

**STEUERBARKEIT PHOTONISCHER
BAUELEMENTE ÜBER DIE EINWIRKUNG
VON LICHT**

Der Fakultät für Naturwissenschaften
der Universität Paderborn
zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -
vorgelegte

DISSERTATION

VON M.SC. IN PHYSICS
Christina Anna Bader

Paderborn, im Februar 2017

Erstgutachter: Prof. Dr. Cedrik Meier
Zweitgutachter: Prof. Dr. Jens Förstner

Abstract

The intent of this work is the optical controllability of photonic devices under light irradiation. A fabrication process for microdisk resonators based on zinc oxide (ZnO) and silicon dioxide (SiO₂) is developed. They exhibit a smooth surface and polycrystalline structure. The devices are excited by constant wave above-bandgap excitation and pulsed sub-band-gap excitation by high resolution photoluminescence. The results are compared with bulk ZnO and an unpatterned ZnO thin film. All samples show strong nonlinear PL response based on three-photon absorption as well as second and third harmonic generation. Furthermore, the microdisk resonators exhibit strongly confined whispering gallery modes over the blue-yellow part of the visible spectrum for both excitation processes and among the highest reported Q-factor of $Q = 4712$. The spectroscopic data point out that the optical field is mostly confined inside the ZnO film. These results clearly show that due to the high nonlinear optical coefficients ZnO photonic micro-/nanostructures can effectively be pumped using nonlinear processes.

In context of this work it is shown that the photochrome molecule *cis*-1,2-dicyano-1,2-bis(2,4,5-trimethyl-3-thienyl)ethene (CMTE) is a promising candidate for optical controllability of photonic devices. Optical addressing of a photochromic material would change the dielectric function of the environment of a microdisk resonator and consequently its resonance frequencies. The molecule considered in this study fulfils both optical and structural properties. The experimentally determined data of the refractive index are in good agreement with the theoretically calculated data and exhibit the required change for optical controllability. It is shown that the photochromic properties can also be reversibly achieved in the solid state.

Kurzfassung

Diese Arbeit steht unter dem Ziel der optischen Steuerbarkeit von photonischen Bauelementen über Lichteinstrahlung. Ein Herstellungsprozess für Mikrodiskresonatoren basierend auf Siliziumdioxid (SiO_2) und Zinkoxid (ZnO) wird entwickelt. Die ZnO Schicht weist eine glatte Oberfläche wie auch eine polykristalline Struktur auf. Die Bauelemente werden optisch oberhalb und unterhalb der Bandlückenenergie angeregt und die resultierende Photolumineszenz untersucht. Die Ergebnisse werden mit einem ZnO -Einkristall als auch einem unstrukturierten ZnO -Dünnsfilm verglichen. Alle Proben zeigen ein starkes nichtlineares Verhalten basierend auf der Drei-Photonen-Absorption, der Frequenzverdopplung und der Frequenzverdreifung. Die Mikrodiskresonatoren besitzen für beide Anregungsprozesse stark eingeschlossene Flüstergaleriemoden (WGMs) über den gelb-blauen Spektralbereich und den höchsten bisher veröffentlichten Gütefaktor von $Q = 4712$. Die spektroskopischen Daten belegen den starken Einschluss des optischen Feldes im ZnO -Dünnsfilm. Die Ergebnisse verdeutlichen, dass aufgrund der hohen nichtlinearen optischen Koeffizienten von ZnO , photonische Nano- und Mikrostrukturen effektiv über nichtlineare Prozesse gepumpt werden können.

Des Weiteren wird im Rahmen dieser Arbeit gezeigt, dass das photochrome Molekül *cis*-1,2-dicyano-1,2-bis(2,4,5-trimethyl-3-thienyl)ethene (CMTE) einen idealen Kandidat für die optische Steuerbarkeit von photonischen Bauelemente darstellt. Die Bestrahlung der Moleküle mit Licht ändert deren dielektrische Funktion einhergehend mit der Änderung der resonanten Frequenzen eines in einer Molekülschicht eingebetteten Mikrodiskresonators. CMTE besitzt sowohl die optischen als auch strukturellen Eigenschaften für diese Anwendung. Die experimentell erfassten Daten für den Brechungsindex, die eine gute Übereinstimmung mit den theoretischen Berechnungen aufweisen, zeigen die benötigte Änderung für die Verwendung als optischer Schalter. Abschließend wird belegt, dass die photochromen Eigenschaften des Moleküls auch in der festen Phase als amorpher Film gegeben sind.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	7
1 Einleitung	9
2 Physikalische Grundlagen	12
2.1 Photonische Mikrodiskresonatoren	12
2.1.1 Photonische Mikrodiskresonatoren	12
2.1.2 Propagation von Flüstergaleriemoden in optischen Mikroresonatoren	13
2.1.3 Lichteinkopplung in Mikrodiskresonatoren	19
2.1.4 Charakteristische Kenngrößen von optischen Mikroresonatoren	19
2.1.5 Verlustmechanismen	21
2.2 Nichtlineare optische Wechselwirkung	25
2.2.1 Nichtlineare Polarisierung	25
2.2.2 Nichtlineare Wellengleichung	26
2.2.3 Nichtlineare Polarisierung 2. Ordnung	27
2.2.4 Nichtlineare Polarisierung 3. Ordnung	29
2.2.5 Drei-Photonen-Absorption	31
2.3 Materialsystem Zinkoxid	32
2.3.1 Kristallaufbau	32
2.3.2 Nichtlineare Eigenschaften	34
2.4 Photochromie	36
2.4.1 Allgemeine Grundlagen	36
2.4.2 Diarylethene	38
2.4.3 Kenngrößen	38
2.4.4 CMTE	40
3 Messmethoden	43
3.1 Photolumineszenzspektroskopie	43
3.2 Spektroskopische Ellipsometrie	48
4 ZnO/SiO₂-Mikrodiskresonatoren	50
4.1 Strukturierungsprozess der Mikrodiskresonatoren	50
4.2 Messaufbau zur Charakterisierung der nichtlinearen optischen Eigenschaften	61
4.3 Ergebnisse und Diskussion	63
5 Photochrome Moleküle als optische Schalter	79

6 Zusammenfassung und Ausblick	88
A Anhang	91
A.1 Prozessparameter	91
A.2 MBE-Wachstumsparameter	93
A.3 Spektren der optischen Bauelemente	94
A.3.1 Emissionsspektrum Xenonlampe	94
A.3.2 Interferenzfilter	94
Abbildungsverzeichnis	96
Literaturverzeichnis	100
Publikationsliste und Konferenzbeiträge	111

Abkürzungsverzeichnis

3PA Drei-Photonen-Absorption

AFM Rasterkraftmikroskop (englisch: *atomic force microscope*)

CCD ladungsträger-gekoppeltes Bauelement (englisch: *charge coupled device*)

CMTE cis-1,2-dicyano-1,2-bis(2,4,5-trimethyl-3-thienyl)ethene

DFG Differenzfrequenzerzeugung (englisch: *difference frequency generation*)

OR Optische Gleichrichtung (englisch: *optical rectification*)

PL Photolumineszenz

REM Rasterelektronenmikroskop

SFB Summenfrequenzerzeugung (englisch: *sum frequency generation*)

SHG Frequenzverdopplung (englisch: *second harmonic generation*)

Si Silizium

SiO₂ Siliziumdioxid

THG Frequenzverdreifachung (englisch: *third harmonic generation*)

UV ultraviolettes Licht

VIS sichtbares Licht (englisch: *visible*)

WGM Flüstergaleriemode (englisch: *whispering gallery mode*)

ZnO Zinkoxid

1 Einleitung

Das Gebiet der Photonik befasst sich mit optischen Verfahren zur Übertragung, Speicherung sowie Verarbeitung von Information und ist eine Anlehnung an den Begriff Elektronik. Es handelt sich hierbei um zukunftsorientierte Schlüsseltechnologien, deren Weiterentwicklung in den letzten Jahren einem enormen Fortschritt, durch ihre große Popularität, unterlag. Heutzutage reichen die etablierten Anwendungen von der optischen Kommunikation über Hochleistungsmaterialbearbeitung bis zur Spitzenmedizin und universeller Analytik.

Die Photonik hat auch bereits Einzug in eine Vielzahl an Privathaushalte gehalten. Heutzutage sind in der Regel anorganische und organische Leuchtdioden (englisch kurz: LEDs) in Lichtquellen sowie Computer- und Fernsehflachbildschirme verbaut. Aber auch Kamerasensoren wie der gebräuchliche CCD-Sensor (englisch: *charge-coupled device*) repräsentieren Anwendungen der Photonik. In der Regel basieren diese Bauelemente auf einem elektronischen Modul, welches mit der entsprechenden Lichttechnik kombiniert wird.

Der erste Meilenstein der Photonik wurde bereits im Jahre 1962 durch die Entwicklung des Halbleiterlasers gesetzt [1]. In den 1980er Jahren wurde dieser Trend, aufgrund des Einzuges der Photonik in die optische Nachrichtentechnik, fortgeführt. Durch den Einsatz von Glasfasern als Übertragungsmedium und die Verwendung der Laserdiode als modulierbare Lichtquelle wurde die elektrische Übertragungstechnik zuerst in der Telekommunikation und später auch über kurze Entfernungen ersetzt [2] [3]. Die Limitierung dieser Technik liegt jedoch in der Notwendigkeit der Umwandlung der optischen Signale in elektrische, um sie unter anderem zu verstärken und danach wieder in optische Signale umzuwandeln. Dieses geht zu Lasten der Effizienz und Schnelligkeit der Datenübertragung, daher gilt es diesen Konversionsprozess zu vermeiden und auf reine optische Verfahren umzusteigen. Erste Erfolge wurden bereits in den letzten Jahren, durch die Entwicklung von photonischen Bauelementen, erzielt. Diese basieren auf rein optischen Verfahren zur Leitung [4] [5], Verzögerung [6], Schaltung [7] [8] und Aufteilung [9] von Lichtsignalen.

In der Regel zählen die Bauelemente der Photonik zu den Nano- und Mikrostrukturen, welche in der Größenordnung der Wellenlänge des Lichtes liegen. Die Probengeometrie der Strukturen nimmt somit Einfluss auf die Eigenschaften des Lichtes und kann zur gezielten Leitung von Licht oder dessen Manipulation führen. Ein vielversprechendes Bauelement aus diesem Bereich ist der Mikrodiskresonator. Die Bezeichnung beruht auf der entsprechenden Bauform sowie den Dimensionen im Mikrometerbereich und wurde 1992 erstmals von MCCALL et al. [10] eingeführt. In der genannten Veröffentlichung gelang es erstmals ein entsprechendes Bauelement anzufertigen und dessen Lasereigenschaften nachzuweisen. Der Mikrodiskresona-

tor beschreibt einen ausreichend, flachen, zylinderförmigen Einschluss, in dem sich stehenden Wellen in zwei Dimensionen ausbreiten können. Der Lichteinschluss basiert auf der Totalreflexion des in der rotationssymmetrischen Kavität befindlichen Lichtes an der Grenzfläche zu einem optisch dünneren Medium. Die beobachtbaren Moden werden nach der Flüstergalerie in der St. Paul's Cathedrale in London als Flüstergaleriemoden (WGMs) bezeichnet und wurden dort erstmals 1912, nach dem er diese theoretisch vorhergesagt hat, von LORD RAYLEIGH nachgewiesen [11] [12]. Der Mikrodiskresonator ermöglicht unter anderem das gezielte Durchstimmen der Resonanzmoden und qualifiziert sich somit als vielversprechendes Bauelement in der optischen Nachrichtentechnik. Eine rein optische Steuerbarkeit im Wellenlängenbereich des nahen Infraroten konnte bereits erfolgreich durch das Einbetten der Resonatoren in eine Umgebung aus Flüssigkristallen demonstriert werden [13].

Eine weitere Möglichkeit der rein optischen Steuerbarkeit von photonischen Bauelementen besteht in der Verwendung von photochromen Molekülen. Sie ermöglichen ein optisch kontrolliertes Schalten ihrer dielektrischen Funktion und basierend darauf z.B. die optische Steuerung eines in diesem Molekül eingebetteten Mikrodiskresonators. Die resonanten Moden der resultierenden Hybridstruktur könnten somit, da diese von dem Brechungsindexkontrast der Umgebung und damit von der dielektrischen Funktion des photochromen Moleküls abhängen, durch eine gezielte optische Anregung durchgestimmt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Eignung eines ausgewählten photochromen Moleküls für die Funktionalisierung photonischer Bauelemente durch eine ausführliche spektroskopische Analyse überprüft.

Für Anwendungen im Bereich der optischen Datenspeicherung, der Mikro-Biomedizin als Virendetektor [14] oder auch in der Lasertechnik als Nanolaser mit einer schmalen spektralen Bandbreite sowie hohen Effizienz [15] werden transparente Materialien im ultravioletten (UV) als auch sichtbaren (VIS) Spektralbereich gesucht. Als vielversprechender Kandidat bietet sich das Halbleitermaterial Zinkoxid (ZnO) an. Es besitzt sowohl eine starke Emission, aufgrund seiner großen Bandlücke, im ultravioletten Spektralbereich als auch im sichtbaren durch intrinsische Defekte [16] [17]. Halbleitermaterialien wie Galliumnitrid weisen keine vergleichbare Lichtausbeute als auch hohe Exzitonenbindungsenergie auf [18]. ZnO besitzt somit ein großes Potential für rein optische Anwendungen.

Ein weitere Besonderheit des Halbleitermaterials liegt, infolge seiner nicht-zentrosymmetrischen Kristallstruktur, in der starken optischen Nichtlinearität zweiter und auch dritter Ordnung [19]-[24]. Dieses Verhalten kann dahingehend genutzt werden, um auf ZnO-basierte photonische Bauelemente - wie dem Mikrodiskresonator - effizient mit den weitverbreiteten Nahinfrarot-Quellen anstatt mit UV-Quellen zu pumpen. Der Frage der Durchführbarkeit von nichtlinearen Pumpenprozessen zur Anregung von photonischen Mikrostrukturen als auch der Ergie-

bigkeit im Vergleich zu einer linearen Anregung wird im Rahmen dieser Arbeit nachgegangen.

Kapitel 2 werden die für das Verständnis der vorliegenden Arbeit notwendigen physikalischen Grundlagen erläutert. Zuerst erfolgt die mathematische Behandlung der nichtlinearen optischen Wechselwirkungen von Licht und Materie. Im Anschluss wird auf die fundamentalen Eigenschaften sowie die analytische Beschreibung der Lichtpropagation innerhalb von Mikroresonatoren eingegangen. Es folgt die Behandlung des verwendeten Materialsystems ZnO und dessen strukturelle sowie optischen Eigenschaften. Das Kapitel schließt mit der Betrachtung der chemischen Reaktion, welche unter dem Begriff der Photochromie geführt wird, ab.

Kapitel 3 wird der Aufbau sowie die zugrundeliegenden physikalischen Grundlagen der verwendeten Messmethoden beschrieben.

Kapitel 4 beschreibt detailliert den Herstellungsprozess von ZnO/SiO₂-Mikrodiskresonatoren sowie die Charakterisierung der linearen als auch nichtlinearen optischen Eigenschaften und den Vergleich mit einem ZnO-Einkristall wie auch einem unstrukturierten ZnO-Dünnsfilm.

Kapitel 5 befasst sich mit der optischen Charakterisierung eines ausgewählten photochromen Moleküls unter dem Aspekt der Eignung als optischer Schalter.

Kapitel 6 fasst die Ergebnisse und gewonnenen Erkenntnisse dieser Arbeit zusammen und gewährt einen Ausblick auf zukünftige, auf den Ergebnissen dieser Arbeit aufbauende und erfolgsversprechende, Forschungsvorhaben.

2 Physikalische Grundlagen

2.1 Photonische Mikrodiskresonatoren

Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit liegt auf photonische Mikrodiskresonatoren, bestehend aus Siliziumdioxid (SiO_2) und einer Emitterschicht aus Zinkoxid (ZnO), welche strukturell als auch optisch charakterisiert werden. In den folgenden Unterkapiteln wird auf die fundamentalen Eigenschaften von Mikrodiskresonatoren sowie auf die analytische Beschreibung der Lichtpropagation innerhalb dieser Bauelemente eingegangen.

2.1.1 Photonische Mikrodiskresonatoren

Erstmals wurde bereits im Jahr 1960 der Einsatz von photonischen Resonatoren zur Verstärkung von Licht durch eine stimulierte Emission veröffentlicht [25]. Üblicherweise bilden sich im Inneren dieser Bauelemente stehende Wellen in einer Dimension aus. Es sind aber auch Resonatoren mit Kavitäten in zwei bzw. drei Dimensionen möglich [26].

Die Größenordnung der Resonatorlänge von photonischen Mikroresonatoren hängt von der resonanten Wellenlänge ab und misst somit, entsprechend der Bezeichnung des Bauelementes, für den Einsatz im ultravioletten bzw. sichtbaren elektromagnetischen Spektralbereich einige hunderte Nanometer bzw. wenige Mikrometer. Im Vergleich zu einem Laserresonator, in dem üblicherweise eine stehende Welle mit zwei geeigneten Spiegeln hervorgerufen wird, liegt die Resonatorlänge im Bereich von Zentimetern. Aufgrund der Dimensionierung dieser Bauelemente gestaltet sich der Herstellungsprozess technologisch sehr aufwendig.

Als Mikrodiskresonator wird ein photonischer Resonator bezeichnet, welcher aus einer dünnen Scheibe, im Englischen als „Disk“ bezeichnet, besteht. Die Namensgebung beruht auf der entsprechenden Bauform sowie den Dimensionen im Mikrometerbereich und wurde 1992 erstmals von MCCALL et al. [10] eingeführt. In der genannten Veröffentlichung gelang es erstmals ein entsprechendes Bauelement anzufertigen und dessen Lasereigenschaften nachzuweisen. Der Mikrodiskresonator beschreibt einen ausreichend, flachen, zylinderförmigen Einschluss, in dem sich stehenden Wellen in zwei Dimensionen ausbreiten können. Der Lichteinschluss basiert auf der Totalreflexion des in der rotationssymmetrischen Kavität befindlichen Lichts an der Grenzfläche zu einem optisch dünneren Medium. Die beobachtbaren Moden werden nach der Flüstergalerie in der St. Paul's Cathedrale in London als Flüstergalleriemoden (WGMs) bezeichnet und wurden dort erstmals 1912, nach dem er diese theoretisch vorhergesagt hat, von LORD RAYLEIGH nachgewiesen [11] [12].

2.1.2 Propagation von Flüstergaleriemoden in optischen Mikroresonatoren

Die akustischen Flüstergalerien wurden erstmals Mitte des 19ten Jahrhunderts dokumentiert [27]. Die Veröffentlichungen von Lord Rayleigh 1910 [11] über die Schallausbreitung beschreibt das akustische Analogon zu den optischen Moden in Mikroresonatoren. Flüstergaleriemoden (WGMs) können in einfachen Geometrien erzeugt werden. Neben den im Kontext dieser Arbeit verwendeten Scheiben sind auch Kugeln oder Ringe als Resonatorstruktur möglich. Der Lichteinschluss basiert auf der Totalreflexion an der Grenzfläche des dielektrischen Resonatormediums zu dem umgebenden Medium. Neben den rotationssymmetrischen Geometrien wurden auch bereits asymmetrische Scheibenresonatoren zum Beispiel in der Form einer Ellipse, in denen erfolgreich WGMs erzeugt wurden, veröffentlicht [28].

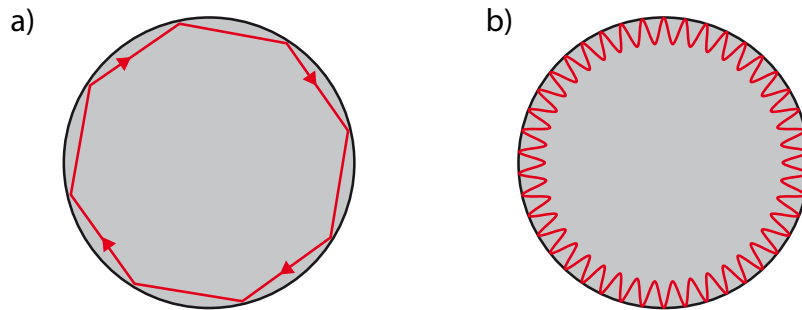


Abbildung 1: Schematische Darstellung des a) strahlenoptischen und b) wellenoptischen Bildes des Lichteinschlusses in einem Scheibenresonator.

Zur Beschreibung der Entstehung der WGMs in einem Scheibenresonator kann sowohl das strahlenoptische als auch das wellenoptische Bild zugrunde gelegt werden. Im ersten Fall (siehe Abbildung 1 (a)) wird zur Erklärung die Totalreflexion an den Resonatorgrenzflächen herangezogen. Im wellenoptischen Bild (siehe Abbildung 1 (b)) basiert die Entstehung der WGMs auf der konstruktiven Interferenz der im Resonator umlaufenden elektromagnetischen Welle. Aufgrund dessen ergibt sich basierend auf der konstruktiven Interferenz die stark vereinfachte Resonanzbedingung

$$2\pi Rn = m\lambda. \quad (1)$$

Entspricht der optische Weg $2\pi Rn$ eines Umlaufs im Scheibenresonator - mit dem Brechungsindex n des Resonatormediums und dem Radius R der betrachteten Geometrie - einem ganzzahligen positiven Vielfachen m der Wellenlänge λ des im Resonator umlaufenden Lichtes, erfolgt konstruktive Interferenz.

Analytische Näherung der Moden eines Mikrodiskresonators

Im Jahr 1865 veröffentlichte J. C. Maxwell, in dem er alle bis dahin gesammelten Entdeckungen zu einem einheitlichen Konzept des Elektromagnetismus zusammenfasste, seine dynamische Theorie der elektromagnetischen Wellen in Form der Maxwellgleichungen [29]. Die Gleichungen im SI-Einheitensystem bestehend aus

$$\text{dem Gauss'schen Gesetz} \quad \nabla \cdot \vec{D}(\vec{r}, t) = 0, \quad (2)$$

$$\text{dem Gauss'schen Gesetz für Magnetfelder} \quad \nabla \cdot \vec{B}(\vec{r}, t) = 0, \quad (3)$$

$$\text{dem Faraday'sches Induktionsgesetz} \quad \nabla \times \vec{E}(\vec{r}, t) = -\frac{\partial \vec{B}(\vec{r}, t)}{\partial t}, \quad (4)$$

$$\text{und dem Ampère'schen Gesetz} \quad \nabla \times \vec{H}(\vec{r}, t) = \frac{\partial \vec{D}(\vec{r}, t)}{\partial t}. \quad (5)$$

beschreiben den Zusammenhang zwischen elektrischen und magnetischen Feldern sowie von elektrischen Ladungen und dem elektrischen Strom unter gegebenen Randbedingungen. Die Anwesenheit von Materie erfordert die Beschreibung des elektrischen sowie magnetischen Feldes durch zwei zusätzliche Vektorfelder, da die Maxwellgleichungen zwölf Variablen beschreiben aber nur acht Beziehungen gegeben sind. Diese Materialgleichungen werden bei der Betrachtung von linearen, nicht dispersiven Medien, welche weder freie Ladungsträger noch Ströme aufweisen, durch die

$$\text{elektrische Flussdichte} \quad \vec{D}(\vec{r}, t) = \varepsilon(\vec{r})\vec{E}(\vec{r}, t) \quad (6)$$

$$\text{und die magnetische Feldstärke} \quad \vec{H}(\vec{r}, t) = \frac{1}{\mu_0}\vec{B}(\vec{r}, t) \quad (7)$$

beschrieben. Über $\varepsilon(\vec{r}) = \varepsilon_r(\vec{r}) \cdot \varepsilon_0$ ist die ortsabhängige Permittivität des Mediums definiert. Die Helmholtzgleichung für das elektrische sowie magnetische Feld für das betrachtete Medium lässt sich schreiben als

$$\nabla^2 \vec{F}(\vec{r}, t) - \frac{1}{c_0^2} n(\vec{r})^2 \frac{\partial^2 \vec{F}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} = 0 \quad \text{mit} \quad \vec{F}(\vec{r}, t) = \{\vec{E}(\vec{r}, t), \vec{H}(\vec{r}, t)\}. \quad (8)$$

Für Lichtgeschwindigkeit c_0 im Vakuum gilt $c_0^2 = (\mu\varepsilon_0)^{-1}$. Der ortsabhängige Brechungsindex $n(\vec{r})$ wird über $n^2(\vec{r}) = \varepsilon_r(\vec{r})$ definiert und wird abschnittsweise als konstant angenommen. Bei Mikrodiskresonatoren mit einer Scheibendicke d in z -Richtung entspricht diese Höhe annähernd der Lichtwellenlänge. Es wird ein stufenförmiges Brechungsindexprofil entlang dieser Achse angenommen. Es entspricht einem Kasten mit dem Index n_{Res} im Inneren ($|z| \leq \frac{d}{2}$) und n_{Umg} im Außenbereich ($|z| > \frac{d}{2}$). Dadurch werden die Moden in axialer Richtung stark

eingeschränkt, so dass in dieser Richtung nur die Grundmode existiert und die Propagation nur innerhalb der xy-Ebene betrachtet werden muss [48]. Die Lösungen sind elektromagnetische Wellen, sodass sinusförmige, zeitabhängige Wellen der Form $\vec{F}(\vec{r}, t) = \vec{F}(\vec{r}) \cdot e^{i\omega t}$ angenommen werden können.

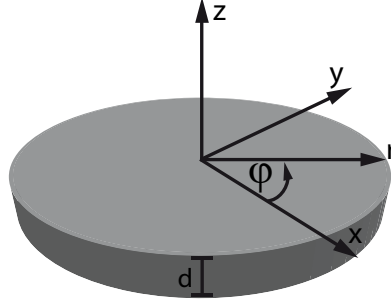


Abbildung 2: Schematische Darstellung eines idealen Mikrodiskresonators der Scheibendicke d mit eingezeichneten Koordinatenachsen.

Bei einer vorgegebener rotationssymmetrischen Geometrie, wie sie bei einem Mikrodiskresonator (siehe Abbildung 2) vorliegt, lässt sich Gleichung (8) durch die Verwendung von Zylinderkoordinaten umformulieren zu [30]

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} + k_0^2 n^2(\vec{r}) \right] \vec{F}(\vec{r}) = 0. \quad (9)$$

In Abhängigkeit von der Polarisationsrichtung werden transversal magnetische Moden (TM), mit einem elektrischen Feldvektor, der senkrecht zur Resonatorebene liegt und transversal elektrische Moden (TE) mit einem elektrischen Feldvektor, der parallel zur Resonatorebene liegt, unterschieden. Unter der Annahme $r < R$ lässt sich Gleichung (9) mit Hilfe des Separationsansatzes

$$F(z) = U(r)\Phi(\phi)Z(z) \quad \text{mit} \quad \vec{F}(z) = \{\vec{E}(z), \vec{H}(z)\} \quad (10)$$

bei der Betrachtung von TE- bzw. TM-Moden zu

$$\frac{\partial^2 U}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial U}{\partial r} + \left(k_0^2 n_{\text{eff}}^2 - \frac{m^2}{r^2} \right) U = 0, \quad (11)$$

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \phi^2} + m^2 \Phi = 0 \quad (12)$$

und

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial z^2} + k_0^2 (n^2(z) - n_{\text{eff}}^2) Z = 0 \quad (13)$$

umschreiben [31]. Mit Hilfe des Lösungsansatzes $\Phi = e^{im\phi}$ [32] lässt sich die Differentialgleichung (12) lösen. Der Koeffizient M wird als azimutale Quantenzahl bezeichnet, welche die Zahl der Maxima des elektrischen Feldes der optischen Moden entlang des Resonatorumfangs angibt. Die Lösung der Differentialgleichung (13) ergibt geführte Wellenleitermoden eines zweidimensionalen Schichtwellenleiters [33]. Bei der Betrachtung von Gleichung (11) werden zwei Fälle unterschieden. Innerhalb des Resonators ($r \leq R$) ergeben sich Besselfunktionen und außerhalb ($r > R$) Hankelfunktionen als analytische Lösungen. Letztere werden näherungsweise durch einen exponentiellen Abfall mit der Konstanten

$$\alpha = k_0(n_{\text{eff}}^2 - n^2)^{1/2} \quad (14)$$

beschrieben [34]. Die Intensität der betrachteten elektromagnetischen Wellen ist außerhalb des Mikrodiskresonators ungleich null, da das elektrische Feld außerhalb der Struktur entsprechend der Abklingkonstante α evaneszent abfällt. Dieses mit dem Abstand zur Oberfläche in guter Näherung exponentiell abklingende, sogenannte evaneszente Feld besitzt eine Eindringtiefe in der Größenordnung der Wellenlänge des verwendeten Lichts. Als Brechungsindex für die im Resonator umlaufende Lichtwelle kann daher nicht der Brechungsindex des Resonatormaterials angenommen werden. Jeder Mode wird daher ein effektiver Brechungsindex n_{eff} zugeordnet. Diese Größe berücksichtigt, dass sich ein Teil des Lichts im umgebenden Medium aufhält und liegt daher zwischen den Indizes des Resonatormaterials und der Umgebung.

Um die Energien resonanter Moden zu bestimmen, muss das Feld außerhalb der Mikrodisk und die Randbedingungen an der Grenzfläche zwischen Resonator und seiner Umgebung berücksichtigt werden. Durch die Annahme metallischer Randbedingung, d.h. eines unendlich ausgedehnten dielektrischen Zylinder in z -Richtung, wird die Propagation der Moden in xy -Richtung eingeschränkt. Es wird als Näherung angenommen, dass das Feld am Rand des Mikrodiskresonators verschwindet, welches der Vorstellung des strahlenoptischen Bilds entspricht. Unter dieser Voraussetzung können die abklingenden Felder außerhalb der Scheibe vernachlässigt werden und über eine einfach geometrische Überlegung für Moden der radialen Quantenzahlen $N = 1$, d.h. dass das elektrische Feld der Mode am Rand der Mikrodisk lokalisiert ist, lassen sich die zugehörigen Energien bestimmen. Die Strecke eines Umlaufs entspricht somit in erster Näherung der optischen Weglänge $2\pi n_{\text{Res}}R$. Die azimuthale Quantenzahl M ergibt sich entsprechend zu

$$M = \frac{l}{\lambda} = 2\pi \frac{n_{\text{Res}}R}{\lambda} \quad (15)$$

bzw. die Energie der betrachteten Mode zu

$$E = \frac{\hbar c M}{n_{\text{Res}} R}. \quad (16)$$

Der energetische Abstand zweier Moden der gleichen radialen Quantenzahl $N = 1$ und benachbarter azimuthaler Quantenzahl $\Delta M = 1$ ergibt sich zu

$$\Delta E = \frac{\hbar c}{n_{\text{Res}} R} = 2\pi \frac{n_{\text{Res}} R}{\lambda}. \quad (17)$$

Daraus folgen unter der Voraussetzung eines nichtdispersiven Mediums äquidistante Abstände für die Moden auf der Energieskala.

Nomenklatur der Moden

Zur Unterscheidung der Vielzahl an Lösungen wurde die folgende geläufige Nomenklatur der Moden eingeführt. Dabei werden zusätzlich zu der azimuthalen Quantenzahl M , die Indizes N und L eingeführt, welche die Ordnungen der Lösung in radialer bzw. axialer Richtung angeben. Bei der Betrachtung von transversal elektrischen bzw. transversal magnetischen Moden mit gegeben Quantenzahl erfolgt die Nomenklatur $\text{TE}_{N,L}^M$ bzw. $\text{TM}_{N,L}^M$.

Folgend wird die axiale Quantenzahl L nicht weiter betrachten, da von einer Ausbreitung der Moden innerhalb eines Mikrodiskresonators in zwei Dimensionen und somit nicht in axialer Richtung ausgegangen wird. Abbildung (3) zeigt beispielhaft elektrische Feldverteilungen für unterschiedliche azimuthale sowie radiale Quantenzahlen. Aufgrund der Zylindersymmetrie sind die Moden mit der azimuthalen Quantenzahl $+M$ und $-M$ gleich und somit ist jede Mode entartet [35].

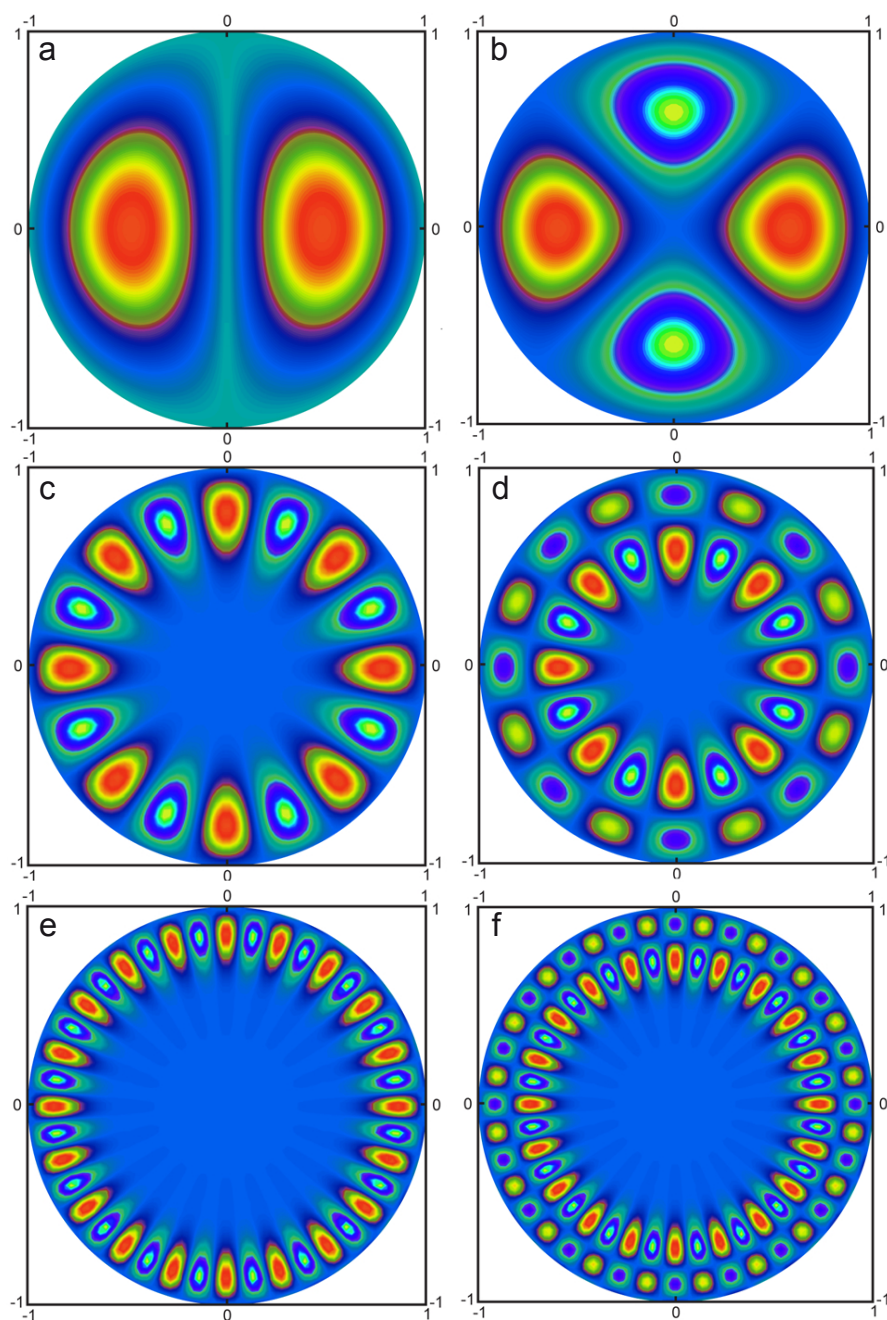


Abbildung 3: Beispielhafte elektrische Feldverteilungen in der Ebene eines Mikrodiskresonators mit einer Besetzung der Quantenzahlen von a) $N=1, M=1$; b) $N=1, M=2$; c) $N=1, M=8$; d) $N=2, M=8$; e) $N=1, M=20$; f) $N=2, M=20$. Rot entspricht der höchsten und blau der niedrigsten Feldstärke. Abbildung aus [36].

2.1.3 Lichteinkopplung in Mikrodiskresonatoren

Der bestmögliche Weg, um Licht in einen Mikrodiskresonator einzuschließen bzw. zu verstärken, besteht darin, es innerhalb der Struktur zu erzeugen. Bei Bauelementen außerhalb dieser Größenordnung besteht auch die Möglichkeit das Licht mittels Prismen- bzw. Gitterkopplern in das System einzubringen [37]. Prinzipiell ist die Einkopplung mit der Hilfe eines dünnen Wellenleiters (zum Beispiel einer ausgedünnten Glasfaser) oder eines Kopplers auf Basis eines Prismas bei Mikrodiskresonatoren auch möglich. Jedoch ist es bei dieser Größenordnung von Bauelementen technisch sehr aufwendig und das ganze System mechanisch sehr instabil. Eine weitere Option besteht in der senkrechten Einstrahlung von Licht, da der größte Teil jedoch an der Resonatoroberfläche reflektiert würde, handelt es sich hierbei um eine vergleichsweise ineffiziente Methode. Des Weiteren stimmen die Ausbreitungsrichtung der transmittierten Welle in diesem Fall nicht mit den Resonanzbedingungen überein.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher die Lichteinkopplung durch das Einbringen einer Emitterschicht aus ZnO in das Resonatorsystem realisiert. Eine optische Anregung des Mikrodiskresonators mit Laserstrahlung einer auf das Halbleitermaterial abgestimmten Wellenlänge erzeugt Licht, welches im Bauelement resonant verstärkt wird.

Purcell führte 1946 dem nach ihm benannten Purcell-Faktor

$$f_{\text{Purcell}} = \frac{3}{4\pi^2} \frac{Q}{V_M} \left(\frac{\lambda}{n} \right)^3 \quad (18)$$

ein. Die Emissionsrate erhöht sich demnach um diesen von der Wellenlänge λ des eingeschlossenen Lichtes, dem Brechungsindex n des Resonatormediums, dem Gütefaktor Q und dem Modenvolumen V_M abhängigen Faktor. Das Einbauen eines Emitters innerhalb eines Resonatormediums führt zu einem starken Anstieg der Wahrscheinlichkeit einer spontanen Emission [38].

2.1.4 Charakteristische Kenngrößen von optischen Mikroresonatoren

In dem folgenden Unterkapitel wird auf die charakteristischen Kenngrößen optischer Mikroresonatoren eingegangen. Dazu zählen der Gütefaktor Q , das Modenvolumen V_M sowie die Verlustmechanismen, die den Gütefaktor des Gesamtsystems limitieren können.

Gütefaktor

Der Gütefaktor Q bezeichnet eine wichtige Kenngröße, die nicht nur Verwendung in der quantitativen Beschreibung der Güte eines optischen Resonators findet,

sondern allgemein zur qualitativen Charakterisierung von resonanten Systemen herangezogen wird. Sie beschreibt die Verluste eines Resonators durch Streuung oder Absorption und ist definiert über das Verhältnis der gespeicherten Energie U zur dissipierten Leistung $\frac{-dU}{dt}$ und der Lebensdauer τ eines Photons, welches sich in der Kavität befindet [28].

$$Q \equiv \omega_0 \frac{U}{-dU/dt} = \omega_0 \tau \quad (19)$$

Aus dieser Beziehung lässt sich der zeitliche Verlauf der im Resonator gespeicherten Energie $U(t)$ mit der Resonanzfrequenz ω_0 zu

$$U(t) = U_0 e^{-\frac{\omega_0 t}{Q}} = U_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (20)$$

ableiten. Aus der Fouriertransformation des zeitlichen Verlaufs des elektrischen Feldes

$$E(t) = E_0 e^{-\frac{\omega_0 t}{2Q}} e^{-i\omega_0 t} \quad (21)$$

ergibt sich die spektrale Form der Resonanz

$$|E(\omega)|^2 \propto \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + (\omega_0/2Q)^2}. \quad (22)$$

Entsprechend Abbildung (4) handelt es sich um eine Resonanz in Form einer Lorentzkurve mit einer zentralen Frequenz ω_0 und der Halbwertsbreite (englisch kurz: FWHM) $\Delta\omega$.

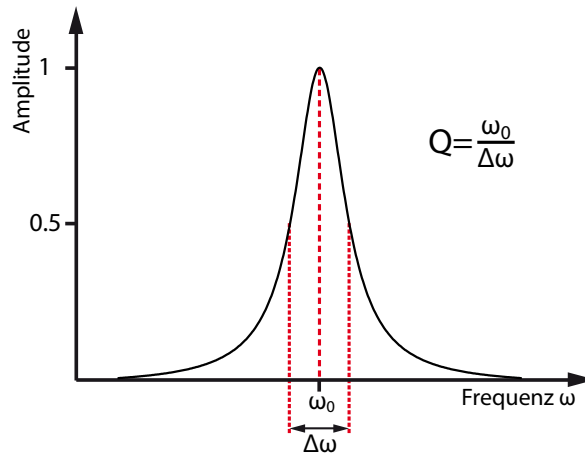


Abbildung 4: Grafische Darstellung des Gütefaktors Q anhand einer Resonanz in Form einer Lorentzkurve.

Bei Betrachtung eines Wellenlängenintervalls $\Delta\lambda$, welches viel kleiner als die Peakwellenlänge λ der zu betrachtenden Resonanz ist, ergibt sich der Gütefaktor zu

$$Q = \frac{\omega_0}{\Delta\omega} \approx \frac{\lambda}{\Delta\lambda} \quad \text{für } \Delta\lambda \ll \lambda. \quad (23)$$

Modenvolumen

Im Gegensatz zum Gütefaktor Q , welcher den zeitlichen Einschluss der elektromagnetischen Strahlung im Resonator widerspiegelt, lässt das Modenvolumen V_M Rückschlüsse auf die räumliche Ausdehnung der betrachteten Mode, in dem die Energie lokalisiert ist, zu. Es bezeichnet somit das Volumen, welches von der Gesamtheit der Moden eingeschlossen wird. Bei der Betrachtung eines Laserresonators gilt, je höher die Überlappung dieses Volumens mit dem des aktiven Mediums, desto höher ist die Verstärkung der Laserstrahlung durch die stimulierte Emission. Das Modenvolumen wird durch das Verhältnis des Betragsquadrates des elektrischen Feldes zu deren maximal geführter Intensität definiert [39].

$$V_M = \frac{\int \varepsilon_r(\vec{r}) |\vec{E}(\vec{r})|^2 dV}{\max \left[\varepsilon_r(\vec{r}) |\vec{E}(\vec{r})|^2 \right]} \quad (24)$$

Üblicherweise wird das Modenvolumen in der Einheit $\left(\frac{\lambda}{n}\right)^3$, bestehend aus der Resonanzwellenlänge λ und den betrachteten Brechungsindex n , angegeben.

2.1.5 Verlustmechanismen

Der im vorangegangenen Kapitel 2.1.4 eingeführte Gütefaktor Q kann durch unterschiedliche Verlustmechanismen verringert bzw. beeinflusst werden [34]. Diese können bei der Betrachtung von niedrigen Verlusten als einzelne Beiträge angesehen und deren Kehrwerte als Gütefaktor des Gesamtsystems

$$Q_{\text{ges}}^{-1} = Q_0^{-1} + Q_{\text{ext}}^{-1} \quad (25)$$

$$= Q_{\text{abs}}^{-1} + Q_{\text{rad}}^{-1} + Q_{\text{ss}}^{-1} + Q_{\text{ext}}^{-1} \quad (26)$$

aufsummiert werden [40]. Die Summe setzt sich zusammen aus dem intrinsischen Gütefaktor Q_0 , welcher durch die Absorptionsverluste Q_{abs} des Resonatormaterials, den Strahlungsverlusten Q_{rad} und den Verlusten durch Streuung an Oberflächendefekten Q_{ss} definiert ist sowie dem externen Gütefaktor Q_{ext} , der die Verluste

durch die Kopplung des Resonators an einen externen Wellenleiter beinhaltet.

Im Folgenden wird auf die Verlustmechanismen im Einzelnen eingegangen.

Absorptionsverluste

Die Absorptionsverluste im Volumenmaterial eines Resonators werden über den Gütefaktor

$$Q_{\text{abs}} = \frac{2\pi n}{\alpha \lambda} \quad (27)$$

mit dem Brechungsindex n und der Absorptionskonstante α des Mediums sowie der betrachteten Wellenlänge λ definiert [41]. Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Mikrodiskresonatoren setzen sich aus einer Schicht aus SiO_2 und ZnO , die sich in einer Umgebung aus Luft befinden, zusammen. Der resultierende effektive Absorptionskoeffizient α_{eff} ergibt sich zu

$$\alpha_{\text{eff}} = \Gamma_{\text{SiO}_2} \cdot \alpha_{\text{SiO}_2} + \Gamma_{\text{ZnO}} \cdot \alpha_{\text{ZnO}} + \Gamma_{\text{Luft}} \cdot \alpha_{\text{Luft}}. \quad (28)$$

Die Koeffizienten Γ_{SiO_2} , Γ_{ZnO} und Γ_{Luft} geben den Anteil der Energie bezogen auf die Gesamtenergie des geführten Feldes in der jeweils betrachteten Schicht wieder. Sie stellen ein Maß für den Einschluss des elektromagnetischen Feldes da und ergeben sich somit über die Beziehung

$$\Gamma_{\text{Mat}} = \frac{\int_{\text{Mat}} |E_y(x)|^2 dx}{\int_{-\infty}^{\infty} |E_y(x)|^2 dx} \quad (29)$$

bei der Betrachtung der Feldverteilung $E_y(x)$ eines Schichtwellenleiters mit einem Brechungsindexprofil, welches entlang der y -Achse als konstant angenommen wird und sich in x -Richtung stufenweise ändert. Die Fundamentalmode propagiert entlang der z -Richtung.

Siliziumdioxid und Luft sind in dem im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Wellenlängenbereich von 390 nm bis 650 nm nahezu vollständig transparent und es kann somit der Wert Null für die Absorptionskoeffizienten α_{SiO_2} und α_{Luft} angenommen werden [42]. Die Absorptionsverluste des betrachteten Resonators werden somit allein von der ZnO -Schicht bestimmt. In Abbildung 5 ist der mittels Ellipsometrie bestimmte Absorptionskoeffizienten α_{ZnO} eines ZnO -Dünnsfilms als Funktion der Photonenenergie aufgetragen. Es handelt sich bei der untersuchten Schicht um eine unstrukturierte Referenzprobe, die unter den gleichen Wachstumsbedingungen hergestellt wurde, wie die im Kontext dieser Arbeit hergestellten Zn/SiO_2 -Mikrodiskresonatoren. Das Spektrum zeichnet sich durch drei markante Bereiche aus. Die Absorptionskante bei A ist durch die Bandlückenenergie des Halbleiterma-

terials definiert. Unterhalb der Bandlückenenergie bei B im Bereich von $\sim 2,92$ eV basiert die Absorption auf Elektronenfallen an den ZnO-ZnO-Korngrenzen durch eine starke Körnung der Oberfläche [43]. Die Absorptionsbande bei C mit einer zentralen Energie von 1,34 eV wird durch Defekte im Material hervorgerufen. In der Literatur wird die Zuordnung dieser Defektbande kontrovers diskutiert. Berechnungen aus der Dichte-Funktional-Theorie lassen konkret auf Zinkfehlstellen (V_{Zn}) schließen [44]. Temperaturabhängige Photolumineszenzmessungen und Spinresonanz-Untersuchungen unter anderem von LEITER et al. an ZnO favorisieren Sauerstofffehlstellen (V_O) [45] [46].

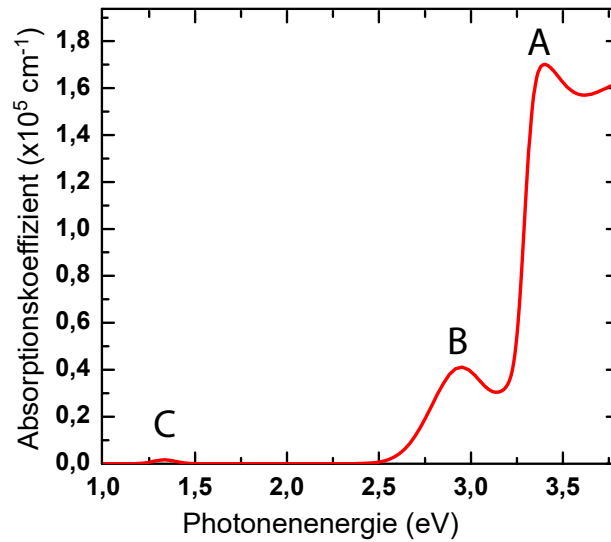


Abbildung 5: Absorptionkoeffizient eines ZnO-Dünnsfilms als Funktion der Photonenenergie mit gekennzeichneten Peaks. A kennzeichnet die Absorptionskante, die durch die Bandlücke von ZnO definiert ist. Die Absorption bei B wird durch die gekörnte Oberfläche hervorgerufen und C basiert auf der Absorption durch Defekte.

Gleichung (27) setzt voraus, dass die Absorptionsverluste im Resonator analog zu denen im Volumenmaterial berechnet werden können. Bei resonanten Strukturen können allerdings innerhalb des Materials, zum Beispiel durch Totalreflexion an den Grenzflächen, gestreute Photonen wieder in die Resonatormode eingekoppelt werden. Aufgrund dieses Effektes können die absorptionsbedingten Verluste in einem Mikrodiskresonator bis zu einer Größenordnung niedriger im Vergleich zu den nach Gleichung (27) berechneten Werten liegen [34].

Strahlungsverluste

Die erhöhte Tunnelwahrscheinlichkeit der Photonen an den gekrümmten Grenzflächen des Resonators stellt ebenfalls einen Verlustmechanismus da, der in Abhängigkeit vom gewählten Material und der betrachteten azimutalen Quantenzahl M eine wichtige Rolle spielen kann [47]. Die Anwendung der WKB-Näherung¹ zeigt das exponentielle ansteigen des zugehörigen Gütefaktors Q_{rad} mit der azimutalen Quantenzahl m [48]:

$$Q_{\text{rad}} \approx \frac{1}{7} e^{2MJ} \quad (30)$$

Der Exponent

$$J = \tanh^{-1} \left(\sqrt{1 - \frac{1}{n_{\text{eff}}^2}} \right) - \sqrt{1 - \frac{1}{n_{\text{eff}}^2}} \quad (31)$$

wird über den effektiven Brechungsindex n_{eff} der Mode definiert.

Streuung an Oberflächendefekten

Die Optimierung der Oberflächenrauigkeit spielt eine wichtige Rolle bei der Betrachtung von Mikrodiskresonatoren. Die Verluste durch Streuung an Rauigkeiten und Oberflächendefekten dominieren bei diesen Bauelementen im Allgemeinen [49]. Sie werden durch den technologisch aufwendigen Herstellungsprozess hervorgerufen und sind nur schwer zu kontrollieren. Der zugehörige Gütefaktor

$$Q_{\text{ss}} = \frac{3\lambda^3}{8\pi^{7/2} n_0 \delta n^2 \xi} \frac{V_r}{V_s^2} \quad \text{mit} \quad \delta n^2 = n_r^2 - n_0^2 \quad (32)$$

eines Scheibenresonator ergibt sich aus der Konstanten ξ , dem Volumen V_s eines typischen Streuzentrums sowie dem Resonatorvolumen V_r [34]. Die Konstante

$$\xi = \frac{n_{\text{eff}}^2 (n_r^2 - n_0^2)}{n_r^2 (n_{\text{eff}}^2 - n_0^2)} \quad (33)$$

spiegelt den relativen dielektrischen Kontrast wieder und hängt sowohl von den Brechungsindizes des Resonators n_r und der Umgebung n_0 als auch von dem effektiven Brechungsindex n_{eff} ab. Mit wachsendem Radius des Resonators steigt der Gütefaktor Q_{ss} entsprechend Gleichung (32) linear an.

¹Die semiklassische **WKB**-Näherung aus der Quantenmechanik (benannt und eingeführt durch G. Wentzel, H. A. Kramers und L. Brillouin) für die Lösung der eindimensionalen, stationären Schrödingergleichung basiert auf der Annahme, dass sich das Potential $V(x)$ nur allmählich über die Ausdehnung einer Wellenlänge bzw. mit der Position ändert und aufgrund dessen sich eine Lösung aus dem konstanten Potential $V(x) = V_0$ finden lässt.

2.2 Nichtlineare optische Wechselwirkung

Dieses Kapitel befasst sich mit einer analytischen Einführung in die nichtlineare Optik, welche die simultane Wechselwirkung mehrerer Photonen mit Materie beschreibt. Zu diesen Prozessen zählen die Frequenzverdopplung (englisch kurz: SHG), die Frequenzverdreifung (englisch kurz: THG) und die Drei-Photonen-Absorption (3PA), die aufgrund der nichtlinearen Anregung der im Rahmen dieser Arbeit gefertigten ZnO/SiO₂-Mikrodiskresonatoren beobachtet werden konnte.

2.2.1 Nichtlineare Polarisation

Die Polarisation $\vec{P}(\vec{r}, t)$ ergibt sich aus der Summe der Dipole in einem vorgegebenen Volumen, welche durch die Präsenz eines elektrischen Feldes hervorgerufen werden. Durch die Wirkung eines Wechselfeldes $\vec{E}(\vec{r}, t)$ reagiert die Polarisation instantan zum Zeitpunkt t am Ort \vec{r} , die gegeben ist durch

$$\vec{P}^{(1)}(\vec{r}, t) = \chi^{(1)} \varepsilon_0 \vec{E}(\vec{r}, t) \quad \text{mit} \quad \chi^{(1)} = \varepsilon_r - 1 \quad (34)$$

und ebenfalls ein Wechselfeld abstrahlt [50]. Hierbei beschreibt ε_r die Dielektrizitätskonstante des Mediums. Die optische Suszeptibilität χ ist eine Materialeigenschaft und kann als Feedback des Mediums auf die Störung, hervorgerufen durch das elektrische Feld, aufgefasst werden. Der lineare Zusammenhang zwischen dem elektrischen Feld $\vec{E}(\vec{r}, t)$ und der dadurch erzeugten Polarisation $\vec{P}(\vec{r}, t)$ im Medium behält seine Gültigkeit nur bei der Behandlung von kleinen Feldstärken. Bei der Betrachtung von hohen Feldstärken ist dieser nicht mehr gegeben und es müssen die nichtlinearen Anteile der induzierten Polarisation berücksichtigt werden. Die Vektorkomponenten des elektrischen Feldes $\vec{E}(\vec{r}, t)$ mit der Polarisation $\vec{P}(\vec{r}, t)$ lassen sich als Reihenentwicklung

$$P_i(E) = \varepsilon_0 (\chi_{ij}^{(1)} E_j + \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots) \quad (35)$$

darstellen. Die Indizes j,k und l nehmen die Raumrichtungen durch zyklische Vertauschung der Koordinaten x, y und z an.

Die nichtlineare Polarisation $\vec{P}^{(q)}(\vec{r}, t)$ und der gesamte nichtlineare Anteil der Polarisation $\vec{P}^{(NL)}(\vec{r}, t)$ ergeben sich zu

$$\vec{P}^{(q)}(\vec{r}, t) = \varepsilon_0 \chi^{(q)} (\vec{E}(\vec{r}, t))^q \quad \text{und} \quad \vec{P}^{(NL)}(\vec{r}, t) = \sum_{q=2}^{\infty} \vec{P}^{(q)}(\vec{r}, t). \quad (36)$$

Mit $\chi^{(q)}$ wird die Suszeptibilität q-ter Ordnung bezeichnet, deren Beiträge mit steigendem q im Regelfall schnell kleiner werden. Sie definiert einen Tensor $(q+1)$ -

Stufe, welcher richtungsabhängige Materialkonstanten darstellt.

Der Suszeptibilitätstensor lässt Rückschlüsse auf die benötigte Symmetrie des Mediums zu. Suszeptibilitäten gerader Ordnungen, somit auch $\chi^{(2)}$, treten nur in nicht-zentrosymmetrischen Medien zu denen auch ZnO zählt, auf. Wohingegen $\chi^{(3)}$ prinzipiell immer gegeben ist. Dies folgt aus der Invarianz zentrosymmetrischer Kristalle gegenüber einer Inversion der Ortskoordinaten. Eine Änderung des Vorzeichens des eingestrahnten äußeren elektrischen Feldes führt zu einer Änderung des Vorzeichens der Polarisation. Eine Ausnahme gilt an Kristalloberflächen. Dort ist keine Inversionssymmetrie (bezüglich der Oberfläche) gegeben, sodass auch nichtlineare Prozesse gerader Ordnung beobachtbar sind.

2.2.2 Nichtlineare Wellengleichung

Um die nichtlinearen Effekte höherer Ordnung zu beschreiben, werden als Ausgangspunkt die vier Maxwellgleichungen (2) bis (5) für lineare, nicht dispersive Medien, welche weder freie Ladungsträger noch Ströme aufweisen, betrachtet. Die elektrische Flussdichte \vec{D} und die elektrische Feldstärke \vec{E} ergeben sich aus den materialabhängigen Zusammenhang

$$\vec{D} = \vec{D}(\vec{E}) = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}(\vec{E}). \quad (37)$$

Die dielektrischen Polarisation \vec{P} ist über Gleichung (35) definiert.

Im Folgenden wird der Einfachheit halber die Abhängigkeit der dielektrischen Polarisation \vec{P} von der magnetischen Flussdichte \vec{B} und das Auftreten der relativen Permeabilität $\mu_r = 1$ vernachlässigt. Es gelten die Gleichungen

$$\vec{P}(\vec{E}) = \varepsilon_0(\varepsilon_r - 1)\vec{E} + \vec{P}_{NL} \quad (38)$$

$$\text{und } \vec{D}(\vec{E}) = \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E} + \vec{P}_{NL}. \quad (39)$$

Mit ε_r wird die lineare Dielektrizitätskonstante, für die nach Gleichung (34) gilt $(\varepsilon_r - 1) = \chi^{(1)}$, bezeichnet. Die nichtlinearen Terme höherer Ordnung sind in \vec{P}_{NL} enthalten. Im nächsten Schritt wird Gleichung (39) in das Ampère'sche Gesetz (5) und die elektrodynamische Materialgleichung $\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$ in das Gauss'sche Gesetz (2) eingesetzt [51] [52]. Es folgt

$$\nabla \times \vec{H} = \frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E} + \vec{P}_{NL}) = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \frac{\partial \vec{P}_{NL}}{\partial t} \quad (40)$$

$$\text{und } -\nabla \times \vec{E} = \frac{\partial}{\partial t} (\mu_0 \vec{H}) = \mu_0 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t}. \quad (41)$$

Die Rotation angewendet auf Gleichung (41) und das Einsetzen in die Beziehung (40) führt zu

$$-\nabla \times \nabla \times \vec{E} = \mu_0 \frac{\partial}{\partial t} \left(\varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \frac{\partial \vec{P}_{NL}}{\partial t} \right) \quad (42)$$

Die Umformung der zweiten Maxwellgleichung (2) entsprechend $\nabla \times \nabla \times \vec{E} = \nabla(\nabla \cdot \vec{E}) - \Delta \vec{E}$ zeigt, dass $\nabla \cdot \vec{E} = 0$ für das Innere eines Mediums gelten muss. Daraus folgt

$$\Delta \vec{E} - \frac{\varepsilon_r}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \frac{1}{c^2 \varepsilon_0} \frac{\partial^2 \vec{P}_{NL}}{\partial t^2} \quad (43)$$

mit $c^{-2} = \varepsilon_0 \mu_0$. Hierbei handelt es sich um die *nichtlineare Wellengleichung*. Die rechte Seite der Beziehung wird als nichtlinearer Quellterm bzw. Inhomogenität bezeichnet. Durch das Setzen von $\vec{P}_{NL} = 0$ geht die nichtlineare in die lineare Wellengleichung über.

In der linearen Optik, d.h. bei der Betrachtung von geringen Feldstärken des Strahlungsfeldes, gelten zwei wichtige Prinzipien, die aus dem linearen Zusammenhang zwischen dem elektrischen Feld und der Polarisation folgen. Zunächst gilt das Superpositionsprinzip, welches besagt, dass sich Lichtwellen gegenseitig nicht beeinflussen und somit ungestört überlagert werden können. Daraus folgt unter anderem die unabhängige Ausbreitung einer Lichtwellen in einem Medium in der Gegenwart einer weiteren Lichtwelle. Des Weiteren gilt in der linearen Optik die Erhaltung der Frequenz, dieses bedeutet, dass bei einer Wechselwirkung von Licht mit Materie keine neuen Lichtfrequenzen entstehen, somit stimmt die Frequenzen einer innerhalb und außerhalb eines Mediums beobachteten Lichtwelle überein. Diese beiden Prinzipien verlieren in der nichtlinearen Optik, d.h. bei der Betrachtung von hohen Feldstärken wie sie bei leistungsstarken Lasern vorliegen, ihre Gültigkeit. Eine wichtige Konsequenz für den nichtlinearen Quellterm \vec{P}_{NL} ist, dass weder für die räumliche noch für die zeitliche Fourierkomponenten das Superpositionsprinzip gilt.

2.2.3 Nichtlineare Polarisation 2. Ordnung

Als Ausgangspunkt zur Diskussion der Auswirkungen der Nichtlinearitäten wird Gleichung (36) für $q = 2$ herangezogen. Es folgt

$$\vec{P}_{NL}(t) = \varepsilon_0 \chi^{(2)} \vec{E}^2(t) \quad (44)$$

für die Polarisation zweiter Ordnung. Die vektoriellen Größen werden der Einfachheit halber als skalare Größen geschrieben und es wird eine einfallende Welle der Form

$$E(t) = E_1 e^{-i\omega_1 t} + E_2 e^{-i\omega_2 t} + c.c. \quad (45)$$

mit den Frequenzen ω_1 und ω_2 im verlustfreien nichtlinearen Medium betrachtet. Durch das Einsetzen von Gleichung (45) in (44) folgt für die nichtlineare Polarisierung, welche instantan auf den Einfluss des elektrischen Feldes reagiert

$$P_{NL}(\omega) = P_{NL}(0) + [P_{NL}(2\omega_1)e^{-i2\omega_1 t} + P_{NL}(2\omega_2)e^{-i2\omega_2 t} + P_{NL}(\omega_1 + \omega_2)e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t} + P_{NL}(\omega_1 - \omega_2)e^{-i(\omega_1 - \omega_2)t} + c.c.] \quad (46)$$

mit

$$P_{NL}(0) = 2\varepsilon_0\chi^{(2)}(0, \omega_1, -\omega_1)|E_1|^2 + 2\varepsilon_0\chi^{(2)}(0, \omega_2, -\omega_2)|E_2|^2 \quad (47)$$

$$P_{NL}(2\omega_1) = \varepsilon_0\chi^{(2)}(2\omega_1, \omega_1, \omega_1)E_1^2 \quad (48)$$

$$P_{NL}(2\omega_2) = \varepsilon_0\chi^{(2)}(2\omega_2, \omega_2, \omega_2)E_2^2 \quad (49)$$

$$P_{NL}(\omega_1 + \omega_2) = 2\varepsilon_0\chi^{(2)}(\omega_1 + \omega_2, \omega_1, \omega_2)E_1E_2 \quad (50)$$

$$P_{NL}(\omega_1 - \omega_2) = 2\varepsilon_0\chi^{(2)}(\omega_1 - \omega_2, \omega_1, -\omega_2)E_1E_2^* \quad (51)$$

Die nichtlineare Polarisierung P_{NL} beinhalten somit fünf Terme mit unterschiedlichen Frequenzmischungen von ω_1 und ω_2 . Der Beitrag $P_{NL}(0)$ führt aufgrund der Erzeugung eines statischen elektrischen Feldes im nichtlinearen Medium zu einer optischen Gleichrichtung (englisch kurz: OR). $P_{NL}(2\omega_1)$ und $P_{NL}(2\omega_2)$ als Quellterme in der Wellengleichung erzeugen jeweils eine Welle, die mit der doppelten Frequenz $2\omega_1$ bzw. $2\omega_2$ schwingt und deren Intensität quadratisch mit der Grundwellenleistung ansteigt. Physikalisch bedeutet dies, dass die schwingenden Dipole Licht mit der doppelten Frequenz abstrahlen und wird daher als Frequenzverdopplung (englisch kurz: SHG) bezeichnet. Die Summenfrequenzerzeugung (englisch kurz: SFG) folgt aus dem Beitrag $P_{NL}(\omega_1 + \omega_2)$, der die Quelle für die Strahlung mit der Frequenz $\omega_1 + \omega_2$ ist. Bei der Differenzfrequenzerzeugung (englisch kurz: DFG) führt die Quelle $P_{NL}(\omega_1 - \omega_2)$ zur Erzeugung von Strahlung der Frequenz $\omega_1 - \omega_2$.

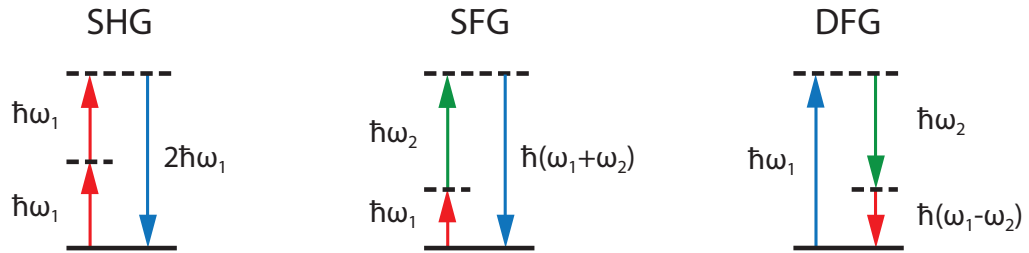


Abbildung 6: Interpretation von SHG, SFG und DFG im Photonenbild. Die gestrichelten Linien stellen virtuelle Zwischenzustände dar.

Im Photonenbild (siehe Abbildung (6)) können die aufgeführten Effekte als Wechselwirkung von jeweils drei Photonen dargestellt werden. Das nichtlineare Medium wirkt als Vermittler der Wechselwirkung.

2.2.4 Nichtlineare Polarisation 3. Ordnung

In diesem Abschnitt werden die Effekte betrachtet, die auf die nichtlineare Polarisation dritter Ordnung zurückzuführen sind und somit auf

$$\vec{P}_{NL}(t) = \varepsilon_0 \chi^{(3)} \vec{E}^3(t). \quad (52)$$

Der Vektorcharakter der Felder wird der Einfachheit halber vernachlässigt. Es wird eine einfallende monochromatische Welle

$$E(t) = [E(\omega_1)e^{-i\omega_1 t} + c.c.] \quad (53)$$

mit der Frequenz ω_1 betrachtet. Daraus ergibt sich der nichtlineare Anteil der induzierten Polarisation bei den Frequenzen ω_1 und $3\omega_1$ zu

$$P_{NL}(\omega) = (P_{NL}(\omega_1)e^{-i\omega_1 t} + P_{NL}(3\omega_1)e^{-i\omega_1 t} + c.c.) \quad (54)$$

mit

$$P_{NL}(\omega_1) = 3\varepsilon_0 \chi^{(3)} |E(\omega_1)|^2 E(\omega_1) \quad (55)$$

$$\text{und } P_{NL}(3\omega_1) = \varepsilon_0 \chi^{(3)} E(\omega_1)^3. \quad (56)$$

Der nichtlineare Anteil $P_{NL}(3\omega_1)$ bezeichnet den Quellterm für die Strahlung mit der Frequenz $3\omega_1$. Das Phänomen basiert auf der Wechselwirkung zwischen den einfallenden Feldern mit der Frequenz ω_1 und dem System. Die nichtlineare Suszeptibilität dritter Ordnung $\chi^{(3)}$ führt dabei zu einer Polarisation, die sich durch die dreifache Frequenz des einfallenden Feldes $3\omega_1$ auszeichnet und wird entsprechend als Frequenzverdreifung (englisch kurz: THG) bezeichnet. Das Phänomen kann analog zur Frequenzverdopplung behandelt werden (siehe auch Kapitel 2.2.3). Die Intensität des erzeugten THG-Signals steigt mit der dritten Potenz der eingestrahlten Photonen.

Im Photonenbild (siehe Abbildung 7) werden, analog zur Frequenzverdopplung, drei Photonen einer Frequenz bei der Erzeugung der THG zu einem Photon der dreifachen Frequenz kombiniert.

Üblicherweise ist die Suszeptibilität dritter Ordnung niedriger im Vergleich zur zweiten Ordnung. Ersteres wird durch einen Tensor vierter Stufe beschrieben, welcher somit 81 (= 3^4) Einträge aufweist. Bei der Betrachtung von kristallinen Festkörpern mit niedriger Symmetrie sind alle diese 81 Elemente unabhängig

und verschieden von Null. Mit steigender Symmetrie reduziert sich die Anzahl der unabhängigen Elemente stark für das betrachtete Material. Begründet wird dieses dadurch, dass die Polarisationsrichtungen aus Sicht der einfallenden Photonen nicht unterscheidbar sind. Des Weiteren wird die Aufhebung der Tensorelemente durch die Symmetrie des zugrundeliegenden Kristalls unterstützt. Ein Kristall, welcher eine dreifache Drehsymmetrie aufweist, gelangt durch eine Drehung um 120° wieder in seine physikalische Ausgangssituation. Durch die Reduzierung der Tensorelemente darf sich die Erzeugungsrates für Höhere Harmonische nicht ändern. Das Kristallgitter des im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Halbleitermaterials ZnO gehört der Punktsymmetriegruppe $6mm$ an. Der Suszeptibilitätstensor dritter Ordnung besitzt für diese nicht-zentrosymmetrische Kristallstruktur die folgenden 21 von Null verschiedene und insgesamt 10 unabhängigen Einträge:

$$\begin{aligned}
 &\chi_{zzzz}^{(3)}, \\
 &\chi_{xxxx}^{(3)} = \chi_{yyyy}^{(3)} = \chi_{xxyy}^{(3)} + \chi_{xyyx}^{(3)} + \chi_{xyxy}^{(3)}, \\
 &\chi_{xxyy}^{(3)} = \chi_{yyxx}^{(3)}, \quad \chi_{xyyx}^{(3)} = \chi_{yxxy}^{(3)}, \quad \chi_{xyxy}^{(3)} = \chi_{yxyx}^{(3)}, \\
 &\chi_{yyzz}^{(3)} = \chi_{xxzz}^{(3)}, \\
 &\chi_{zzyy}^{(3)} = \chi_{zzxx}^{(3)}, \\
 &\chi_{zyyz}^{(3)} = \chi_{zxzx}^{(3)}, \\
 &\chi_{yzzy}^{(3)} = \chi_{xzxx}^{(3)}, \\
 &\chi_{yzzy}^{(3)} = \chi_{xzxx}^{(3)}, \\
 &\chi_{zyzy}^{(3)} = \chi_{zxzx}^{(3)}.
 \end{aligned}$$

Die Kristallachsen werden durch die Indizes dargestellt. Eine Vertauschung geht einher mit der Umordnung der beteiligten elektrischen Felder. Die Anzahl der Indizes ist aufgrund der nichtlinearen Antwort, welches in isotropen Materialien Null werden muss, immer geradzahlig. Zum Beispiel wird bei der Betrachtung von $\chi_{xyyy}^{(3)}$ eine nichtlineare Antwort in x -Richtung erwartet, da das einfallende Feld die y -Richtung aufweist. Es gibt keine Begründung, weshalb sich die nichtlineare Antwort eher in $+x$ - als in $-x$ -Richtung ausbreiten sollte. Daher muss sie in diesen Fällen Null annehmen.

Die Suszeptibilität dritter Ordnung koppelt drei einfallende und eine ausfallende elektromagnetische Welle miteinander, welche über die Frequenz, die Ausbreitungsrichtung sowie die Polarisation beschrieben werden. Des Weiteren entstehen Polarisationswellen mit unterschiedlichsten Mischfrequenzen. Mit Hilfe von spektroskopischen Messmethoden, basierend auf diesen Effekten, können im Vergleich zu Messmethoden der linearen Optik ein größeres Spektrum an Information ge-

sammelt werden. Zu den genutzten Effekten gehören unter anderem die Selbstphasenmodulation, die Vierwellenmischung, stimulierte Streuprozesse und der intensitätsabhängige Brechungsindex. Eine detaillierte Beschreibung dieser Effekte findet sich in den Quellen [52] und [50].

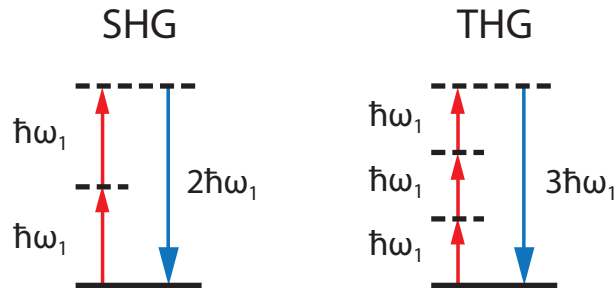


Abbildung 7: Interpretation der Erzeugung der THG im Photonenbild im Vergleich zur SHG. Die gestrichelten Linien stellen virtuelle Zwischenzustände dar.

2.2.5 Drei-Photonen-Absorption

Bereits im Jahre 1931 wurde von der Physikerin Marie Goeppert-Mayer die Fluoreszenzanregung eines Moleküls durch mehrere Photonen theoretisch beschrieben und vorausgesagt [53]. Erst 30 Jahre später sind mit der Entwicklung der Lasertechnologie die Voraussetzungen geschaffen worden, mit denen es den Physikern Kaiser und Garrett gelang die theoretischen Vorhersagen experimentell nachzuweisen [26].

Der Prozess der Drei-Photonen-Absorption (3PA) beschreibt den Übergang eines Atoms aus dem Grundzustand in einen angeregten Zustand durch die simultane Absorption von drei Photonen, welcher schematisch in Abbildung 8 skizziert ist.

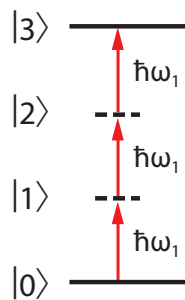


Abbildung 8: Schematische Darstellung des Prozesses der Drei-Photonen-Absorption von dem Grundzustand 0 in den angeregten Zustand 3 über die virtuellen Zwischeniveaus 1 und 2.

Der Absorptionsquerschnitt σ , welcher in der linearen Optik als Konstante angenommen wird, beschreibt über

$$\sigma = \sigma^{(3)} I^2 \quad (57)$$

für den Prozess der 3PA einen quadratischen Anstieg mit der Laserintensität I [52]. Der Koeffizient $\sigma^{(3)}$ gilt als Maß für die Stärke des Prozesses. Die Übergangsrate R der Atome, welche in der lineare Optik durch $R = \frac{\sigma I}{\hbar\omega}$ beschrieben wird, ergibt sich somit zu

$$R = \frac{\sigma^{(3)} I^3}{\hbar\omega}. \quad (58)$$

2.3 Materialsystem Zinkoxid

Zinkoxid als II-VI Verbindungshalbleiter ist, aufgrund seiner hohen Emissionseffizienz, ein vielversprechender Kandidat für elektronische, optoelektronische sowie photonische Bauelemente im ultravioletten Spektralbereich [54] [55] [56]. Intrinsische Punktdefekte im Material steigern die Lumineszenz bis in den sichtbaren Spektralbereich hinein. In Folge seiner großen Bandlücke von 3,3 eV [18] und einer Exzitonenbindungsenergie von 59 meV [57] wird ZnO in die Kategorie der direkten, sogenannten „wide-bandgap“-Halbleiter eingeordnet. Dünnschichten können über unterschiedliche Methoden abgeschieden werden. Unter anderem zählen dazu das Magnetronspütern [58], die chemische Gasphasenabscheidung [59], die gepulste Laserdeposition [60] sowie die in dieser Arbeit verwendete Molekularstrahlepitaxie. Als gelbstichiger Dünnschicht ist ZnO elektrisch leitend, besitzt piezoelektrische Eigenschaften sowie eine hohe optische Nichtlinearität.

2.3.1 Kristallaufbau

ZnO existiert in drei Kristallstrukturen. Die thermodynamisch stabile Phase bei Raumtemperatur ist die Wurtzitstruktur (siehe Abbildung 9). Die Zinkblendestruktur tritt nur bei Wachstum auf kubischen Substraten und die Natriumchloridstruktur unter relativ hohem Druck auf. Daraus folgt, dass ZnO unter Standardbedingungen in einem hexagonalen Gitter mit den Gitterkonstanten $a_1 = a_2 = a_3 = a \approx 3,249 \text{ \AA}$, $c \approx 5,2042 \text{ \AA}$ und einem Verhältnis von $\frac{a}{c} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1,633$ kristallisiert [18].

Die Wurtzitstruktur zeichnet sich durch Anionen aus, die tetraederförmig von vier Kationen umgeben sind und umgekehrt. Diese Konstellation ist typisch für eine sp^3 -Hybridisierung und basiert damit auf einer rein kovalenten Bindung. II-VI-Verbindungshalbleiter, somit auch ZnO, besitzen jedoch einen starken ionischen Bindungsanteil. Aufgrund dessen wird das Tetraeder von vier Zn^{2+} -Ionen gebildet in dessen Mitte sich ein O^{2-} -Ion befindet.

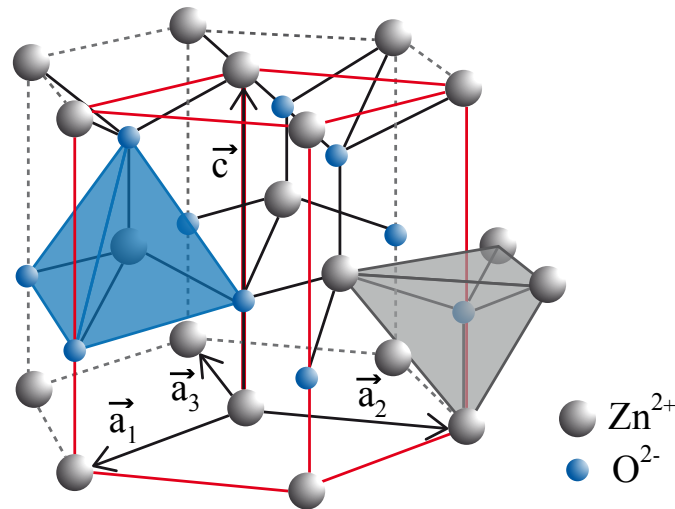


Abbildung 9: Schematische Darstellung der Gitterstruktur von ZnO in der hexagonalen Wurtzitstruktur. Die primitive Einheitszelle ist durch rote Verbindungslinien markiert.

Daraus resultiert eine spontane Polarisierung, die aufgrund der nicht-zentrosymmetrischen Wurtzitstruktur zu zwei Polaritäten bezüglich der c -Achse führt. Diese ist basierend auf der Geometrie des Kristalls per Konvention festgelegt. Die Bindung in c -Richtung von einem Zink- zu einem Sauerstoffatom wird als Zn-polar $[0001]$ und die von einem Sauerstoff- zu einem Zinkatom als O-polar $[000\bar{1}]$ bezeichnet. Die nicht inversionssymmetrische Elementarzelle von ZnO führt unter anderem zu einem piezoelektrischen Verhalten als auch zu einer starken optischen Nichtlinearität des Materials.

Ternäre ZnO-Halbleiterverbindungen

Das Einstellen der Bandlückenenergie (englisch: *bandgap engineering*) ist essentiell für moderne Bauelemente. Dieses bietet die Möglichkeit zur Herstellung von Heterostrukturen über einfache Quantentrogstrukturen bis hin zu komplexen Quantenstrukturen. Anwendungen wie die Leuchtdiode [61], die Laserdiode [62] und der Feldeffekttransistor [63] basieren auf diesen Strukturen.

Der Einbau von Cadmiumatomen (Cd) bzw. Magnesiumatomen (Mg) in die ZnO-Matrix ermöglicht die Bandlückenenergie zwischen 2,52 eV [64] und 4,3 eV [65] einzustellen. Abbildung 10a) stellt die Bandlückenenergie als Funktion der lateralen Gitterkonstante von Zinkoxid (ZnO), Cadmiumoxid (CdO) sowie Magnesiumoxid (MgO) basierend auf dem Vegard'schen Gesetz dar [66]. Da Magnesium als auch Cadmium eine kubische Kristallstruktur besitzen, beschränkt sich die bisher er-

reichbare Legierbarkeit und es kann nicht das gesamte aufgespannte Dreieck abgedeckt werden (siehe Abbildung 10b).

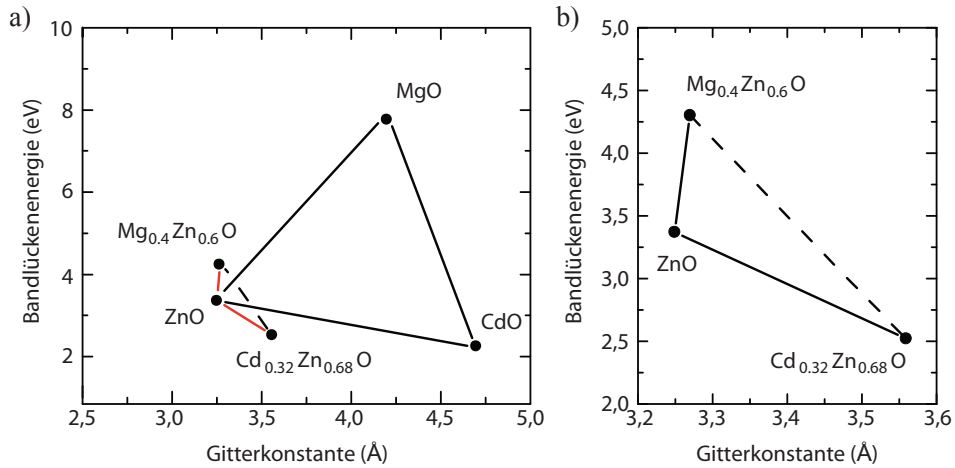


Abbildung 10: a) Mögliche Bandlückenenergien und a-Gitterkonstanten für a) ZnO-basierte Legierungen b) ZnO-basierte ternäre Verbindungen mit stabiler Wurtzitstruktur, Original aus [66].

Für Zink-Magnesium-Oxid ($\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$) konnten Legierungen bis zu $x \approx 40\%$ Magnesium durch die Epitaxy auf Si(111)-Substraten [67] und für Zink-Cadmium-Oxid ($\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$) bis zu $x \approx 32\%$ Cadmium durch das Wachstum auf Saphir-Substrate nachgewiesen werden [68].

2.3.2 Nichtlineare Eigenschaften

Nichtlineare Effekte zweiter Ordnung

ZnO zeigt eine ausgeprägte optische Nichtlinearität auf, welche vielversprechend in der Verwendung für elektrooptische sowie rein optische Bauelementen ist. Entsprechend seiner Wurtzitstruktur, welche der $6mm$ Punktsymmetrie angehört, ergeben sich vier unterscheidbare nichtlineare Suszeptibilitätstensorelemente zweiter Ordnung $\chi_{xxx}^{(2)} = \chi_{yyz}^{(2)}$, $\chi_{xxz}^{(2)} = \chi_{yyz}^{(2)}$, $\chi_{zxx}^{(2)} = \chi_{zyy}^{(2)}$ und $\chi_{zzz}^{(2)}$. Die Indizes lassen sich entsprechend den Kristallachsen zuordnen. Die Einheit der nichtlinearen Suszeptibilität wird in Pikometer pro Volt (pmV^{-1}) angegeben. Für Frequenzen, welche weit unterhalb der niedrigsten Resonanzfrequenz des Materials liegen, kann entsprechend der Kleinman-Symmetrie [69] die Frequenzabhängigkeit der Suszepti-

bilitätstensors vernachlässigt werden. Aufgrund dessen reduzieren sich die Anzahl der unabhängigen Tensorelemente $\chi_{ijk}^{(2)}$ auf die folgenden zwei Beiträge.

$$\chi_{xxx}^{(2)} = \chi_{yyz}^{(2)} = \chi_{xxz}^{(2)} = \chi_{yyz}^{(2)} = \chi_{zxx}^{(2)} = \chi_{zyy}^{(2)} \quad \text{und} \quad \chi_{zzz}^{(2)} \quad (59)$$

Es folgt des Weiteren aus der Kleinman-Symmetrie die Näherung

$$|\chi_{zzz}^{(2)}| = 2\chi_{xxx}^{(2)}. \quad (60)$$

In Abhängigkeit von der Herstellungsmethode ergaben Messungen an ZnO-Filmen für $\chi_{zzz}^{(2)}$ Werte zwischen 9,2 und 13,4 pmV⁻¹ und für $\chi_{xxx}^{(2)}$ zwischen 3,24 und 3,6 pmV⁻¹ [21] [22].

Bei der Betrachtung eines idealen Kristalls wird die Nichtlinearität durch den größten Beitrag von $\chi_{zzz}^{(2)}$ limitiert. Weist die betrachtete Probe Kristallite mit unterschiedlichen Orientierungen auf, so ergibt sich aus den beiden unabhängigen Suszeptibilitätstensorelementen eine Aussage über die überwiegende Ausrichtung dieser. Ein ZnO-Film, bestehend aus Kristalliten und Korngrenzen, wird als isotropes einachsiges Medium angenommen. Als Konsequenz ergibt sich daraus, dass das SHG-Signal unabhängig von der Polarisation des Fundamentalstrahls p-polarisiert ist [20] [70].

Nichtlineare Effekte dritter Ordnung

Entsprechend Kapitel 2.2.4 ergeben sich aus der zugrundeliegenden Kristallstruktur - der Wurtzitstruktur - von ZnO zehn unabhängige Suszeptibilitätstensorelemente dritter Ordnung. Bei dem Prozess der Frequenzverdreifung stimmen die Frequenzen der einfallenden Strahlen ($\omega_1 = \omega_2 = \omega_3$) überein und werden kombiniert zu einem Strahl der dreifachen Frequenz $\omega_4 = 3\omega_1$. Aufgrund dessen folgt eine Invarianz für $\chi_{ijkl}^{(3)}$ bzgl. der Vertauschung der relativen Positionen der Indizes $ijkl$. Die Anzahl der unabhängigen Tensorelemente reduziert sich auf vier Beiträge

$$\chi_{xxxx}^{(3)}, \chi_{zzzz}^{(3)}, \chi_{xxzz}^{(3)} \quad \text{und} \quad \chi_{zzxx}^{(3)}. \quad (61)$$

Die Annahme der Kleinmann-Symmetrie, d.h. die Betrachtung von Frequenzen weit unterhalb der Resonanzfrequenzen, führt zu

$$\chi_{xxzz}^{(3)} = \chi_{zzxx}^{(3)}. \quad (62)$$

Schlussendlich ergeben sich drei unabhängige Suszeptibilitätstensorelemente dritter Ordnung [71]. Für ZnO-Filme ergeben sich in Abhängigkeit von der gewählten Herstellungsmethode Werte zwischen 0,01957 am²V⁻² ($1,4 \times 10^{-12}$ esu) und

$0,1342 \text{ am}^2\text{V}^{-2}$ ($9,6 \times 10^{-12} \text{ esu}$) für $\chi^{(3)}$ [21][23][24].

Drei-Photonen-Absorption

Die Stärke der 3PA wird, wie bereits in Kapitel 2.2.5 eingeführt, durch den Absorptionsquerschnitt $\sigma^{(3)}$ beschrieben. Dieser Koeffizient lässt sich experimentell mit Hilfe eines Z-Scans ermitteln. Dabei wird die entsprechende Probe entlang der Strahlachse durch den Fokus eines Gaußstrahls gefahren. Die Transmission wird als Funktion der Probenposition (entlang der z-Achse) aufgetragen. Eine Veränderung der ursprüngliche Strahlausbreitung erfolgt durch die intensitätsabhängige Brechungsindexänderung, die eine induzierte Linse in der Probe bewirkt. Die Intensitätsvariation des Probenstrahls wird nach dem Passieren einer Lochblende mittels einer Photodiode detektiert. Bei gegebener Probendicke und Laserintensität können Rückschlüsse auf den Absorptionsquerschnitt $\sigma^{(3)}$ durch die nichtlineare Phasenverschiebung, welche in Abhängigkeit von der Probenposition ermittelt wird, gezogen werden [72]. Basierend auf dieser Messmethode ergaben Messungen an einem ZnO-Einkristall mit einer Dicke von 1 mm, welcher mit einem Laser der Wellenlänge $\lambda = 950 \text{ nm}$ entlang der [0001]-Achse angeregt wurde, einen Absorptionsquerschnitt $\sigma^{(3)}$ von $5,2 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{GW}^2$ [73].

JAMAL *et al.* verglich in seiner Arbeit die Stärke des 3PA-Prozesses eines via chemischer Sprühpyrolyse hergestellten ZnO-Films mit der eines ZnO-Einkristalls. Eine genaue Analyse der strukturellen Eigenschaften des ZnO-Films mittels Röntgenbeugung im Vorfeld zeigte eine polykristalline Schicht, dessen Nanokristalle überwiegend eine (002)- oder (012)-Orientierung aufweisen. Z-Scan-Messungen ergaben einen um den Faktor fünf größeren Absorptionsquerschnitt $\sigma^{(3)}$ im Vergleich zu dem betrachteten ZnO-Einkristall. Zurückzuführen ist diese Differenz auf die ausgebildeten Nanokristalle und Exzitonen im dort betrachteten ZnO-Film [74].

2.4 Photochromie

2.4.1 Allgemeine Grundlagen

Das grundlegende Phänomen der Photochromie (griechisch *phos*= Licht, *chroma*= Farbe) wurde erstmals Ende des 19. Jahrhunderts erwähnt. Es kann wie folgt nach [75] definiert werden: „*Photochromismus ist eine reversible Transformation einer einzelnen chemischen Spezies, welche in einer oder beide Richtungen zwischen zwei Zuständen mit verschiedener, unterscheidbarer Absorption durch elektromagnetische Strahlung angeregt wird.*“ Abbildung 11 stellt schematisch das Absorptionsspektrum einer photochromen Verbindung dar.

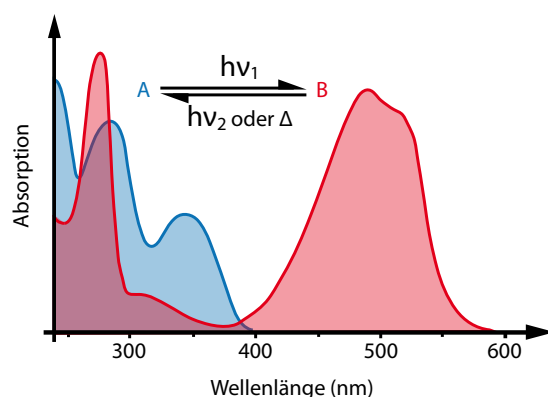


Abbildung 11: Schematische Abbildung eines Absorptionsspektrums einer photochromen Verbindung.

Im Ausgangszustand A bildet sich eine Absorptionbande bis 400 nm aus. Durch die Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $h\nu_1$ tritt eine Isomerisierung oder auch Umlagerung des Moleküls zu B statt. Die Rückreaktion kann dabei photochemisch mit Licht der Wellenlänge $h\nu_2$ oder thermisch (Δ) erfolgen. Entsprechend der Rückreaktion wird dieses als P-Type- oder T-Type-Photochromie bezeichnet. Die Wellenlänge bzw. Temperatur zur Aktivierung der Reaktion ist systemspezifisch.

Die in Abbildung 11 gezeigte Reaktion wird als positive Photochromie bezeichnet, da das Absorptionsmaximum des Isomers B im Vergleich zu A bei größeren Wellenlängen liegt. Dieses wird unter anderem oft bei Fulgiden, Spiropyranen und bei den in dieser Arbeit verwendeten Diarylethenen beobachtet [76] [77] [78]. Der umgekehrte Fall - die negative Photochromie - tritt zum Beispiel bei Anthracenen auf [79]. Die Änderung der physikalischen Eigenschaften der Verbindung, insbesondere im Absorptionsverhalten, geht in den meisten Fällen mit einer beobachtbaren Farbänderung einher, aus der sich der Begriff der Photochromie ableitet. Ausschlaggebend für den Farbumschlag ist die Änderung im Übergang zwischen dem niedrigst nicht-besetzten Orbital (englisch kurz: LUMO) und dem höchst besetzten Orbital (englisch kurz: HOMO)

Die Mehrzahl an studierten photochromen Verbindungen können in die Kategorie der T-Type-Photochromie eingeordnet werden [80]. Sie relaxieren thermisch nach einiger Zeit in den Ausgangszustand zurück, da die Reaktion zu Bindungsspaltungen führt, die in den meisten Fällen mit Nebenreaktionen einhergehen. Dieses Verhalten führt nach bereits wenigen Zyklen zu einer extremen Dezimierung des Ausgangsstoffes. Eine Umkehrung der Reaktion ist nicht möglich. Für die meisten Anwendungen, zum Beispiel als Beschichtung für selbsttönende Brillen, führt diese „Ermüdung“ zum Ausschluss. Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete

photochrome Molekül der Verbindungsklasse der Diarylethene weist lediglich Isomerisierungen (siehe Abbildung 12) und keine Bindungsspaltungen auf. Da keine thermisch aktivierten Nebenreaktionen stattfinden, bietet es sich als idealer Kandidat für eine Vielzahl an Anwendungen in der Optik als Beschichtungsmaterial oder in der Photonik als optischer Schalter an [81].

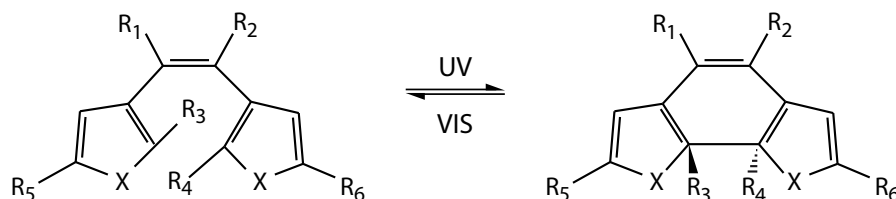


Abbildung 12: Molekulare Struktur der Verbindungsklasse der Diarylethene. Das Schalten zwischen offener und geschlossener Form erfolgt reversibel photochemisch durch Bestrahlung im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich.

2.4.2 Diarylethene

Als vielversprechende Beschichtung für optische Speicher begann die intensive Erforschung photochromer Verbindung in den 1980er Jahren und hält bis heute an. IRIE stellte 1988 erstmals Verbindungen vor, welche die benötigte thermische Stabilität und Reversibilität aufwiesen [82]. Die Derivate und Arylethene konnten über mehrere Zyklen geschaltet werden, ohne dass der Ausgangsstoff beträchtlich durch Nebenreaktionen abgebaut wird. Diese Eigenschaft ist eine Voraussetzung für das langfristige Speichern, Auslesen und Schreiben von Daten.

Die in der Veröffentlichung vorgestellten sogenannten Diarylethene besitzen zwei stabile Isomere. Entsprechend Abbildung 12 sind die Atome des Moleküls ringförmig angeordnet, liegen im Ausgangszustand in einer geöffneten Form und nach einer erfolgreichen Isomerisierung, durch die Bestrahlung mit Licht im ultravioletten Spektralbereich, als geschlossener Ring vor. Letzteres Isomer absorbiert sichtbares Licht und wird dadurch zur Umwandlung in die geöffnete Struktur angeregt. In den meisten Fällen ist das entstandene Isomer farblos und der Vorgang wird als Decolorisierung und die Reaktionsart als Photocycloreversion [83] bezeichnet. Der umgekehrte Prozess - die Colorisierung - wird durch UV-Licht angeregt. Die zuvor geöffnete Ringform wird geschlossen. Die chemische Reaktionsart wird Photocyclisierung genannt [83].

2.4.3 Kenngrößen

Photochrome Moleküle werden über die thermische Stabilität, die Ermüdungsresistenz, das Absorptionsspektrum, die Quantenausbeute sowie die Antwortzeit

charakterisiert [80]. Im Folgenden wird auf die Kenngrößen im Einzelnen eingegangen.

Thermische Stabilität

Wie bereits erwähnt, ist die offene Ringstruktur in der Regel thermisch stabil, da diesem Zustand die niedrigste Grundzustandsenergie zugeordnet wird. Berechnungen der Energien der verschiedenen Zustände der Reaktion zeigen, dass die thermische Stabilität der geschlossenen Ringform von der aromatischen Stabilisierungsenergie der Arylgruppen abhängt. Eine hohe aromatische Stabilisierungsenergie im Vergleich zur Reaktion der Ringöffnung führt zu einer thermisch instabilen geschlossenen Ringform. Das Isomer kann dahingehend durch Zufuhr von thermischer Energie zur Umwandlung in die geöffnete Ringstruktur angeregt werden. Selenophen weist eine vergleichsweise niedrige aromatische Stabilisierungsenergie auf. Die niedrige Energie stabilisiert die geschlossene Ringform [80] [82] [84].

Ermüdungsresistenz

Eine Ermüdung der Reaktion und der daraus resultierende Effizienzverlust ist für die meisten Anwendungen unerwünscht. Die Ermüdungsresistenz ist ein Maß für die Anzahl an Zyklen, welche durchlaufen werden können, ohne dass unerwünschten Nebenreaktionen (z.B. eine photochemisch aktivierte Oxidationsreaktion) einen beeinträchtigenden Stellenwert einnehmen. Dieses Verhalten führt zu einer Limitierung der durchführbaren Decolorisierung sowie Colorisierung [85] [86] [87].

Absorptionsspektrum

Die Farbänderung und die damit verbundene Änderung des Absorptionsspektrums ist die markanteste Eigenschaft der photochromen Verbindungen. Das Spektrum der offenen Ringstruktur wird insbesondere von den Substituenten an der Ethen-Brücke beeinflusst. Die Absorptionsbande im sichtbaren Bereich des geschlossenen Isomers wird von dem Elektronensystem bestimmt [80] [88].

Quantenausbeute

Die Quantenausbeute beschreibt das Verhältnis zwischen der Anzahl der absorbierten Photonen und den daraus resultierenden erfolgreichen Photoreaktionen bzw. der Anzahl der geschlossenen Moleküle. Diarylethene mit fünf heterocyclischen Ringen besitzen zwei stabile Konformationen. Zwei Ringe weisen dabei entweder eine C_S -Symmetrie (Spiegelsymmetrie), die sogenannte parallele Konformation, auf oder eine C_2 -Symmetrie (symmetrisch unter einer Drehung von 180°). Eine

Cyclisierung kann nur aus Letzterem, der antiparallelen Konformation, erfolgen. In der parallelen Konfiguration führen unter anderem Wasserstoffbrücken zu einer Fixierung und die photochemische Reaktion wird unterbunden. Aufgrund dessen beträgt die maximale Quantenausbeute üblicherweise 50%.

Die Quantenausbeute kann bis auf einen Wert von 86% durch ein Polymergerüst, in dem die antiparallele Konformation des Moleküls bevorzugt vorliegt, erhöht werden [89]. In den überwiegenden Fällen ist die Quantenausbeute der Cycloreversion deutlich kleiner im Vergleich zur Cyclisierung [80] [88] [90].

Antwortzeit

Die Antwortzeit beschreibt die Zeit, welche das System benötigt, um zwischen den beiden Zuständen zu schalten. Üblicherweise wird diese Dynamik mit Hilfe von gepulsten ps- oder fs-Lasern in Laser-Photolyse-Experimente studiert. Jedoch sollte die Pulsbreite unterhalb der Antwortzeit liegen, um ein möglichst exaktes Ergebnis zu erhalten. Typischerweise liegen die Zeiten bei einigen Piko- bis wenigen Nanosekunden. Das System reagiert so schnell, da die Änderung der Elektronenstruktur relativ gering ist und die Atomkerne sich schnell an die neuen Gegebenheiten anpassen können [86] [91] [92].

2.4.4 CMTE

In den vorherigen Abschnitten wurde bereits auf einige Vorteile der Diarylethene gegenüber anderen photochromen Molekülen eingegangen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Diarylethen cis-1,2-dicyano-1,2-bis(2,4,5-trimethyl-3-thienyl)ethene (CMTE) ausgewählt. Es ist dafür bekannt, das erste Diarylethen gewesen zu sein, welches unter Lichteinstrahlung eine stabile und reversible Photoisomerisierung aufweist.

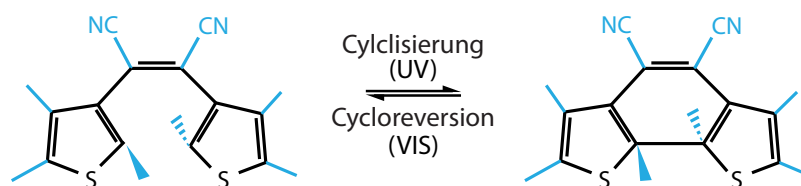


Abbildung 13: Photochrome Reaktion des Diarylethens CMTE. Die Cyano-gruppen (blau markiert) führen zu einer Verschiebung der Absorption zu längeren Wellenlängen.

Die geschlossene Ringform des Moleküls absorbiert Licht im sichtbaren Spektralbereich und erscheint in gelöster Form rot. Die entsprechende Anregung führt zu einem Übergang in die offene Ringform, welche normalerweise transparent ist

und kein Licht im sichtbaren Bereich absorbiert. Durch den Einbau von Cyano-Seitengruppen (siehe Abbildung 13) verschiebt sich jedoch die Absorption von CMTE zu längeren Wellenlängen und das Molekül erscheint in gelöster Form gelb. Des Weiteren wird die für viele Anwendungen unerwünschte cis-trans-Isomerisierung, die zu einer thermischen Instabilität führt, unterbunden.

CMTE zeichnet sich durch seine hohe thermische Stabilität aus. Entsprechende Untersuchungen von IRIE *et al.* belegen eine thermische Stabilität bis 300°C. In einer weiteren Untersuchung wurde das in Tetrachlormethan gelöste Molekül für zwölf Stunden einer Temperatur von 80°C ausgesetzt. Es konnte keine Aktivierung des Decolorisierungsprozesses festgestellt werden [82]. Ein weiterer Vorteil von CMTE liegt in der hohen Ermüdungsresistenz, da keine unerwünschte Nebenreaktion z.B. durch photoinduzierte Oxidation bekannt sind. Daraus folgt eine hohen Zyklenfestigkeit. Des Weiteren zeichnet sich das Molekül durch seine hohe Quantenausbeute der Cyclisierung aus. Durch die Untersuchung der Dynamik der Extinktion in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit gelang es SPANGENBERG *et al.* im Jahre 2010 erstmals Absolutwerte für die Quantenausbeute von CMTE in Tetrachlormethan zu veröffentlichen [93]. Die Reaktion von der offenen in die geschlossene Ringform unter Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge von 405 nm ergab eine Quantenausbeute von $\Phi_{OF \rightarrow CF} = 0,41 \pm 0,05$. Die Umkehrreaktion von der geschlossenen in die offene Ringform konnte durch die Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge von 546 nm aktiviert werden und resultierte in einer Quantenausbeute von $\Phi_{CF \rightarrow OF} = 0,12 \pm 0,05$. Die gleiche Größenordnung ergaben Untersuchungen an Molekülen, die in einer PMMA-Matrix integriert werden konnten [94]. Die Antwortzeit von CMTE liegt im typischen Zeitfenster für Diarylethene. Eine Isomerisierung tritt in der Regel innerhalb von 10 ns durch Bestrahlung mit Laserlicht ein [95].

CMTE wurde 1988 erstmals von IRIE [82] synthetisiert und ausführlich charakterisiert.

Synthese nach IRIE [82]:

Im ersten Schritt wird zu einer auf 40 °C erwärmten 50%igen NaOH-Lösung, welche Benzyltriethylammonium Chloride (0.21 g, 0.0010 mol) enthält, eine Mischung aus 2,3,5-trimethyl-4-(cyanomethyl)thiophene (16 g, 0.10 mol) und CCl_4 (15 g, 0.10 mol) hinzugefügt. Die entstandene Lösung wird für 1,5 Stunden bei 45 °C gerührt und anschließend in Wasser gelöst. Das Produkt wird anschließend mittels Ether und Chloroform extrahiert. Nach dem die Lösung entfernt wurde, wird die Mischung bestehend aus der trans- und cis-Form des Moleküls via Säulenchromatographie und der Verwendung von Kieselgel getrocknet. Die Ausbeute bei diesem Verfahren beträgt ca. 47%. Im nächsten Schritt wird das erhaltene Produkt in Acetonitril gelöst und durch die Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda > 350$ nm) zur Um-

wandlung in die cis-Form angeregt. Nach einem Filtrations- und Reinigungsschritt erfolgt eine Rekristallisierung mit Hilfe einer Hexan-Ether-Mixtur.

3 Messmethoden

3.1 Photolumineszenzspektroskopie

Messmethoden, welche auf der Analyse der abgestrahlten Lumineszenz einer Probe basieren, geben einen umfangreichen Aufschluss über dessen elektronische Struktur sowie optischen Eigenschaften. Die Emission der elektromagnetischen Strahlung kann durch unterschiedliche Quellen angeregt werden. Bei der Verwendung von energiereichen Elektronen wird von Kathodolumineszenz gesprochen. Die Elektrolumineszenz wird durch ein elektrisches Feld erzeugt und eine chemische Reaktion regt zur Bio- und Chemielumineszenz an. Letzteres basiert auf der Fähigkeit von Lebewesen selbst oder mit der Hilfe von Symbionten Licht zu erzeugen.

Der Vorteil dieser Messmethode liegt einerseits darin, dass sie zerstörungsfrei ist, da der angeregte Zustand völlig reversibel ist und andererseits handelt es sich um eine kontaktlose Methode und somit kann die Probe nach der Charakterisierung für weitere Messungen oder Strukturierungsprozesse verwendet werden. Aufgrund dessen zählt dieses Verfahren zu den Standardmessmethoden in der Forschung und Halbleiterindustrie.

Mit Hilfe des Bändermodells lässt sich die Entstehung der Photolumineszenz erklären. Durch Absorption von Photonen, welche eine Energie größer oder gleich der Bandlückenenergie E_g der zu untersuchenden Probe besitzen, werden Elektronen aus dem Valenzband mit der zugehörigen Energie E_V über die Leitungsbandkante mit der Energie E_L angehoben. Das fehlende Elektron im Valenzband wird auch als Loch bezeichnet. Dieser Vorgang, welcher als innerer photoelektrischer Effekt bezeichnet wird, ist im Falle einer Halbleiterprobe der meist genutzte Prozess. Das Halbleitersystem wird in einen künstlichen Ungleichgewichtszustand der Ladungsträgerkonzentration gebracht. Es gelangt durch nicht-strahlende sowie strahlende Rekombinationsprozesse in den Gleichgewichtszustand zurück. Diese Übergänge unterliegen der Erfüllung der Energie- als auch der Impulserhaltung und werden in der reduzierten Bandschemadarstellung (siehe Abbildung 14) senkrecht eingezeichnet. Die Elektronen und Löcher relaxieren strahlungslos durch Stoßprozesse an Gitteratomen an die Leitungs- bzw. Valenzbandkante. Damit verbunden ist die Abgabe eines Teils der aufgenommenen Energie. Nach einer typischen Lebensdauer im Bereich von Nano- bis Mikrosekunden rekombinieren sie. Die dabei abgestrahlten Photonen werden spektroskopisch analysiert. Ihre Energie $\hbar\omega = E_g + E_T$ gibt Aufschluss über die elektronische Struktur der untersuchten Probe und sind materialspezifisch. Einige Elektronen bzw. Löcher weisen eine thermische Energie E_T entsprechend der Maxwell-Boltzmann Verteilung bei geringen Ladungsträgerdichten auf.

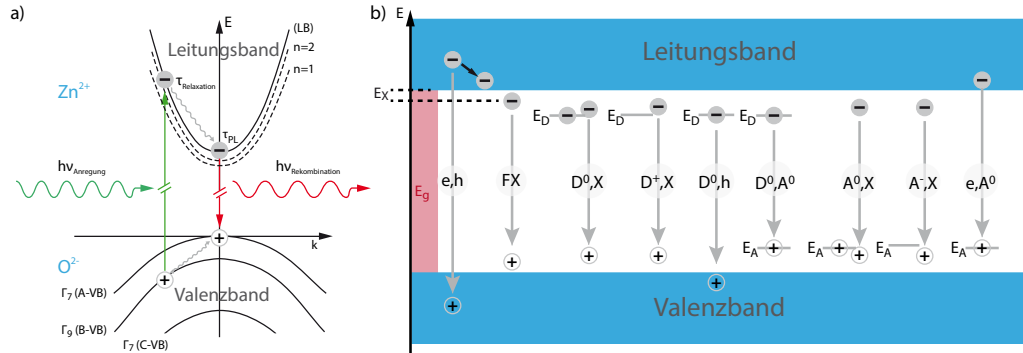


Abbildung 14: Schematische Darstellung a) des PL-Prinzips mit der Bandstruktur von ZnO sowie unter Angaben der Symmetrien für Leistungs- und Valenzband. b) der verschiedenen Rekombinationsarten.

Die strahlenden Rekombinationsprozesse lassen sich in zwei Bereiche unterteilen. Es wird zwischen den intrinsischen und extrinsischen Übergängen unterschieden. Die Bandkantenlumineszenz (e,h) bei der ein Elektron mit einem Loch rekombiniert wird den extrinsischen Übergängen zugeordnet. Des Weiteren zählt hierzu auch die Rekombination eines freien Exzitons (FX). Darunter versteht man ein durch die Coloumb-Wechselwirkung aneinander gebundenes Elektron-Loch Paar. Wie aus Abbildung 14 ersichtlich, führt dieses zu einer Senkung der Energie $\hbar\omega = E_g - E_X$.

Aufgrund der unterschiedlichen Bindungsenergien wird zwischen den eng aneinander lokalisierten und damit stark gebundenen Frenkel-Exzitonen und den weiter voneinander entfernten Wannier-Mott Exzitonen unterschieden. Die Bindungsenergie eines Wannier-Mott Exzitons im Halbleiter lässt sich analog zum Wasserstoffatom näherungsweise berechnen. ZnO besitzt zwei spinentartete Bänder, da es aufgrund des Kristallfeldes zur einer partiellen Aufhebung der Valenzbandentartung kommt [18] [57]. Die in Abbildung 14 a) mit A-,B- und C-VB bezeichneten Valenzbänder basieren auf einer weiteren Aufspaltung aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung. Die Exzitonenbindungsenergie liegt im Bereich von 59 meV [57]. Somit ist ZnO unter anderem ein geeignetes Material für effiziente exzitoniche Laseranwendungen bei Raumtemperatur.

Die Betrachtung von extrinsischen Rekombinationsübergängen an Fremdatomen ermöglicht die Bestimmung der Art der Störstelle. Donatoren besitzen ein Bindungselektron mehr als das Wirtsgitteratom, welches durch sie ersetzt wird. Dieses zusätzliche Valenzelektron wird zur chemischen Bindung im Kristallgitter nicht benötigt. Prinzipiell könnte es sich durch den Halbleiter frei bewegen, wenn es nicht der Coulomb-Anziehung aufgrund der nicht abgesättigten Ladung des Atomkerns unterliegen würde. Durch die Präsenz der Donatoren wird ein Energieniveau

E_D unterhalb der Leitungsbandkante erzeugt. Ist das Störstellenniveau mit einem Elektron besetzt, so ist es aufgrund des zusätzlichen Protons im Kern elektrisch neutral (D^0). Im umgekehrten Fall verbleibt ein positiv geladener Atomrumpf (D^+). Die Bindung von Exzitonen an die besagten Störstellen führt zu einer Absenkung der Photonenenergie aufgrund der zusätzlichen Bindungsenergie im Vergleich zu freien Exzitonen. Es sind somit Übergänge basierend auf donatorgebundene Exzitonen ($D^0, X / D^+, X$), Donator-Band-Übergänge (D^0, h) sowie Donator-Akzeptor-Paar-Übergänge (DAP oder D^0, A^0) möglich.

Die Betrachtungen lassen sich auch auf Akzeptoren übertragen. Diese Störstellenart weist ein Bindungselektron weniger im Vergleich zum Wirtsgitteratom auf. Sie bilden somit ein Energieniveau A^0 oberhalb des Valenzbandes aus. Daraus ergeben sich Übergänge aus akzeptorgebundenen Exzitonen ($A^0, X / A^-, X$) und Band-Akzeptor-Übergänge (e, A^0).

Störstellen werden bezogen auf die Lage ihres Energieniveaus unterschieden zwischen flachen und tiefen Störstellen. Entsprechend ihrer Bezeichnung liegen flache Störstellen in der Nähe des Valenz- bzw. Leitungsbandes vor und weisen eine geringe Energiedifferenz dazu auf. Tiefe Störstellen, mit einer vergleichsweise großen Energiedifferenz zu den Bandkanten, liegen im Bereich der Bandlückenmitte.

Neben den zuvor aufgelisteten Übergängen können auch Einschlüsse, mehrfach geladene Fehlstellen, Komplexe und Versetzungen zur detektierten Lumineszenz beitragen. Sie fungieren als Störstellenbindungspartner für Exzitonen. Des Weiteren finden auch nicht-strahlenden Rekombinationen statt, die keinen Beitrag zum Spektrum leisten. Da nicht alleine durch die Bestimmung der Übergangsenergie eine eindeutige Zuordnung der Störstellenart sowie eine Aussage über Quantität der Störstellen möglich ist, sind weitere Untersuchungen mittels zeitaufgelöster Photolumineszenzspektroskopie sinnvoll. Diese Messmethode gibt Aufschluss über die Lebensdauer der einzelnen Übergänge, die sich eindeutig zuordnen lässt. Da die Anzahl der Störstellen im Kristall begrenzt ist, führt eine Variation der Anregungsleistung ebenfalls zu charakteristischen Verläufen entsprechend der Störstellenart. Aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Bandlückenenergie können die Bindungsenergie durch die Variation der Proben temperatur bestimmt werden. Der Verlauf der Bandlückenenergie zeigt bei niedrigen Temperaturen im einstelligen Kelvinbereich einen quadratischen Verlauf. Zu hohen Temperaturen nimmt sie ein lineares Verhalten an [96]. Eine niedrige Proben temperatur führt des Weiteren zu einer Reduzierung der thermischen Ionisierung der optischen Zentren und unterbindet somit die Linienverbreiterung aufgrund von Phononen.

Experimenteller Aufbau

Wie bereits zu Beginn dieses Abschnittes erwähnt, lassen sich durch die Messung der Photolumineszenz einer Probe nicht nur dessen elektronischen Eigenschaften bestimmen. Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Mikrodiskresonatoren weisen bei entsprechender Anregung scharfe Resonanzen - die bereits erwähnten Flüstergaleriemoden (siehe auch Kapitel 2.1.2) - im Photolumineszenzspektrum auf. Nur eine ortsgenaue Anregung ermöglicht die Untersuchung dieser Bauelemente.

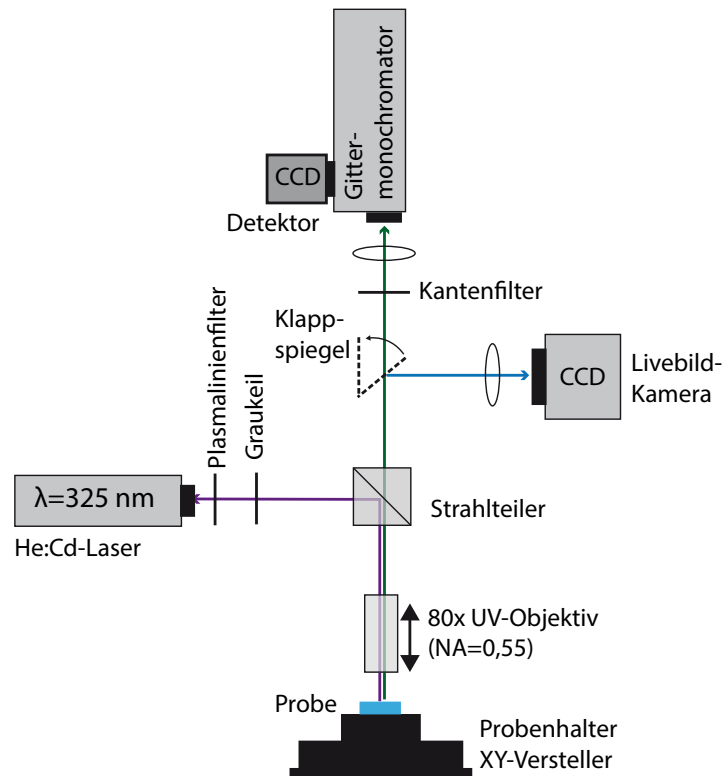


Abbildung 15: Schematische Darstellung des verwendeten konfokalen Photolumineszenzaufbaus mit eingezeichnetem Strahlengang.

In Abbildung 15 ist der im Kontext dieser Arbeit verwendete konfokale Photolumineszenzmessaufbau schematisch skizziert. Dessen Stärke liegt in der 100 nm genauen Positionierung der Probe in der xy-Ebene mittels Piezoverstellern und ermöglicht die gewünschte ortsgenaue Anregung der Mikrodiskresonatoren. Als Anregungsquelle wird ein Dauerstrich-Helium:Cadmium-Gaslaser mit einer Laserlinienwellenlänge von $\lambda_{He:Cd} = 325 \text{ nm}$ und einer Leistung von bis zu 38 mW

gewählt. Dessen Anregungsenergie liegt somit oberhalb der Bandlückenenergie von ZnO und regt den Halbleiter zur Photolumineszenz an. Weitere Linien des Plasmas werden durch die Installation eines Bandfilters unterdrückt und deren Einfluss auf die Messung unterbunden. Durch die Kombination eines dielektrischen Strahlteilers mit einem unendlich korrigierten UV-Objektiv wird das Laserlicht auf die Probe gelenkt und fokussiert. Der verwendete Strahlteiler ist so ausgelegt, dass er das zur Anregung verwendete Laserlicht auf die Probe reflektiert und das von der Probe abgestrahlte und durch das Objektiv gebündelte langwelligere Photolumineszenzsignal transmittiert. Das transmittierte Signal kann wahlweise mit Hilfe eines optischen System aus Umlenkspiegeln und Linsen auf den CCD-Chip einer Livebildkamera fokussiert oder zu einem Czerny-Turner Spektrometer mit einer Fokusslänge von 500 mm zur spektralen Analyse abgelenkt werden.

Mit Hilfe einer Livebild-Kamera ist eine exakte Ausrichtung der Probe zur ortsgenauen Anregung möglich. Des Weiteren kann die Probenoberfläche mit Hilfe einer zuschaltbaren Weißlichtquelle, welche in den Strahlengang eingekoppelt wird, ausgeleuchtet werden. Vor dem Eintritt in das Spektrometer wird das durch die Probe ebenfalls reflektierte Laserlicht, welches durch den Strahlteiler bereits abgeschwächt wird, mit Hilfe eines abgestimmten Kantenfilters zum größten Teil geblockt. Die spektrale Auflösung kann durch die Anpassung des Eintrittspaltes und die Auswahl eines zum Durchführen der Messung passenden Gitters optimiert werden. Es steht ein hochauflösendes Gitter mit 1200 Linien pro mm sowie ein niedrigauflösendes Gitter mit 500 Linien pro mm zur Auswahl. Beide weisen eine Blazewellenlänge von 500 nm auf. Mit Hilfe eines für den Betrieb im UV-Bereich optimierten, von hinten beleuchteten und Peltier-gekühlten mehrzeiligen CCD-Sensor wird das Photolumineszenzsignal detektiert. Der für diese Arbeit verwendete Messaufbau weist eine spektrale Auflösung von bis zu 0,09 nm auf.

Bei der gezielten Anregung von Bauelementen im Mikrometerbereich ist ein möglichst kleiner Strahldurchmesser essentiell. Das installierte Objektiv fokussiert mittels eines Piezoverstellers in der z-Ebene den anregenden Laserstrahl auf die Probe. Der Strahldurchmesser d an der Gauß'schen Strahltaile auf der Probe wird durch die Laserwellenlänge $\lambda_{\text{He:Cd}}$ sowie die numerische Apertur NA des verwendeten Objektivs bestimmt und ist beugungsbegrenzt [97]. Er ergibt sich zu

$$d = 1,22 \frac{\lambda_{\text{He:Cd}}}{\text{NA}} = 1,22 \frac{325 \text{ nm}}{0,55} \approx 721 \text{ nm} \quad (63)$$

und ermöglicht somit die ortsgenaue Anregung der im Rahmen dieser Arbeit strukturierten Mikrodiskresonatoren.

3.2 Spektroskopische Ellipsometrie

Die Ellipsometrie ermöglicht die Bestimmung optischer Materialeigenschaften und zählt zu den wichtigsten zerstörungsfreien Analysemethoden in der Kategorie der optischen Messmethoden. In erster Linie kann über dieses Verfahren, indem polarisiertes Licht an der ebenen Probenoberfläche unter unterschiedlichen Einfallswinkeln ϕ_0 reflektiert und anschließend der Polarisationszustand des Lichtstrahls analysiert wird, der komplexe Brechungsindex \tilde{n} , der Absorptionskoeffizient α und die Schichtdicke d dünner Schichten bestimmt werden. Die Bestimmung des komplexen Brechungsindex beinhalten auch Information über dessen Real- und Imaginärteil, d.h. über den Brechungsindex n sowie den Extinktionskoeffizient κ der untersuchten Probe.

Die Messmethode basiert auf den Effekt, dass die Anteile des elektrischen Feldes parallel (p) bzw. senkrecht (s) zur Einfallsebene unterschiedlich stark an der Probenfläche reflektiert werden. Dieses führt zu einer Änderung des Polarisationszustandes des Lichtes. Das in der Regel elliptisch polarisierte Licht wird durch die ellipsometrischen Winkel Ψ und Δ beschrieben, welche über das Verhältnis

$$\frac{\tilde{r}_p}{\tilde{r}_s} = \frac{\tan \Psi_p}{\tan \Psi_s} e^{i(\Delta_p - \Delta_s)} = \tan \Psi e^{i\Delta} \quad (64)$$

der Fresnel'schen Reflexionskoeffizienten

$$\tilde{r}_p = \frac{\tilde{E}_p^{ref}}{\tilde{E}_p^{inf}} = \frac{\tilde{n}_1 \cos \tilde{\phi}_0 - \tilde{n}_0 \cos \phi_1}{\tilde{n}_1 \cos \phi_0 + \tilde{n}_0 \cos \tilde{\phi}_1} \quad (65)$$

$$\text{und } \tilde{r}_s = \frac{\tilde{E}_s^{ref}}{\tilde{E}_s^{inf}} = \frac{\tilde{n}_0 \cos \phi_0 - \tilde{n}_1 \cos \tilde{\phi}_1}{\tilde{n}_0 \cos \phi_0 + \tilde{n}_1 \cos \tilde{\phi}_1} \quad (66)$$

definiert wird. Der Winkel Δ beschreibt die Änderung der Phasendifferenz zwischen s- und p-polarisierter Welle. Durch $\tan \Psi$ wird die zugehörigen Änderung des Amplitudenverhältnisses charakterisiert. Somit ist die Ermittlung von Ψ und Δ von der absoluten Intensität unabhängig.

Das im Kontext dieser Arbeit verwendete Ellipsometer besitzt einen rotierenden Analysator. Dabei wird am Detektor die Intensität des von der Probe reflektierten Lichts als Funktion der Analysatorstellung aufgezeichnet und ausgewertet. Da die Ellipsometrie eine indirekte Messmethode darstellt, wird ein Modell zur Beschreibung der optischen Antwort der untersuchten Probe benötigt. Dabei stellen die zu bestimmenden optischen Parameter die Fitparameter da und werden durch ein iteratives Verfahren so lange angepasst, bis sie die aufgenommenen Messdaten möglichst exakt beschreiben.

Eine Analoge Beschreibung basierend auch den Fresnel'schen Gleichungen ist für

eine Messanordnung in Transmission möglich. Die im Rahmen dieser Arbeit vermessene ZnO-Dünnschichtprobe wurde aufgrund des lichtundurchlässigen Silizium-Substrates in Reflexion gemessen.

4 ZnO/SiO₂-Mikrodiskresonatoren

Photonische Resonatoren stellen einen wichtigen Bestandteil in der integrierten Optik [98] und der Quanteninformationstechnologie [99] dar. Ein wichtiges Bauelement in diesem Zusammenhang ist der Mikrodiskresonator, der eine Vielzahl an Vorteilen gegenüber anderen Resonatoren besitzt. Wie bereits in Kapitel 2.1.1 detailliert beschrieben wird das Licht in diesen Bauelementen nahe der Oberfläche durch eine kontinuierliche Totalreflexion gespeichert. Aufgrund des Wellencharakters des Lichtes leckt ein gewisser Teil der Feldintensität aus der Resonatorscheibe heraus. Dies wird als evaneszentes Feld bezeichnet. Der große Vorteil des Mikrodiskresonators gegenüber anderen Typen basiert auf dieser Eigenheit. Das evaneszente Feld ermöglicht die nahezu verlustfreie Ein- und Auskopplung von Licht in den Resonator. Hierzu wird üblicherweise eine Glasfaser, dessen Durchmesser von der Größenordnung des in ihr geführten Lichtes abhängt, verwendet. Ein weiterer Vorteil liegt in der geringen Dimension und dem vergleichsweise unempfindlichen Herstellungsprozess, der maßgeschneiderte Bauelemente zulässt. Der Mikrodiskresonator zieht nicht nur in der Grundlagenforschung beachtliches Interesse auf sich, sondern findet bereits eine gezielte Anwendung in der Optoelektronik als optischer Schalter [100], Filter [101] oder Miniaturlaser [15]. Eine mögliche Verwendung in der Medizintechnik bzw. Molekularbiologie als chemischer Detektor einzelner Viren [102] [14] oder allgemein einzelner Moleküle [103] ist ebenfalls Bestandteil aktueller Forschungen.

Diese Arbeit befasst sich mit auf Siliziumdioxid basierenden Mikrodiskresonatoren, auf denen eine aktive Schicht aus ZnO aufgewachsen wurde. Motivierend für diese Arbeit sind, neben den bereits genannten Vorteilen, der von RUTH et al. [54] veröffentlichte hohe Gütefaktor dieser Bauelemente. Durch Ausnutzung der starken nichtlinearen optischen Eigenschaften des aktiven Mediums wird im Kontext dieser Arbeit unter anderem gezeigt, dass auf die vergleichsweise günstigen und weitverbreiteten gepulsten Nahinfrarot-Pumpquellen anstatt auf Quellen im ultravioletten Spektralbereich zurückgegriffen werden kann. Diese Besonderheit steigert erheblich die Attraktivität der besagten Materialkombination für Anwendungen in der Photonik.

Die nachfolgenden Ergebnisse wurden teilweise in [104] veröffentlicht.

4.1 Strukturierungsprozess der Mikrodiskresonatoren

Eine schematische Übersicht der einzelnen Strukturierungsprozesse zur Herstellung eines SiO₂/ZnO-Mikrodiskresonators ist in Abbildung 16 gegeben. Als Ausgangsmaterial wird einkristallines Silizium mit einer (111)-Orientierung verwen-

det, welches kommerziell über den Hersteller CrysTec verfügbar ist und bereits in $10 \times 10 \text{ mm}^2$ Stücken formatiert vorliegt. Das Substrat ist zur Wahrung der Oberflächenqualität mit einer dünnen Lackschicht vom Hersteller passiviert, welche mittels eines Reinigungsprozess rückstandslos entfernt werden kann. Das entsprechende Probenstück wird für jeweils fünf Minuten in Aceton, Isopropanol und entionisiertem Wasser in einem Ultraschallbad gespült. Die Ultraschallwellen unterstützen, neben der chemischen Ablösung der Partikel von der Probenoberfläche, den Reinigungsprozess mechanisch. Abschließend wird die Probe mit der Zuhilfenahme von gasförmigen Stickstoff von Flüssigkeitsrückständen befreit. Um eine definierte Oxidschicht herstellen zu können, wird die natürliche Oxidschicht der Proben mit Hilfe von gepufferter Flusssäure entfernt. Der Ätzprozess führt zu einer wasserstoffpassivierten Oberfläche. Diese verhindert eine erneute Oxidation der Probe und wird im anschließenden Prozessschritt aufgrund der vorherrschenden Temperatur entfernt.

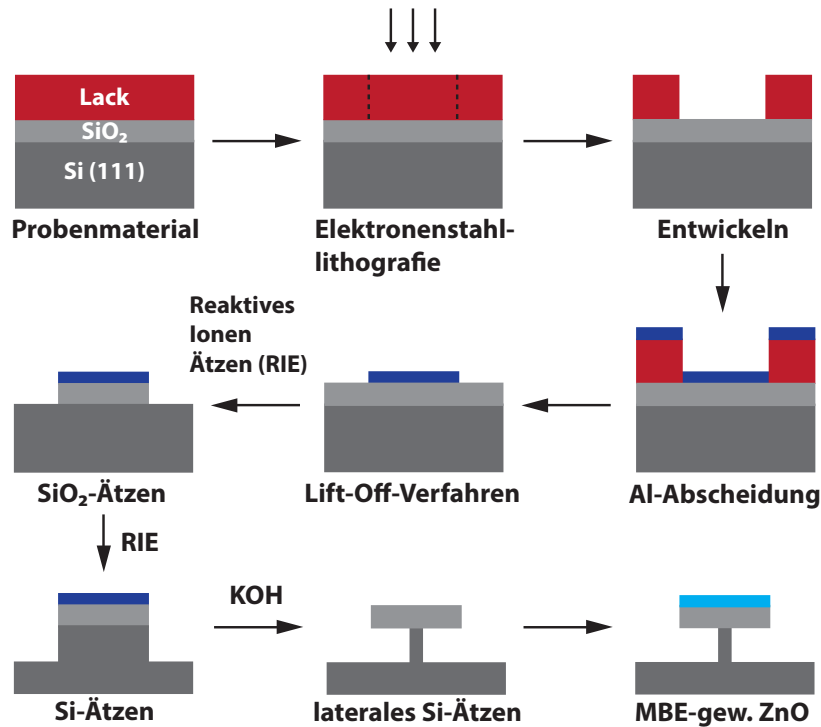


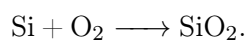
Abbildung 16: Schematische Übersicht der Strukturierungsschritte zur Herstellung von SiO₂/ZnO-Mikrodiskresonatoren.

Die Herstellung einer definierten Oxidschicht ist über mehrere Verfahren möglich. Siliziumdioxid lässt sich als Quellmaterial mit Hilfe eines Elektronenstrahl-

verdampfers thermisch Verdampfen oder basierend auf der chemischen Gasphasen-Abscheidung (englisch kurz: CVD) durch Zufuhr des Beschichtungsmaterials als gasförmige Verbindung abscheiden. Das zuletzt genannte Verfahren kann durch die zusätzliche Zufuhr von Energie in Form eines Plasmas (englisch kurz: PECVD) unterstützt werden. Das Resultat besteht aus einer erhöhten Schichtqualität sowie die Möglichkeit der Anwendung des Verfahrens auf temperaturempfindliche Substrate.

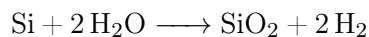
Im Vergleich zu den bereits genannten Verfahren wird die bestmögliche Schichtqualität durch thermischen Oxidation erzielt. Es wird zwischen der trockenen und der nassen Oxidation unterschieden. In Abhängigkeit von der Methode variiert die resultierende Qualität des erhaltenen Oxids. Eine hohe Schichtqualität geht zu Lasten der Oxidationszeit.

Im Rahmen dieser Arbeit steht die Qualität des Ausgangsmaterial im Vordergrund und somit wird auf das zeitintensive Verfahren der trockenen Oxidation zurückgegriffen. Für die thermische Oxidation wird ein bis auf ca. 1200°C aufheizbarer Röhrenofen, welcher eine luftdicht abschließbare Quarzröhre besitzt, benötigt. Die zu oxidierende Probe wird möglichst zentral über einen Träger eingebracht und die Quarzröhre von dem entsprechenden Prozessgas, hier Sauerstoff, durchströmt. Bei der trockenen Oxidation wird das Prozessgas direkt in den Röhrenofen bei 1000-1200 °C eingelassen und es gilt die Reaktionsgleichung



Der molekulare Sauerstoff reagiert direkt mit der Oberfläche des eingebrachten Siliziumsubstrats. Aufgrund der geringen Wachstumsrate weist das Oxid eine hohe Dichte auf. Dieses Verfahren führt sowohl zu einer hohen Schichtqualität als auch Durchbruchspannung. Aufgrund dessen wird es üblicherweise zur Herstellung von Oxiden, welche eine starke elektrische Beanspruchung standhalten müssen, genutzt.

Während der nassen Oxidation durchläuft das Prozessgas zuvor ein nahe des Siedepunktes erhitztes Wasserbad. Das Silizium reagiert mit den durch das Trägergas transportierten Wassermolekülen H₂O zu Siliziumdioxid. Als Nebenprodukt entsteht entsprechend der Reaktionsgleichung



gasförmiger Wasserstoff. Dieses Verfahren wird aufgrund der hohen Wachstumsrate bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen (900-1000°C) zur kommerziellen Herstellung von Masken für lithografische Zwecke oder von Feldoxiden verwendet. Wie bereits erwähnt, ist die Qualität der Oxidschicht im Vergleich zur trockenen Oxidation geringer. Die Schichtdicke ist bei beiden Varianten sowohl von der Temperatur als auch von der Oxidationszeit abhängig. Durch die Vorgabe der Prozes-

stemperatur sowie der gewünschten Schichtdicke ist eine Berechnung der Oxidationszeit möglich. Die resultierende Schichtdicke steht nicht im linearen Zusammenhang mit der Oxidationszeit, da mit wachsender Schichtdicke des Oxides der Sauerstoff erst durch die vorhandene Schicht diffundieren muss. Daraus folgt, dass die Wachstumsrate mit der Zeit abnimmt. Für lange Oxidationszeiten t ergibt sich die Beziehung

$$d_{\text{SiO}_2}(t) = \frac{A}{2} \left(\sqrt{t 4BA^2} \right) \quad (67)$$

zur Bestimmung der Oxidschichtdicke d_{SiO_2} [105]. Hierbei wird sowohl der Diffusionsprozess als auch die Reaktion an der Grenzfläche berücksichtigt. Die Koeffizienten A und B hängen von den effektiven Diffusionskoeffizienten, den Gasphasen-Transport-Koeffizienten sowie die Gleichgewichtskonzentration des Sauerstoffs im SiO_2 ab. Daraus folgt ebenfalls eine Abhängigkeit der Wachstumsrate von der Orientierung der Kristalloberfläche. Für den Herstellungsprozess der Mikrodisk-Strukturen ist eine Oxidschichtdicke im Bereich von 150 nm, um eine horizontale Lichtführung und eine ausreichende Stabilität für die anschließenden Strukturierungsschritte zu gewährleisten, vorgesehen. Für eine vorgegebene Prozessstemperatur von 1100°C ergibt sich somit eine Oxidationszeit von ca. 88 Minuten für das gewählte Verfahren der trockenen Oxidation.

Im nächsten Schritt erfolgt die Präparation der Probe für die weitere Strukturierung mittels Elektronenstrahlolithografie. Die SiO_2 -Oberfläche ist für seine schlechten Hafteigenschaften bekannt, da sich aufgrund der natürlichen Luftfeuchtigkeit polare OH-Bindungen auf der Oberfläche ausbilden und sie somit hydrophil ist. Um eine optimale Haftung des elektronensensitiven Lackes zu gewährleisten, wird ein Haftvermittler basierend auf Hexamethyldisilazan durch Verdampfen gleichmäßig auf die Probenoberfläche aufgetragen. Die schlechte Affinität der hydrophilen Oberfläche gegenüber dem unpolaren Harz des Lackes wird durch die Beschichtung, die eine hydrophobe Ausgangsbasis schafft, überdeckt [106]. Anschließend wird der Elektronenstrahlack ZEP520A aufgeschleudert, so dass eine homogene und im Bereich von 500 nm Schichtdicke liegende Lackschicht entsteht. Durch das anschließende Ausheizen (englisch: *prebake*) des Lackes für fünf Minuten bei 120°C wird die Restlösemittelkonzentration verringert. Dieses Vorgehen erhöht die Lackhaftung sowie den Erweichungspunkt der Schicht. Der Lack wurde entsprechend den Anforderungen, die durch die nachfolgenden Strukturierungsschritte gestellt werden, ausgewählt. Es handelt sich hierbei um einen Positivlack, welcher eine höhere Auflösung im Vergleich zu den weitverbreiteten PMMA-Lacken besitzt und ein geeignetes Medium für ein Lift-Off-Verfahren darstellt. Im nächsten Schritt werden mittels Elektronenstrahlolithografie ausgefüllte Kreisstrukturen mit einem Durchmesser zwischen 4 und 7 μm in 0,25 μm Schritten auf den Lack übertragen. Durch das gezielte Abrastern des Lackes mit den hochenergetischen

Elektronen, verändern sich die Bindungen der Polymerketten im Lack und dieses führt bei der Verwendung eines Positivlacks zu einer Beständigkeit gegenüber den lacklösenden Entwickler. Im Gegensatz zur optischen Lithografie, bei der das Auflösungsvermögen durch die Wellenlänge des Lichtes begrenzt ist, wird diese bei der Elektronenstrahlithografie durch den Strahldurchmesser, welcher nicht nur durch die Elektronenquelle und den elektromagnetischen Linsen abhängt sondern auch durch die Vorwärtsstreuung der Elektronen in der Lackschicht, limitiert. Aufgrund dessen ist es wichtig, die Bestrahlungsdosis mit Hilfe von Blenden, welche den Strahlstrom beeinflussen sowie durch die Wahl der Verweilzeit (englisch: *dwell time*) dem Lack entsprechend anzupassen (verwendete Prozessparameter siehe Anhang). Durch einen Dosistest im Vorfeld können die Parameter optimal abgestimmt werden.

Aufgrund der Größenordnung der Mikrodiskresonatoren könnte an dieser Stelle auch auf ein optisches Lithografieverfahren zurückgegriffen werden. Der Vorteil läge aufgrund der großflächigen Belichtung durch speziell angefertigte Masken in dem vergleichsweise geringen Zeitaufwand. Jedoch können bei transparenten Proben, wie dem hier verwendeten SiO₂, ungewollte Interferenzeffekte auftreten. Die Folge wären unsaubere Strukturen und eine Limitierung des Gütefaktors (siehe Kapitel 2.1.4). Das definierte Ablenken des gebündelten Elektronenstrahls auf einen kleinen Bereich der Lackschicht ergibt eine vergleichsweise glatte Kontur der zu übertragenden Struktur. Um dieses zu ermöglichen, ist, neben dem erhöhten Zeitaufwand, ein hoher technischer Aufwand notwendig. Dadurch gestaltet sich dieses Verfahren sehr kostenintensiv. Ein weiterer Vorteil der Elektronenstrahlithografie gegenüber dem optischen Analogon liegt in der hohen Flexibilität durch die softwaregestützte und somit maßgeschneiderte Gestaltung der zu übertragenden Strukturen. Im Anschluss an die Lithografie wird die Probe entwickelt, um die unbehandelten Bereiche des Positivlacks zu lösen. Hierzu wird sie zunächst für drei Minuten in n-Amylacetat getaucht, durchläuft anschließend für zehn Sekunden ein Stoppbad aus Methylisobutylketon, um den unbehandelten Lack zu schützen und wird anschließend für zwei Minuten in deionisiertem Wasser gespült. Im Anschluss werden mögliche Flüssigkeitsanhaftungen mittels gasförmigen Stickstoff entfernt.

Entsprechend Kapitel 2.1.4 werden steile Flanke für einen möglichst hohen Gütefaktor der Mikrodiskresonatoren benötigt. Aufgrund dessen wird im späteren Verlauf ein trocken-chemischer Ätzschritt anstatt einem nass-chemischen gewählt. Durch die gerichtete Geschwindigkeit der Ionen während des reaktiven Ionenätzens (englisch kurz: RIE) wird ein anisotropes Ätzverhalten erzielt, welches zu dem gewünschten Flankenverlauf führt. Der gewählte Ätzschritt stellt eine hohe Anforderung an den Lack dar bzw. muss eine hohe chemische sowie physikalische Resistenz gegenüber den Ionen der Prozessgase aufweisen. Um dieses zu gewährleisten, wird eine Hartmaske aus Aluminium mit einer Schichtdicke im Bereich von

50 nm im Vakuum thermisch aufgedampft. Während der Abscheidung wird sowohl die freiliegende Siliziumdioxidoberfläche als auch die entwickelte Lackschicht bedeckt. Da die im vorherigen Schritt stehengebliebene Lackschicht im Verhältnis zur Aluminiumschicht weitaus höher ist, kann mit Hilfe eines Lift-Off-Verfahrens die sogenannte Opferschicht, hier der entwickelte Lack, mit der aufgedampften Hartmaske entfernt werden. Dadurch bleiben die Oberflächen der angestrebten Mikrodiskresonatoren von der Aluminiumschicht bedeckt und die restliche Probenoberfläche wird freigelegt. Durch die Höhendifferenz findet der Auflösungsprozess der Opferschicht von deren Flanken bzw. Seitenwänden her statt. Hierfür wird die Probe in einem entsprechenden Lösungsmittel bzw. Entferner für einige Minuten getaucht. Häufig wird zur Beschleunigung des Prozesses die entsprechende Flüssigkeit erhitzt.

Wie zuvor erwähnt, folgt ein trocken-chemischer Ätzprozess in zwei Schritten, um einen ca. 650 nm hohen Zylinder unterhalb der Hartmaske zu erhalten. Beide Prozesse verwenden fluorbasierende Ätzgase, deren Selektivität gegenüber dem anderen Material bei 1:10 liegen muss, um ein anisotropes Ätzverhalten zu gewährleisten. Im ersten Schritt wird die nicht von der Aluminium-Hartmaske geschützte Siliziumdioxidschicht abgetragen. Dem Prozess liegt ein Gasgemisch aus Trifluormethan (CHF_3) und Argon (Ar) zugrunde. Die Selektivität des Ätzprozesses von Siliziumdioxid zu Silizium wird von dem Verhältnis zwischen Kohlenstoff zu Fluor im Plasma bestimmt. Allgemein verstärkt ein fluorreiches Plasma die Ätzrate von Silizium. Eine hohe Kohlenstoffkonzentration führt zu einer Passivierung, basierend auf der Bildung eines Polymeres, der Siliziumoberflächen und somit zu einer erhöhten Selektivität. Durch die Hinzunahme von Argon wird die physikalische Ätzwirkung verstärkt und die Passivierung an den Kanten durch das Ionenbombardement unterdrückt. Es bilden sich die gewünschten senkrechten Kanten an der Resonatorscheibe, die zur Optimierung der Güte der Mikrodiskresonatoren benötigt werden. Der freistehende Zylinder aus Siliziumdioxid wird durch ein Gasgemisch aus Hexafluor-1,3-Butadien (C_4F_8) und Schwefelhexafluorid (SF_6), welches eine hohe Selektivität gegenüber dem Siliziumdioxid aufweist, in die Siliziumschicht fortgesetzt. Der anschließend freistehende Zylinder, bestehend aus ca. 500 nm Silizium, 150 nm Siliziumdioxid und der Aluminium-Hartmaske, wird im nächsten Schritt nasschemisch unterätzt. Einer wässrigen Lösung aus Kaliumhydroxid und Isopropanol führt zur Abtragung des freistehenden Siliziums. Der Ätzprozess wird durch das Erwärmen der Lösung nahe des Siedepunktes beschleunigt. Hierfür wird eine mit einem Magnetrührer ausgestattete Heizplatte genutzt, um die Strömungsgeschwindigkeit zusätzlich einzustellen und eine gleichmäßige Erwärmung gewährleisten zu können. Die Probe wird möglichst zentral mit Hilfe einer speziellen Vorrichtung in die Lösung gehängt. Die Hinzugabe von Isopropanol zur Ätzlösung erniedrigt die Aktivierungsenergie des Ätzprozesses und

führt somit zu einer Senkung der Ätzrate einhergehend mit einer Erhöhung der Kontrolle des Prozesses [107]. Des Weiteren konnte eine Reduzierung der Oberflächenrauigkeit durch die Hinzugabe von Isopropanol nachgewiesen werden [108] [109]. Der Ätzprozess wird durch das Spülen mit deionisierten Wasser gestoppt und der Fortschritt unter einem optischen Mikroskop bewertet und gegebenenfalls fortgeführt. Das transparente SiO₂ ermöglicht eine freie Sicht auf die Siliziumsäule. Diese sollte möglichst schmale Dimensionen annehmen, um Verluste durch Absorption zu minimieren. Die Wahl einer geringen Strömungsgeschwindigkeit führt zu einer hexagonalen Siliziumsäule mit sechs (100)-Facetten. Diese Vorzugsrichtungen werden bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten nicht ausgebildet. Der Vorteil in der Verwendung einer KOH-Lösung liegt in der einhergehenden Entfernung der nun nicht mehr benötigten Aluminium-Hartmaske und damit die Offenlegung der Siliziumdioxidoberfläche der Resonatorscheiben. Die Höhe der Siliziumsäule bleibt während des nass-chemischen Ätzprozesses erhalten, da die Ätzrate von Silizium in der (100)-Richtung im Vergleich zu der (111)-Richtung um einen Faktor 10³ erhöht ist [110]. Abschließend wird die Probe einem Reinigungsprozess zur Entfernung von organischen Verunreinigungen unterzogen. Dieser besteht aus einem mehrminütigen Bad in 80°C heißer Peroxomonoschwefelsäure (auch als Carosche- oder Piranha-Säure bezeichnet). Dabei handelt es sich um ein Gemisch aus Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid im Verhältnis 1:1. Diese Säure entfaltet ihre Reinigungskraft durch ihre stark oxidierende Wirkung.

Die strukturierten SiO₂-Scheiben werden im Anschluss in ein plasmaunterstütztes Molekularstrahlepitaxy-System (englisch kurz: MBE), welches unter Ultrahochvakuum steht, eingeschleust und auf 300°C aufgeheizt. Die MBE ermöglicht das kontrollierte Abschneiden eines definierten ZnO-Dünnschichtes, indem hochreines Zink thermisch in einer Doppelzonen-Knudsen-Effusionszelle verdampft wird. Diese Zelle beinhaltet einen Tantaleinsatz mit einem kleinen Loch in der Mitte, welches als Blende fungiert, um den benötigten Dampfdruck in der Zelle aufzubauen. Molekularer Sauerstoff zum Wachstum von ZnO wird direkt in die Kammer geleitet und mit Hilfe einer Plasmazelle, die ein hochfrequentes elektromagnetisches Wechselfeld mit einer Frequenz von 13,56 MHz aufbaut, in seine atomare Bestandteile aufgespalten. Die ionisierten Teilchen stoßen in der Quarz-Kavität der Plasmazelle, aufgrund des dortigen Drucks, inelastisch mit weiteren Sauerstoffmolekülen zusammen und spalten diese auf. Die Sauerstoffradikale verlassen die Kavität durch eine Anordnung von kleinen Löchern in Richtung der eingeschleusten Probe. Diese befindet sich in der Mitte der Vakuumkammer im Schnittpunkt der Zellachsen in einer rotierbaren Aufnahme. Letzteres gewährleistet die homogene Einkopplung der Wärme durch das rückseitige Heizelement sowie die gleichmäßige Verteilung der auftreffenden Zink- und Sauerstoffatome. Der Materialfluss kann mit Hilfe von steuerbaren Verschlussblechen am Ausgang der Zellen kontrolliert und auf-

grund seiner Äquivalenz zum Druck durch die Installation einer Bayard-Alpert-Druckmessröhre quantitativ erfasst werden. Ein im geringen Abstand zur Probe installierter Schwingquarz dient zur Erfassung der Abscheiderate und Schichtdicke. Die Hauptkammer des MBE-Systems ist von einem Kryoschild umgeben, welches mit flüssigen Stickstoff befüllt und somit auf ca. 80 K heruntergekühlt werden kann. An diesem bleiben Atome aus dem Restgas und den Effusionszellen durch Ausfrieren haften und gleichzeitig werden die Zellen thermisch stabilisiert. Die in das MBE-System eingeschleuste vorstrukturierte Probe wird zunächst für 15 Minuten bei einem Sauerstofffluss von 1,8 sccm einem Sauerstoffplasma ausgesetzt. Dieses besitzt auf der einen Seite eine reinigende Wirkung und führt auf der anderen Seite zu einer Sauerstoffterminierung der Probenoberfläche.

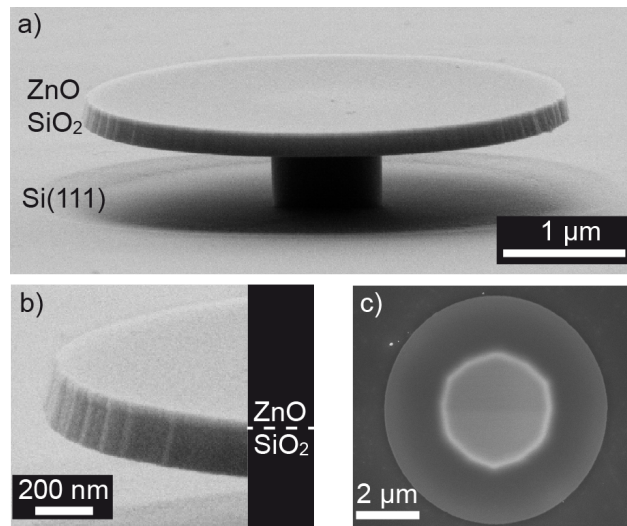


Abbildung 17: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen: a) Seitenansicht und b) vergrößerte Ansicht der Flanken eines Mikrodiskresonators mit einem Durchmesser von $4\ \mu\text{m}$ c) Draufsicht auf eine nicht überwachsene SiO_2 -Resonatorscheibe mit einem Durchmesser von $7\ \mu\text{m}$ mit sichtbarer Si-Säule.

Für das Wachstum von ZnO wird eine Wachstumstemperatur von 150°C gewählt, die Sauerstoffzufuhr auf $0,7\ \text{sccm}$ herabgesetzt und das entsprechende Verschlussblech der Plasmazelle geschlossen. Die Rotation der Probenhalterung wird für eine homogene Wärmeverteilung eingeschaltet. Es handelt sich hierbei um eine vergleichsweise niedrige Wachstumstemperatur, welche erfahrungsgemäß zu einer ZnO-Dünnschicht führt, die eine hohe Photolumineszenzintensität sowie geringe Oberflächenrauigkeit aufweist und sich somit ideal als Emitterschicht für einen Mikrodiskresonator eignet [111] [112]. Das Wachstum findet unter stöchiometrischen Bedingungen statt, hierfür wird ein äquivalenter Druck von $2,2 \times 10^{-7}$ Torr

für den Zinkfluss eingestellt und die Verschlussbleche der Sauerstoff-Plasmazelle sowie der Zinkzelle instantan geöffnet. Die Wachstumsrate liegt im Bereich von 4 nm/min und es erfolgt das Aufwachsen eines ca. 35 nm hohen ZnO-Dünnsfilms. Die Rasterelektronenmikroskopaufnahme in Abbildung 17a) eines prozessierten Mikrodiskresonators zeigt, dass es aufgrund des gerichteten Zink- bzw. Sauerstoffflusses auf der Oberfläche unterhalb der Resonatorscheibe zu keinem Wachstum kommt, da diese den besagten Bereich abschottet. Des Weiteren sind in der Aufnahme 17b) die erfolgreich optimierten steilen Flanken der Mikrodisk als auch deren glatte Oberfläche zu erkennen. Die nahezu perfekte Kreisstruktur sowie die hexagonal geformte Siliziumsäule im Zentrum der Mikrodisk, welche durch den Kontrastunterschied beobachtbar ist, ist in der Aufnahme 17c) sichtbar. Die Ellipsometrie (siehe Kapitel 3.2) ermöglicht eine sehr genaue Bestimmung der Schichtdicken. Messungen an einer unstrukturierten Referenzprobe ergaben eine Schichtdicke im Bereich von 35 nm für ZnO und von 153 nm für SiO₂.

Charakterisierung der ZnO-Dünnschicht

Abbildung 18 zeigt die Aufnahmen eines Rasterkraftmikroskops (englisch kurz: AFM) von der ZnO-Oberfläche einer unstrukturierten Referenzprobe mit der gleichen Schichtreihenfolge wie die strukturierte und überwachsene Probe.

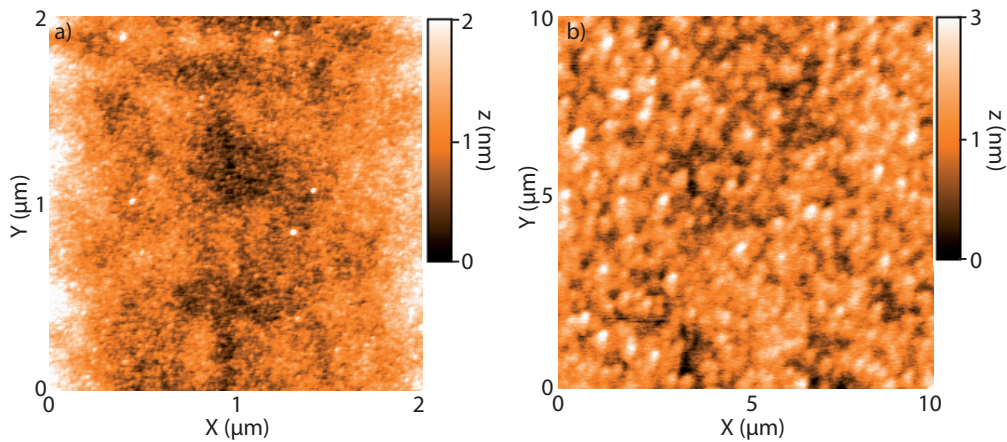


Abbildung 18: AFM-Aufnahmen a) eines $10 \times 10 \mu\text{m}$ -Ausschnittes und b) eines $2 \times 2 \mu\text{m}$ -Ausschnittes von der ZnO-Oberfläche einer unstrukturierten Probe.

Bei der Rasterkraftmikroskopie handelt es sich um eine Messmethode, die die qualitative sowie quantitative Bestimmung der Oberflächenrauigkeit ermöglicht. Eine an einer aus Silizium gefertigten Blattfeder, dem sogenannte Cantilever, befestigte nanoskopisch feine Nadel rastert die Probenoberfläche mit Hilfe von Piezoverstel-

lern schrittweise ab. Das Messprinzip beruht auf den zwischen der abrasternden Spitze und der Oberfläche wirkenden atomaren Kräften, welche eine Verbiegung bzw. Auslenkung des Cantilevers bewirken. Die AFM-Aufnahmen zeigen eine polykristalline Struktur der ZnO-Oberfläche. Diese beruht auf dem Wachstum auf SiO₂, welches selber keine kristalline Struktur aufweist. Die Rauigkeit der Oberfläche liegt im Bereich von 300 pm und kann, abgesehen von ihrer polykristallinen Struktur, als fast atomar flach bezeichnet werden. Die Oberflächenqualität ist in Hinsicht auf einen möglichst hohen Gütefaktor (siehe Kapitel 2.1.4) von nicht vernachlässigbarer Bedeutung.

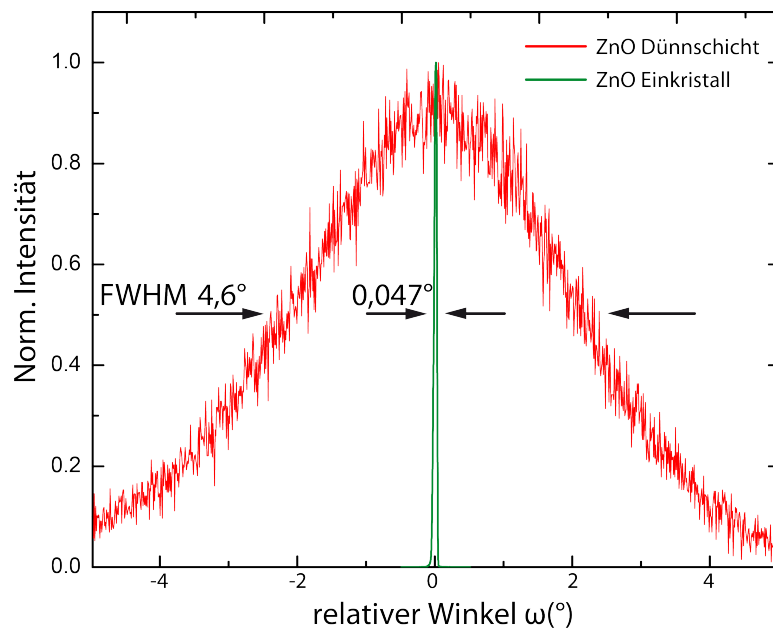


Abbildung 19: Rockingkurven des ZnO(0002)-Peaks mit markierter Halbwertsbreite für einen ZnO-Einkristall (grün) und der MBE-gewachsenen ZnO-Dünnschicht (rot).

Zur Analyse der strukturellen Eigenschaften der epitaktischen ZnO-Schicht wurde die zerstörungsfreie Messmethode der hochauflösenden Röntgenbeugung (englisch kurz: HR-XRD) hinzugezogen. Dieses Verfahren beruht auf dem Sachverhalt, dass die Wellenlänge des hochenergetischen Röntgenstrahls in der Größenordnung der Gitterkonstante eines kristallinen Festkörpers liegt und somit an den parallelen Netzebenen gebeugt wird. Durch die Detektion des gebeugten Röntgenstrahls bzw. die Analyse der Beugungsmaxima können Rückschlüsse auf das Kristallgitter gezogen werden. Abbildung 19 stellt die sogenannten Rocking-Kurve

des ZnO(0002)-Peaks für einen ZnO-Einkristall sowie der unstrukturierten ZnO-Dünnschicht gegenüber. Während dieser Messung wird der Intensitätsverlauf in Abhängigkeit des Einfallswinkels ω zur Probenoberfläche des Röntgenstrahls über die Mitte eines Röntgenreflexes aufgenommen. Die Rocking-Kurve ist ein direktes Maß für die Verteilung der Kristallorientierungen der betrachteten Probe. Ein idealer einkristalliner Kristall würde theoretisch bei nur einem ω -Winkel einen δ -förmigen Streureflex ergeben. Ein realer Kristall zeigt jedoch im Vergleich eine verbreiterte Rocking-Kurve, die durch den Kristall selber, aber auch durch die apparative Auflösung verursacht wird. Daher werden für den direkten Vergleich der Rocking-Kurven der zwei Proben identische Einstellung für die Röntgenquelle sowie dem Detektor gewählt. Die Verbreiterung der Rocking-Kurve eines realen Kristalls basiert auf dessen Kristallaufbau. Sie wird als ein Konstrukt aus einzelnen Mosaikbausteinen angesehen, welche bei einem idealen Kristall strukturiert angeordnet sind. Bei einem realen Kristall sind sie im Mittel um einen kleinen Winkel $\delta\theta$ zueinander verkippt. Die Größe dieses Verkipfungswinkel $\delta\theta$ - die sogenannte Mosaizität des Kristalls - verursacht die Verbreiterung der Rocking-Kurve. Sie entspricht der Halbwertsbreite des betrachteten Reflexes in der Rocking-Kurve, welche somit ein direktes Maß für die Kristallqualität ist.

Die Kurven des ZnO-Einkristalls und der ZnO-Dünnschicht in Abbildung 19 sind aufgrund des Gitterkonstantenunterschieds bei einer Auftragung gegen den absoluten ω -Winkel gegeneinander verschoben. Für einen besseren Vergleich der Rocking-Kurven untereinander, wurde daher die Intensität normiert und die Winkelpositionen auf das jeweilige Intensitätsmaximum vereinheitlicht. Die optimierte Herstellungsmethode des kommerziell erhältlichen ZnO-Einkristalls führt zu einem scharfen (0002)-Reflex und eine entsprechend kleine Halbwertsbreite von $0,047^\circ$. Die Halbwertsbreite des ZnO-Dünnschicht liegt, basierend auf einer hohen Mosaizität, mit $4,6^\circ$ um einen Faktor zehn über den Wert des kommerziellen ZnO-Substrates. Neben der Mosaizität führt auch die Anwesenheit von Körnern sowie die Dichte von Versetzungen zu einer Verbreiterung der Rocking-Kurve. Das gezielte Tempern des ZnO-Dünnschicht im Hochtemperaturregime (oberhalb von 600°C) würde zu einer Verbesserung der Kristallqualität und dementsprechend zu einer Verringerung der Halbwertsbreite, durch eine Reorientierung der ZnO-Körner bezüglich der (111)-Richtung des Siliziumsubstrates, führen. Eine Umordnung der verkippten Körner durch Rotation sowie das Zusammenwachsen mit den dominierenden (0002)-Körnern bewirkt die Bildung dieser bevorzugten Orientierung [111]. Jedoch geht die Verbesserung der Kristallqualität zu Lasten der Oberflächenrauigkeit und führt somit zu einer Erhöhung der Verluste durch Oberflächendefekte. Da die Verluste mit einer Limitierung des Gütefaktors des Resonators einhergehen (siehe Kapitel 2.1.5), wird von diesem Schritt im Kontext dieser Arbeit abgesehen.

4.2 Messaufbau zur Charakterisierung der nichtlinearen optischen Eigenschaften

Nachfolgend werden die optischen Eigenschaften der strukturierten ZnO/SiO₂-Mikrodiskresonatoren analysiert und mit einer unstrukturierten Referenzprobe sowie einem ZnO-Einkristall verglichen. Dabei werden die Proben sowohl linear als auch nichtlinear angeregt. Für die nichtlineare Anregung wurde im Rahmen dieser Arbeit ein optischer Messplatz entwickelt, welcher in Abbildung 20 schematisch dargestellt ist.

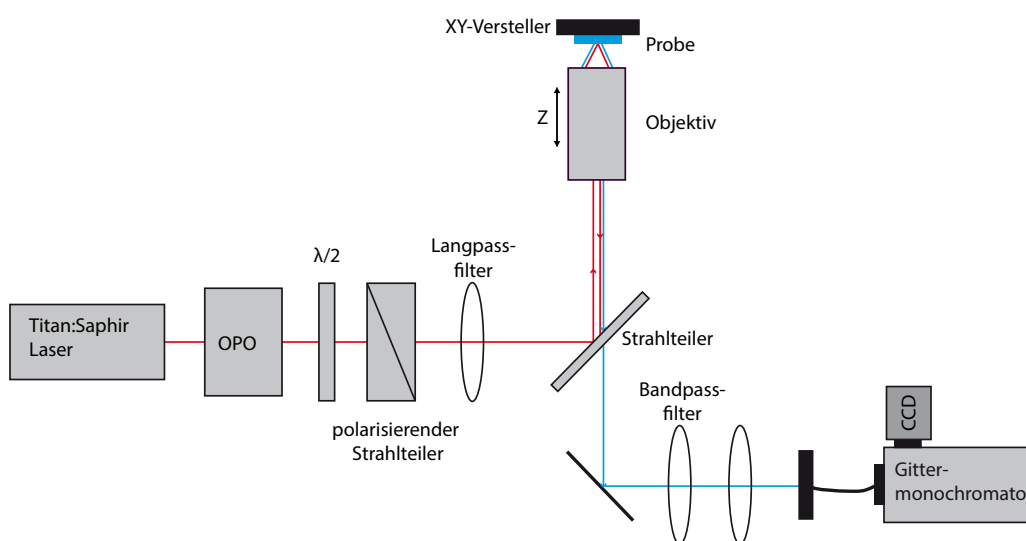


Abbildung 20: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Charakterisierung der nichtlinearen optischen Eigenschaften von Halbleiterschichten und -bauelementen.

Die in einem optisch parametrischen Oszillator (OPO), bestehend aus einem Beta-Bariumborat-Kristall (β -BaB₂O₄), generierten Laserpulse werden zur Anregung der Proben verwendet. Der OPO wird mittels eines Titan-Saphir-Laser gepumpt. Der von einem Neodym:Yttriumvanadat-Laser gepumpte Ti³⁺-Ionen dotierte Saphir-Kristall erzeugt Pulse mit einer Wiederholrate von 80 MHz sowie einer Pulsbreite in der Größenordnung von ca. 140 fs. Die Wellenlänge im Resonator lässt sich zwischen 700 nm und 1100 nm durchstimmen. Durch die Hinzunahme des OPOs lässt sich die Frequenz aufgrund der hohen Leistung des Pumplasers verdoppeln bzw. die Wellenlänge halbieren. Es ergeben sich Pulse mit einer Breite im Bereich von 200 fs.

Für die Messungen des SHG- bzw. THG-Signals wird eine Anregungswellenlänge von 1160 nm gewählt. Die Drei-Photonen-Absorption erfolgt unter einer Anregung

im Bereich von 1060-1065 nm. Die zeitlich getrennten Laserpulse enthalten die benötigte Photonendichte zur nichtlinearen Anregung der Probe innerhalb der Pulsbreite. Da die Probe nicht kontinuierlich mit einer hohen Strahldichte angeregt wird bzw. die integrale Leistung aufgrund des gepulsten Modus gering bleibt, wird die Probe geschont und eine Beschädigung dieser durch eine zu hohe Energiezufuhr unterbunden. Die Pulsleistung kann mit Hilfe einer frei rotierenden $\lambda/2$ -Platte in Kombination mit einem polarisierenden Strahlteiler stufenlos angepasst werden. Bevor der Strahl mit Hilfe eines Strahlteilers auf die Probe abgelenkt wird, durchläuft er einen Langpassfilter, welcher für Wellenlängen ab 610 nm durchlässig ist und somit störende Strahlung unterhalb dieser Wellenlänge herausfiltert. Der nachfolgende Strahlteiler ist für die Messung an ZnO-basierten Bauelementen und Schichten ausgelegt.

Für die nichtlineare Anregung der Proben werden hohe Peakleistungen benötigt, diese werden durch eine scharfe Fokussierung mittels eines Objektivs gewährleistet. Die Messungen der strukturierte Probe erfolgt mit einem Linsenobjektiv, welches eine 100-fache Vergrößerung und einer numerische Apertur von 0.9 besitzt. Der ZnO-Einkristall und der ZnO-Dünnsfilm werden mittels eines unendlich korrigiertem NIR-Objektiv mit einer 50-fachen Vergrößerung und einer numerischen Apertur von 0.42 untersucht. Die Probe ist auf einen im Mikrometerbereich verfahrbaren Tisch montiert und somit können in Kombination mit der starken Vergrößerung durch das Objektiv einzelne Mikrodiskresonatoren vermessen werden. Zur gezielten Ausrichtung ist ein weiterer Strahlengang auf der Anregungsseite eingepflegt. Die Probenoberfläche lässt sich somit durch das Ausleuchten mittels einer Weißlichtquelle über eine Livebildkamera beobachten. Das durch die Anregung der Probe abgestrahlte Messsignal durchläuft vor der Detektion einen Bandpassfilter, um die Laserintensität, die das schwache Messsignal überlagern kann, zu unterdrücken. Mit Hilfe einer Linse wird das Signal über eine Glasfaser in das Spektrometer eingekoppelt. Dieses besteht aus einem Monochromator mit einer Fokuslänge von 303 mm und einem Gitter mit 600 Linien/mm, welches eine Blazewellenlänge von 500 nm besitzt. Eine CCD-Kamera mit 1024×255 Pixeln und einer Pixelgröße von $26 \mu\text{m}$ wird zur Detektion verwendet. Der beschriebene Versuchsaufbau zur nichtlinearen Anregung besitzt ein spektrales Auflösungsvermögen im Bereich von 0,83 nm.

Die linearen Messungen wurden mit dem im Kapitel 3.1 beschriebenen μ -Photolumineszenzaufbau durchgeführt. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

4.3 Ergebnisse und Diskussion

Zunächst wurden die linearen und nichtlinearen optischen Eigenschaften eines hydrothermal gezüchteten, einkristallinen ZnO-Substrates der Firma Crystec untersucht. Dieses ist entlang der c-Achse in (0001)-Richtung orientiert und besitzt eine einseitig polierte Oberfläche, die eine O-Polarität aufweist. Die hydrothermale Kristallzucht ermöglicht die Herstellung von Einkristallen mit einem Volumen von bis zu mehreren Kubikzentimetern. Unter hohem Druck wird ZnO in einer heißen Kalium/Lithium-Lauge gelöst und durch Übersättigung wieder abgeschieden [113].

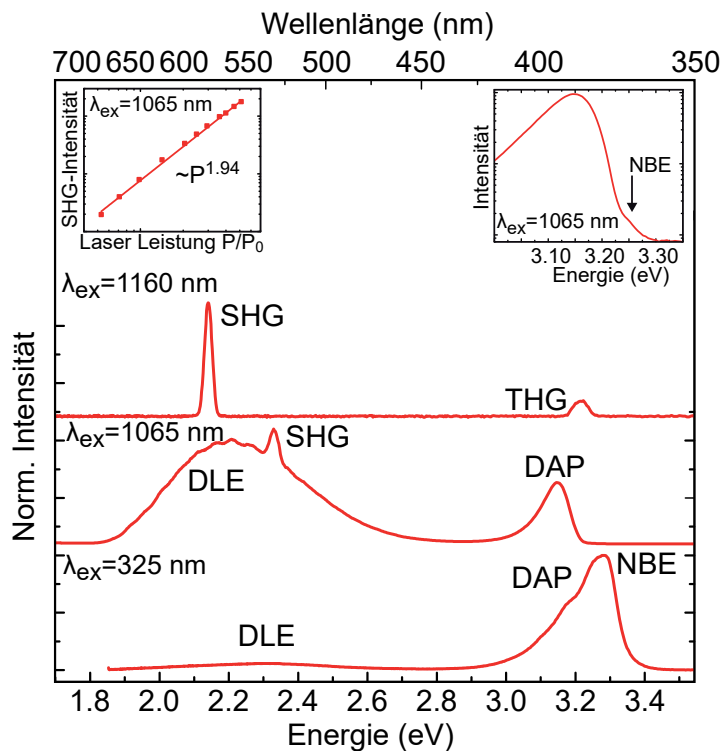


Abbildung 21: PL-Spektren eines ZnO-Einkristalls. Linker eingesetzter Graph: Maximale SHG-Intensität in Abhängigkeit der normierten Laserleistung. Rechter eingesetzter Graph: PL-Intensität der Bandkantenemission bei $\lambda_{\text{ex}} = 1065$ nm.

Abbildung 21 stellt die resultierenden Spektren des betrachteten ZnO-Einkristalls gegenüber. Die dazugehörigen Anregungs- und Rekombinationsprozesse in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge sind in Abbildung 22 schematisch skizziert.

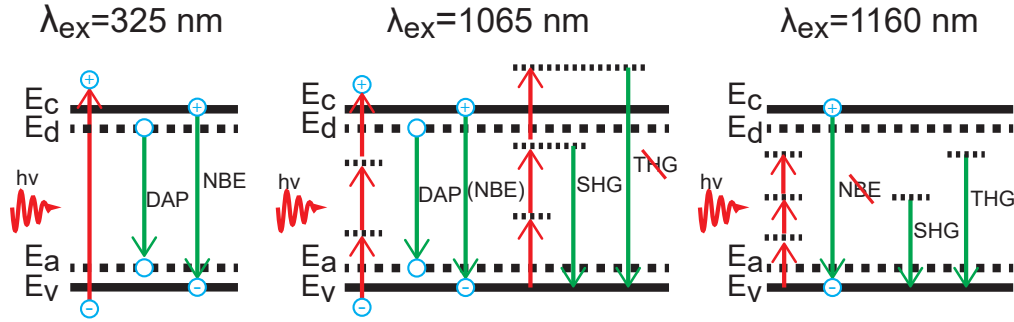


Abbildung 22: Übersicht über die Anregungs- und Rekombinationsprozesse im ZnO-Einkristall in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge λ_{ex} .

Die Anregung von ZnO mit einem He:Cd-Dauerstrichlaser der Wellenlänge $\lambda = 325 \text{ nm}$ führt zu einer Überbandanregung, da die Bedingung

$$E_{G_{\text{ZnO}}} < \frac{hc}{\lambda_{\text{He:Cd}}} = \frac{hc}{325 \text{ nm}} = 3,81 \text{ eV} \quad (68)$$

für ZnO mit einer Bandlücke von 3,3 eV bei Raumtemperatur [18] erfüllt ist. Die resultierenden Elektronen-Loch-Paare können über verschiedene Kanäle rekombinieren (siehe Abbildung 22). Das resultierende PL-Spektrum in Abbildung 21 zeigt eine dominierende Photolumineszenz nahe der Bandkantenenergie (englisch kurz: NBE) im Bereich von 3,28 eV, welche von freien Exzitonen hervorgerufen wird. Der NBE-Peak weist an der niederenergetischen Flanke bei $\sim 3,20 \text{ eV}$ ein weiteres Rekombinationsband auf, welches einem Donator-Akzeptor Paar (DAP) zugeordnet werden kann [114]. Dieser Rekombinationsmechanismus basiert auf dem Elektron eines neutralen Donators (D^0), welches mit dem Loch eines neutralen Akzeptors (A^0) strahlend rekombiniert (D^0, A^0). Die freiwerdende Energie

$$E_{\text{Ph}} = h\nu = E_G - E_A - E_D + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 r} \quad (69)$$

wird als Photon ausgesendet. Dabei entspricht E_D der Energie des Donatorniveaus und E_A der Energie des Akzeptorniveaus. Der letzte Term kennzeichnet die Coulomb-Wechselwirkung des ionisierten Donators mit dem ionisierten Akzeptor. Die Variable r bezeichnet den Donator-Akzeptor-Abstand, welcher für reine Halbleiter diskret ist, wodurch auch das DAP-Spektrum eine diskrete Struktur mit scharfen Linien bekommt.

Die genannte Rekombinationsbande bei 3,2 eV lässt auf Stickstoff-Akzeptoren, die sich auf Sauerstoffgitterplätzen befinden und eine Akzeptorbindungsenergie von 165 meV aufweisen [115], schließen. Eine eindeutige Zuordnung der Störstellenart

wäre mittels zeitaufgelöster Photolumineszenzspektroskopie möglich. Abschließend ist eine im Vergleich zu den aufgezählten Banden schwache aber breite Defektlumineszenz, verursacht durch tiefe Störstellen (englisch kurz: DLE), im gelb-grüne Spektralbereich beobachtbar. In der Literatur wird die Zuordnung dieser Defektbande kontrovers diskutiert. Berechnungen aus der Dichte-Funktional-Theorie lassen konkret auf Zinkfehlstellen (V_{Zn}) schließen [44]. Temperaturabhängige Photolumineszenzmessungen und Spinresonanz-Untersuchungen, unter anderem von LEITER et al. an ZnO, favorisieren Sauerstofffehlstellen (V_{O}) [45] [46].

Die DLE- als auch die DAP-Photolumineszenz sind ebenfalls bei gepulster Anregung unterhalb der Bandlückenenergie bei einer Wellenlänge von $\lambda_{\text{ex}} = 1065 \text{ nm}$ beobachtbar. Hier basiert die Erzeugung der Elektronen-Loch-Paare auf der Drei-Photonen-Absorption. Obwohl die Energie von drei absorbierten Photonen ($3h\nu = 3,49 \text{ eV}$) oberhalb der Bandlückenenergie von einkristallinen ZnO liegt, ist die NBE-Photolumineszenz im Vergleich zu dem DLE- und DAP-Signal extrem schwach ausgeprägt (siehe rechten eingesetzten Graph in Abbildung 21). Aufgrund der niedrigen gemeinsamen Zustandsdichte für Interbandanregungen nahe der Bandkante, dominieren die DAP-Übergänge bei der gleichzeitigen Präsenz von Donator- und Akzeptor-Übergängen im ZnO.

Neben den bereits genannten Emissionsbanden, basierend auf elektronische Interband- und Defekt-Rekombinationsprozesse, weist das Spektrum einen Peak im Bereich von $\sim 2,33 \text{ eV}$ auf. Dieser zeichnet sich durch die doppelte Energie eines eingestrahnten Photons ($2h\nu = 2,33 \text{ eV}$) aus und die Annahme liegt nahe, dass die Erzeugung aufgrund der starken Nichtlinearität zweiter Ordnung des Material auf der Frequenzverdopplung (siehe auch Kapitel 2.2.3) basiert. Die Annahme kann durch die Messung der maximalen SHG-Intensität in Abhängigkeit von der eingestrahnten Laserleistung bestätigt werden. Der linke Einsatz in Abbildung 21 zeigt die graphische Auftragung dieser Messvorschrift. Die Intensität des SHG-Signals steigt mit der zweiten Potenz der eingestrahnten Photonen und folgt somit den Gesetzmäßigkeiten der nichtlinearen Optik, da ein Prozess zweiter Ordnung zugrunde liegt.

Die gepulste Anregung ($\lambda_{\text{ex}} = 1160 \text{ nm}$) des ZnO-Einkristalls resultiert in einer Energie der ausgesendeten Photonen, die auch bei einer simultanen Absorption von drei Photonen unterhalb der Bandlückenenergie von ZnO ($3h\nu = 3,21 \text{ eV} < E_{\text{G}_{\text{ZnO}}}$) liegt. Es werden keine Elektronen-Loch-Paare durch Interbandübergänge generiert. Im zugehörigen PL-Spektrum (oberstes Spektrum in Abbildung 21) sind zwei Peaks, basierend auf der Frequenzverdopplung und -verdreifachung, bei einer Energie von $\sim 2,14 \text{ eV}$ und $\sim 3,22 \text{ eV}$ (THG), aber entsprechend keine auf Defekte oder Interbandübergänge basierende Lumineszenz beobachtbar. Der Unterschied in der maximalen Intensität des SHG- und THG-Signals bestätigt den Prozess dritter Ordnung zur Erzeugung der THG. Da dieser eine geringere Effizienz im

Vergleich zum Prozess zweiter Ordnung zur Erzeugung der SHG aufweist.

Die ZnO-Dünnschichtprobe, welche die gleiche Schichtreihenfolge (35 nm ZnO + 153 nm SiO₂ auf Si-Substrat) wie die strukturierte Probe aufweist, wurde ebenfalls auf ihre linearen als auch nichtlinearen optischen Eigenschaften untersucht und mit den zuvor gezeigten Messungen an dem ZnO-Einkristall verglichen. Abbildung 23 zeigt die resultierenden PL-Spektren. Die zugehörigen Anregungs- und Rekombinationsprozesse in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge sind in Abbildung 24 schematisch skizziert.

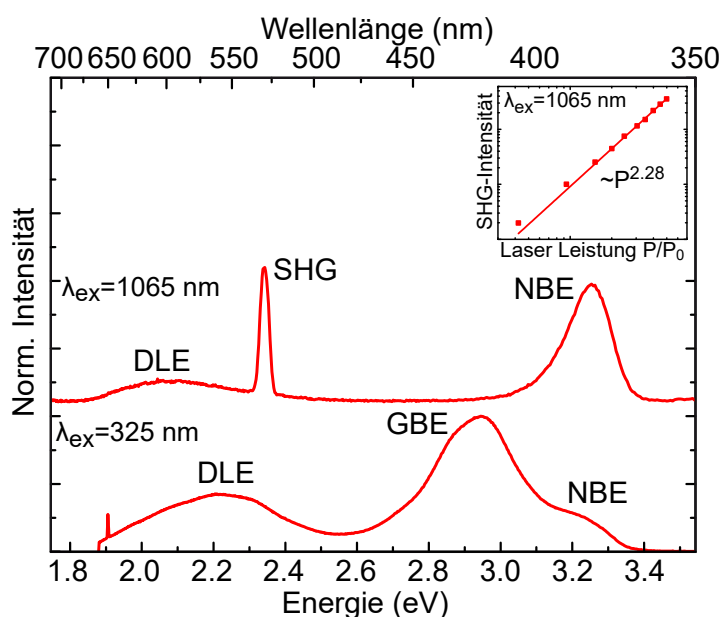


Abbildung 23: PL-Spektren der ZnO-Dünnschichtprobe bei Raumtemperatur für unterschiedliche Anregungswellenlängen. Eingesetzter Graph: Maximale SHG-Intensität in Abhängigkeit von der normierten Laserleistung für $\lambda_{\text{ex}} = 1065$ nm.

Der untere Graph in Abbildung 23 basiert auf der Überbandanregung mit Hilfe eines He:Cd-Dauerstrichlasers mit einer Wellenlänge $\lambda_{\text{ex}} = 325$ nm. Das Spektrum wird neben der Defektlumineszenz bei $\sim 2,21$ eV von einer Rekombinationsbande bei $\sim 2,92$ eV, die von den Korngrenzen herrührt, dominiert. Die hochenergetische Flanke der zuletzt genannten Bande weist einen weiteren Peak bei $\sim 3,23$ eV auf, der durch die bandkantenennahe Rekombination hervorgerufen wird. Der energetische Vergleich der Bandkantenlumineszenz mit der des ZnO-Einkristalls weist eine Differenz auf. Diese wird durch die Zugverspannung, welche aufgrund der Gitterfehlanpassung von ZnO und SiO₂ hervorgerufen wird, verursacht. Basierend auf

einer Dichte von $\rho_{\text{SiO}_2} = 2648 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ kann eine Gitterkonstante im Bereich von $3,35 \text{ \AA}$ für amorphes Siliziumdioxid angenommen werden. Die Konstante von einkristallinen ZnO liegt bei $3,25 \text{ \AA}$ und führt somit zu einer Gitterfehlانpassung f von -3% .

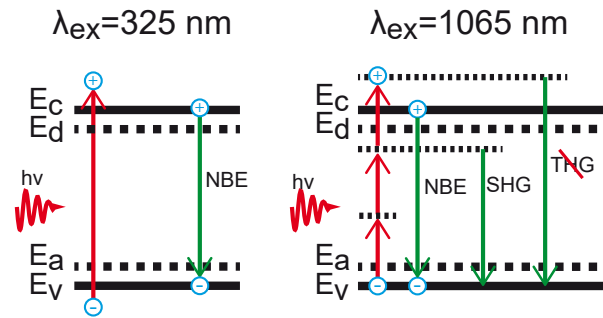


Abbildung 24: Schematische Übersicht über die Anregungs- und Rekombinationsprozesse in der ZnO-Dünnschichtprobe in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge λ_{ex} .

SiO_2 kann in zahlreichen kristallinen sowie amorphen Modifikationen vorliegen. In der Regel liegt es bei thermisch oxidierten Silizium in einer amorphen Schicht vor [116], da keine regelmäßige Kristallstruktur ggf. nur eine Nahordnung aber keine Fernordnung gegeben ist. Bei der hier angewendeten trockenen Oxidation handelt es sich, wie bereits zuvor in Kapitel 4.1 erwähnt, um ein langsames und kontrollierbares Wachstum auf einkristallinen Si(111)-Substraten. Durch den langsam fortschreitenden Oxidationsprozess können vereinzelte Mikrokristallite vorliegen [117]. Unter Normalbedingung (Raumtemperatur und Atmosphärendruck) kristallisiert SiO_2 als einzige stabile Modifikation in α -Quartz. Der vorherrschende Druck sowie die hohen Temperaturen während der thermischen Oxidation führen jedoch zur Bildung von hexagonalen β -Quartz, welches sich durch das Abkühlen normalerweise in rhomboedrisches α -Quartz umwandelt [118]. Dieses deutet darauf hin, dass beim Vorliegen von Mikrokristallite im SiO_2 die Orientierung der c -Achse des ZnOs senkrecht zur Substratoberfläche ausgerichtet ist. Hierbei handelt es sich um die von ZnO für gewöhnlich bevorzugte Wachstumsrichtung [118] [119]. Messungen mittels hochauflösender Röntgenbeugung zeigen, dass das ZnO mit seiner (0001)-Orientierung dem darunterliegenden Si-Substrat folgt [111]. Daraus ergibt sich eine Druckverspannung des ZnOs senkrecht zur Wachstumsrichtung.

Die vorliegenden Wachstumsbedingungen, bestehend aus einer vergleichsweise niedrigen Wachstumstemperatur von $T=150^\circ\text{C}$ in Kombination mit der Fehlanpassung in der Gittersymmetrie sowie den Gitterkonstanten zwischen ZnO und SiO_2 , führen zu einem polykristallinen Film mit einer kompakten Anordnung von klei-

nen Körnern. Es ist anzunehmen, dass diese Körnung die Rekombinationsbande bei $\sim 2,92$ eV aufgrund der Absorption durch Elektronenfallen an den ZnO-ZnO-Korngrenzen, verursacht. Der Übergang von Elektronen aus dem 0,33 eV-Niveau in das Valenzband entspricht der beobachteten Emissionsbande. Cardaro *et al.* bestätigt diese Annahme durch Messungen an Elektronenfallen in ZnO-Varistoren, deren Energie 0,17 eV und 0,33 eV unterhalb der Leitungsbandkante liegen [43]. Er erklärte diese Niveaus durch tiefe Störstellen, welche sich an den Korngrenzen von einzelnen ZnO-Kristallite bilden. AFM-Messung (siehe Abbildung 18) bestätigen die Ausbildung dieser Korngrenzen bei der vorliegenden ZnO-Dünnschicht.

Durch die gepulste Anregung unterhalb der Bandlückenenergie mit einer Laserwellenlänge von $\lambda_{\text{ex}} = 1065$ nm zeigt das aufgenommene PL-Spektrum (siehe oberes Spektrum in Abbildung 23) einen dominierenden SHG-Peak bei einer Energie von $\sim 2,34$ eV, gefolgt von einer Emissionsbande, basierend auf der bandkantennahen Rekombination, die eine vergleichbare Intensität aufweist sowie einer schwach ausgeprägten Defektlumineszenz bei $\sim 2,09$ eV. Leistungsabhängige Messungen (siehe Einsatz in Abbildung 23) bestätigten den zugrundeliegenden nichtlinearen optischen Prozess zweiter Ordnung des SHG-Signals.

Ein direkter Vergleich mit der linearen Messung zeigt das Nichtvorhandensein des auf Übergänge an den Korngrenzen basierenden Lumineszenzpeaks. Eine Erklärung hierfür findet sich in der starken gepulsten Anregung und der endlichen Dichte an Oberflächenzuständen. Ein System aus Ratengleichungen, welches den Grundzustand sowie den angeregten Zustand berücksichtigt, ermöglicht die Betrachtung der Interbandübergänge nahe der Bandkante mit einer Lebenszeit τ_1 . Ein dritter Zustand berücksichtigt die Übergänge mit einer optischen Rekombinationslebenszeit von τ_2 an den Oberflächenzuständen der ZnO-ZnO-Korngrenzen. Die Besetzung des angeregten Zustandes sowie der Oberflächenzustände wird mit n_1 und n_2 bezeichnet. Nach einer erfolgten Anregung in n_1 können die Ladungsträger strahlend rekombinieren oder relaxieren mit einer Relaxionszeit von τ_{12} zu einem Oberflächenzustand (siehe auch Einsatz in Abbildung 25). In diesem Modell wird keine Limitierung der Anregungsdichte angenommen. Die maximale Dichte der Oberflächenzustände wird durch die Besetzung n_2 limitiert. Daraus folgt eine maximale Besetzung $n_{2\text{max}}$. Das Pumpen des Zustandes wird durch die zeitabhängige Funktion $exc(t)$ implementiert. Des Weiteren wird angenommen, dass die strahlende Rekombinationsrate proportional zu $n_1(t)$ und $n_2(t)$ ist. Daraus ergeben sich die folgenden Ratengleichungen:

$$\dot{n}_1 = exc(t) - \frac{n_1}{\tau_{12}} \left[1 - \frac{n_2}{n_{2\text{max}}} \right] - \frac{n_1}{\tau_1}, \quad (70)$$

$$\dot{n}_2 = \frac{n_1}{\tau_{12}} \left[1 - \frac{n_2}{n_{2\text{max}}} \right] - \frac{n_2}{\tau_2} \quad (71)$$

Der resultierende Graph in Abbildung 25 beschreibt das Verhältnis zwischen der zeitintegrierten Rekombination der NBE- und GBE-Zustände als Funktion der Wiederholzeit der Laserpulse. Für die zeitabhängige Anregungsfunktion $exc(t)$ wurde eine Serie aus gaußförmigen Pulsen angenommen. Das Ergebnis zeigt, dass mit steigender Wiederholzeit t_{Rep} zwischen den Laserpulsen, aufgrund der limitierten Anzahl an Oberflächenzuständen im Vergleich zu einkristallinen ZnO, die Rekombination an den Übergängen nahe der Bandkante über den Oberflächenzuständen an den ZnO-ZnO-Korngrenzen dominieren. Zusammenfassend ergibt sich aus dem aufgestellten Modell, dass der GBE-Peak nicht aufgrund der nichtlinearen Anregung beobachtbar ist sondern die nichtstationären Anregungsbedingungen ursächlich sind.

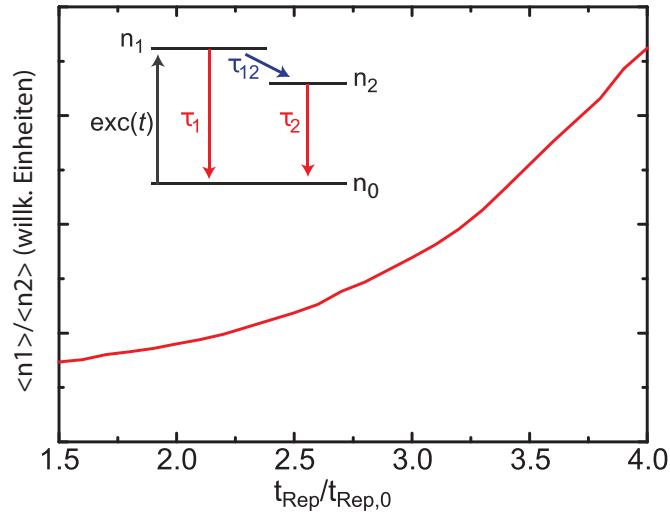


Abbildung 25: Verhältnis der NBE- und GBE-Emission in Abhängigkeit von der Wiederholzeit der Laserpulse. Die Berechnung basiert auf einem System von Ratengleichungen.

Abschließend wurden die strukturierten SiO_2/ZnO -Mikrodiskresonatoren mittels hochauflösender Photolumineszenzspektroskopie zunächst auf ihre linearen optischen Eigenschaften untersucht. Abbildung 26 zeigt die aufgenommenen Spektren für einen Mikrodiskresonator mit einem Durchmesser von $4,75 \mu m$ (rote Kurve) und $6,75 \mu m$ (grüne Kurve). Es sind Flüstergaleriemoden über den gesamten blaugelben Spektralbereich von $\sim 2,1 eV$ bis $\sim 2,9 eV$ beobachtbar. Sie können allesamt der radialen Quantenzahl $N=1$ zugeordnet werden. Moden höherer radialer Quantenzahlen sind näher zum Zentrum der Resonatorscheibe lokalisiert. Dort werden die optischen Verluste, durch eine hohe Absorption des Lichtes im Wellenlängenbereich der dort verlaufenden Siliziumsäule, verstärkt. Darum ist es wichtig während

des Strukturierungsprozesses eine möglichst schmale Säule herzustellen, um die optischen Verluste in diesem Bereich zu reduzieren. In Arbeiten von RUTH *et al.* konnten bereits WGMs mit einer radialen Quantenzahl von $N=2$ und $N=3$ für diese Bauelement beobachtet werden [54]. Die hochenergetische Flanke des im Spektrum dominierenden Emissionspeaks zeigt nur schwach ausgeprägte Moden. Die Ursache hierfür liegt in der steigenden Selbstabsorption zu höheren Energien. Die Bestimmung des Extinktionskoeffizienten κ von ZnO (siehe Abbildung 27) an einer unstrukturierten Referenzprobe identischer Schichtreihenfolge und -qualität bestätigt dieses. Die Intensität der Moden der roten Kurve in Abbildung 26 nimmt stetig ab, bis im Bereich um $\sim 2,95$ eV keine Moden mehr beobachtbar sind. Dieser Energiebereich entspricht der elektronischen Resonanz von ZnO bei $\sim 2,92$ eV, deren Peak im Spektrum des Extinktionskoeffizienten mit B gekennzeichnet ist. Die Absorption steigt zu höheren Energien weiterhin an, da der genannte Bereich an die Absorptionskante A, die durch die Bandlückenenergie definiert ist, anschließt. Infolgedessen können sich, aufgrund der hohen Selbstabsorption, keine Moden mehr an der hochenergetischen Flanke ausbilden.

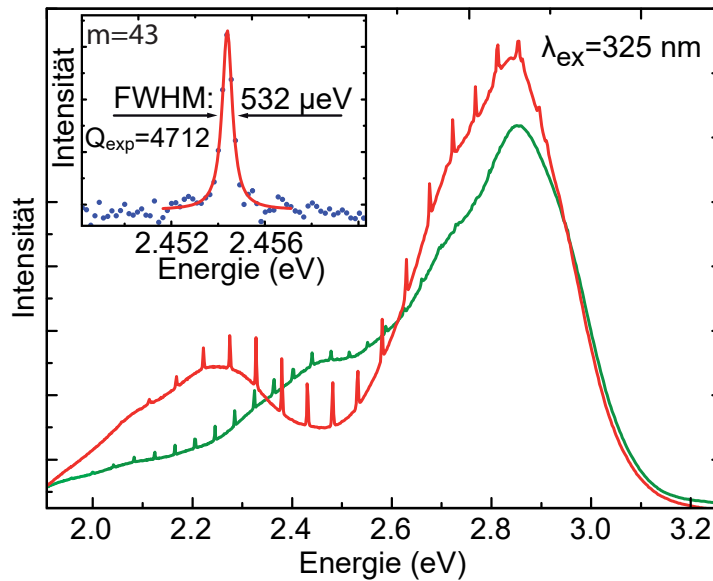


Abbildung 26: Überbandanregung durch lineare Anregung ($\lambda_{\text{ex}} = 325 \text{ nm}$) eines Mikrodiskresonators mit einem Durchmesser von $4,75 \mu\text{m}$ (rote Kurve) und von $6,75 \mu\text{m}$ (grüne Kurve). Einsatz: Hochauflösendes μPL -Spektrum mit Lorentzfit einer WGM bei $2,45 \text{ eV}$ und einem Gütefaktor von $Q_{\text{exp}} = 4712$.

Wie bereits in Kapitel 2.1.4 erwähnt, ist der Gütefaktor Q eine der wichtigsten Kenngröße, welche zur Charakterisierung von resonanten Systemen herangezogen

wird. Dieser wird nicht nur zur Beschreibung der Güte eines Resonators verwendet, sondern beschreibt auch die Verluste des Resonators durch Streuung und Absorption. Die Halbwertsbreite $\Delta\omega$ einer ausgewählten Resonanz mit der zentralen Frequenz ω_0 lässt über die Beziehung

$$Q = \frac{\omega_0}{\Delta\omega} \quad (72)$$

quantitative Rückschlüsse auf deren Gütefaktor Q zu. Der Einsatz in Abbildung 26 zeigt die Ermittlung der FWHM durch das Anfitzen einer Lorentzkurve an einer ausgewählten WGM im Bereich von 2,45 eV, welche somit auf der niederenergetischen Seite des NBE-Peaks vorliegt. Dort sind die Moden mit dem höchsten Gütefaktor vorzufinden, da die Selbstabsorption von ZnO vergleichsweise gering ist. Ein Maß für die Absorptionsverluste stellt der Extinktionskoeffizient κ bzw. der Imaginärteil des komplexen Brechungsindex \tilde{n} dar. Die Bestimmung des Extinktionskoeffizienten mittels Ellipsometrie an einer unstrukturierten Referenzprobe mit identischen Wachstumsparametern zeigt, dass dieser im besagten Bereich im Vergleich zu der hochenergetischen Flanke kleinere Werte annimmt und somit geringere Verluste durch die Selbstabsorption des Materials vorliegen (siehe Abbildung 27).

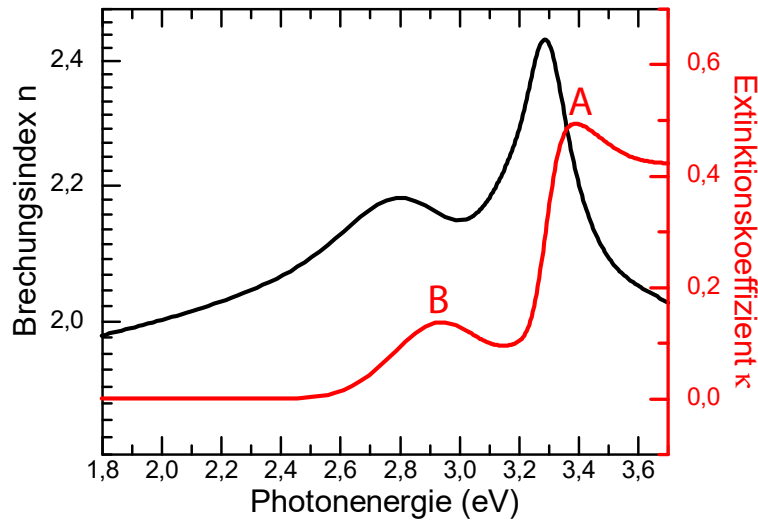


Abbildung 27: Brechungsindex n und Extinktionskoeffizient κ in Abhängigkeit von der Photonenergie für eine unstrukturierte Referenzprobe mit identischen Wachstumsparametern wie die betrachteten Mikrodiskresonatoren. A kennzeichnet die Absorptionskante, die durch die Bandlücke von ZnO definiert ist. Die elektronische Resonanz bei B ($\sim 2,92$ eV) wird durch die gekörnte Oberfläche hervorgerufen.

Die FWHM der betrachteten WGM in Abbildung 26 beträgt 532 μm . Daraus folgt über die Beziehung (72) ein Gütefaktor Q_{exp} von 4712. Dieser Wert gehört zu den höchst genannten in der Literatur für ZnO-basierte Systeme [54] [120]-[123].

Der Gütefaktor Q_{exp} der betrachteten WGM kann ebenfalls über die Aufsummierung der einzelnen Beiträge der Verlustmechanismen bestimmt werden und wird als Gütefaktor des Gesamtsystems Q_{ges} bezeichnet (siehe auch Kapitel 2.1.4). Der Gütefaktor Q_{abs} nach Gleichung (27), der die Absorptionsverluste im Material berücksichtigt, sinkt bereits im Bereich der elektronischen Resonanz des ZnO-Dünnsfilms bei 2,92 eV unter einen Wert von 1730. In der Nähe der Bandlücke von 3,4 eV wird ein Wert um 500 erreicht. Im niederenergetischen Bereich sinken die Verluste durch Absorption im Material erheblich. Aufgrund des sinkenden Absorptionskoeffizienten für ZnO (siehe Abbildung 5) werden Gütefaktoren Q_{abs} im Bereich von $1,3 \cdot 10^8$ (für 2,2 eV) erreicht. Für die betrachtete WGM liegt der absorptionsbegrenzende Gütefaktor bei $1,8 \cdot 10^5$.

Neben der Limitierung des Gütefaktors durch Absorptionsverluste spielen auch Verluste durch Streuung an Oberflächendefekten sowie Strahlungsverluste (siehe auch Kapitel 2.1.5) im Allgemeinen eine Rolle. Die Betrachtung der Strahlungsverluste aufgrund einer erhöhten Tunnelwahrscheinlichkeit der Photonen an den gekrümmten Grenzflächen führt ebenfalls zu einer nicht vernachlässigbaren Limitierung des Gütefaktors Q_{ges} . Für die Bestimmung von Q_{rad} wird ein effektiver Brechungsindex $n_{\text{eff}}=1,39$ angenommen. Die azimutale Quantenzahl M der betrachteten WGM lässt sich über die Beziehung

$$M = \frac{n_{\text{eff}} c R}{\omega} = 2\pi \frac{n_{\text{eff}} R}{\lambda} \quad (73)$$

bestimmen. Sie hängt von dem effektiven Brechungsindex n_{eff} , dem Radius R des betrachteten Mikrodiskresonators und der Frequenz ω bzw. Wellenlänge λ der betrachteten WGM ab und ergibt sich zu $m=43$. Der Gütefaktor Q_{rad} kann entsprechend der Beziehungen (30) und (31) zu $2,3 \cdot 10^5$ bestimmt werden und liegt somit in der gleichen Größenordnung wie Q_{abs} .

	Q_{abs}	$1,8 \cdot 10^5$
	Q_{rad}	$2,3 \cdot 10^5$
	Q_{ss}	$8,2 \cdot 10^{11}$
\Rightarrow	Q_{ges}	10000
	Q_{exp}	4712

Tabelle 1: Übersicht der einzelnen Gütefaktoren der Verlustmechanismen sowie der daraus folgende Gütefaktor Q_{ges} im Vergleich zum experimentell ermittelten Wert Q_{exp} für die betrachtete WGM mit einer Modenenergie von $\sim 2,45$ eV.

Weitere Verluste sind durch Streuung an Oberflächendefekten möglich. Anhand von Rasterelektronenmikroskop- sowie Rasterkraftmikroskopaufnahmen lässt sich das Volumen eines typischen Streuzentrums auf der ZnO-Oberfläche zu $4,1 \cdot 10^{-23} \text{ m}^3$ bestimmen. Der Gütefaktor Q_{ss} für die Verluste durch Streuung an Oberflächendefekten, entsprechend der Beziehung (32), liegt für die betrachtete WGM im Größenbereich von $8,2 \cdot 10^{11}$. Der hohe Gütefaktor bestätigt den optimierten Herstellungsprozess bzw. die geringe Oberflächenrauigkeit des ZnO-Dünnsfilms.

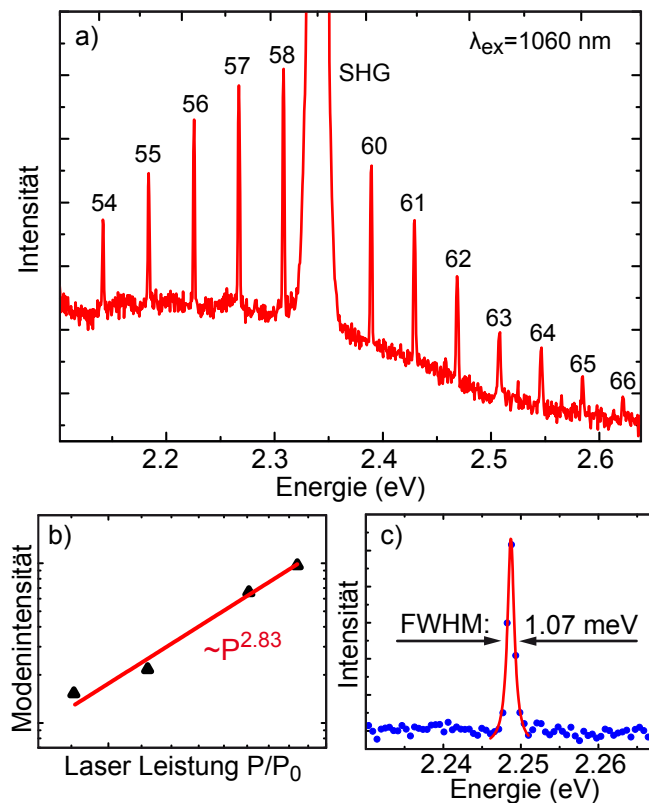


Abbildung 28: a) Resultierendes hochaufgelöstes μPL -Spektrum eines Mikrodiskresonator mit dem Durchmesser von $4,75 \mu\text{m}$ durch Anregung unterhalb der Bandlückenenergie. Die einzelnen WGMs sind mit den zugehörigen azimuthalen Quantenzahlen markiert. b) Intensität einer WGM in Abhängigkeit von der eingestrahlenen Laserleistung P/P_0 . c) Bestimmung der FWHM durch Anfitzen einer Lorentzfunktion.

Der Gütefaktor Q_{ges} nach Gleichung (25) liegt somit in der Größenordnung von $1,0 \cdot 10^5$ und ergibt eine gute Übereinstimmung mit dem experimentell bestimmten

Gütefaktor $Q_{\text{exp}} = 4712$ für die betrachtete WGM bei 2,45 eV (siehe auch Tabelle 1). Unberücksichtigt bleiben bei dieser Betrachtung die Verstärkung der optischen Verluste durch eine Absorption des eingeschlossenen Lichtes angesichts der Siliziumsäule. Da ausschließlich Moden der radialen Quantenzahl $N=1$ betrachtet werden und diese am Rand der Resonatorscheibe, an dem die Siliziumsäule nicht anschließt, lokalisiert sind, nimmt dieser Beitrag im Vergleich zu den anderen Verlustmechanismen einen vernachlässigbaren Stellenwert ein.

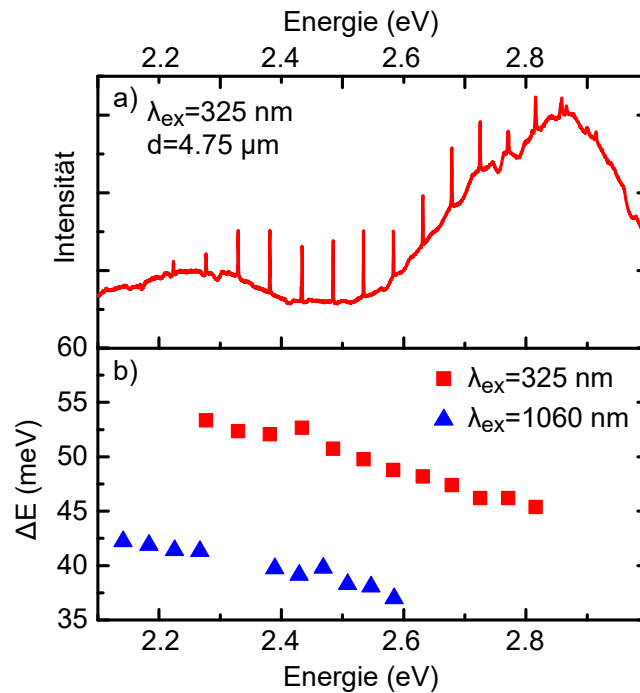


Abbildung 29: a) Hochauflösendes PL-Spektrum eines Mikrodiskresonators mit einem Durchmesser von $4,75 \mu\text{m}$ basierend auf der Überbandanregung. b) Modenabstand als Funktion der Modenenergie unterschiedlicher Anregungswellenlängen sowie Scheibendurchmesser.

Es folgt die Untersuchung der ZnO/SiO₂-Mikrodiskresonatoren unter nichtlinearer Anregung ($\lambda_{\text{ex}} = 1060 \text{ nm}$). Abbildung 28 a) zeigt das resultierende PL-Spektrum eines Mikrodiskresonators mit einem Durchmesser von $6 \mu\text{m}$. Es sind WGMs über den gesamten Emissionsbereich des ZnO zu beobachten. Der vergleichsweise breite Peak bei $\sim 2,34 \text{ eV}$ ist auf die nichtlinearen optischen Eigenschaften von ZnO zurückzuführen und basiert auf der bereits zuvor erwähnten Frequenzverdopplung (SHG). Zur eindeutigen Identifizierung der WGMs wurden die zugehörigen azimuthalen Quantenzahlen M über die Beziehung (73) bestimmt und die Moden

entsprechend im Spektrum markiert. Die detektierte Photolumineszenz basiert auf der Anregung der Ladungsträger durch simultane Absorption von drei Photonen (3PA). Die Messung der Modenintensität in Abhängigkeit von der Laserleistung (siehe Abbildung 28 b)) bestätigt den Prozess dritter Ordnung der zugrundeliegenden Drei-Photonen-Absorption.

Die FWHM einer ausgewählten WGM bei einer Energie von $\sim 2,25$ eV lässt sich durch das Anfitzen einer Lorentzfunktion zu $1,07$ meV bestimmen. Dieses entspricht einer spektralen Breite von $\Delta\lambda = 0,262$ nm. Die Berechnung des zugehörigen Gütefaktors und der Vergleich mit der analogen Messung unter linearer Anregung, um dem Einfluss auf optische Verlustmechanismen zu untersuchen, ist nicht möglich, da die spektrale Breite mit der spektralen Auflösung des verwendeten Spektrometers übereinstimmt.

Abbildung 29 zeigt weitere Photolumineszenzmessungen an den Mikrodiskresonatoren durch Überbandanregung ($\lambda_{\text{ex}} = 325$ nm) und unterhalb der Bandlückenergie ($\lambda_{\text{ex}} = 1060$ nm). Der obere Graph zeigt das Spektrum eines Mikrodiskresonators mit einem Durchmesser von $4,75$ μm unter Überbandanregung. Es wird dominiert von einer starken Lumineszenz im Bereich von $\sim 2,85$ eV, welche durch die Rekombination der angeregten Elektronen aus Zuständen an den Korngrenzfläche hervorgerufen wird. Des Weiteren ist eine schwache jedoch breite Emissionsbande bei einer Energie von $\sim 2,25$ eV, hervorgerufen durch Punktdefekte im ZnO, beobachtbar.

Der Modenabstand für zwei Mikrodiskresonatoren unterschiedlichem Durchmessers unter linearer Anregung ($\lambda_{\text{ex}} = 325$ nm) und nichtlinearer Anregung ($\lambda_{\text{ex}} = 1060$ nm) in Abhängigkeit der Modenenergie ist in Abbildung 29 b) aufgetragen. Der Verlauf verdeutlicht das dispersive Verhalten des zugrundeliegenden Materials. Der Modenabstand verringert sich mit steigender Energie. So liegt dieser bei Betrachtung der Überbandanregung (rot markierte Messpunkte) bei einer Modenenergie von $2,28$ eV bei ca. 53 meV und sinkt auf 45 meV bei einer Modenenergie von $2,82$ eV. Auch für die Anregung unterhalb der Bandlückenergie (blau markierte Messwerte) lässt sich dieser Verlauf nachweisen. Der Modenabstand von ca. 42 meV bei einer Energie von $2,14$ eV sinkt auf einen Wert von ca. 37 meV bei einer Modenenergie von $2,58$ eV. Insbesondere die starke Dispersion des Brechungsindex des MBE-gewachsenen ZnOs spielt in diesem Wellenlängenbereich eine Rolle, da in der Nähe der elektronischen Resonanz des ZnOs bei $\sim 2,92$ eV sowohl der Real- als auch Imaginärteil des komplexen Brechungsindex \tilde{n} , aufgrund der Wechselwirkung der optischen Felder mit der elektronischen Polarisierung, ansteigt. Diesen Verlauf der optischen Parameter bestätigt auch die ellipsometrische Untersuchung einer unstrukturierten Referenzprobe. Abbildung 27 zeigt den Verlauf des Brechungsindex n ($\text{Re } \tilde{n}$) und des Extinktionskoeffizienten κ ($\text{Im } \tilde{n}$) in Abhängigkeit von der Photonenenergie. Der Brechungsindex von SiO_2 wird in diesem Bereich

als nahezu konstant angenommen.

Die Analyse des Modenabstandes und die ellipsometrischen Messungen lassen darauf schließen, dass ein großer Teil des elektromagnetischen Feldes innerhalb der ZnO-Dünnschicht eingeschlossen ist. Abbildung 30 zeigt die Feldintensität $|E_y|^2$ eines Schichtwellenleiters basierend auf der Schichtreihenfolge des strukturierten Mikrodiskresonators (153 nm SiO₂ und 35 nm ZnO) in einer Umgebung aus Luft. Der Schichtwellenleiter besitzt ein Brechungsindexprofil, welches entlang der y-Achse als konstant angenommen wird und sich in x-Richtung stufenweise ändert. Die Ausbreitung der betrachteten Fundamentalmode erfolgt in z-Richtung. Für Siliziumdioxid wird ein Brechungsindex von 1,46 [42] angenommen. Der Brechungsindex für ZnO ergibt sich aus den ellipsometrischen Messungen zu 2,15 bei der Betrachtung von Licht der Wellenlänge $\lambda = 420$ nm. Die Simulation bestätigt den starken Einschluss des elektromagnetischen Feldes innerhalb des ZnO-Dünnsfilms im Bereich der elektronischen Resonanz ($\sim 2,92$ eV). Entsprechend Gleichung (29) werden 27% der Gesamtenergie des elektromagnetischen Feldes im ZnO-Dünnsfilm geführt und 69% in der SiO₂-Schicht. Nach den Berechnungen klingt das evaneszente Feld der ZnO-Schicht nicht komplett in der SiO₂-Schicht ab und würde somit die Siliziumsäule erreichen. Aufgrund der starken Absorption von Silizium im betrachteten Wellenlängenbereich führt dieses zu Verlusten. Eine Optimierung der ZnO- und SiO₂-Schichtdicken unter Betrachtung der Eindringtiefe in das SiO₂ könnte diese Absorptionsverluste reduzieren.

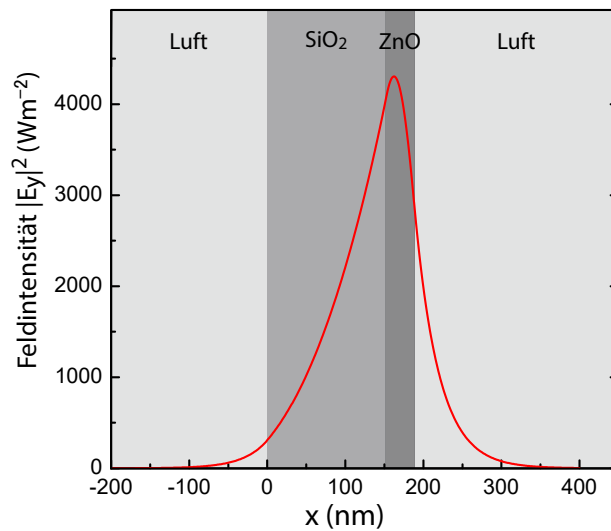


Abbildung 30: Feldintensität $|E_y|^2$ eines Schichtwellenleiters mit einer 153 nm SiO₂- und 35 nm ZnO-Schicht in einer Umgebung aus Luft für eine betrachtete Wellenlänge von 420 nm. Die Fundamentalmode breitet sich in z-Richtung aus.

Eine weitere Analyse des Modenabstandes in Abhängigkeit von dem Durchmesser der Mikrodisk bei der Betrachtung unterschiedlicher Modenenergien (siehe Abbildung 31 c) und d)) belegt abermals das starke dispersive Verhalten des ZnOs. Der Modenabstand sinkt mit steigendem Durchmesser, welcher basierend auf einem Modell theoretisch abgeschätzt werden kann. Dabei wird der Mikrodiskresonator als ein dielektrischer Zylinder mit perfekt leitenden Wänden genähert. Die räumlich eingeschränkten Feldkomponenten innerhalb des Zylinders werden durch Besselfunktionen beschrieben. Aus diesem Modell ergibt sich für den energetischen Abstand der WGMs die Beziehung

$$\Delta E = \frac{hc_0}{2\pi nR}. \quad (74)$$

Somit besteht sowohl eine Abhängigkeit von dem reziproken (effektiven) Brechungsindex n als auch dem reziproken Scheibenradius R .

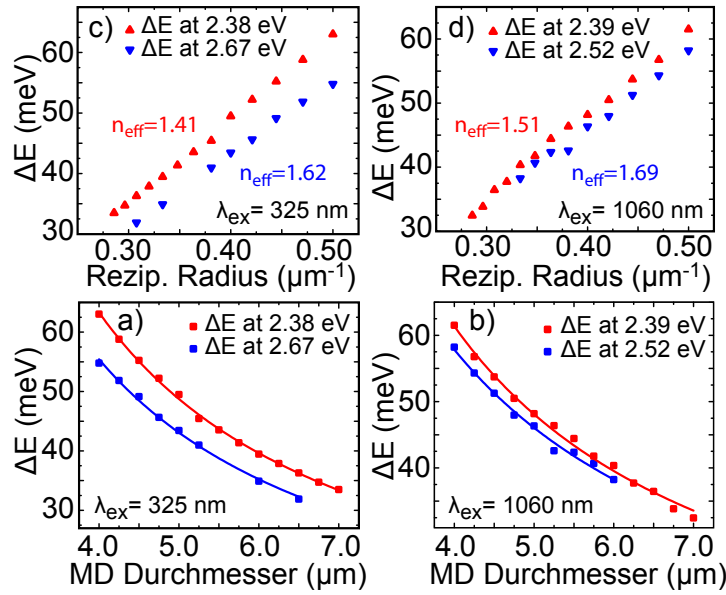


Abbildung 31: Der Modenabstand als Funktion des Scheibendurchmessers zwischen $4,0 \mu\text{m}$ und $7,0 \mu\text{m}$ für unterschiedliche Emissionsenergien basierend auf der a) Überbandanregung ($\lambda_{\text{ex}} = 325 \text{ nm}$) b) Anregung unterhalb der Bandlückenenergie $\lambda_{\text{ex}} = 1060 \text{ nm}$. Bestimmung des effektiven Brechungsindex basierend auf der Auftragung des Modenabstands als Funktion des reziproken Scheibenradius für c) Überbandanregung ($\lambda_{\text{ex}} = 325 \text{ nm}$) d) Anregung unterhalb der Bandlückenenergie ($\lambda_{\text{ex}} = 1060 \text{ nm}$).

Die Abbildungen 31 a) und b) belegen dieses Verhalten sowohl für die Überbandanregung als auch die Anregung unterhalb der Bandlückenenergie durch das Anfitten einer $1/d$ -Funktion an die ermittelten Daten. In Folge der Beziehung (74) sinkt der Modenabstand zweier benachbarter WGMs in Annäherung an die Resonanzenergie von 2,92 eV, da in diesem Bereich entsprechend der ellipsometrischen Messung (Abbildung 27) der Brechungsindex von ZnO zunimmt und der von SiO₂ in diesem Wellenlängenbereich als konstant angenommen werden kann.

Basierend auf dem eingeführten Modell (74) kann ebenfalls auf den effektiven Brechungsindex in Abhängigkeit von den betrachteten Modenenergien geschlossen werden. Es ergeben sich für die Überbandanregung bei einer Modenenergie von 2,38 eV ein effektiver Brechungsindex von $n_{\text{eff}} = 1,47$ und für 2,67 eV ein $n_{\text{eff}} = 1,62$. Durch die Anregung unterhalb der Bandlückenenergie ergibt sich ein effektiver Brechungsindex von $n_{\text{eff}} = 1,51$ bei einer Modenenergie von 2,39 eV und ein $n_{\text{eff}} = 1,69$ für 2,52 eV. Die genannten Werte entsprechen dem Anstieg des Brechungsindex in Annäherung an die elektronischen Resonanz von ZnO bei $\sim 2,92$ eV.

5 Photochrome Moleküle als optische Schalter

Der Schwerpunkt dieser Arbeit besteht in der optischen Steuerbarkeit von photonischen Bauelementen insbesondere von den im Rahmen dieser Arbeit entwickelten SiO_2/Zn -Mikrodiskresonatoren. Dieses Kapitel befasst sich mit den Vorarbeiten zu dem Konzept, photochrome Materialien als optische Schalter zu verwenden. Wie bereits in Kapitel 2.4 erwähnt, zeichnen sich photochrome Moleküle dadurch aus, dass sie nach der Bestrahlung mit Licht einer bestimmten Wellenlänge ihre physikalischen Eigenschaften ändern. Dazu zählen neben dem Absorptionsspektrum, welches durch einen Farbumschlag beobachtbar ist, auch die geometrische Struktur, der Brechungsindex, die dielektrische Funktion [80] sowie die Fluoreszenz [124].

Für eine mögliche Funktionalisierung der entwickelten SiO_2/ZnO -Mikrodiskresonatoren werden als photochrome Moleküle die Klasse der Diarylethene ausgewählt. Sie weisen die benötigte thermische Stabilität und Reversibilität für die Verwendung als optischer Schalter auf (siehe auch Kapitel 2.4). Das Konzept beinhaltet, die strukturierten SiO_2/ZnO -Mikrodiskresonatoren in eine organische Umgebung bestehend aus dem Molekül einzubetten (siehe Abbildung 32). Als Folge der Bestrahlung des umgebenen photochromen Moleküls mit einer abgestimmten Wellenlänge ändert sich deren dielektrische Funktion und somit auch der Brechungsindexkontrast zwischen dem Resonator und seiner Umgebung. Daraus resultiert wiederum eine Frequenzverschiebung der WGMs des Resonators. Die Maxima der Moden werden mit steigendem Brechungsindexkontrast nach innen verschoben. Daraus folgt eine höhere Frequenz bzw. eine geringe Wellenlänge der betrachteten Resonanzen.

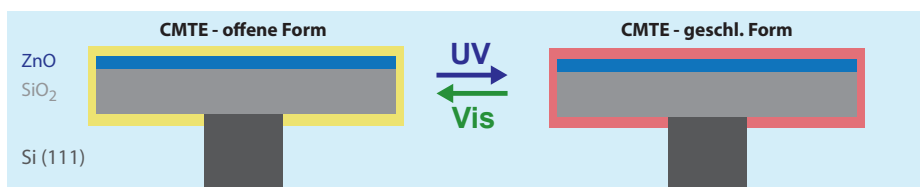


Abbildung 32: Schematische Abbildung des Konzeptes: Mit einem photochromen Molekül (hier CMTE) funktionalisierte SiO_2/Zn -Mikrodiskresonatoren mit illustrierter Isomerisierung durch Bestrahlung. Der Farbumschlag der Molekülschicht deutet die Brechungsindexänderung an.

Durch die folgenden theoretischen sowie experimentellen Daten wird gezeigt, dass das ausgewählte Diarylethen CMTE für die Umsetzung dieses Konzeptes die benötigten Eigenschaften besitzt. Die theoretischen Arbeiten wurden von Dr. Christian Wiebeler in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Stefan Schumacher an der Universität

Paderborn durchgeführt. Die Ergebnisse wurden teilweise in [125] veröffentlicht.

Photophysikalische Eigenschaften von CMTE

Nachfolgend werden die photophysikalischen Eigenschaften des ausgewählten Diarylethens CMTE untersucht. Nähere Information zur Synthese können dem Abschnitt 2.4.4 entnommen werden. Abbildung 33 zeigt die mittels Dichtefunktionaltheorie berechnete Strukturen des Moleküls im Grundzustand. Es ist sowohl die offene Form, welche sich nach der Bestrahlung mit Licht im UV-Bereich einstellt als auch die geschlossene Form, welche sich nach der Bestrahlung mit Licht im sichtbaren Spektralbereich durch Ringschluss ergibt, abgebildet. Die Cyclisierung für das Diarylethen ist reversibel, dieses konnte auch experimentell nachgewiesen werden.

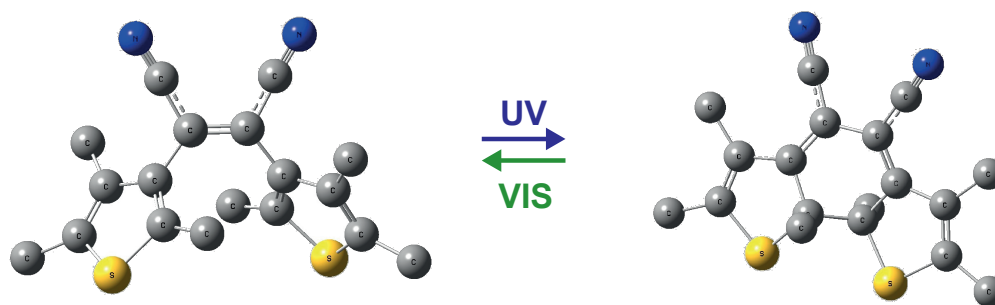


Abbildung 33: Berechnungen mittels Dichtefunktionaltheorie von CMTE im Grundzustand in der offenen Form (links) und in der geschlossenen Form (rechts). Rechnungen mit 6-31+(d) Basissatz und unbeschränktem B3LYP-Hybridfunktional [125].

Im ersten Schritt werden zunächst spektroskopische Untersuchungen an den Molekülen in verschiedenen Lösungen vorgenommen. Das Diarylethen CMTE ist kommerziell über den japanischen Hersteller TCI erwerbbar. Es liegt in Pulverform vor und wird nachfolgend sowohl in Acetonitril als auch in Toluol gelöst untersucht. Der Vorteil in der Verwendung von Toluol als Lösungsmittel liegt in der Minimierung des Einflusses des Lösungsmittels auf den Brechungsindex. Toluol kann im Vergleich zu Acetonitril als unpolares Lösungsmittel angesehen werden. Je geringer die Polarisierbarkeit desto geringer ist auch der Einfluss auf die Elektronenstruktur des gelösten Stoffes und damit auf dessen optischen Eigenschaften. Die untersuchten Lösungen wurden mit einer Konzentration von 0.0005 M (0.02 Gewichtsprozent) bei Raumtemperatur für 24 Stunden durch Zuhilfenahme eines Magnetrührers vermischt und in Quarzküvetten mit einer Weite von $l = 1$ cm abgefüllt.

Um die Änderung im Absorptionsspektrum nach erfolgreicher photoinduzierten Isomerisierung zu analysieren, wurde im Rahmen dieser Arbeit der in Abbildung 34 fotografierte Messplatz entwickelt. Dieser besteht aus vier parabolischen Spiegeln S_1 – S_4 , welche eine Aluminiumbeschichtung besitzen und somit eine hohe Reflektivität im Wellenlängenbereich von 190 bis 2000 nm aufweisen. Das Licht einer leistungsstarken Xenonlampe (150 W) wird über die Spiegel durch die befüllte Proben-Küvette gelenkt und zur Analyse in ein Spektrometer eingekoppelt. Das Spektrometer setzt sich zusammen aus einem Gitter-Monochromator (600 Linien pro mm, 400 nm Blazewellenlänge) und einem CCD-Detektor. Das Emissionsspektrum der Xenonlampe befindet sich im Anhang A. Aufgrund ihrer Abstrahlcharakteristik und hohen Leistung sind Messungen in einem Wellenlängenbereich von ca. 250 bis 800 nm möglich.

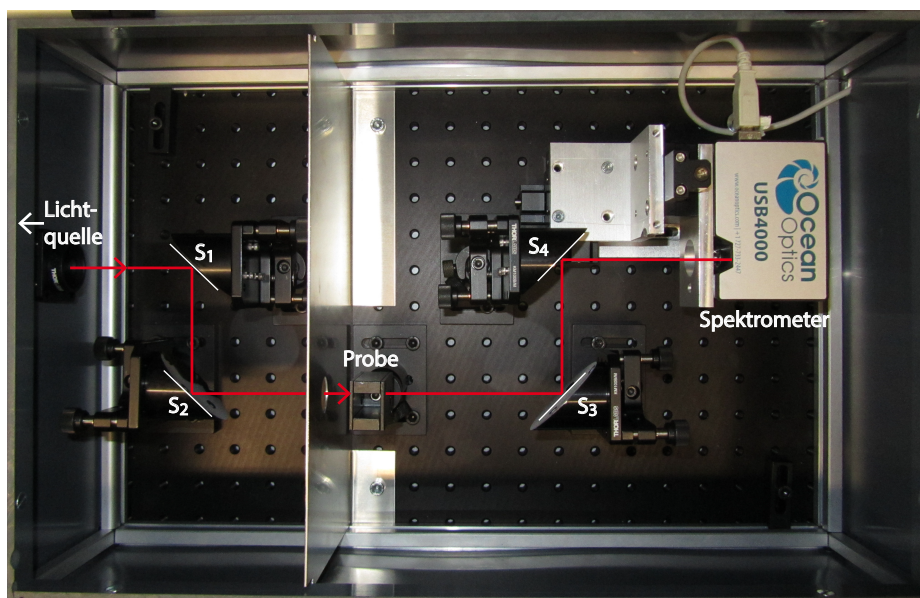


Abbildung 34: Fotografie des Messaufbaus zur Analyse des Absorptionsverhalten von CMTE mit rot markiertem Strahlengang.

Die photoinduzierten Isomerisierung zwischen der geschlossen und offenen Ringform wird durch die Kombination eines Interferenzfilters mit der Xenonlampe hervorgerufen. Der Ringschluss erfolgt unter UV-Licht einer Wellenlänge von 405 nm und die Ringöffnung unter sichtbaren Licht mit einer Wellenlänge von 546 nm. Um eine vollständige Transformation der gesamten Lösung in der Küvette zu gewährleisten, wird diese mindestens für 30 min dem prozessaktivierenden Licht ausgesetzt. Die Änderung der Absorptionseigenschaften sind durch den eindeutigen

Farbumschlag der Lösung beobachtbar. Die gelbe Lösung in Abbildung 35 entspricht der offenen Ringform und die rote der geschlossenen Ringform von CMTE.

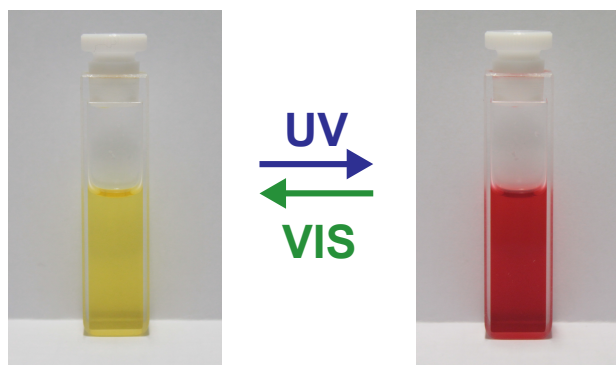


Abbildung 35: Geöffnete (gelb) und geschlossene Ringform (rot) von CMTE in gelöster Form.

Abbildung 36 stellt die experimentellen Absorptionsspektren für CMTE, welches in Toluol als auch in Acetonitril gelöst wurde, mit denen mittels zeitabhängiger Dichtefunktionaltheorie (englisch kurz: TD-DFT) berechneten Daten gegenüber. Es wird jeweils die offene als auch die geschlossene Form des Moleküls betrachtet. Die experimentell aufgenommenen Daten unterscheiden sich primär durch den dominanten Lösungsmittelpeak im Bereich von 280 nm des in Toluol gelösten Diarylethens. Das Absorptionsspektrum der offenen Form von CMTE in Toluol zeigt eine breite Bande zwischen 275 nm und 425 nm auf. Die Bandmaxima liegen bei 299 nm, 325 nm und 368 nm. Die Absorptionsbande des in Acetonitril gelösten Moleküls erstreckt sich von 278 nm bis ca. 450 nm mit Maxima bei 302 nm, 320 nm und 362 nm. Die isobestischen Punkte² liegen bei 319 nm, 382 nm und 415 nm für Toluol und bei 321 nm, 382 nm und 427 nm für Acetonitril. Die geschlossene Ringform des Moleküls ist durch die Absorptionsbande zu höheren Wellenlängen gekennzeichnet. Sie erstreckt sich von 415 nm bis 601 nm für CMTE in Toluol und von 427 nm bis 621 nm für die Lösung in Acetonitril. Der Kurvenverlauf findet somit eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten aus der Literatur [93]-[130].

Die mittels TD-DFT durchgeführten Berechnungen weisen allgemein eine gute Übereinstimmung insbesondere im ultravioletten Spektralbereich mit den experimentell gemessenen Daten auf. Die Absorptionsbande der geschlossenen Ringform der berechneten Daten erstreckt sich bis zu deutlich längeren Wellenlängen. Der

²Der isobestische Punkt (griechisch iso „gleich“ und sbesis „Auslöschung“) beschreibt eine Wellenlänge, bei der sich in einem System die Lichtabsorption durch eine Reaktion quantitativ nicht ändert.

Lösungsmittelpeak von Toluol bei ~ 280 nm in den experimentellen Absorptionsspektren wurde in den theoretischen Daten nicht abgebildet.

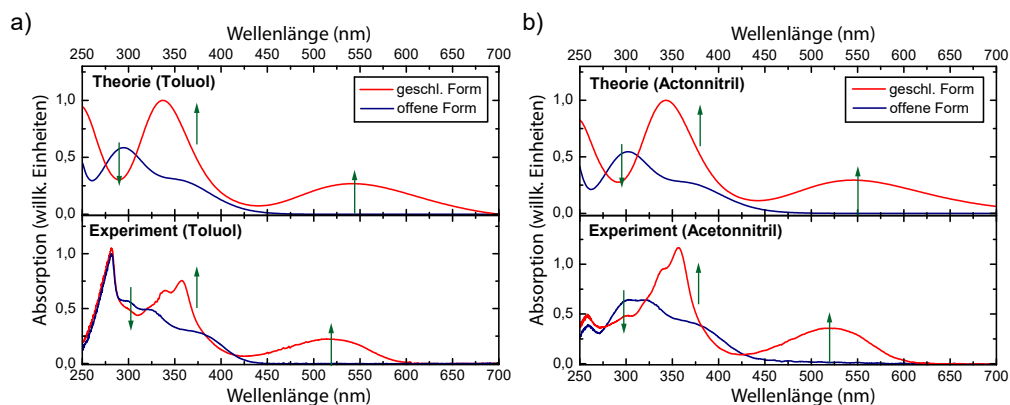


Abbildung 36: Gegenüberstellung der experimentellen und mittels TD-DFT berechneten Absorptionsspektren von CMTE in der offenen sowie geschlossenen Form unter Berücksichtigung von a) Toluol und b) Acetonitril als Lösungsmittel.

Eine wichtige Voraussetzung zur erfolgreichen Beschichtung von Mikrodiskresonatoren mit dem genannten Molekül besteht darin, dass die photochromen Eigenschaften ebenfalls in der festen Phase als amorpher Film vorliegen. Dazu zählt insbesondere die Reversibilität des Ringschlusses und der -öffnung über mehrere Zyklen. Die Erhaltung der photophysikalischen Eigenschaften in der festen Phase konnte bereits erfolgreich an anderen photochromen Molekülen nachgewiesen werden [127]-[132]. Um diesen Sachverhalt für das vorliegende Diarylethen zu überprüfen werden mit einer Pipette wenige Tropfen des bereits für die vorangegangenen Absorptionmessungen gelösten Moleküls auf eine dünne Quarzplatte aufgebracht. Das nachfolgende Aufheizen der Probe auf bis zu 130°C führt zum Verdampfen des Lösungsmittels. Im noch weichen Zustand wird der gebildete Molekülfilm durch eine weitere Quarzplatte abgedeckt, welche möglichst gleichmäßig, um eine nahezu homogene Schichtdicke einzustellen, aufgedrückt wird. Durch das Auskühlen der Probe erstarrt die Molekülschicht zwischen den Quarzplatten zu einem amorphen Film. Dessen Absorption wird unter den gleichen Bedingungen wie die Messungen in Lösung untersucht.

Abbildung 37 zeigt analog zum gelösten Zustand einen eindeutigen Farbumschlag der amorphen Molekülschicht. Sowohl die Reaktion des Ringschlusses durch Bestrahlung mit ultravioletten Licht als auch die Umkehrreaktion durch Bestrahlung mit Licht im sichtbaren Spektralbereich können erfolgreich aktiviert werden.

Photoinduzierte Isomerisierung kann über mehrere Zyklen reversibel durchgeführt werden.

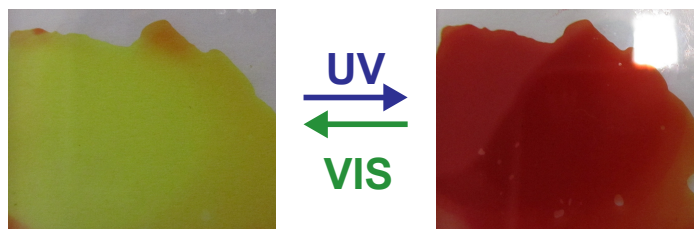


Abbildung 37: Geöffnete (gelb) und geschlossene Form (rot) vom CMTE als amorpher Dünnsfilm.

Das Absorptionsverhalten der offenen und geschlossenen Ringform im festen Zustand ist in Abbildung 38 für den Wellenlängenbereich der größten Änderung von 450 bis 700 nm dargestellt. Die Messungen spiegeln den mit dem Auge beobachtbaren Farbumschlag wieder. Die geschlossene Molekülform besitzt eine breite Absorption im Bereich von ca. 470 nm bis 650 nm.

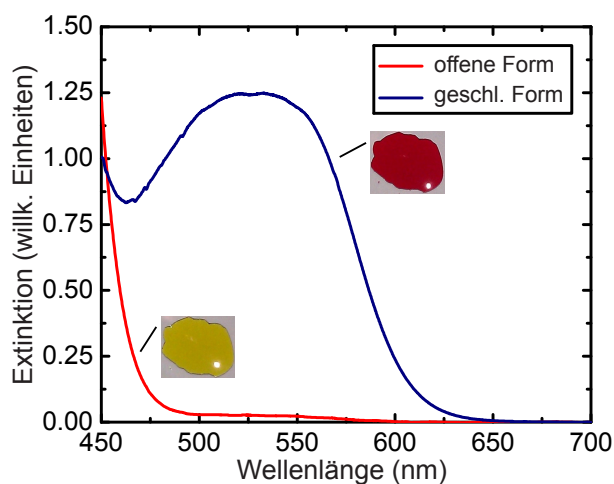


Abbildung 38: Absorptionsspektren von CMTE als amorpher Film für die offene (rote Kurve) und geschlossene Ringform (blaue Kurve).

Die gemessenen Absorptionsspektren enthalten Information über den Imaginärteil der dielektrischen Funktion des betrachteten Diarylethens CMTE. Unter dem Aspekt der Verwendung des Moleküls als Beschichtung für Mikrodiskresonatoren, um dadurch eine optische Steuerbarkeit zu integrieren, ist es wichtig, den

dispersiven Teil der dielektrischen Funktion insbesondere im sichtbaren Spektralbereich, da dort die größten Veränderungen in den optischen Eigenschaften durch die Cyclisierung auftreten, zu analysieren. Bei der Betrachtung der dielektrischen Antwort im interessanten Spektralbereich müssen mehrere elektronischen Resonanzen berücksichtigt werden. Basierend auf dem Modell des Lorentzoszillators³ wird die dielektrische Funktion durch die Integration mehrerer resonanter Oszillatoren beschrieben. Jeder Lorentzoszillator liefert gemäß seiner Oszillatorstärke einen Beitrag zur elektronischen Polarisierbarkeit, welche im Zusammenhang mit der dielektrischen Funktion $\varepsilon(\omega)$ und somit mit dem komplexen Brechungsindex $\tilde{n}(\omega)$ über $\tilde{n}(\omega)^2 = \varepsilon(\omega)$ steht. Der resonante Anteil des komplexen Brechungsindex lässt sich über

$$\tilde{n}_r^2 = \sum_{j=1}^N \varepsilon'_j + i\varepsilon''_j = \sum_{j=1}^N (n_j + i\kappa_j)^2 \quad (75)$$

beschreiben. Es gilt

$$\varepsilon'_j = n_j^2 - \kappa_j^2 \quad \text{und} \quad \varepsilon''_j = 2n_j\kappa_j \quad (76)$$

$$\Rightarrow 4n_j^4 - 4n_j^2\varepsilon'_j + \varepsilon''_j{}^2 = 0. \quad (77)$$

Der Real- und Imaginärteil des komplexen Brechungsindex bzw. der Brechungsindex n und der Extinktionskoeffizient κ lassen sich somit über

$$n_j^2 = \frac{1}{2} \left[\sqrt{\varepsilon_j'^2 + \varepsilon_j''^2} + \varepsilon'_j \right] \quad (78)$$

$$\kappa_j^2 = \frac{1}{2} \left[\sqrt{\varepsilon_j'^2 + \varepsilon_j''^2} - \varepsilon'_j \right] \quad (79)$$

mit

$$\varepsilon_j'(\omega) = 1 + \varepsilon_{0j} \frac{\omega_{0j}^2 - \omega^2}{(\omega_{0j}^2 - \omega^2)^2 + (\omega\Delta\omega_j)^2} \quad (80)$$

$$\varepsilon_j''(\omega) = -\varepsilon_{0j} \frac{\omega\Delta\omega_j}{(\omega_{0j}^2 - \omega^2)^2 + (\omega\Delta\omega_j)^2} \quad (81)$$

durch die Simulation der Oszillatorstärke ε_{0j} und der Resonanzfrequenz ω_{0j} berechnen.

Aus den experimentellen Messdaten der Extinktion kann unter Berücksichtigung der Stoffmengenkonzentration c sowie der Länge des optischen Weges l der verwen-

³Das klassische Modell beschreibt Elektronen, welche an den Atomrumpf gebunden sind und durch ein elektrisches Feld zu harmonischen Oszillationen angeregt werden. Daraus lässt sich die frequenzabhängige elektrische Polarisation und somit die dielektrische Funktion eines Festkörpers mathematisch beschreiben. Eine ausführliche Beschreibung findet sich in [51].

deten Küvette der spektrale Absorptionskoeffizient $\alpha(\omega)$ bestimmt werden. Diese Beziehung wird als Lambert-Beer'sches Gesetz bezeichnet und beschreibt über

$$E(\omega) = \log \left(\frac{I_0}{I_1} \right) = \alpha(\omega) \cdot c \cdot l \quad (82)$$

unter anderem die Dispersion der Extinktion $E(\omega)$ aufgrund der Wellenlängenabhängigkeit des komplexen Brechungsindex $\tilde{n}(\omega)$. Im Experiment beschreibt I_0 die Intensität des eingestrahnten Lichtes und I_1 die Intensität des transmittierten Lichtes. Im nächsten Schritt wird der Zusammenhang

$$\alpha(\omega) = -\frac{2 \operatorname{Im}(\tilde{n}_r(\omega)) \omega}{c_0}, \quad (83)$$

in dem der resonante Anteil des komplexen Brechungsindex \tilde{n}_r mit Hilfe des Modells des Lorentzoszillators simuliert wird, an die über (82) bestimmten Absorptionsdaten gefittet. Über die erhaltenen Fitparameter lässt sich der resonante Anteil des Realteils des komplexen Brechungsindex $\Delta n(\omega)$ über

$$\Delta n(\omega) = \operatorname{Re}(\tilde{n}_r(\omega)) \quad (84)$$

simulieren.

Abbildung 39 stellt die theoretischen und aus den experimentellen Messungen ermittelten Daten des Brechungsindex n ($\operatorname{Re}(\tilde{n})$) als Funktion der Wellenlänge für die offenen und geschlossene Ringform von CMTE gegenüber. Zur Reproduktion der experimentellen Absorptionsspektren wird eine allgemeine Verbreiterung sowie ein Vorfaktor zum Erhalt der Absolutwerte, aufgrund der verwendeten Konzentration, hinzugefügt. Der Brechungsindex enthält neben dem resonanten Beitrag auch einen Beitrag der stationären Polarisierbarkeit des Lösungsmittels und der Moleküle. Dieser Einfluss kann durch die Hinzunahme eines konstanten Offsets zur dielektrischen Funktion genähert werden. Die theoretischen Daten der geschlossenen Form beinhalten aufgrund dessen einen konstanten Offset $n(\omega \rightarrow 0) \approx 1,54$ und ergeben eine gute Übereinstimmung mit frühen Arbeiten von Spangenberg *et al.* [133].

Sowohl die experimentellen als auch die theoretischen Daten für den Brechungsindex beschreiben die signifikante Änderung im sichtbaren Spektralbereich zwischen der geschlossen und offenen Ringform. Des Weiteren ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen der Theorie und dem Experiment für das dispersive Verhalten des Brechungsindex der offenen Form, welche sich nur durch einen geringen Offset voneinander unterscheiden. Diese Differenz ist konsistent mit der Differenz im ultravioletten Bereich in den korrespondierenden Absorptionsspektren (siehe Abbildung 36).

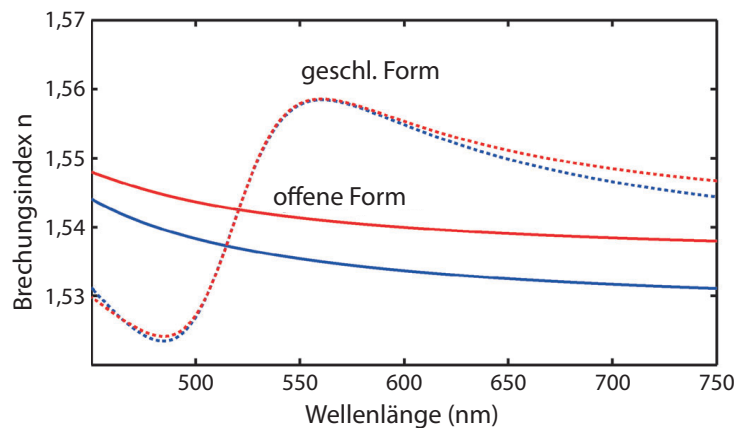


Abbildung 39: Brechungsindex von CMTE als Funktion der Wellenlänge im sichtbaren Spektralbereich basierend auf experimentellen (blau) und theoretisch berechneten Daten (rot). Die signifikante Änderung des Brechungsindex der geschlossenen im Vergleich zur offenen Ringform ist für beide Datensätze deutlich erkennbar [125].

Insgesamt zeigen die spektroskopischen Untersuchungen an dem Diarylethen CMTE, dass das photochrome Molekül alle Voraussetzung zur optischen Steuerbarkeit von Mikrodiskresonatoren aufweisen. Basierend auf diesen Ergebnissen sind vielversprechende Arbeiten zur Kombinationen photonischer Bauelemente, wie den hier strukturierten Zn/SiO₂-Mikrodiskresonatoren, mit dem photochromen Molekül CMTE möglich.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Es wurde erfolgreich ein Herstellungsprozess für maßgeschneiderte Mikrodiskresonatoren basierend auf SiO_2 und einer bei tiefen Temperaturen gewachsenen aktiven ZnO-Schicht entwickelt. Die Optimierung der einzelnen Prozessschritte durch eine stetige morphologische Analyse zielte auf die Reduzierung der Verlustmechanismen zum Beispiel durch Streuung an den Grenzflächen ab. Dieses konnte durch den höchsten bisher für das Materialsystem ZnO publizierten Gütefaktor von $Q_{\text{exp}} = 4712$ bestätigt werden. Messungen mittels eines Rasterkraft- sowie Rasterelektronenmikroskops bestätigten die nahezu atomar flache Oberfläche sowie die steilen Flanken der strukturierten Mikrodiskresonatoren.

Des Weiteren wurden die starken nichtlinearen Eigenschaften von ZnO umfangreich analysiert, um die Möglichkeit der Verwendung von weitverbreiteten Nahinfrarot-Quellen anstatt von UV-Quellen zum Pumpen von photonischen Bauelementen zu untersuchen. Die umfassende Analyse dieser Fragestellung bestand in der Gegenüberstellung der Photolumineszenz unter nichtlinearer und linearer Anregung. Zum Vergleich wurde sowohl eine unstrukturierte Probe als auch ein ZnO-Einkristall unter den identischen Bedingungen untersucht.

Während der Überbandanregung des ZnO-Einkristalls mit einem UV-Laser dominiert die Photolumineszenz nahe der Bandkante im Bereich von 3,28 eV, welche von freien Exzitonen hervorgerufen wird. Des Weiteren ist eine im Vergleich schwache Defektlumineszenz im gelb-grünen Spektralbereich als auch eine Rekombinationsbande bei ca. 3,20 eV, welche einem Donator-Akzeptor-Paar (DAP) zugeordnet werden kann, beobachtbar. Die Defekt- wie auch die DAP-Lumineszenz sind ebenfalls bei gepulster Anregung unterhalb der Bandlücke basierend auf der Drei-Photonen-Absorption beobachtbar. Hinzu kommt ein schwaches Signal der NBE-Photolumineszenz. Aufgrund der niedrigen gemeinsamen Zustandsdichte für Interbandanregungen nahe der Bandkante, dominieren die DAP-Übergänge bei der gleichzeitigen Präsenz von Donator- und Akzeptor-Übergängen im ZnO. Neben den Emissionsbanden, basierend auf elektronischen Interband- und Defekt-Rekombinationsprozessen, weist das Spektrum einen Peak im Bereich von $\sim 2,33\text{eV}$ auf, welcher auf dem Prozess der Frequenzverdopplung basiert. Abschließend wurde die Energie der eingestrahnten Photonen soweit reduziert, dass auch bei simultaner Absorption von drei Photonen die Energie unterhalb der Bandlückenenergie lag. Das Spektrum zeigt zwei scharfe Peaks durch die nichtlinearen optischen Prozesse der Frequenzverdopplung und -verdreifachung auf.

Die unstrukturierte ZnO-Dünnschichtprobe wurde unter identischen Bedingungen optisch vermessen. Die Überbandanregung resultiert in einer Defektlumineszenz bei $\sim 2,21\text{eV}$ und einer Rekombinationsbande bei $\sim 2,92\text{eV}$, die von den Korngrenzen herrührt. Die hochenergetische Flanke der zuletzt genannten Bande weist einen

weiteren Peak bei $\sim 3,23$ eV auf, der durch die bandkanten nahe Rekombination hervorgerufen wird. Der energetische Vergleich der Bandkantenlumineszenz mit der des ZnO-Einkristalls weist eine Differenz auf. Diese wird durch die Zugverspannung, welche aufgrund der Gitterfehlpassung von ZnO und SiO₂ hervorgerufen wird, verursacht. Das PL-Spektrum, welches aus der gepulsten Anregung der ZnO-Dünnschichtprobe unterhalb der Bandlückenenergie ($\lambda_{\text{ex}} = 1065$ nm) resultiert, wird deutlich von einem SHG-Peak bei $\sim 2,34$ eV und der auf bandkanten nahen Rekombinationprozessen basierenden Emission dominiert. Eine schwache Ausprägung weist im Vergleich die Defektlumineszenz bei $\sim 2,09$ eV auf. Die Übergänge an den Korngrenzen sind aufgrund der endlichen Dichte an Oberflächenzuständen im Vergleich zum Einkristall für den ZnO-Dünnschicht nicht beobachtbar.

Abschließend wurden die ZnO/SiO₂-Mikrodiskresonatoren auf ihre optischen Eigenschaften untersucht. Dieses erfolgte sowohl oberhalb als auch unterhalb der Bandlückenenergie. Für beide Anregungsprozesse konnten erfolgreich Flüstergaleriemoden (WGMs) über dem gesamten blau-gelben sichtbaren Spektralbereich zwischen 2,1 eV und 3,0 eV und somit auch, trotz steigender Selbstabsorption, auf der hochenergetischen Flanke des NBE-Peaks beobachtet und tiefgehend analysiert werden. Die Moden konnten allesamt der radialen Quantenzahl $N = 1$ zugeordnet werden. Die Bestimmung eines Gütefaktors unter nichtlinearer Anregung und der Vergleich der Effizienz im Bezug auf die lineare Anregung war nicht möglich, da die spektrale Breite der Resonanzen mit der spektralen Auflösung des verwendeten Spektrometers übereinstimmte. Diese Fragestellung gilt es in zukünftigen Arbeiten durch eine gezielte Anpassung der Messvorrichtung abzuschließen.

Weitere Analysen der WGMs verdeutlichen das dispersive Verhalten von ZnO. Der Modenabstand verringert sich mit steigender Energie. So liegt dieser bei der Betrachtung der Überbandanregung bei einer Modenenergie von 2,28 eV bei ca. 53 meV und sinkt auf 45 meV bei einer Modenenergie von 2,82 eV. Auch für die Anregung unterhalb der Bandlückenenergie lässt sich dieser Verlauf nachweisen. Der Modenabstand von ca. 42 meV bei einer Modenenergie von 2,14 eV sinkt auf einen Wert von ca. 37 meV bei einer Modenenergie von 2,58 eV. Insbesondere die starke Dispersion des komplexen Brechungsindex des MBE-gewachsenen ZnO spielt in diesem Wellenlängenbereich eine große Rolle, da in der Nähe der elektronischen Resonanz bei $\sim 2,92$ eV sowohl der Real- als auch Imaginärteil des komplexen Brechungsindex, aufgrund der Wechselwirkung der optischen Felder mit der elektronischen Polarisation, ansteigt. Der Brechungsindex von SiO₂ kann in diesem Bereich nahezu als konstant angenommen werden. Berechnungen bestätigen, dass ein großer Teil des elektromagnetischen Feldes innerhalb der ZnO-Dünnschicht eingeschlossen ist.

Eine Analyse des energetischen Abstandes der WGMs in Abhängigkeit vom Radius lässt eine Bestimmung des effektiven Brechungsindex zu. Für die Überbandanre-

gung ergibt sich für eine Modenenergie von 2,38 eV ein effektiver Brechungsindex von $n_{\text{eff}} = 1,47$ und für 2,67 eV ein $n_{\text{eff}} = 1,62$. Für die Anregung unterhalb der Bandlückenenergie ergibt sich ein effektiver Brechungsindex von $n_{\text{eff}} = 1,51$ bei einer Modenenergie von 2,39 eV und ein $n_{\text{eff}} = 1,69$ für 2,52 eV. Die genannten Werte entsprechen dem Anstieg des Brechungsindex in Annäherung an die elektronischen Resonanz von ZnO bei $\sim 2,92$ eV, welcher durch ellipsometrische Messungen verifiziert werden konnte.

Die zuvor zusammengefassten Ergebnisse bestätigen die Möglichkeit der effizienten Nutzung von Nahinfrarot-Quellen zum Pumpen von ZnO-basierten Mikrodiskresonatoren. Diese Überlegungen können für zukünftige Forschungsvorhaben fortgeführt bzw. erweitert werden. Neben den Mikrodiskresonatoren bieten sich auch photonische Kristalle zur Realisierung ganzer Schaltkreise zur Verarbeitung von Lichtsignalen an. Durch eine periodische Modulation des Brechungsindex in der Größenordnung der Lichtwellenlänge besitzen diese Bauelemente eine photonische Bandlücke, welche die Lichtausbreitung für bestimmte Frequenzen und Richtungen unterbindet.

Des Weiteren konnte im Rahmen dieser Arbeit durch spektroskopische Untersuchungen an dem Diarylethen CMTE gezeigt werden, dass das betrachtete photochrome Molekül alle Voraussetzung zur optischen Steuerbarkeit von Resonatoren aufweist. Die experimentell aufgenommenen Absorptionsspektren wiesen eine gute Übereinstimmung mit den mittels TD-DFT berechneten Daten auf. Sowohl die experimentellen als auch die theoretischen Daten des Brechungsindex beschreiben die benötigte signifikante Änderung zwischen der geschlossenen und offenen Ringform des Moleküls.

Abschließend wurde gezeigt, dass die photochromen Eigenschaften ebenfalls im festen Zustand als amorpher Film reversibel durchgeführt werden können und eine Zyklenfestigkeit aufweisen. Es wurden somit die Vorarbeiten für die Verwendung photochromer Moleküle zur optischen Steuerbarkeit von photonischen Nano- und Mikrostrukturen geleistet. Weiterführenden Arbeiten könnten sich mit der Entwicklung eines maßgeschneiderten Beschichtungsverfahrens befassen. Dabei muss eine reibungslose Kontrolle der Schichtdicke zum Beispiel durch das Einbetten des Moleküls in eine PMMA-Matrix gegeben sein. Basierend darauf folgen eine Vielzahl an Anwendungen im Bereich der optischen Steuerbarkeit von photonischen Bauelementen zum Beispiel durch die Beschichtung der im Rahmen dieser Arbeit strukturierten Zn/SiO₂-Mikrodiskresonatoren. Ein vielversprechendes Forschungsprojekt besteht in der Analyse der optischen Eigenschaften dieser Hybridstruktur.

Mit den Ergebnissen dieser Arbeit konnte erfolgreich ein Beitrag zur Entwicklung von Bauelementen unter anderem in dem Gebiet der reinen optischen Datenbearbeitung geleistet werden.

A Anhang

A.1 Prozessparameter

Die Probenpräparation fand unter Reinraumbedingungen der Klasse 5 statt. Im ersten Schritt wird die Si(111)-Substrate (formatiert in 10×10 mm Stücken) für jeweils fünf Minuten in Acetone, Isopropanol und entionisierten Wasser mit Unterstützung eines Ultraschallbades gereinigt und mit gasförmigen Stickstoff trocken geblasen.

Thermisches Oxidieren von Si(111)-Substrat

Die natürliche Oxidschicht der Proben wird zuvor mit gepufferter Flusssäure BOE 7:1 (HF : NH₄F = 12.5 : 87.5% Micro Chemicals) behandelt.

Verfahren: trockene Oxidation

Oxidationstemperatur: 1100°C

Oxidationszeit: 1h 28min 55sec

Schichtfarbe: blau-metallisch

Parameter für Elektronenstrahlithografie

Haftvermittler Sprühverfahren:

1,1,1,3,3,3 Hexamethyldisilazane (HMDS) für 300 Sekunden

Lack	ZEP520A von ZEON Chemicals (positiv Lack)
Schleudern	60 µl für 60 s bei 3000 rpm (1000 Rampe)
Aushärten	5 min bei 120°C auf Heizplatte
Beschleunigungsspannung	30 kV
Schreibfeldgröße	100×100 µm (entspricht einer Vergrößerung ×990)
Strahlstrom/Blende	29,4 pA bei einer Blende von 10 µm
Dosis	75 µC/cm ²
Arbeitsabstand	10,2 mm
Schrittweite	Flächen: 16 nm Linien: 16 nm gebogene Elemente: 16 nm
Verweildauer	Flächen: 6,53 µs Linien: 4,082 µs gebogene Elemente: 6,531 µs
Entwickler	3 min in n-Amylacetat
Stoppbad 1	10 s in Methylisobutylketon (MIBK)
Stoppbad 2	2 min in DI-Wasser

Thermisches Aufdampfen der Aluminium-Hartmaske

Anfangsdruck: 3,1E-6 Torr

Aufdampftrate: 72 Hz/s

Schichtdickenkontrolle: Quarzoszillator

Schichtdicke: 50 nm

Lift-Off Prozess

Einweichen Aceton für 20 min

Entferner N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP)

(Remover 1165) für 6 min bei 80°C mit Pipette nachhelfen

Plasmaätzprozess SiO₂

Anlage	Plasmalab 100-ICP 65
Elektrodentemperatur	20°C
Kammerdruck	11 mTorr
Leistung RF	75 W
Leistung ICP	0 W
Fluss CHF ₃	9 sccm
Fluss Ar	30 sccm
DC-Bias	403 V
Rate	~14,3 nm/min

Plasmaätzprozess Si

Anlage	Plasmalab 100-ICP 180
Elektrodentemperatur	20°C
Kammerdruck	15 mTorr
Leistung RF	20 W
Leistung ICP	220 W
Fluss C ₄ F ₆	20 sccm
Fluss SF ₆	30 sccm
DC-Bias	163 V
Dauer	100 s

Nasschemisches Ätzen Si

KOH-Lösung	400 ml DI-Wasser
	125 g KOH-Granulat
	125 ml Isopropanol

Lösung auf der Heiplatte mit Rühraufsatz bei 80°C zum Sieden bringen.

A.2 MBE-Wachstumsparameter

Im Folgenden sind die Wachstumsparameter sowohl von der unstrukturierten als auch der mit den ZnO/SiO₂-Mikrodiskresonatoren strukturierten Probe aufgelistet. Als Ausgangsmaterial dient Si(111)-Substrat der Firma Crystec mit ca. 150 nm thermisch oxidierten Siliziumdioxid.

Startwerte Druck nach Einlass von flüssigen Stickstoff in das Kryoschild:

Growth-Druckmessröhre: 8,10E-10 Torr

Flux-Messröhre: 8,70E-10 Torr

Temperaturwerte Effusionszellen:

Zn-Tip: 405°C

Zn-Base: 255°C

Mg-Tip: 490°C

Mg-Base: 340°C

Cd-Tip: 200°C

Cd-Base: 15°C

PSCT: 300°C

Einstellungen der Plasmazelle bei Zündung:

Sauerstoffzufuhr: 18%

Zündung: 300 W auf 2 W bei 18%

O₂-Terminierung: bei 18% für 15 Minuten

Sauerstoffzufuhr: auf 5% reduziert

Wachstumstempertaur:

PSCT: auf 150°C (5 Minuten Rampe)

Drücke ZnO-Wachstum:

Start-Wachstum:

Growth-Druckmessröhre: 8,2E-6 Torr

Flux-Messröhre: 2,2E-7 Torr

Zwischendruck-Wachstum:

Growth-Druckmessröhre: 7,5E-6 Torr

Flux-Messröhre: 2,2E-7 Torr

End-Wachstum:

Growth-Druckmessröhre: 7,3E-6 Torr

Flux-Messröhre: $2,0E-7$ Torr

Die Wachstumszeit beträgt 11 Minuten mit einer Wachstumsrate im Bereich von 4 nm pro Minute.

A.3 Spektren der optischen Bauelemente

A.3.1 Emissionsspektrum Xenonlampe

Abbildung 40 zeigt das Emissionsspektrum, der als Lichtquelle für die Absorptionsspektren verwendeten Xenonlampe mit markierten charakteristischen Absorptionslinien. Die Emission der Xenonlampe ermöglicht die Aufnahme eines Absorptionsspektrums im Wellenlängenbereich von ca. 300 nm bis 850 nm.

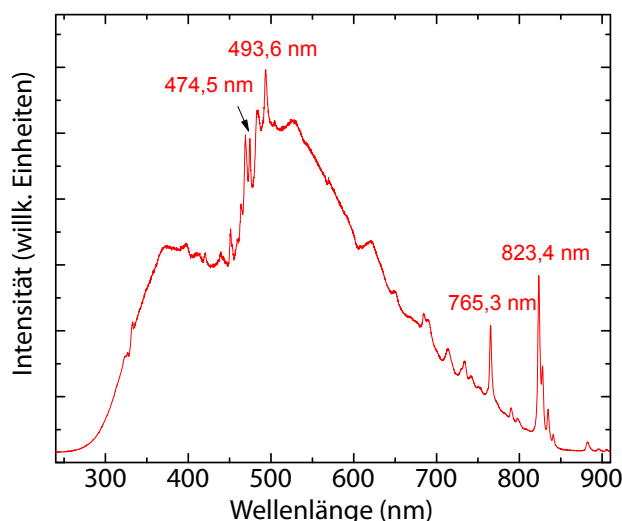


Abbildung 40: Emissionsspektrum der verwendeten Xenonlampe mit markierten charakteristischen Absorptionslinien.

A.3.2 Interferenzfilter

Die Reaktion der Cyclisierung bzw. der Cycloreversion des betrachteten Moleküls wird mit den folgenden Interferenzfiltern hervorgerufen. Dafür wird der entsprechende Interferenzfilter vor die Xenonlampe installiert und die Probe für mindestens 30 Minuten der resultierenden Strahlung ausgesetzt.

Abbildung 41 zeigt das Absorptionsspektrum des verwendeten Interferenzfilters für die Cyclisierung. Der Filter ist durchlässig für Wellenlängen im Bereich von 405 nm und besitzt eine Bandbreite von ca. 10 nm.

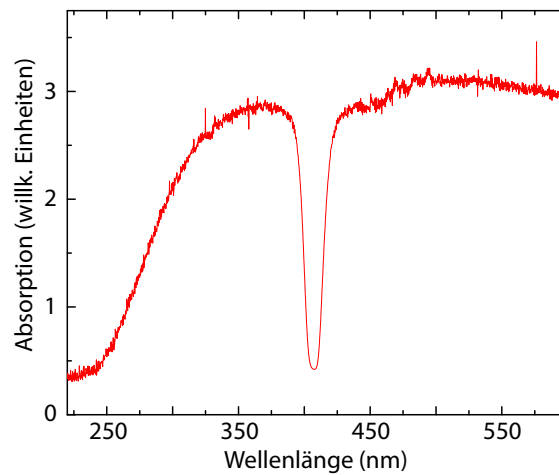


Abbildung 41: Absorptionsspektrum des verwendeten Interferenzfilters mit einer vom Hersteller ausgewiesenen Wellenlänge von 405 nm.

Abbildung 42 zeigt das aufgenommenen Absorptionsspektrum des verwendeten Interferenzfilters für die Cycloreversion. Der Filter ist durchlässig für Wellenlängen im Bereich von 546 nm und besitzt eine Bandbreite von ca. 10 nm.

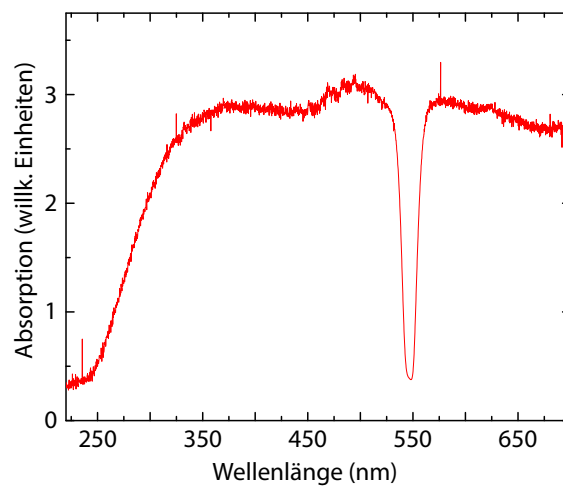


Abbildung 42: Absorptionsspektrum des verwendeten Interferenzfilters mit einer vom Hersteller ausgewiesenen Wellenlänge von 546 nm.

Abbildungsverzeichnis

1	Schematische Darstellung des a) strahlenoptischen und b) wellenoptischen Bildes des Lichteinschlusses in einem Scheibenresonator.	13
2	Schematische Darstellung eines idealen Mikrodiskresonators der Scheibendicke d mit eingezeichneten Koordinatenachsen.	15
3	Beispielhafte elektrische Feldverteilungen in der Ebene eines Mikrodiskresonators mit einer Besetzung der Quantenzahlen von a) $N=1$, $M=1$; b) $N=1$, $M=2$; c) $N=1$, $M=8$; d) $N=2$, $M=8$; e) $N=1$, $M=20$; f) $N=2$, $M=20$. Rot entspricht der höchsten Feldstärke und blau der niedrigsten. Abbildung aus [36].	18
4	Grafische Darstellung des Gütefaktors Q anhand einer Resonanz in Form einer Lorentzkurve.	20
5	Absorptionkoeffizient eines ZnO-Dünnsfilms als Funktion der Photonenenergie mit gekennzeichneten Peaks. A kennzeichnet die Absorptionskante, die durch die Bandlücke von ZnO definiert ist. Die Absorption bei B wird durch die gekörnte Oberfläche hervorgerufen und C basiert auf der Absorption durch Defekte.	23
6	Interpretation von SHG, SFG und DFG im Photonenbild. Die gestrichelten Linien stellen virtuelle Zwischenzustände dar.	28
7	Interpretation der Erzeugung der THG im Photonenbild im Vergleich zur SHG. Die gestrichelten Linien stellen virtuelle Zwischenzustände dar.	31
8	Schematische Darstellung des Prozesses der Drei-Photonen-Absorption von dem Grundzustand 0 in den angeregten Zustand 3 über die virtuellen Zwischenniveaus 1 und 2.	31
9	Schematische Darstellung der Gitterstruktur von ZnO in der hexagonalen Wurtzitstruktur. Die primitive Einheitszelle ist durch rote Verbindungslinien markiert.	33
10	a) Mögliche Bandlückenenergien und a-Gitterkonstanten für a) ZnO-basierte Legierungen b) ZnO-basierte ternäre Verbindungen mit stabiler Wurtzitstruktur, Original aus [66].	34
11	Schematische Abbildung eines Absorptionsspektrums einer photochromen Verbindung.	37
12	Molekulare Struktur der Verbindungsklasse der Diarylethene. Das Schalten zwischen offener und geschlossener Form erfolgt reversibel photochemisch durch Bestrahlung im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich.	38

13	Photochrome Reaktion des Diarylethens CMTE. Die Cyanogruppen (blau markiert) führen zu einer Verschiebung der Absorption zu längeren Wellenlängen.	40
14	Schematische Darstellung a) des PL-Prinzips mit der Bandstruktur von ZnO sowie unter Angaben der Symmetrien für Leistungs- und Valenzband. b) der verschiedenen Rekombinationsarten.	44
15	Schematische Darstellung des verwendeten konfokalen Photolumineszenzaufbau mit eingezeichnetem Strahlengang.	46
16	Schematische Übersicht der Strukturierungsschritte zur Herstellung von SiO ₂ /ZnO-Mikrodiskresonatoren.	51
17	Rasterelektronenmikroskopaufnahmen: a) Seitenansicht und b) vergrößerte Ansicht der Flanken eines Mikrodiskresonators mit einem Durchmesser von 4 μm c) Draufsicht auf eine nicht überwachsene SiO ₂ -Resonatorscheibe mit einem Durchmesser von 7 μm mit sichtbarer Si-Säule.	57
18	AFM-Aufnahmen a) eines 10×10 μm-Ausschnittes und b) eines 2×2 μm-Ausschnittes von der ZnO-Oberfläche einer unstrukturierten Probe.	58
19	Rockingkurven des ZnO(0002)-Peaks mit markierter Halbwertsbreite für einen ZnO-Einkristall (grün) und der MBE-gewachsenen ZnO-Dünnschicht (rot).	59
20	Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Charakterisierung der nichtlinearen optischen Eigenschaften von Halbleiterschichten und -bauelementen.	61
21	PL-Spektren eines ZnO-Einkristalls. Linker eingesetzter Graph: Maximale SHG-Intensität in Abhängigkeit der normierten Laserleistung. Rechter eingesetzter Graph: PL-Intensität der Bandkantenemission bei λ _{ex} = 1065 nm.	63
22	Übersicht über die Anregungs- und Rekombinationsprozesse im ZnO-Einkristall in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge λ _{ex}	64
23	PL-Spektren der ZnO-Dünnschichtprobe bei Raumtemperatur für unterschiedliche Anregungswellenlängen. Eingesetzter Graph: Maximale SHG-Intensität in Abhängigkeit von der normierten Laserleistung für λ _{ex} = 1065 nm.	66
24	Schematische Übersicht über die Anregungs- und Rekombinationsprozesse in der ZnO-Dünnschichtprobe in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge λ _{ex}	67
25	Verhältnis der NBE- und GBE-Emission in Abhängigkeit von der Wiederholzeit der Laserpulse. Die Berechnung basiert auf einem System von Ratengleichungen.	69

26	Überbandanregung durch lineare Anregung ($\lambda_{\text{ex}} = 325 \text{ nm}$) eines Mikrodiskresonators mit einem Durchmesser von $4,75 \mu\text{m}$ (rote Kurve) und von $6,75 \mu\text{m}$ (grüne Kurve). Einsatz: Hochauflösendes μPL -Spektrum mit Lorentzfit einer WGM bei $2,45 \text{ eV}$ und einem Gütefaktor von $Q_{\text{exp}} = 4712$	70
27	Brechungsindex n und Extinktionskoeffizient κ in Abhängigkeit von der Photonenenergie für eine unstrukturierte Referenzprobe mit identischen Wachstumsparametern wie die betrachteten Mikrodiskresonatoren. A kennzeichnet die Absorptionskante, die durch die Bandlücke von ZnO definiert ist. Die elektronische Resonanz bei B ($\sim 2,92 \text{ eV}$) wird durch die gekörnte Oberfläche hervorgerufen. . . .	71
28	a) Resultierendes hochaufgelöstes μPL -Spektrum eines Mikrodiskresonator mit dem Durchmesser von $4,75 \mu\text{m}$ durch Anregung unterhalb der Bandlückenenergie. Die einzelnen WGMs sind mit den zugehörigen azimutalen Quantenzahlen markiert. b) Intensität einer WGM in Abhängigkeit von der eingestrahelten Laserleistung P/P_0 . c) Bestimmung der FWHM durch Anfitten einer Lorentzfunktion. . .	73
29	a) Hochauflösendes PL-Spektrum eines Mikrodiskresonators mit einem Durchmesser von $4,75 \mu\text{m}$ basierend auf der Überbandanregung. b) Modenabstand als Funktion der Modenenergie unterschiedlicher Anregungswellenlängen sowie Scheibendurchmesser.	74
30	Feldintensität $ E_y ^2$ eines Schichtwellenleiters mit einer 153 nm SiO_2 - und 35 nm ZnO-Schicht in einer Umgebung aus Luft für eine betrachtete Wellenlänge von 420 nm . Die Fundamentalmode breitet sich in z -Richtung aus.	76
31	Der Modenabstand als Funktion des Scheibendurchmessers zwischen $4,0 \mu\text{m}$ und $7,0 \mu\text{m}$ für unterschiedliche Emissionsenergien basierend auf der a) Überbandanregung ($\lambda_{\text{ex}} = 325 \text{ nm}$) b) Anregung unterhalb der Bandlückenenergie $\lambda_{\text{ex}} = 1060 \text{ nm}$. Bestimmung des effektiven Brechungsindex basierend auf der Auftragung des Modenabstands als Funktion des reziproken Scheibenradius für c) Überbandanregung ($\lambda_{\text{ex}} = 325 \text{ nm}$) d) Anregung unterhalb der Bandlückenenergie ($\lambda_{\text{ex}} = 1060 \text{ nm}$).	77
32	Schematische Abbildung des Konzeptes: Mit einem photochromen Molekül (hier CMTE) funktionalisierte SiO_2/Zn -Mikrodiskresonatoren mit illustrierter Isomerisierung durch Bestrahlung. Der Farbumschlag der Molekülschicht deutet die Brechungsindexänderung an.	79

33	Berechnungen mittels Dichtefunktionaltheorie von CMTE im Grundzustand in der offenen Form (links) und in der geschlossenen Form (rechts). Rechnungen mit 6-31+(d) Basissatz und unbeschränktem B3LYP-Hybridfunktional [125].	80
34	Fotografie des Messaufbaus zur Analyse des Absorptionsverhalten von CMTE mit rot markiertem Strahlengang.	81
35	Geöffnete (gelb) und geschlossene Ringform (rot) von CMTE in gelöster Form.	82
36	Gegenüberstellung der experimentellen und mittels TD-DFT berechneten Absorptionsspektren von CMTE in der offenen sowie geschlossenen Form unter Berücksichtigung von a) Toluol und b) Acetonitril als Lösungsmittel.	83
37	Geöffnete (gelb) und geschlossene Form (rot) vom CMTE als amorpher Dünnsfilm.	84
38	Absorptionsspektren von CMTE als amorpher Film für die offene (rote Kurve) und geschlossene Ringform (blaue Kurve).	84
39	Brechungsindex von CMTE als Funktion der Wellenlänge im sichtbaren Spektralbereich basierend auf experimentellen (blau) und theoretisch berechneten Daten (rot). Die signifikante Änderung des Brechungsindex der geschlossenen im Vergleich zur offenen Ringform ist für beide Datensätze deutlich erkennbar [125].	87
40	Emissionsspektrum der verwendeten Xenonlampe mit markierten charakteristischen Absorptionslinien.	94
41	Absorptionsspektrum des verwendeten Interferenzfilters mit einer vom Hersteller ausgewiesenen Wellenlänge von 405 nm.	95
42	Absorptionsspektrum des verwendeten Interferenzfilters mit einer vom Hersteller ausgewiesenen Wellenlänge von 546 nm.	95

Literaturverzeichnis

- [1] R. N. Hall, G. E. Fenner, J. D. Kingsley *et al.*, *Coherent Light Emission From GaAs Junctions*, Physical Review Letters, **9** (1962), 366.
- [2] A. Hasegawa, *Amplification and reshaping of optical solitons in a glass fiber-IV: Use of the stimulated Raman process*, Optics Letters, **8** (1983), 650.
- [3] E. Lee und P. Boulton, *The Principles and Performance of Hubnet: A 50 Mbit/s Glass Fiber Local Area Network*, IEEE Journal on Selected Areas in Communications, **1** (1983), 711.
- [4] A. Mekis, J. C. Chen, I. Kurland *et al.*, *High Transmission through Sharp Bends in Photonic Crystal Waveguides*, Physical Review Letters, **77** (1996), 3787.
- [5] S. Lin, *Experimental Demonstration of Guiding and Bending of Electromagnetic Waves in a Photonic Crystal*, Science, **282** (1998), 274.
- [6] Y. A. Vlasov, M. O'Boyle, H. F. Hamann *et al.*, *Active control of slow light on a chip with photonic crystal waveguides*, Nature, **438** (2005), 65.
- [7] A. Hache und M. Bourgeois, *Ultrafast all-optical switching in a silicon-based photonic crystal*, Applied Physics Letters, **77** (2000), 4089.
- [8] K. Nozaki, T. Tanabe, A. Shinya *et al.*, *Sub-femtojoule all-optical switching using a photonic-crystal nanocavity*, Nature Photonics, **4** (2010), 477.
- [9] S. Y. Lin, E. Chow, J. Bur *et al.*, *Low-loss, wide-angle Y splitter at approximately $\sim 1.6\text{-}\mu\text{m}$ wavelengths built with a two-dimensional photonic crystal.*, Optics Letters, **27** (2002), 1400.
- [10] S.-T. Ho, S. L. McCall, R. E. Slusher *et al.*, *High index contrast mirrors for optical microcavities*, Applied Physics Letters, **57** (1990), 1387.
- [11] L. Rayleigh, *The problem of the whispering gallery*, Philosophical Magazine Series 6, **20** (1910), 1001.
- [12] L. Rayleigh, *Further applications of Bessel's functions of high order to the Whispering Gallery and allied problems*, Philosophical Magazine Series 6, **27** (1914), 100.
- [13] K. A. Piegdon, M. Lexow, G. Grundmeier *et al.*, *All-optical tunability of microdisk lasers via photo-adressable polyelectrolyte functionalization*, Optics Express, **20** (2012), 6060.

-
- [14] J. Zhu, A. K. Özdemir, L. He *et al.*, *Single virus and nanoparticle size spectrometry by whispering-gallery-mode microcavities*, Optics Express, **19** (2011), 16195.
- [15] M. Bürger, M. Ruth, S. Declair *et al.*, *Whispering gallery modes in zincblende AlN microdisks containing non-polar GaN quantum dots*, Applied Physics Letters, **102** (2013), 081105.
- [16] M. Ding, D. Zhao, B. Yao *et al.*, *The ultraviolet laser from individual ZnO microwire with quadrate cross section*, Optics Express, **20** (2012), 13657.
- [17] N. Xu, Y. Cui, Z. Hu *et al.*, *Photoluminescence and low-threshold lasing of ZnO nanorod arrays*, Optics Express, **20** (2012), 14857.
- [18] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu *et al.*, *A comprehensive review of ZnO materials and devices*, Journal of Applied Physics, **98** (2005), 1.
- [19] U. Neumann, R. Grunwald, U. Griebner *et al.*, *Second-harmonic efficiency of ZnO nanolayers*, Applied Physics Letters, **84** (2004), 170.
- [20] H. Cao, J. Y. Wu, H. C. Ong *et al.*, *Second harmonic generation in laser ablated zinc oxide thin films*, Applied Physics Letters, **73** (1998), 572.
- [21] Y. Segawa, C. Liu, B. Zhang *et al.*, *Third-harmonic generation from ZnO films deposited by MOCVD*, Applied Physics B: Lasers and Optics, **79** (2004), 83.
- [22] G. I. Petrov, V. Shcheslavskiy, V. V. Yakovlev *et al.*, *Efficient third-harmonic generation in a thin nanocrystalline film of ZnO*, Applied Physics Letters, **83** (2003), 3993.
- [23] X. J. Zhang, W. Ji und S. H. Tang, *Determination of optical nonlinearities and carrier lifetime in ZnO*, Journal of the Optical Society of America B, **14** (1997), 1951.
- [24] A. Zappettini, F. D'Amore, S. M. Pietralunga *et al.*, *Wavelength dependence of the third order non-linear coefficient in hydrothermally grown ZnO crystals*, Physica Status Solidi (C), **1** (2004), 997.
- [25] T. H. Maiman, *Stimulated Optical Radiation in Ruby*, Nature, **187** (1960), 493.
- [26] C. G. B. Garrett, W. Kaiser und W. L. Bond, *Stimulated Emission into Optical Whispering Modes of Spheres*, Physical Review, **124** (1961), 1807.

- [27] J. S. T. Gehler, *Physikalisches Wörterbuch - Achter Band* (Schwickert Verlag, Leipzig, 1836).
- [28] J. Gao, P. Heider, C. J. Chen *et al.*, *Observations of interior whispering gallery modes in asymmetric optical resonators with rational caustics*, Applied Physics Letters, **91** (2007), 181101.
- [29] J. C. Maxwell, *A Dynamical Theory of the Electromagnetic Field*, Philosophical Transactions of the Royal Society of London, **155** (1865), 459.
- [30] M. Borselli, *High-Q Microresonators as Lasing Elements for Silicon Photonics*, Dissertation, California Institute of Technology (2006).
- [31] A. Morand, K. Phan-Huy, Y. Desieres *et al.*, *Analytical Study of the Microdisk's Resonant Modes Coupling With a Waveguide Based on the Perturbation Theory*, Journal of Lightwave Technology, **22** (2004), 827.
- [32] B. E. Little und S. T. Chu, *Estimating surface-roughness loss and output coupling in microdisk resonators*, Optics Letters, **21** (1996), 1390.
- [33] B. E. A. Saleh und M. C. Teich, *Grundlagen der Photonik*, 2 Auflage (Wiley-VCH, 2003).
- [34] M. Borselli, T. Johnson und O. Painter, *Beyond the Rayleigh scattering limit in high-Q silicon microdisks: theory and experiment.*, Optics express, **13** (2005), 1515.
- [35] S. L. McCall, A. F. J. Levi, R. E. Slusher *et al.*, *Whispering-gallery mode microdisk lasers*, Applied Physics Letters, **60** (1992), 289.
- [36] K. A. Piegdon, *Kopplung photonischer Resonatoren mit Flüssigkristallen*, Diplomarbeit, Universität Duisburg-Essen (2007).
- [37] A. A. Savchenkov, A. B. Matsko, D. Strekalov *et al.*, *Low Threshold Optical Oscillations in a Whispering Gallery Mode CaF₂ Resonator*, Physical Review Letters, **93** (2004), 243905.
- [38] E. M. Purcell, *Spontaneous emission probabilities at radio frequencies*, Physical Review, **69** (1946), 681.
- [39] T. J. Kippenberg, S. M. Spillane und K. J. Vahala, *Demonstration of ultra-high-Q small mode volume toroid microcavities on a chip*, Applied Physics Letters, **85** (2004), 6113.
- [40] H. A. Haus, *Waves and Fields in Optoelectronics* (Prentice-Hall, 1984).

-
- [41] B. Min, *Ultra-high-Q microtoroid on-chip resonators for low threshold micro-lasers*, Dissertation, California Institute of Technology (2006).
- [42] I. H. Malitson, *Interspecimen Comparison of the Refractive Index of Fused Silica*, Journal of the Optical Society of America, **55** (1965), 1205.
- [43] J. F. Cordaro, Y. Shim und J. E. May, *Bulk electron traps in zinc oxide varistors*, Journal of Applied Physics, **60** (1986), 4186.
- [44] A. Janotti und C. G. Van de Walle, *Native point defects in ZnO*, Physical Review B, **76** (2007), 1.
- [45] F. Leiter, H. Alves, A. Hofstaetter *et al.*, *Note The Oxygen Vacancy as the Origin of a Green Emission in Undoped ZnO*, Phys. Stat. Sol.(b), **5** (2001), R4.
- [46] F. Leiter, H. Alves, D. Pfisterer *et al.*, *Oxygen vacancies in ZnO*, Physica B: Condensed Matter, **340-342** (2003), 201.
- [47] O. Gaathon, J. Culic-Viskota, M. Mihnev *et al.*, *Enhancing sensitivity of a whispering gallery mode biosensor by subwavelength confinement*, Applied Physics Letters, **89** (2006), 223901.
- [48] R. E. Slusher, A. F. J. Levi, U. Mohideen *et al.*, *Threshold characteristics of semiconductor microdisk lasers*, Applied Physics Letters, **63** (1993), 1310.
- [49] M. Borselli, K. Srinivasan, P. E. Barclay *et al.*, *Rayleigh scattering, mode coupling, and optical loss in silicon microdisks*, Applied Physics Letters, **85** (2004), 3693.
- [50] N. Bloembergen, *Nonlinear Optics*, 4. Auflage (Addison-Wesley Publishing Co. Inc., 1992).
- [51] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, 3. Auflage (John Wiley & Sons, 1999).
- [52] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, 3. Auflage (Elsevier, 2008).
- [53] M. Göppert-Mayer, *Über Elementarakte mit zwei Quantensprüngen*, Annalen der Physik, **401** (1931), 273.
- [54] M. Ruth, T. Zentgraf und C. Meier, *Blue-green emitting microdisks using low-temperature-grown ZnO on patterned silicon substrates*, Optics Express, **21** (2013), 25517.

- [55] M. Ding, D. Zhao, B. Yao *et al.*, *The ultraviolet laser from individual ZnO microwire with quadrate cross section*, Optics Express, **20** (2012), 13657.
- [56] N. Xu, Y. Cui, Z. Hu *et al.*, *Photoluminescence and low-threshold lasing of ZnO nanorod arrays*, Optics Express, **20** (2012), 14857.
- [57] D. Thomas, *The exciton spectrum of zinc oxide*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, **15** (1960), 86.
- [58] A. Hachigo, H. Nakahata, K. Higaki *et al.*, *Heteroepitaxial growth of ZnO films on diamond (111) plane by magnetron sputtering*, Applied Physics Letters, **65** (1994), 2556.
- [59] T. Minami, H. Nanto und S. Takata, *Highly Conductive and Transparent Aluminum Doped Zinc Oxide Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering*, Japanese Journal of Applied Physics, **23** (1984), L280.
- [60] S. Hayamizu, H. Tabata, H. Tanaka *et al.*, *Preparation of crystallized zinc oxide films on amorphous glass substrates by pulsed laser deposition*, Journal of Applied Physics, **80** (1996), 787.
- [61] D.-K. Hwang, S.-H. Kang, J.-H. Lim *et al.*, *p-ZnO/n-GaN heterostructure ZnO light-emitting diodes*, Applied Physics Letters, **86** (2005), 222101.
- [62] H. Long, G. Fang, S. Li *et al.*, *A ZnO / ZnMgO Multiple-Quantum-Well*, **32** (2011), 54.
- [63] S. Sasa, M. Ozaki, K. Koike *et al.*, *High-performance ZnO/ZnMgO field-effect transistors using a hetero-metal-insulator-semiconductor structure*, Applied Physics Letters, **89** (2006), 2845.
- [64] T. Makino, Y. Segawa, M. Kawasaki *et al.*, *Band gap engineering based on $Mg_xZn_{1-x}O$ and $Cd_yZn_{y-1}O$ ternary alloy films*, Applied Physics Letters, **78** (2001), 1237.
- [65] T. Takagi, H. Tanaka, S. Fujita *et al.*, *Molecular Beam Epitaxy of High Magnesium Content Single-Phase Wurzite $Mg_xZn_{1-x}O$ Alloys ($x \simeq 0.5$) and Their Application to Solar-Blind Region Photodetectors*, Japanese Journal of Applied Physics, **42** (2003), L401.
- [66] C. F. Klingshirn, B. K. Meyer, A. Waag *et al.*, *Zinc Oxide - From Fundamental Properties Towards Novel Applications* (Springer Verlag, 2010).

- [67] K. Koike, K. Hama, I. Nakashima *et al.*, *Molecular beam epitaxial growth of wide bandgap ZnMgO alloy films on (1 1 1)-oriented Si substrate toward UV-detector applications*, Journal of Crystal Growth, **278** (2005), 288.
- [68] S. Sadofev, S. Blumstengel, J. Cui *et al.*, *Growth of high-quality ZnMgO epilayers and ZnO/ZnMgO quantum well structures by radical-source molecular-beam epitaxy on sapphire*, Applied Physics Letters, **87** (2005), 18.
- [69] D. A. Kleinman, *Nonlinear Dielectric Polarization in Optical Media*, Physical Review, **126** (1962), 1977.
- [70] X. Zhang und Z. Tang, *Resonant exciton second-harmonic generation in self-assembled ZnO microcrystallite thin films*, Journal of Physics, **15** (2003), 5191.
- [71] X. Yang und S. Xie, *Expression of third-order effective nonlinear susceptibility for third-harmonic generation in crystals*, Applied Optics, **34** (1995), 6130.
- [72] M. Sheik-Bahae, A. Said, T. Wei *et al.*, *Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam*, IEEE Journal of Quantum Electronics, **26** (1990), 760.
- [73] J. He, Y. Qu, H. Li *et al.*, *Three-photon absorption in ZnO and ZnS crystals*, Optics Express, **13** (2005), 9235.
- [74] R. K. Jamal, M. T. Hussein und A. M. Suhail, *Three-Photon Absorption in ZnO Film Using Ultra Short Pulse Laser*, Journal of Modern Physics, **03** (2012), 856.
- [75] H. Dürr und F. Bouas-Laurent, *Photochromism, Molecules, Systems* (Elsevier Amsterdam, 1991).
- [76] J.-S. Lin und H.-T. Chiu, *Photochromic Behavior of Spiropyran and Fulgide in Thin Films of Blends of PMMA and SBS*, Journal of Polymer Research, **10** (2003), 105.
- [77] D. Parthenopoulos und P. Rentzepis, *Transient spectroscopy of a photochromic fulgide*, Journal of Molecular Structure, **224** (1990), 297.
- [78] N. W. Tyler und R. S. Becker, *Photochromic spiropyrans. I. Absorption spectra and evaluation of the π -electron orthogonality of the constituent halves*, Journal of the American Chemical Society, **92** (1970), 1289.

- [79] C. Pac und H. Sakurai, *The photochemical addition of aromatic amines to anthracene*, Tetrahedron Letters, **10** (1969), 3829.
- [80] M. Irie, *Diarylethenes for Memories and Switches*, Chemical Reviews, **100** (2000), 1685.
- [81] R. Hayakawa, M. Petit, K. Higashiguchi *et al.*, *Interface engineering for improving optical switching in a diarylethene-channel transistor*, Organic Electronics, **21** (2015), 149.
- [82] M. Irie und M. Mohri, *Thermally irreversible photochromic systems. Reversible photocyclization of diarylethene derivatives*, The Journal of Organic Chemistry, **53** (1988), 803.
- [83] M. Klessinger und J. Michl, *Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle* (Wiley-VCH, 1989).
- [84] Y. Nakayama, K. Hayashi und M. Irie, *Thermally irreversible photochromic systems. Reversible photocyclization of 1,2-diselenenylethene and 1,2-diindolyethene derivatives*, The Journal of Organic Chemistry, **55** (1990), 2592.
- [85] K. Uchida, T. Ishikawa, M. Takeshita *et al.*, *Thermally irreversible photochromic systems. Reversible photocyclization of 1,2-bis(thiazolyl)perfluorocyclopentenes*, Tetrahedron, **54** (1998), 6627.
- [86] J. C. Owrutsky, H. H. Nelson, A. P. Baronavski *et al.*, *Optical properties and dynamics of a photochromic bithienylethene in solution and in a polymer film*, Chemical Physics Letters, **293** (1998), 555.
- [87] M. Irie, T. Lifka, K. Uchida *et al.*, *Fatigue resistant properties of photochromic dithienylethenes: by-product formation*, Chemical Communications, **8** (1999), 747.
- [88] M. Irie und K. Sayo, *Solvent Effects on the Photochromic Reactions of Diarylethene Derivatives*, Journal of Physical Chemistry, **96** (1992), 7671.
- [89] F. Stellacci, C. Bertarelli, F. Toscano *et al.*, *High quantum yield diarylethene-backbone photochromic polymer*, Advanced Materials, **11** (1999), 292.
- [90] M. Irie, K. Sakemura, M. Okinaka *et al.*, *Photochromism of Dithienylethenes with Electron-Donating Substituents*, Journal of Organic Chemistry, **60** (1995), 8305.

-
- [91] J. Ern, A. Bens, H. D. Martin *et al.*, *Femtosecond reaction dynamics of a photochromic dithienylethene derivative*, Journal of Luminescence, **87** (2000), 742.
- [92] N. Tamai, T. Saika, T. Shimidzu *et al.*, *Femtosecond Dynamics of a Thiophene Oligomer with a Photoswitch by Transient Absorption Spectroscopy*, The Journal of Physical Chemistry, **100** (1996), 4689.
- [93] A. Spangenberg, J. A. Piedras Perez, A. Patra *et al.*, *Probing photochromic properties by correlation of UV-visible and infra-red absorption spectroscopy: a case study with cis-1,2-dicyano-1,2-bis(2,4,5-trimethyl-3-thienyl)ethene*, Photochemical & Photobiological Sciences, **9** (2010), 188.
- [94] H. Ishitobi und Z. Sekkat, *The photoorientation movement of a diarylethene-type chromophore*, Journal of the American, **122** (2000), 12802.
- [95] T. Kawai, T. Koshido und K. Yoshino, *Optical and dielectric properties of photochromic dye in amorphous state and its application*, Applied Physics Letters, **67** (1995), 795.
- [96] Y. Varshni, *Temperature dependence of the energy gap in semiconductors*, Physica, **34** (1967), 149.
- [97] E. Hecht, *Optik* (Oldenbourg, 2005).
- [98] J. Van Campenhout, P. Rojo Romeo, P. Regreny *et al.*, *Electrically pumped InP-based microdisk lasers integrated with a nanophotonic silicon-on-insulator waveguide circuit*, Optics Express, **15** (2007), 6744.
- [99] A. Kiraz, P. Michler, C. Becher *et al.*, *Cavity-quantum electrodynamics using a single InAs quantum dot in a microdisk structure*, Applied Physics Letters, **78** (2001), 3932.
- [100] F. C. Blom, D. R. van Dijk, H. J. W. M. Hoekstra *et al.*, *Experimental study of integrated-optics microcavity resonators: Toward an all-optical switching device*, Applied Physics Letters, **71** (1997), 747.
- [101] K. J. Vahala, *Optical microcavities*, Nature, **424** (2003), 839.
- [102] W. Fang, D. B. Buchholz, R. C. Bailey *et al.*, *Detection of chemical species using ultraviolet microdisk lasers*, Applied Physics Letters, **85** (2004), 3666.
- [103] A. M. Armani, R. P. Kulkarni, S. E. Fraser *et al.*, *Label-Free, Single-Molecule Detection with Optical Microcavities*, Science, **317** (2007), 783.

- [104] C. A. Bader, F. Zeuner, M. H. W. Bader *et al.*, *Nonlinear optical sub-bandgap excitation of ZnO-based photonic resonators*, Journal of Applied Physics, **118** (2015), 213105.
- [105] B. E. Deal und A. S. Grove, *General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon*, Journal of Applied Physics, **36** (1965), 3770.
- [106] W. Kubo und T. Tatsuma, *Conversion of a solid surface from super-hydrophobic to super-hydrophilic by photocatalytic remote oxidation and photocatalytic lithography*, Applied Surface Science, **243** (2005), 125.
- [107] I. Shah, W. V. Enckevort und E. Vlieg, *Absolute etch rates in alkaline etching of silicon (111)*, Sensors and Actuators A: Physical, **100** (2010), 154.
- [108] I. Zobel und M. Kramkowska, *The effect of isopropyl alcohol on etching rate and roughness of (1 0 0) Si surface etched in KOH and TMAH solutions*, Sensors and Actuators A: Physical, **93** (2001), 138.
- [109] I. Zobel, K. Rola und M. Kramkowska, *The effect of isopropyl alcohol concentration on the etching process of Si-substrates in KOH solutions*, Sensors and Actuators A: Physical, **171** (2011), 436.
- [110] K. Sato, M. Shikida, Y. Matsushima *et al.*, *Characterization of orientation-dependent etching properties of single-crystal silicon: effects of KOH concentration*, Sensors and Actuators A: Physical, **64** (1998), 87.
- [111] M. Ruth und C. Meier, *Structural enhancement of ZnO on SiO₂ for photonic applications*, AIP Advances, **3** (2013), 072114.
- [112] M. Ruth, *Photonische Resonatoren aus Zinkoxid-basierten Heterostrukturen*, Dissertation, Universität Paderborn (2014).
- [113] R. Helbig, *Über die Züchtung von größeren reinen und dotierten ZnO-Kristallen aus der Gasphase*, Journal of Crystal Growth, **15** (1972), 25.
- [114] A. Teke, Ü. Özgür, S. Dogan *et al.*, *Excitonic fine structure and recombination dynamics in single-crystalline ZnO*, Physical Review B, **70** (2004), 195207.
- [115] A. Zeuner, H. Alves, D. Hofmann *et al.*, *Optical Properties of the Nitrogen Acceptor in Epitaxial ZnO*, Physica Status Solidi (b), **234** (2002), R7.
- [116] K. T. Queeney, M. K. Weldon, J. P. Chang *et al.*, *Infrared spectroscopic analysis of the Si/SiO₂ interface structure of thermally oxidized silicon*, Journal of Applied Physics, **87** (2000), 1322.

- [117] T. Shimura, H. Misaki, M. Umeno *et al.*, *X-ray diffraction evidence for the existence of epitaxial microcrystallites in thermally oxidized SiO₂ thin films on Si(111) surfaces*, Journal of Crystal Growth, **166** (1996), 786.
- [118] A. Wright und M. Lehmann, *The structure of quartz at 25 and 590° C determined by neutron diffraction*, Journal of Solid State Chemistry, **36** (1981), 371.
- [119] N. Fujimura, T. Nishihara, S. Goto *et al.*, *Control of preferred orientation for ZnOx films: control of self-texture*, Journal of Crystal Growth, **130** (1993), 269.
- [120] D. Wang, H. W. Seo, C. C. Tin *et al.*, *Lasing in whispering gallery mode in ZnO nanonails*, Journal of Applied Physics, **99** (2006), 9.
- [121] R. Chen, B. Ling, X. W. Sun *et al.*, *Room temperature excitonic whispering gallery mode lasing from high-quality hexagonal ZnO microdisks*, Advanced Materials, **23** (2011), 2199.
- [122] J. Dai, C. X. Xu, K. Zheng *et al.*, *Whispering gallery-mode lasing in ZnO microrods at room temperature*, Applied Physics Letters, **95** (2009), 45.
- [123] V. Narayanan und R. Thareja, *Harmonic generation in ZnO nanocrystalline laser deposited thin films*, Optics Communications, **260** (2006), 170.
- [124] B. Seefeldt, K. Altenhöner, O. Tosić *et al.*, *Kinetic studies on visible-light-switchable photochromic fluorophores based on diarylethenes*, Photochemical & Photobiological Sciences, **10** (2011), 1488.
- [125] C. Wiebeler, C. A. Bader, C. Meier *et al.*, *Optical spectrum, perceived color, refractive index, and non-adiabatic dynamics of the photochromic diarylethene CMTE*, Physical Chemistry Chemical Physics : PCCP, **16** (2014), 14531.
- [126] T. Koshido, T. Kawai und K. Yoshino, *Optical and Electrochemical Properties of cis-1,2-Dicyano-1,2-bis(2,4,5-trimethyl-3-thienyl)ethene*, The Journal of Physical Chemistry, **99** (1995), 6110.
- [127] T. Kawai, T. Koshido und Y. Kaneuchi, *Photomemory effects in electrical and optical properties of photochromic dye in the non-crystalline solid state*, Thin solid films, **273** (1996), 195.
- [128] H. Heller, *Organic fatigue-resistant photochromic imaging materials*, IEE Proceedings - I Solid State and Electron Devices, **130** (1983), 209.

- [129] Q. Chen, T. Hiraga und L. Men, *Optical properties and application of photochromic diarylethene*, *Molecular Crystals and*, **345** (2000), 21.
- [130] A. Bellec, M. Cranney, Y. Chalopin *et al.*, *Distinguishing Different Isomers of the Photochromic CMTE Molecule on the Si(100) Surface Studied by STM*, *Journal of Physical Chemistry C*, **111** (2007), 14818.
- [131] T. Koshido und T. Kawai, *Novel photomemory effects in an amorphous photochromic dye*, *Japanese Journal of Applied Physics*, **34** (1995), L 289.
- [132] A. Spangenberg, A. Brosseau, R. Métivier *et al.*, *Fabrication of nanoscale photochromic materials by vapor deposition method*, *Journal of Physical Organic Chemistry*, **20** (2007), 985.
- [133] A. Spangenberg, R. Métivier, R. Yasukuni *et al.*, *Photoswitchable interactions between photochromic organic diarylethene and surface plasmon resonance of gold nanoparticles in hybrid thin films*, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **15** (2013), 9670.

Publikationsliste

- *Nonlinear optical sub-bandgap excitation of ZnO-based photonic resonators*, C.A. Bader, F. Zeuner, M.H.W. Bader, T. Zentgraf, and C. Meier, J. Appl. Phys. **118**, 213105 (2015).
- *Optical spectrum, perceived color, refractive index, and non-adiabatic dynamics of the photochromic diarylethene CMTE*, C. Wiebeler, C.A. Bader, C. Meier, and S. Schumacher, Physical Chemistry Chemical Physics (PCCP) **16**, 14531 (2014).
- *Cubic GaN quantum dots embedded in zinc-blende AlN microdisks*, M. Bürger, R.M. Kemper, C.A. Bader, M. Ruth, S. Declair, C. Meier, J. Förstner and D.J. As: Journal of Crystal Growth **378**, 287 (2013)

Konferenzbeiträge

- *ZnO-based microdisk resonators under nonlinear optical excitation*, C.A. Bader*, F. Zeuner, M. H. W. Bader, T. Zentgraf and C. Meier, International Conference - Nonlinear Optics and Excitation Kinetics in Semiconductors (NOEKS13), Dortmund, Oktober 2016
- *Sub-bandgap excitation of ZnO-based photonic resonators using nonlinear optical processes*, C.A. Bader*, F. Zeuner, M. H. W. Bader, T. Zentgraf and C. Meier, 4th Europhotonics Spring School, Paderborn, April 2015
- *Tailored ZnO Microstructures with Nonlinear Optical Response*, C.A. Bader*, F. Zeuner, M.H. W. Bader, T. Zentgraf and C. Meier, 11th Convention Graduate Programm 1464, Paderborn, Dezember 2014
- *Diarylethenes: Photochromism & Non-adiabatic Dynamics*, C. Wiebeler*, C.A. Bader, C. Meier, and S. Schumacher, 10th Convention Graduate Programm 1464, Paderborn (Germany), November 2013
- *Functionalization of Microresonators Utilizing Photochromic Diarylethenes*, C.A. Bader*, C. Wiebeler, S. Schumacher, and C. Meier, 3rd Europhotonics Spring School, Porquerolles (Frankreich), April 2014
- *Photochromic Diarylethenes for Optically Tunable Microdisk Resonators*, C.A. Bader*, C. Wiebeler, S. Schumacher, and C. Meier, 10th Convention Graduate Programm 1464, Paderborn (Germany), November 2013

- *Electronic and Optical Properties of Photochromic Diarylethenes*, C. Wiebeler*, C.A. Bader, C. Meier, and S. Schumacher, International Conference on Density Functional Theory and its Applications, Durham (UK), September 2013
- *Optical tuning of microdisk resonators using photochromic molecules*, C.A. Bader*, C. Wiebler, S. Schumacher and C. Meier, 9th Convention Graduate Programm 1464, Paderborn, Dezember 2012

Finanzielle Förderungen

Diese Arbeit wurde gefördert durch die finanzielle Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Graduiertenprogramms *Micro- and Nanostructures in Optoelectronics and Photonics* (Research training group 1464) und dem Sonderforschungsbereich/Transregio *Tailored Nonlinear Photonics: From Fundamental Concepts to Functional Structures* (TRR 142).

Danksagung

Zum Schluss möchte ich noch die Gelegenheit nutzen, mich bei all denjenigen Menschen zu bedanken, die mich während der Erstellung meiner Dissertation begleitet und unterstützt haben.

Ein besonderer Dank gilt

- Herrn Prof. Dr. Cedrik Meier für die Möglichkeit dieses interessante Thema bearbeiten zu können, für die gute Betreuung und die Unterstützung während der gesamten Arbeit.
- Herrn Prof. Dr. Jens Förstner für die Übernahme der Zweitbegutachtung.
- Herrn Dr. Christian Wiebeler und Herrn Prof. Dr. Stefan Schumacher für die theoretische Berechnung und die gute Zusammenarbeit.
- Herrn Prof. Dr. Thomas Zentgraf für die fachliche Unterstützung und das zur Verfügung stellen seines Laborequipments.
- Franziska Zeuner für die tolle Zusammenarbeit im Labor sowie die fachliche und mentale Unterstützung.
- allen jetzigen und ehemaligen Gruppenmitgliedern für die Ratschläge, Hilfestellungen sowie das gute Betriebsklima. Insbesondere Nils für die Unterstützung während den Messungen und seinen ausdauernden Optimismus sowie Sandro für die tollen Gesprächsrunden.
- Matze für die moralische Unterstützung und das Korrekturlesen dieser Arbeit.
- Holger für die fachlichen und motivierenden Gespräche.
- Maxmilian Albert, dem Experten am Ellipsometer.
- allen Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstatt in Paderborn für die präzise Anfertigung zahlreicher Bauteile.
- Herrn Johannes Pauli für die zuverlässige Versorgung mit den tiefkalten Gasen.
- meinen Eltern, die mir das Studium erst ermöglichten, stets zur Seite stehen und mich bei der Betreuung meiner Tochter während dieser Zeit entlastet haben.

-
- meiner Schwester Sarah, die mir in allen Lebenssituationen stets den Rücken stärkt.
 - meinem Mann Manuel für seine Unterstützung, seine Liebe und seine Geduld.
 - meiner Tochter Marie, die mich durch ihre liebevolle und ehrliche Art jeden Tag aufs Neue motivierte.