report nach dem 2. Gold Sputtern



Abbildung A.21: Kavität1 Fit nach dem 2. Gold Sputtern, Kopplungsbereich

Name	Value	Min	Max Stderr	Vary Expr Brute_Step	
<pre>l1_amplitude</pre>	0.002993	0	inf 0.0001176	True None None	
11_center	1771	1750	1790 0.3068	True None None	
l1_fwhm	17.16	-inf	inf 0.9579	False 2.0000000*11_sigma None	
11_height	0.000111	-inf	inf 4.024e-06	False 0.3183099*11_amplitude/max(1e-15, l1_sigma)	None
l1_sigma	8.58	0	inf 0.4789	True None None	
Name	Value	Min	Max Stderr	Vary Expr Brute_Step	
12_amplitude	0.01768	0	inf 0.0003604	True None None	
12_center	1593	1550	1650 0.4074	True None None	
12_fwhm	44.35	-inf	inf 1.284	False 2.0000000*12_sigma None	
12_height	0.0002537	-inf	inf 4.724e-06	False 0.3183099*12_amplitude/max(1e-15, 12_sigma)	None
12_sigma	22.18	0	inf 0.6422	True None None	

Abbildung A.22: Kavität1-Fit-Report nach dem 2. Gold Sputtern, Kopplungsbereich



Abbildung A.23: Kavität2 Fit nach dem 2. Gold Sputtern, Kopplungsbereich

Name	value	m±n	max stuern	vary Expr. Bruce_scep	
l1_amplitude	0.05163	0	inf 0.0003653	True None None	
11_center	1871	1800	1900 0.1293	True None None	
11_fwhm	36.63	-inf	inf 0.3666	False 2.0000000*l1_sigma None	
11_height	0.0008973	-inf	inf 6.337e-06	False 0.3183099*11_amplitude/max(1e-15, l1_sigma)	None
l1_sigma	18.32	ø	inf 0.1833	True None None	
Name	Value	Min	Max Stderr	Vary Expr Brute_Step	
12_amplitude	0.004575	0	inf 0.0001941	True None None	
12_center	1696	1650	1750 0.4416	True None None	
12_fwhm	21.12	-inf	inf 1.27	False 2.0000000*12_sigma None	
12_height	0.0001379	-inf	inf 5.783e-06	False 0.3183099*12_amplitude/max(1e-15, 12_sigma)	None
12 sigma	10.56	0	inf 0.6348	True None None	

Abbildung A.24: Kavität2-Fit-Report nach dem 2. Gold Sputtern, Kopplungsbereich



Abbildung A.25: Kavität3 Fit nach dem 2. Gold Sputtern, Kopplungsbereich

Name	Value	Min	Max Stderr	Vary Expr Brute_Step	
l1_amplitude	0.04718	0	inf 0.0007698	True None None	
l1_center	1823	1800	1900 0.2287	True None None	
l1_fwhm	28.05	-inf	inf 0.6473	False 2.0000000*11_sigma None	
11_height	0.001071	-inf	inf 1.746e-05	False 0.3183099*l1_amplitude/max(1e-15, l1_sigma)	None
l1_sigma	14.03	0	inf 0.3236	True None None	
Name	Value	Min	Max Stderr	Vary Expr Brute_Step	
12_amplitude	0.01289	0	inf 0.0002029	True None None	
12_center	1684	1650	1750 0.1764	True None None	
12_fwhm	23.1	-inf	inf 0.5155	False 2.0000000*12_sigma None	
12_height	0.0003552	-inf	inf 5.454e-06	False 0.3183099*12_amplitude/max(1e-15, 12_sigma)	None
12_sigma	11.55	0	inf 0.2577	True None None	

Abbildung A.26: Kavität3-Fit-Report nach dem 2. Gold Sputtern, Kopplungsbereich



Abbildung A.27: Kavität4 Fit nach dem 2. Gold Sputtern, Kopplungsbereich

Name	Value	Min	Max Stderr	Vary Expr Brute_Step	
l1_amplitude	0.003979	0	inf 0.0001804	True None None	
11_center	1780	1770	1810 0.3981	True None None	
11_fwhm	18.26	-inf	inf 1.175	False 2.0000000*11_sigma None	
11_height	0.0001387	-inf	inf 6.094e-06	False 0.3183099*11_amplitude/max(1e-15, l1_sigma)	None
l1_sigma	9.131	0	inf 0.5874	True None None	
Name	Value	Min	Max Stderr	Vary Expr Brute_Step	
12_amplitude	0.01362	0	inf 0.0004845	True None None	
12_center	1632	1600	1670 0.5359	True None None	
12_fwhm	34.46	-inf	inf 1.739	False 2.0000000*12_sigma None	
12_height	0.0002516	-inf	inf 7.934e-06	False 0.3183099*12_amplitude/max(1e-15, 12_sigma)	None
12_sigma	17.23	0	inf 0.8695	True None None	
	Name 11_amplitude 11_center 11_fwhm 11_height 11_sigma Name 12_amplitude 12_center 12_fwhm 12_height 12_sigma	Name Value Value Value ll_entplitude 0.003379 ll_center 1780 ll_fwin 18.26 ll_height 0.0001387 ll_sigma 9.131 Name Value l2_amplitude 0.01362 l2_center 1632 l2_fwhm 34.46 l2_sigma 17.23	Name Value Nin Name Value Nin 11_entletue 0.083979 0 11_entletue 1780 1770 11_fwin 18.26 -inf 11_signa 9.131 0 Name Value Min 12_entletue 0.01362 0 12_center 1632 1680 12_fwim 34.46 -inf 12_signa 17.23 0	Name Value min max Stderr lemplitude 0.00379 0 inf 0.0001804 l1_center 1780 1770 1810 0.3981 l1_fwim 18.26 -inf inf 0.0001804 l1_sigma 9.131 0 inf 0.5874 Name Value Min Max Stderr l2_enter 1632 0 inf 0.0004845 l2_center 1632 1600 1670 0.5359 l2_fwim 34.46 -inf inf 7.934e-96 1.739 l2_psigma 17.23 0 inf 7.934e-96 6.8695	Name Value Plan Max Stderr Vary Plan <

Abbildung A.28: Kavität4-Fit-Report nach dem 2. Gold Sputtern, Kopplungsbereich



Abbildung A.29: Kavität5 Fit nach dem 2. Gold Sputtern, Kopplungsbereich

Name	Value	Min	Max Stderr	Vary Expr Brute_Step	
l1_amplitude	0.03043	0	inf 0.0003279	True None None	
11_center	1852	1800	1900 0.1458	True None None	
l1_fwhm	27.07	-inf	inf 0.4126	False 2.0000000*l1_sigma None	
11_height	0.0007156	-inf	inf 7.706e-06	False 0.3183099*11_amplitude/max(1e-15, l1_sigma)	None
l1_sigma	13.54	0	inf 0.2063	True None None	
Name	Value	Min	Max Stderr	Vary Expr Brute_Step	
12_amplitude	0.00471	0	inf 0.0002245	True None None	
12_center	1692	1650	1750 0.5582	True None None	
12_fwhm	23.98	-inf	inf 1.62	False 2.0000000*12_sigma None	
12_height	0.000125	-inf	inf 5.849e-06	False 0.3183099*12_amplitude/max(1e-15, 12_sigma)	None
l2_sigma	11.99	0	inf 0.8099	True None None	

Abbildung A.30: Kavität5-Fit-Report nach dem 2. Gold Sputtern, Kopplungsbereich



Abbildung A.31: Kavität1 vor dem 2. Gold Sputtern, Kopplungsbereich



Abbildung A.32: Kavität2 vor dem 2. Gold Sputtern, Kopplungsbereich



Abbildung A.33: Kavität3 vor dem 2. Gold Sputtern, Kopplungsbereich



Abbildung A.34: Kavität4 vor dem 2. Gold Sputtern, Kopplungsbereich



Abbildung A.35: Kavität5 vor dem 2. Gold Sputtern, Kopplungsbereich

LITERATURVERZEICHNIS

- Long, J. P.; Simpkins, B. S. Coherent Coupling between a Molecular Vibration and Fabry–Perot Optical Cavity to Give Hybridized States in the Strong Coupling Limit. ACS Photonics 2015, 2, 130–136, DOI: 10.1021/ph5003347.
- (2) Rempe, G.; Walther, H.; Klein, N. Observation of quantum collapse and revival in a one-atom maser. *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58*, 353–356, DOI: 10.1103/PhysRevLett.58.353.
- (3) Dovzhenko, D. S.; Ryabchuk, S. V.; Rakovich, Y. P.; Nabiev, I. R. Light-matter interaction in the strong coupling regime: configurations, conditions, and applications. *Nanoscale* **2018**, *10*, 3589–3605, DOI: 10.1039/C7NR06917K.
- (4) Hobson, P.; Gehring, G.; Lidzey, D. Strong exciton-photon coupling in a low-Q all-metal mirror microcavity. *Appl. Phys. Lett.* 2002, *81*, 3519–3521, DOI: 10.1063/1.1517714.
- (5) Thomas, A. u. a. Ground-State Chemical Reactivity under Vibrational Coupling to the Vacuum Electromagnetic Field. Angew. Chem. Int. Ed. 2016, 55, 11462–11466, DOI: 10.1002/anie.201605504.
- (6) Fischer, E. W.; Saalfrank, P. Ground state properties and infrared spectra of anharmonic vibrational polaritons of small molecules in cavities. J. Chem. Phys. 2021, 154, 104311, DOI: 10.1063/5.0040853.
- (7) Nagarajan, K.; Thomas, A.; Ebbesen, T. E. Chemistry under Vibrational Strong Coupling. J. Am. Chem. Soc. 2021, 143, 16877–16889, DOI: 10.1021/ jacs.1c07420.
- (8) Project summaries of area A https://www.uni-potsdam.de/en/sfb1636/ research/area-a (besucht am 08.01.2024).
- (9) Vollmer, F.; Yu, D., Optical Whispering Gallery Modes for Biosensing From Physical Principles to Applications; Springer: 2020, ISBN: 978-3-030-60234-5.
- (10) Mayerhöfer, T. G.; Popp, J. Beyond Beer's law: Revisiting the Lorentz-Lorenz equation. *ChemPhysChem* **2020**, *21*, 1218–1223, DOI: 10.1002/cphc.202000301.
- (11) Why does Cauchy's equation for refractive index contain only even power terms? https://physics.stackexchange.com/questions/740628/whydoes-cauchys-equation-for-refractive-index-contain-only-evenpower-terms (besucht am 12.01.2024).
- (12) Kleine Einführung: Ellipsometrie https://qd-europe.com/de/de/produkt/ kleine-einfuehrung-ellipsometrie/ (besucht am 11.11.2023).
- (13) Tompkins, H. G., A Users Guide to Ellipsometry; ACADEMIC PRESS: New York, 1993, ISBN: 9780126939507.

- (14) Islam, M. S. Analytical modeling of organic solar cells including monomolecular recombination and carrier generation calculated by optical transfer matrix method. Organic Electronics 2017, 41, 143–156, DOI: 10.1016/j.orgel. 2016.10.040.
- (15) Li, F. Fabrication and characterization of ZnO-based microcavities working in the strong coupling regime : polariton laser, Diss., UNIVERSITE DE NICE-SOPHIA ANTIPOLIS, 2013.
- (16) Meystre, P., *Quantum Optics Taming the Quantum*; Springer: 2022, ISBN: 978-3-030-76185-1.
- (17) George, J. u. a. Liquid-Phase Vibrational Strong Coupling. J. Phys. Chem. Lett. 2015, 6, 1027–1031, DOI: 10.1021/acs.jpclett.5b00204.
- (18) Törmä, P.; Barnes, W. L. Strong coupling between surface plasmon polaritons and emitters: a review. *Rep. Prog. Phys.* 2014, 78, 013901, DOI: 10.1088/ 0034-4885/78/1/013901.
- (19) Shalabney, A. u. a. Enhanced Raman Scattering from Vibro-Polariton Hybrid States. Angew. Chem. Int. Ed. 2015, 54, 7971–7975, DOI: 10.1002/anie. 201502979.
- (20) Garraway, B. M. The Dicke model in quantum optics: Dicke model revisited. *Phil. Trans. R. Soc. A.* 2011, *369*, 1137–1155, DOI: 10.1098/rsta.2010.
 0333.
- (21) Dr. Jon Grifin, E. S. u. D. H. H. Spin Coating: Complete Guide to Theory and Techniques https://www.ossila.com/en-eu/pages/spin-coating (besucht am 05.12.2023).
- (22) PMMA and Copolymer https://kayakuam.com/wp-content/uploads/ 2021/07/KAM-PMMA-Datasheet-4.12.21-final.pdf (besucht am 05.12.2023).
- (23) Petters, J. Optimization of experimental conditions for IR spectroscopy of organic molecules under vibrational strong coupling, Bachelor Thesis, Universität Potsdam, 2023.
- (24) Faltermeier, D. Ellipsometrie an organischen Dünnfilmen und Einkristallen zur Bestimmung der optischen und strukturellen Eigenschaften, Diss., Fakultät Mathematik und Physik der Universität Stuttgart, 2007.
- (25) Fourier-transform infrared spectroscopy https://en.wikipedia.org/wiki/ Fourier-transform_infrared_spectroscopy (besucht am 09.01.2024).
- (26) Faramarzi, B. u. a. A Brief Review of FT-IR Spectroscopy Studies of Sphingolipids in Human Cells. *Biophysica* 2023, *3*, 158–180, DOI: 10.3390/ biophysica3010011.
- (27) Haken, H.; Wolf, H. C., *Molekülphysik und Quantenchemie*; Springer: 2005, ISBN: 978-3-540-30314-5.
- (28) Carbon dioxide the NIST WebBook https://webbook.nist.gov/cgi/ cbook.cgi?ID=C124389&Type=IR-SPEC&Index=1 (besucht am 01.11.2023).
- (29) Polyanskiy, M. N. Refractive index database https://refractiveindex. info (besucht am 05.12.2023).

- (30) Byrnes, S. J. Multilayer optical calculations. arxiv 2016, DOI: 10.48550/ arXiv.1603.02720.
- (31) Polymethyl Methacrylate Raman Spectrum https://ramanlife.com/library/ pmma/ (besucht am 22.12.2023).
- (32) Russell, J. P. The Raman spectrum of calcium fluoride. *Proc. Phys. Soc.* **1965**, *85*, 194, DOI: 10.1088/0370-1328/85/1/129.