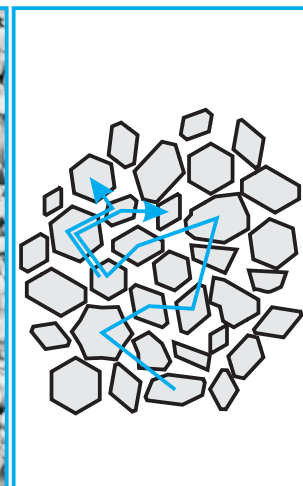
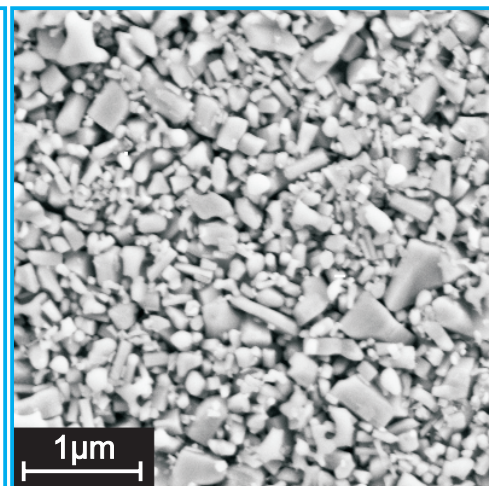
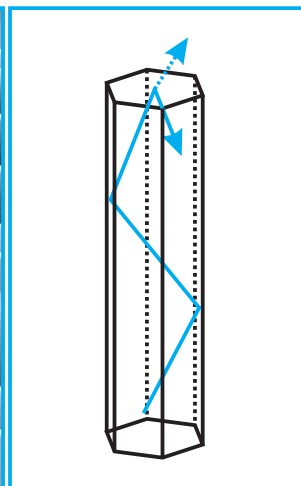
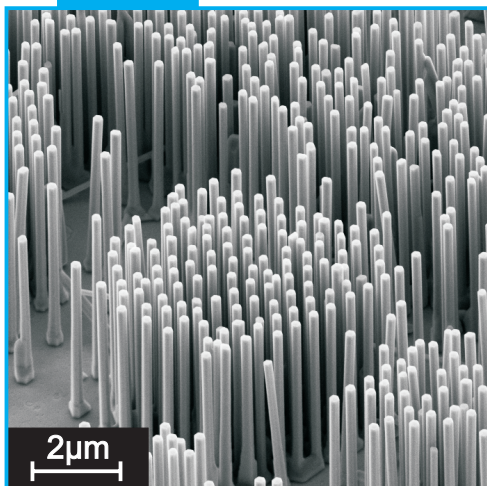


Johannes Albert Fallert

# Stimulierte Emission in Zinkoxid-Nanostrukturen



Institut für Angewandte Physik



Universität Karlsruhe (TH)  
Forschungsuniversität • gegründet 1825

# Stimulierte Emission in Zinkoxid-Nanostrukturen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN  
von der Fakultät für Physik  
der Universität Karlsruhe (TH)

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Phys. Johannes Albert Fallert  
aus Bühl

Tag der mündlichen Prüfung : 30.01.2009  
Referent : Prof. Dr. H. Kalt  
Korreferent : Prof. Dr. C. F. Klingshirn



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Materialeigenschaften des Halbleiters Zinkoxid</b>	<b>7</b>
2.1	Kristallstruktur . . . . .	7
2.2	Optische Eigenschaften im nahen Ultraviolettbereich . . . . .	8
2.2.1	Elektronische Zustände und optische Übergänge . . . . .	8
2.2.2	Exzitonen . . . . .	10
2.2.3	Photolumineszenz im Bereich linearer Optik . . . . .	12
<b>3</b>	<b>Herstellung von Zinkoxid-Nanosäulen</b>	<b>17</b>
3.1	Gasphasenabscheidung . . . . .	18
3.2	Vorstrukturierung der Substrate . . . . .	21
3.3	Dotierung . . . . .	23
<b>4</b>	<b>Zinkoxid-Nanosäulen als Laser</b>	<b>29</b>
4.1	Überblick zur Funktionsweise eines Laser . . . . .	29
4.2	Optische Verstärkung in Zinkoxid . . . . .	33
4.2.1	Optische Übergänge in Zinkoxid unter Hochanregung . . . . .	33
4.2.2	Berechnete Verstärkungsspektren eines Elektron-Loch-Plasmas . . . . .	39
4.3	Optische Resonanzen in Zinkoxid-Nanosäulen . . . . .	41
4.3.1	Modellierung der Resonanzen in Zinkoxid-Nanosäulen . . . . .	44
<b>5</b>	<b>Laserdynamik in Zinkoxid-Nanosäulen</b>	<b>49</b>
5.1	Versuchsaufbau zur zeitaufgelösten Photolumineszenzmessung . . . . .	49
5.2	Laserdynamik . . . . .	52
5.2.1	Zeitaufgelöste Messung der Laseremission . . . . .	52
5.2.2	Laserschwellen und Modenwettbewerb . . . . .	54
5.2.3	Spektrale Verschiebung der Lasermoden . . . . .	56
5.2.4	Emissionsdynamik bei verschiedenen Nanosäulen . . . . .	61
5.2.5	Vergleich mit simulierter Modenstruktur . . . . .	63
5.2.6	Limitierungen der ultrakurz-gepulsten Anregung . . . . .	66

<b>6</b>	<b>Laseremission aus Nanosäulen unter quasistationärer Anregung</b>	<b>69</b>
6.1	Versuchsaufbau . . . . .	69
6.1.1	Probenpräparation . . . . .	71
6.2	Laseremission abgelöster Nanosäulen . . . . .	73
6.2.1	Abschätzung der Erwärmung . . . . .	77
6.2.2	Räumliche Abstrahlung . . . . .	80
6.2.3	Vergleich der Laserschwelle von Nanosäulen verschiedener Länge	81
6.3	Temperaturabhängigkeit der Laseremission . . . . .	82
<b>7</b>	<b>Charakterisierung von Pulvern aus Zinkoxid-Nanokristallen</b>	<b>87</b>
7.1	Größenverteilung . . . . .	87
7.2	Photolumineszenz im Bereich linearer Optik . . . . .	89
7.2.1	Vergleich der externen Quanteneffizienz . . . . .	91
7.2.2	Charakteristische Emissionsbande in Zinkoxid-Pulver . . . . .	93
7.3	Thermische Behandlung der Pulver . . . . .	98
<b>8</b>	<b>Random Lasing in nanokristallinen Zinkoxid-Pulvern</b>	<b>101</b>
8.1	Prinzip des Random Lasing . . . . .	101
8.2	Laseremission aus nanokristallinen Zinkoxid-Pulvern . . . . .	107
8.2.1	Laser-Fluktuationen unter Einzelpulsanregung . . . . .	108
8.2.2	Abhängigkeit der Laserschwelle von Partikelgrößen . . . . .	112
8.2.3	Verlauf der Emission bei kryogenen Temperaturen . . . . .	117
8.3	Mikroskopisch definierte Strukturen aus Zinkoxid-Pulver . . . . .	119
8.3.1	Räumliche Modenausdehnung . . . . .	121
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>127</b>
<b>A</b>	<b>Probenverzeichnis</b>	<b>133</b>
	<b>Publikationen</b>	<b>135</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>145</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>159</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>163</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Der Versuch, die großen Forschungstrends der letzten zehn Jahre rückblickend zu identifizieren, führt zwangsläufig auf den Begriff der *Nanotechnologie*. Ein Trend, dessen Höhepunkt längst noch nicht erreicht scheint. Das Bundesministerium für Forschung und Bildung zeichnet die Nanotechnologie als eine der Schlüsseltechnologien des 21. Jahrhunderts aus und rechnet für das Jahr 2015 mit einem weltweiten Marktpotential nanotechnologisch basierter Produkte von etwa einer Billion Euro im Jahr [1]. Der Begriff der Nanotechnologie umfasst in einem allgemeinen Verständnis die Untersuchung, Anwendung und Herstellung von Strukturen, molekularen Materialien und Systemen mit einer Dimension unterhalb eines Mikrometers.

Die Nanotechnologie steht dabei einerseits in der Linie zunehmender Miniaturisierung technischer Bauteile. Gerade im Bereich der Halbleitertechnologie lässt sich der Fortschritt vergangener Jahrzehnte im Wesentlichen darauf zurückführen, dass durch progressive Miniaturisierung eine stets größere werdende Anzahl funktioneller elektronischer Elemente auf einer bestimmten Fläche untergebracht werden konnten. Seit nun über 40 Jahren lässt sich dieser Trend gesteigerter Leistungsfähigkeit in der Informationstechnologie durch ein 1965 von G. Moore formuliertes exponentielles Wachstum beschreiben [2].

Die Besonderheit der Nanotechnologie und damit auch ihr außerordentliches Potential liegt andererseits nicht nur darin, lediglich eine Verkleinerung bekannter Technik zu erreichen, sondern bietet die Möglichkeit gänzlich neuer Funktionalitäten. Grundlage dessen ist, dass eine Vielzahl von Materialien und Strukturen auf Nanometerskala Eigenschaften aufweisen, die sich deutlich von den entsprechenden makroskopischen Eigenschaften unterscheiden. Dies hat verschiedene Ursachen. Zum einen kann eine derartige Abweichung auf einer starken Erhöhung von Oberflächeneffekten basieren, da in dieser Größenskala das Verhältnis der Oberfläche zum Volumen eines

Objekts stark vergrößert ist. Durch eine Strukturierung makroskopisch ausgedehnter Oberflächen auf Nanometerskala lassen sich auch deren Eigenschaften gezielt beeinflussen. Ein bekanntes Beispiel hierfür ist der sogenannte „Lotus-Effekt“, durch den sich Verschmutzungen auf entsprechend strukturierten Oberflächen mittels Wasser rückstandsfrei ablösen lassen [3].

Neben solchen stark ausgeprägten Oberflächeneffekten spielen jedoch auch noch andere größeninduzierte Effekte in Nanostrukturen eine bedeutende Rolle. Insbesondere treten in dieser Größenskala quantenmechanische Effekte hervor, die sich gezielt nutzen lassen. In bestimmten Halbleiterheterostrukturen lassen sich beispielsweise Elektronen auf einen Raumbereich von nur einigen Nanometern beschränken. In solchen „Quantenpunkten“ bilden die Elektronen eine stehende Welle mit einer quantisierten Energie, die sich gezielt über die Größe der Struktur bestimmen lässt. Solche Strukturen bieten damit unter anderem die Möglichkeit, die Wellenlänge abgestrahlten Lichts präzise zu definieren [4].

Nicht nur der Wellencharakter der Elektronen sorgt für außergewöhnliche optische Eigenschaften von Nanostrukturen, sondern auch der Wellencharakter des Lichts. Diese Eigenschaften beruhen insbesondere darauf, dass derartige Objekte von ihrer Größenordnung in dem Bereich der Lichtwellenlänge oder darunter liegen. Beispielsweise führen Nanopartikel in der Größenordnung der Wellenlänge zu einer äußerst starken Streuung des Lichts und werden daher als Pigmente weißer Farbe genutzt. In Materialien mit einer auf Nanometerskala strukturierten periodischen Modulation des Brechungsindex, den „Photonischen Kristallen“, lässt sich Licht sogar in Abhängigkeit der Strukturierung gezielt wellenlängenselektiv reflektieren und analog zu den Quantenpunkten auch innerhalb eines bestimmten Raumbereichs in einer stehenden Welle (Mode) lokalisieren [5].

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der stimulierten Emission in Nanostrukturen aus Zinkoxid (ZnO). ZnO ist ein transparenter II-VI Verbindungshalbleiter mit einer Bandlücke im nahen Ultraviolett (UV). Bereits in den 50er bis 80er Jahren des 20. Jahrhunderts gab es eine Periode intensiver Forschung an ZnO [6]. Das große Interesse an dem Halbleiter basierte im Wesentlichen auf der Hoffnung mittels ZnO kostengünstige Leuchtdioden (LED) bzw. Laserdioden im nahen UV-Bereich zu realisieren. Da eine UV-LED mittels geeigneter Farbstoffe effizient zu einer Weißlicht-LED modifiziert werden kann, birgt solch eine Technologie das Potential einer Umwälzung der Beleuchtungstechnik hin zu einer wesentlich höheren Energieeffizienz. ZnO sollte dabei als Alternative zu dem relativ teuren und technisch schwer handhabbaren III-V Halbleiter Galliumnitrid (GaN), welcher eine nahezu identische Bandlücke aufweist, etabliert werden. Aufgrund mangelnder Erfolge in der für optoelektronische Bauteile notwendigen p-Dotierung von ZnO ebte das Interesse an ZnO Anfang der 80er Jahre weltweit wieder ab. GaN hingegen konnte sich aufgrund

---

einiger technischer Fortschritte in der Anwendung etablieren und das Material bildet die Grundlage aktueller weißer LEDs und blauer Laserdioden [7].

Trotzdem erlebt das wissenschaftliche Interesse an ZnO seit nun etwa zehn Jahren eine äußerst starke Rückkehr in die Forschung [6]. Diese wurde im Wesentlichen dadurch angetrieben, dass sich ZnO als ein Material erweist, welches sich auf hervorragende Weise zur Herstellung vielfältiger Nanostrukturen eignet. ZnO zeigt eine hohe Tendenz zu selbstorganisiertem Wachstum. Je nachdem welche Bedingungen für das Wachstum vorgegeben werden, kann ZnO in einer Vielzahl von Nanostrukturen kristallisieren [8]. Weiterhin stimmen jüngste Erfolge in der p-Dotierung von ZnO und die erfolgreiche Herstellung einer ZnO-LED [9] optimistisch, was die Bedeutung des Materials in der Opto-Elektronik der Zukunft angeht.

Im Zentrum dieser Arbeit steht die Untersuchung von ZnO-Nanostrukturen als Laser (engl.: „Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation“). Dabei wird die Laseremission aus zwei Kategorien von ZnO-Nanostrukturen detailliert untersucht:

Zum einen sind dies stabförmige ZnO-Nanosäulen mit einem hexagonalen Querschnitt von typischerweise 50 bis 500 nm Durchmesser. Derartige Nanosäulen, die teilweise auch als Nanodrähte bezeichnet werden, lassen sich als nahezu perfekte Einkristalle in einem selbstorganisierten Wachstumsprozess herstellen [10, 11]. Neben vielen anderen herausragenden Eigenschaften solcher Nanosäulen ist das Interesse an dieser Struktur zu hohem Maße mit deren Eignung als Laseremitter verknüpft [12, 13]. Eine Nanosäule aus ZnO bildet dabei unter entsprechender Anregung ein optisch verstärkendes Medium, in dem gleichzeitig durch deren intrinsische Wellenleiterstruktur ein für die Laseremission notwendiger Lichteinschluss gewährleistet wird. Die genaue Wellenlänge der emittierten Strahlung ist dabei definiert über die Geometrie der individuellen Säule und die dadurch festgelegten Moden [14]. Da sich Nanosäulen in dichten und ausgedehnten Feldern fabrizieren lassen, können solche Strukturen die Grundlage einer effizienten Laserdiode im UV-Bereich bilden.

Als zweite Kategorie von ZnO-Nanostrukturen werden Pulver aus unregelmäßig geformten ZnO-Kristallen untersucht. Die untersuchten Pulver beinhalten dabei Partikel von einer durchschnittlichen Größe im Bereich von 70 bis 380 nm. Solche Pulver werden industriell in großen Mengen produziert und finden beispielsweise Anwendung in weißer Farbe und Sonnencremes. Auch aus solchen ungeordneten Ensembles von ZnO-Partikel lässt sich Laseremission erreichen [15]. Der notwendige Lichteinschluss tritt dabei durch die starke Streuung des Lichts entlang zufälliger Pfade in dem Pulver auf [16]. Derartige unkonventionelle Laseremitter bieten unter anderem die Möglichkeit, über stimulierte Emission die Abstrahlleistung von Lichtquellen zu optimieren, ohne dabei auf eine teure Präzisionsoptik angewiesen zu sein. Besonderes Forschungsinteresse an solch einem „Random Laser“ ist durch das teilweise



Auftreten von spektral schmalen Laserlinien in der emittierten Strahlung begründet [17]. Nach aktuellem Stand der Forschung können solche Resonanzen sowohl durch eine starke Lokalisierung des Lichts sowie durch weit ausgedehnte vergleichsweise kurzlebige Moden zustandekommen [18, 19].

## **Gliederung und Inhalt der Arbeit**

Der Inhalt dieser Arbeit ist folgendermaßen gegliedert:

In dem folgenden Kapitel 2 werden zunächst die generellen und für ZnO material-spezifischen Grundlagen der Halbleiterphysik vorgestellt. Neben Erläuterungen zu dem Kristallaufbau von ZnO werden im Wesentlichen die für diese Arbeit grundlegenden optischen Eigenschaften von ZnO diskutiert. Das Kapitel beschränkt sich dabei zunächst auf den Bereich geringer optischer Anregungsstärken.

Kapitel 3 gibt einen Überblick über gängige Verfahren zur Herstellung von ZnO-Nanosäulen. Detailliert wird insbesondere die Methode der Gasphasenabscheidung beschrieben, mit der die meisten der untersuchten Nanosäulen selbstorganisiert gewachsen wurden. Ebenso werden Methoden zur Vorstrukturierung von Substraten vorgestellt, mit der sich das Wachstum gezielt kontrollieren lässt. Anschließend wird noch auf Möglichkeiten zur Dotierung von Nanosäulen eingegangen und wie sich diese in optischen Messungen nachweisen lässt.

In Kapitel 4 werden vorab die essentiellen Bedingungen für das Erreichen von Laseremission besprochen. Anschließend werden die Möglichkeiten zu einer optischen Verstärkung in ZnO diskutiert. Im Zuge dessen werden die optischen Eigenschaften von ZnO unter hohen optischen Anregungsstärken erklärt. Schließlich wird auf die in ZnO-Nanosäulen maßgeblichen optischen Resonanzen eingegangen, welche sich in einer numerischen Simulation berechnen lassen.

Experimentelle Ergebnisse zur Laseremission einzelner ZnO-Nanosäulen nach Anregung mit fs-Laserpulsen sind in Kapitel 5 dargelegt. Das Kapitel beginnt mit einer Beschreibung der verwendeten Messapparatur. In den Messungen nach fs-Anregung lässt sich in individuellen Nanosäulen eine multimodale Laseremission nachweisen, die eine komplexe Dynamik aufweist. Diese wird im Rahmen dieser Arbeit das erste Mal ausführlich erläutert. Die beobachtete multimodale Emission kann dabei auf die optischen Resonanzen in der individuellen Säule zurückgeführt werden.

Ergebnisse aus Messungen zur Laseremission einzelner ZnO-Nanosäulen unter optischer Anregung mit ns-Laserpulsen folgen in Kapitel 6. Über diese Art der Anregung lässt sich die Emission der Nanosäule unter näherungsweise stationären Bedingungen untersuchen. Dabei ergeben sich zusätzliche Erkenntnisse über die räumliche

---

Abstrahlung, über die Stabilität der Laseremission sowie über die Einflüsse einer Temperaturänderung.

In Kapitel 7 werden verschiedene nanokristalline ZnO-Pulver charakterisiert. Das Kapitel beschränkt sich dabei auf die optischen Messungen im Bereich niedriger optischer Anregungsstärken. Dabei wird ein besonderes Augenmerk auf eine in den ZnO-Nanopartikel stark ausgeprägte Emissionsbande gelegt deren starke Ausprägung mit den geringen Partikelgrößen in Verbindung gebracht wird.

Der auftretende Effekt des Random Lasing in nanokristallinen ZnO-Pulvern wird in Kapitel 8 behandelt. Die im vorigen Kapitel beschriebenen Proben werden dabei bezüglich ihrer Eignung als Random Laser verglichen. Hierbei zeigt die notwendige Anregungsschwelle eine klare Abhängigkeit von den mittleren Partikelgrößen der Pulver. Während Messungen an ausgedehnten Volumina von ZnO-Pulver starke Fluktuationen in den beobachteten scharfen Laserlinien aufweisen, werden in definierten mikroskopischen Feldern aus ZnO-Pulver äußerst stabile Moden beobachtet und deren räumliche Ausdehnung bestimmt. Das simultane Auftreten von sowohl räumlich stark lokalisierten als auch weit ausgedehnten Moden konnte im Rahmen dieser Arbeit erstmals beobachtet werden.

Eine Zusammenfassung der entscheidenden Ergebnisse dieser Arbeit, sowie ein Ausblick auf die geplante Forschungsentwicklung in diesem Gebiet findet sich im abschließenden Kapitel 9.



# Kapitel 2

## Materialeigenschaften des Halbleiters Zinkoxid

In diesem Kapitel werden für diese Arbeit grundlegende Materialeigenschaften des II-VI Halbleiters ZnO kurz zusammengefasst. Dabei wird zunächst der atomare Aufbau eines ZnO-Kristalls beschrieben. Im anschließenden Abschnitt werden dann relevante optische Eigenschaften diskutiert. Von größtem Interesse für diese Arbeit ist die Photolumineszenz (PL) im nahen UV-Bereich, in der bei hinreichender optischer Anregungsstärke Laseremission auftritt. Dieses Kapitel beschränkt sich jedoch zunächst auf optische Anregungsstärken deutlich unterhalb der Laserschwelle. Da die PL in diesem Bereich vor allem durch die verschiedenen Defekte im Kristall geprägt ist, lässt sich dieser durch derartige Messungen charakterisieren.

### 2.1 Kristallstruktur

Die unter Normalbedingungen energetisch günstigste Kristallstruktur von ZnO ist die Wurtzitstruktur [20], die in Abb. 2.1 schematisch dargestellt ist. Der Kristall weist hierbei einen kovalenten Bindungstyp mit einem erheblichen Anteil ionischen Charakters auf. Typisch für eine kovalente Bindung aus  $sp^3$ -Hybridorbitalen ist eine tetraedrische Bindungsform. Die primitiven Translationsvektoren  $\mathbf{a}_1$  und  $\mathbf{a}_2$  liegen in einer Ebene und spannen einen Winkel von  $120^\circ$  auf. Zusammen mit dem senkrecht dazu stehenden Vektor  $\mathbf{c}$  spannen sie die primitive Einheitszelle auf. Die zugehörigen Gitterkonstanten sind  $a_1=a_2 \approx 0,325$  nm und  $c \approx 0,521$  nm [21]. Eine Besonderheit der Wurtzitstruktur ist deren hexagonales Bravaisgitter und die zugehörige sechszählige Drehsymmetrie ( $C_{6V}$  Punktgruppe) um die polare  $\mathbf{c}$ -Achse, wie sich in Abb. 2.1 deutlich erkennen lässt.

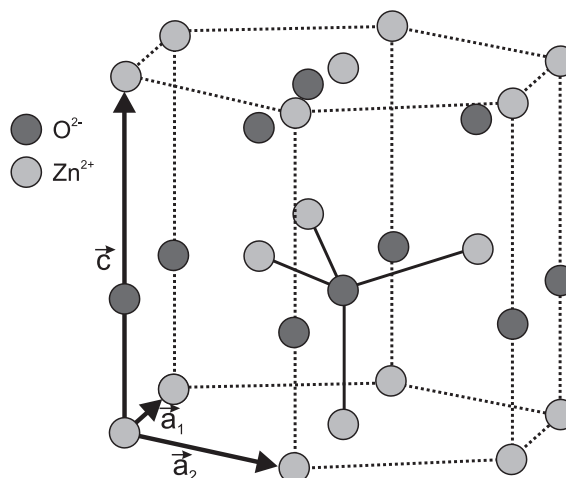


Abbildung 2.1: Die Kristallstruktur von ZnO in der Wurzitphase. Dargestellt ist ein Ausschnitt, der die hexagonale Kristallsymmetrie verdeutlicht. Hervorgehoben ist ebenfalls die tetraedrische Bindungsanordnung.

Neben einer Kristallisation in der Wurzitstruktur ist es für ZnO ebenfalls unter entsprechenden Bedingungen möglich, in der Zinkblende oder Kochsalz Kristallstruktur zu kristallisieren. Eine stabile Kristallisation in der Zinkblendestruktur kann beispielsweise mittels epitaktischem Wachstum erzielt werden, während die Kochsalzkonfiguration nur unter starkem äußeren Druck stabilisiert werden kann [22].

## 2.2 Optische Eigenschaften im nahen Ultraviolettbereich

### 2.2.1 Elektronische Zustände und optische Übergänge

ZnO ist ein Halbleiter mit einer großen Bandlücke von  $E_g \approx 3,44$  eV (bei 4 K, [21]). Die optischen Eigenschaften von ZnO im nahen UV, d.h. von Photonenenergien im Bereich der Bandlücke, werden im Wesentlichen durch die energetischen Zustände der kristallbindenden Elektronen aus Zink (4s) und Sauerstoff (2p) bestimmt. Im Bild der ionischen Bindung bildet hierbei die aufgefüllte 2p Schale des O<sup>2-</sup> die energetisch höchsten Valenzbänder in ZnO aus. Die entleerten 4s Niveaus des Zn<sup>2+</sup> definieren hingegen das unterste Leitungsband. Im Bild der kovalenten Bindung führen die bindenden sp<sup>3</sup>-hybrid Orbitale zu den Valenzbändern, während das Leitungsband aus den energetisch tiefsten anti-bindenden sp<sup>3</sup>-hybrid Orbitalen gebildet wird. Beide Betrachtungsweisen führen dabei zu identischen Symmetrien der Bänder. In Abb. 2.2 ist die Dispersionsrelation  $E(\mathbf{k})$  dieser Bänder in der Nähe des  $\Gamma$ -Punktes (d.h. bei dem Wellenvektor  $\mathbf{k} = 0$ ) dargestellt. Da sowohl das energetische Minimum des Leitungsbandes als auch die Maxima der Valenzbänder im  $\Gamma$ -Punkt zu finden sind,

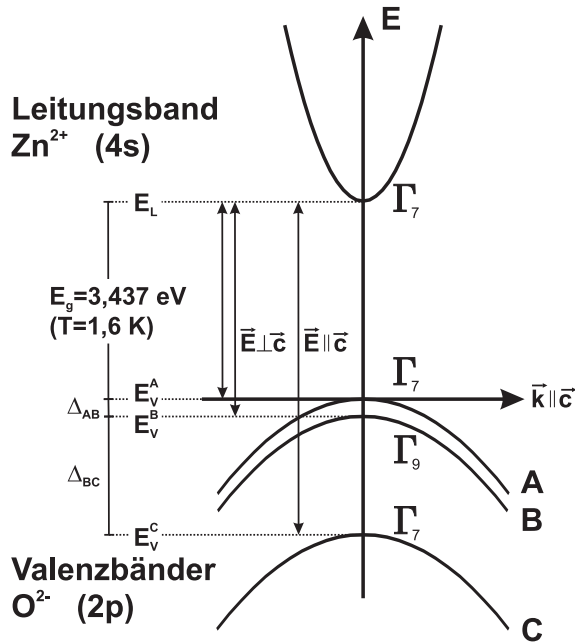


Abbildung 2.2: Elektronische Bandstruktur von ZnO um den  $\Gamma$ -Punkt. Die angegebenen Größen der Bandlücke, sowie der Abstände  $\Delta_{AB} = 4,9 \text{ meV}$  und  $\Delta_{BC} = 43,7 \text{ meV}$  sind in [23] gelistet. Gezeigt ist die Richtung  $\vec{k} \parallel \vec{c}$ . Für  $\vec{k} \perp \vec{c}$  können die Bänder mit  $\Gamma_7$  Symmetrie eine leichte Abweichung aufweisen, bedingt durch einen zusätzlichen Term linear in  $\vec{k}$  [24].

spricht man von einem *direkten Halbleiter*.

Im Rahmen der Gruppentheorie [25] ergibt sich die Symmetrie des Leitungsbandes im  $\Gamma$ -Punkt aus der Symmetrie der s-Schale ( $\Gamma_1$ ) und des Elektronenspins ( $\Gamma_7$ ) zu  $\Gamma_1 \otimes \Gamma_7 = \Gamma_7$ . Durch die aus dem Kristallfeld und der Spin-Bahn-Wechselwirkung resultierenden Aufspaltungen kommt es zu einer Teilung der 2p Niveaus in drei unterschiedliche Valenzbänder, die mit A, B und C bezeichnet werden. Deren jeweilige Symmetrie ergibt sich zu A  $\Gamma_7$ , B  $\Gamma_9$  und C  $\Gamma_7$ . Diese Valenzbandanordnung ist für Halbleiter mit Wurtzitstruktur untypisch und eine Folge der geringen Spin-Bahn-Wechselwirkung in ZnO [24]. Sie wird daher im Vergleich zu der typischen Anordnung, mit  $\Gamma_9$  im A Valenzband und  $\Gamma_7$  im B Valenzband, als invertierte Valenzbandanordnung bezeichnet.

In der Nähe des  $\Gamma$ -Punktes lässt sich die Dispersion parabolisch annähern und den elektronischen Zuständen eine über die Krümmung des Bandes definierte effektive Masse  $m$  zuordnen. Der kinetische Anteil der Dispersionsrelation ist in dieser Näherung gegeben durch  $E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}$ . Ein in das prinzipiell unbesetzte Leitungsband angehobenes Elektron besitzt im Vergleich zur Masse  $m_0$  eines freien Elektrons eine effektive Masse von  $m_e = 0,28 m_0$ . Unbesetzte Zustände in einem der ansonsten vollständig besetzten Valenzbänder werden als Löcher bezeichnet und besitzen im Gegensatz zu den Elektronen eine positive Ladung. Ihre effektive Masse ist für das A und B Valenzband relativ isotrop und beträgt  $m_{h, AB} = 0,59 m_0$  während sich im C-Valenzband die effektive Masse richtungsabhängig zwischen  $m_{h, C}^\perp = 0,55 m_0$  und

$m_{h,C}^{\parallel} = 0,31 m_0$  unterscheidet [21].

Aus der Dispersionsrelation und der konstanten, zum Probenvolumen  $V$  proportionalen Dichte  $\rho_k = \frac{V}{(2\pi)^3}$  der möglichen diskreten Zustände im  $k$ -Raum folgt für Elektronen im Leitungsband, bzw. Löcher im Valenzband, die Zustandsdichte pro Energieintervall für die in Abb. 2.2 definierte Energieachse:

$$D(E)dE = \rho_k \int_{E(k)}^{E+dE} d^3k \implies D(E) = \frac{(2m)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} \begin{cases} \sqrt{E - E_L} & \text{LB} \\ \sqrt{E_V^i - E} & \text{VB : } i = \text{A, B, C} \end{cases} \quad (2.1)$$

Für die jeweiligen Bänder ist hier jeweils die entsprechende effektive Masse zu verwenden, sowie der letzte Ausdruck durch die unterschiedliche Lage des Scheitelpunkts und Krümmungsvorzeichen der Bänder anzupassen. Für negative Radikanden in Gleichung 2.1 gilt  $D(E) = 0$ .

Die dominierenden optischen Übergänge für die Absorption bzw. Emission eines Photons sind in Abb. 2.2 eingezeichnet. Hierbei spielt die Polarisation des elektrischen Feldes des beteiligten Photons relativ zur  $\mathbf{c}$ -Achse des Kristalls eine essentielle Rolle. Für einen optischen Übergang mit einer nicht verschwindenden Oszillatorstärke muss diese so gewählt sein, dass bezüglich der Symmetrien beteiligter Bänder ein Dipolübergang möglich ist. Die starken Übergänge unter diesen sind dabei jene, bei denen kein Spin-Umklappen erforderlich ist [23]. Für Polarisationen  $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$  ist dies der Fall für Übergänge zwischen dem Leitungsband und dem A sowie B Valenzband. Für das C Valenzband gilt dies hingegen bei  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ . [24].

## 2.2.2 Exzitonen

Aufgrund der Coulomb-Anziehung freier Elektronen und Löcher untereinander bilden diese paarweise gebundene Zustände. Ein derart zusammengesetztes Teilchen nennt man *Exziton*. Dessen Kinematik kann, analog ähnlicher Systeme wie z.B. das Wasserstoffatom oder das Positronium durch eine Relativbewegung der beiden Bestandteile Elektron und Loch zueinander, sowie durch eine Schwerpunktsbewegung des Exzitons mit der Gesamtmasse  $M = m_e + m_h$  beschrieben werden. Je nachdem aus welchem Valenzband das beteiligte Loch stammt, unterscheidet man zwischen  $X_{A-}$ ,  $X_{B-}$  und  $X_{C-}$ -Exziton. Die Dispersionsrelation eines Exzitons ist in Abb. 2.3 (a) skizziert. Zu sehen ist eine Serie ( $n_B = 1, 2, \dots, \infty$ ) gebundener Zustände deren Energie als Lösung der zugehörigen Schrödingergleichung gegeben ist durch:

$$E_X(n_B, \mathbf{K}) = E_g + \frac{\hbar^2 \mathbf{K}^2}{2M} - \frac{Ry^*}{n_B^2} \quad (2.2)$$

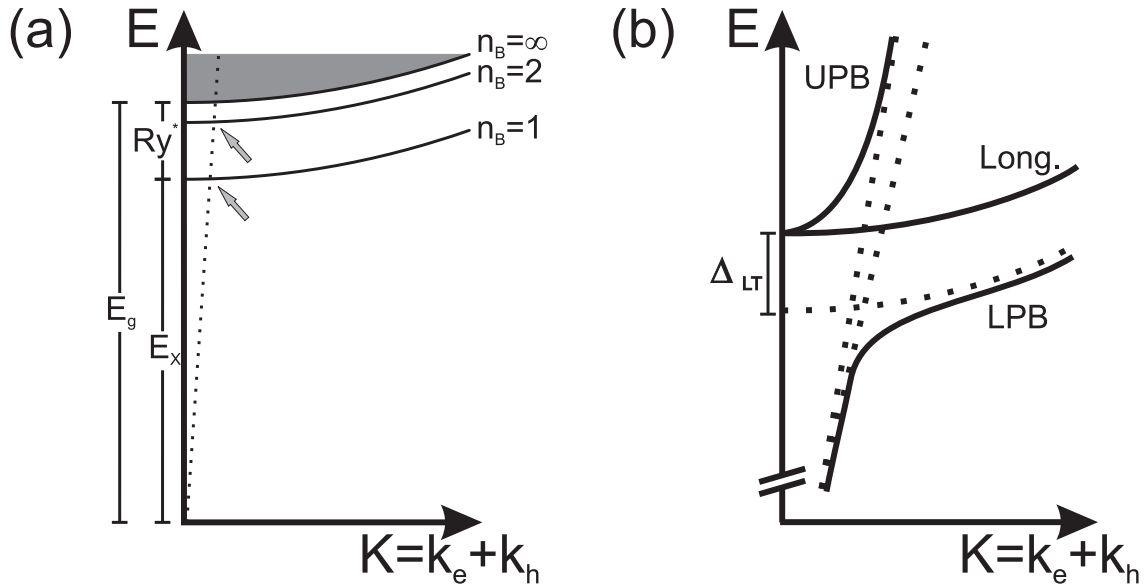


Abbildung 2.3: (a) Schematische Darstellung exzitonischer Zustände. Die Dispersionsrelation im Medium propagierenden Lichts ist gestrichelt dargestellt. (b) Die aus der Kopplung mit dem Licht entstehende Aufspaltung für Exziton-Polaritonen. Gestrichelt eingezeichnet ist die theoretische Dispersion bei wegfallender Kopplung.

Der letzte Term beschreibt hierbei die Bindungsenergie des Exzitons mittels einer materialspezifischen Rydbergenergie  $Ry^*$  [25]:

$$Ry^* = 13,6 \text{ eV} \frac{m_r}{m_0} \frac{1}{\epsilon^2} \quad \text{mit der reduzierten Masse } m_r = \frac{m_e m_h}{m_e + m_h} \quad (2.3)$$

Für ZnO liegt diese Energie bei  $Ry^* \approx 60 \text{ meV}$  gleich für  $X_A$ ,  $X_B$  und  $X_C$  [26]. Damit liegt die exzitonische Bindungsenergie in ZnO deutlich oberhalb typischer Werte anderer Halbleiter ( $\text{InAs} \approx 1 \text{ meV}$  [27],  $\text{GaAs} \approx 4 \text{ meV}$  [28],  $\text{GaN} \approx 20 \text{ meV}$  [29],  $\text{ZnSe} \approx 20 \text{ meV}$  [30]). Daher lassen sich in ZnO auch bei Raumtemperatur exzitonische Rekombinationen beobachten. Die Ausdehnung der exzitonischen Gesamtwellenfunktion im Grundzustand, welche mit  $e^{-r/a_B}$  abfällt, ist durch den exzitonischen Bohrradius  $a_B$  charakterisiert, der in ZnO 1,8 nm beträgt [21].



## Exziton-Polaritonen

Aufgrund der starken Kopplung exzitonischer Zustände im direkten Halbleiter ZnO an das Lichtfeld, lassen sich Exziton- und Photonenzustände im Bereich überlappender Dispersion (in Abb. 2.3 (a) mit einem Pfeil gekennzeichnet) nicht getrennt voneinander betrachten [31]. Die Kreuzung der Dispersionskurven wird vermieden und es bilden sich gekoppelte Mischzustände aus, die als *Exziton-Polaritonen* bezeichnet werden. Die resultierenden Zustände dieser Exziton-Polaritonen sind in Abb. 2.3 (b) schematisch dargestellt. Dabei unterscheidet man einen oberen (UPB) und unteren Polaritonenast (LPB) sowie einen Ast für longitudinale Exzitonen, die nicht an das Lichtfeld ankoppeln. Das Verhalten in den Polaritonenästen zeigt einen fließenden Übergang von parabolischer (exzitonischer) Dispersion zu einer Geraden (photonische Dispersion). Wobei sich für letztere die Steigung unterhalb der Resonanz von  $\hbar c/\sqrt{\epsilon_s}$  mit der statischen Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_s$  von  $\hbar c/\sqrt{\epsilon_b}$  oberhalb der Resonanz mit der kleineren Hintergrund-Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_b$  unterscheidet. Zu beachten ist, dass die in Abb. 2.3 (b) gestrichelt gezeichneten „reinen“ Photonen- bzw. Exzitonenzustände keinen real möglichen Zuständen entsprechen. Dennoch wird der Begriff „Exziton“ der Einfachheit wegen meist dem Begriff „Exziton-Polariton“ vorgezogen.

### 2.2.3 Photolumineszenz im Bereich linearer Optik

Durch Bestrahlung eines ZnO-Kristalls mit Licht, dessen Photonenenergie größer als die Bandlücke  $E_g$  ist, werden gemäß den in Abb. 2.2 gezeigten Übergängen Elektron-Loch-Paare erzeugt. Solange die durch die Intensität des anregenden Lichts erzeugte Dichte an Ladungsträgerpaaren  $n_P$  nicht zu hoch wird, bilden diese in der Regel Exzitonen. Prinzipiell können Exzitonen auch resonant mit einer um die Bindungsenergie des Exzitons unterhalb die Bandlücke abgesenkten Photonenenergie angeregt werden.

Das ausgesandte Licht aus der strahlenden Rekombination der Exzitonen wird als Photolumineszenz (PL) sichtbar. Die spektrale Verteilung der exzitonischen PL ändert sich in diesem Anregungsbereich prinzipiell nicht mit der Anregungsleistung, solange die Abstände der einzelnen Exzitonen groß genug sind (d.h.  $n_P \ll a_B^{-3}$ ) und Wechselwirkungen untereinander vernachlässigbar sind. Aufgrund der in diesem Bereich proportionalen Intensitätszunahme der PL mit der Anregungsleistung wird dieser im Folgenden als Bereich linearer Optik bezeichnet. In diesem Bereich sind insbesondere die optischen Materialparameter, wie z.B. der Brechungsindex  $n$  und die Absorptionskonstante  $\alpha$  unabhängig von der optischen Anregungsstärke.

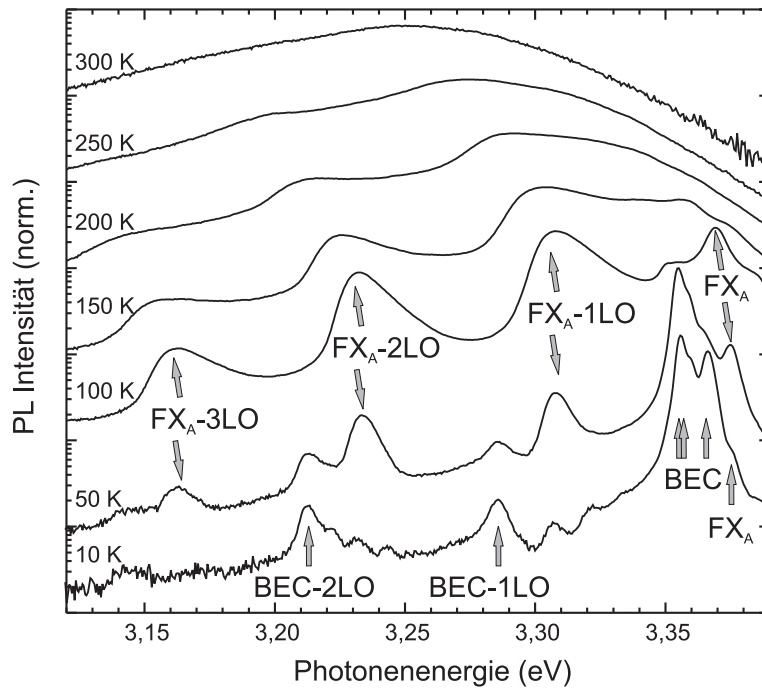


Abbildung 2.4: Photolumineszenzspektren einer ZnO-Volumenprobe bei verschiedenen Temperaturen. Die Anregung erfolgte mit einem kontinuierlich abstrahlenden HeCd-Laser bei einer Wellenlänge von 325 nm (3,81 eV). Die Spektren sind normiert und zur besseren Übersichtlichkeit vertikal zueinander verschoben.

Die an einer ZnO-Volumenprobe gemessene PL ist in Abb. 2.4 aufgetragen. Die einzelnen Spektren sind bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen. Bei einer tiefen Temperatur von 10 K ist der Zerfall freier A-Exzitonen ( $FX_A$ ) als kleine Schulter bei einer Photonenenergie von 3,376 eV zu sehen. Dies entspricht gerade der um die Exzitonenbindungsenergie  $Ry^*$  abgesenkten Energie der Bandlücke.

### Gebundene Exzitonen

Da die mittlere kinetische Energie der Exzitonen bei solch tiefen Temperaturen äußerst gering ist, werden diese relativ schnell an Störstellen in dem Kristall lokalisiert. In solchen gebundenen Komplexen aus Exziton und Störstelle (BEC) rekombiniert das Exziton mit einer zusätzlich abgesenkten Energie. Die Größe dieser Absenkung ergibt die Bindungsenergie  $E_B$  des Exzitons an die Störstelle. Wie in Abb. 2.4 zu sehen ist, wird die PL bei tiefen Temperaturen von schwach gebundenen BEC-Rekombinationen dominiert. Diese flachen Störstellen werden in der Regel von im Kristall eingebundenen Fremdatomen gebildet. Eine nach ihrer spektralen

Position indizierte Auflistung dieser Linien ist in [23] zu finden. Zusätzlich unterteilt man diese Komplexe je nachdem, ob das Fremdatom ein ionisierter ( $D^+X$ ) oder neutraler Donator ( $D^0X$ ) bzw. neutraler Akzeptor ( $A^0X$ ) ist. An ionisierte Akzeptoren gebundene Exzitonen ( $A^-X$ ) sind hingegen nicht stabil und bilden ein freies Elektron sowie einen neutralen Akzeptor.

In ZnO werden im Wesentlichen flache  $D^0X$  Übergänge beobachtet [23]. Bei einer Erhöhung der Temperatur wird ein geringerer Teil der Exzitonen an flache Störstellen gebunden, so dass die BEC-Rekombinationen deutlich abnimmt, während die  $FX_A$  Emission zunehmend dominierender wird.

### Phononenrepliken

Neben der direkten Abstrahlung eines Exzitons in ein Photon ist es auch möglich, dass ein Teil der Energie in die Schwingungsanregung des Kristalls abgegeben wird. Dies geschieht durch die Erzeugung eines oder mehrerer Schwingungsquanten, den *Phononen*. Eine Übersicht der im Festkörper möglichen Phononenzustände findet sich in [21, 32]. Die Phononenzustände lassen sich hierbei einzelnen „Ästen“ zuordnen. Deren Unterteilung erfolgt in akustische und optische Äste, die ihrerseits nochmals in longitudinale bzw. transversale Schwingungsmoden eingeteilt werden. In ZnO existieren neben einem longitudinalen (LA) und zwei transversalen (TA) akustischen Ästen noch neun optische Äste. Dabei findet die stärkste Kopplung zwischen Exziton-Polaritonen und longitudinalen optischen (LO) Phononen mit einer Energie von etwa 72 meV statt [24]. Bei Photonenenergien unterhalb der bereits diskutierten  $FX_A$  Emission lassen sich daher in Abb. 2.4 um ganzzahlige Vielfache von 72 meV verschobene Emissionsbanden ausmachen. Diese Linien sind als  $FX_A - nLO$  bezeichnet, wobei  $n$  die Anzahl erzeugter LO-Phononen angibt. Solche *Phononenrepliken* treten ebenfalls für die bei tiefen Temperaturen vorherrschende BEC-Emission auf ( $BEC - nLO$ ). Da mit zunehmender Temperatur die Anzahl freier Exzitonen zunimmt, gewinnen auch deren Phononenrepliken zunehmend an Stärke, wie man in Abb. 2.4 klar erkennen kann.

### Rekombinationen zwischen freien Ladungsträgern und Störstellen

Außer den diskutierten exzitonischen Übergängen sind auch strahlende Übergänge freier Ladungsträger mit an Störstellen gebundenen Ladungsträgern möglich. Das bedeutet explizit: die Rekombination eines freien Elektrons mit dem Loch eines neutralen Akzeptors ( $(e, A^0)$ -Übergang), beziehungsweise eines freien Lochs mit einem an einen neutralen Donator gebundenen Elektron ( $(h, D^0)$ -Übergang). Die Photonenenergie der strahlenden Rekombination entspricht dann  $\hbar\omega = E_g - E_{D^0/A^0}^{ion}$  [25].

Damit eine derartige Bande jedoch beobachtet werden kann, muss eine hinreichende Zahl freier Ladungsträger in dem Halbleiter vorliegen. Bei tiefen Temperaturen sind diese jedoch in der Regel zu Exzitonen gebunden, welche erst mit Erhöhung der Temperatur zunehmend in freie Ladungsträger ionisiert werden. Analog zu den exzitonenischen Übergängen kann auch diese Art des strahlenden Übergangs unter Kopplung an optische Phononen stattfinden und daher in der PL Phononenrepliken aufweisen.

### Donator-Akzeptor-Paare

Neben den strahlenden Übergängen unter Beteiligung einer Störstelle sind auch Übergänge zwischen zwei benachbarten Störstellen möglich. Ein derartiger Übergang findet sich in der einfachsten Form zwischen einem benachbarten Donator-Akzeptor-Paar (DAP). Bei hinreichend geringem räumlichen Abstand  $r_{DA}$  des DAP überlappen die Wellenfunktionen des an den neutralen Donator gebundenen Elektrons und des an den neutralen Akzeptor gebundenen Lochs. In diesem Fall ist eine strahlende Rekombination möglich mit der Übergangsenergie [25]:

$$\hbar\omega_{DA} = E_g - E_{D^0}^{ion} - E_{A^0}^{ion} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r_{DA}} \quad (2.4)$$

Dabei sind  $E_{D^0}^{ion}$  und  $E_{A^0}^{ion}$  die Ionisierungsenergien des donatorgebundenen Elektrons, bzw. des akzeptorgebundenen Lochs. Der letzte Term beschreibt die abstandsabhängige Coulombenergie der ionisierten Störstellen nach der Rekombination. Durch diese Abhängigkeit zeigt die PL aus DAP-Rekombination typischerweise eine Blauverschiebung für höhere optische Anregungsstärken [33]. Dies liegt daran, dass in einem Ensemble von möglichen DAP-Übergängen unterhalb der Sättigung durch erhöhte Anregungsstärken eine höhere Dichte besetzter Störstellen folgt und damit eine Abnahme des mittleren Abstands  $\langle r_{DA} \rangle$  erfolgt. Wie auch für die anderen besprochenen Übergänge können auch für die DAP-Emissionsbande mehrere Phononenrepliken existieren.

### Temperaturabhängigkeit der Photolumineszenz

Bei einer Erhöhung der Temperatur kommt es einerseits zu einer homogenen Verbreiterung [34] der beobachteten Lumineszenz freier Exzitonen und ihrer Phononenrepliken. Wie in Abb. 2.4 zu erkennen, resultiert dies bei Raumtemperatur in eine einzelne breite Bande. Andererseits lässt sich eine Verschiebung der Banden zu niederen Photonenenergien beobachten. Diese Rotverschiebung kommt durch eine

energetische Absenkung der Bandlücke mit zunehmender Temperatur zustande. Eine phänomenologische Beschreibung dieser Temperaturabhängigkeit bietet die von Y. P. Varshni vorgeschlagene Gleichung [35]:

$$E_g(T) = E_0 - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (2.5)$$

Eine Anpassung der freien Parameter an den Verlauf der in [34] angegebenen Daten zur temperaturabhängigen Position der Bandlücke ergibt für den Bereich von 10 K bis zu Raumtemperatur  $\alpha = 0,00185 \frac{\text{eV}}{\text{K}}$  und  $\beta = 1873 \text{ K}$ . Die Intensität der PL nimmt dabei in diesem Temperaturbereich mit einer Erhöhung der Temperatur um typischerweise eine Größenordnung ab [36].

# Kapitel 3

## Herstellung von Zinkoxid-Nanosäulen

Dieses Kapitel beschreibt gängige Verfahren zur Herstellung von ZnO-Nanosäulen. Eine grundlegende Bedingung für den Großteil technischer Anwendungen sämtlicher Nanostrukturen ist deren kontrollierte Herstellung. Hierzu gibt es zwei prinzipielle Ansätze, Nanostrukturen gezielt herzustellen.

Der erste Ansatz basiert auf der Materialreduktion ausgedehnter Strukturen bis hin zu definierten Objekten auf Nanometerskala (engl.: „top-down approach“). Dieses Abtragen von Material geschieht in erster Linie durch Ätzen des Festkörpers. Um dabei zu einer vorgegebenen Struktur zu gelangen, ist es notwendig, die zu ätzenden Bereiche vorzugeben. Typischerweise wird dies mittels lithographischer Methoden erreicht. Die nach Belichtung und Entwicklung in einem Lack entstehenden Leerräume definieren dann den zu ätzenden Bereich. Die minimale Größe der so zu erreichenden Strukturen ist in erster Linie durch die von der Wellenlänge der Belichtungsquelle abhängige Auflösung begrenzt. Der derzeitige Standard der Halbleiterindustrie ist die optische Lithographie mit einer Wellenlänge von 193 nm. Damit lassen sich unter optimalen Bedingungen Strukturgrößen von 50 nm-70 nm realisieren [37]. Aktuell wird angestrebt diese untere Schranke in naher Zukunft durch den Einsatz von extremer UV-Strahlung (EUV) aus Gasentladungsplasmen mit einer Wellenlänge von 13,5 nm deutlich zu unterschreiten [38]. Mit der Elektronenstrahlithographie hingegen lassen sich derzeit bereits Strukturen im Bereich von 10 nm herstellen. Da sich diese Art der Lithographie aber durch serielles Schreiben der Strukturen für die Massenproduktion kaum eignet, findet die Elektronenstrahlithographie hauptsächlich Anwendung im Forschungsbereich. Eine weitere Methode, die im Forschungsbereich an starker Bedeutung gewonnen hat ist Materialabtragung mittels eines fokussierten Ionenstrahls (FIB). Damit lassen sich einzelne Strukturen

gezielt aus einem Substrat „herausfräsen“ [39].

Im Gegensatz zu den Herstellungsverfahren über Materialabtragung zielt ein zweiter Ansatz genau in die entgegengesetzte Richtung (engl.: „bottom-up approach“). Das zugrundeliegende Herstellungsprinzip bei diesem Ansatz ist die schrittweise atomare Materialanlagerung an einer bestimmten Stelle, bis sich dort eine Nanostruktur gewünschter Geometrie gebildet hat. Für diesen Ansatz eignen sich insbesondere Materialien, deren natürliche Kristallisationsprozesse die benötigten Geometrien der Nanostrukturen begünstigen. Mittels definierter Kristallisationskeime lässt sich dabei die resultierende Struktur kontrollieren. Man spricht bei solchen Prozessen von „selbstorganisiertem Wachstum“, da die Anlagerung der Atome ausschließlich durch die immanenten Kristallisationsprozesse gesteuert wird.

ZnO ist ein Material, das sich auf hervorragende Weise für selbstorganisiertes Wachstum eignet. Je nach äußeren Bedingungen wie Temperatur, Druck und Struktur des zugrunde liegenden Substrats, zeigt ZnO eine große Bandbreite möglicher Nanostrukturen. Dies spiegelt sich in einer äußerst hohen Anzahl wissenschaftlicher Veröffentlichungen wieder, in denen über das Wachstum verschiedenster ZnO Nanostrukturen berichtet wird. Zusammenfassungen finden sich in entsprechenden Übersichtsartikeln [8, 20, 24, 40]. Für solches Wachstum werden dabei unterschiedliche, für andere Materialsysteme meist etablierte, Methoden verwendet. Die in dieser Arbeit untersuchten ZnO-Nanosäulen sind alle mittels eines Abscheidungsverfahrens aus der Gasphase (PVD, „physical vapor deposition“ oder CVD, „chemical vapor deposition“) hergestellt. Dieses Verfahren und die dabei maßgeblichen Wachstumsmechanismen zur Herstellung von Nanosäulen werden im folgenden Abschnitt 3.1 detailliert beschrieben. Die gebräuchlichsten Methoden neben der Gasphasenabscheidung zur Herstellung von ZnO-Nanosäulen sind die elektrochemische Abscheidung (ECD, „electro chemical deposition“) [41], die Molekularstrahlepitaxie (MBE, „molecular beam epitaxy“) [42], die Materialabscheidung mittels Laserpulsen (PLD, „pulsed laser deposition“) [43], die Metallorganische Gasphasenepitaxie (MOVPE, „metal organic chemical vapor phase epitaxy“ oder MOCVD, „metal organic chemical vapor deposition“) [44] sowie nasschemische Methoden (ACG, „aqueous chemical growth“) [45].

### 3.1 Gasphasenabscheidung

Bei der Gasphasenabscheidung wird ZnO durch Oxidation von Zink gewonnen. Das Zink wird dabei durch Erhitzen einer Quelle in die Gasphase gebracht und durch ein inertes Trägergas zu der Stelle transportiert, an der die Oxidation erwünscht ist.

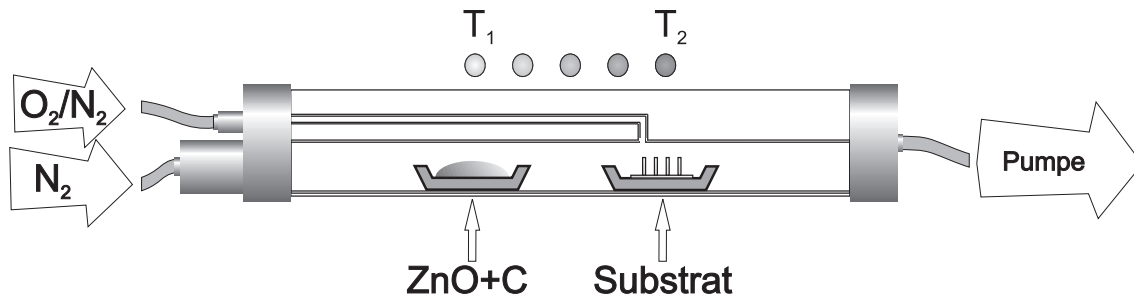


Abbildung 3.1: Aufbauskinne der Anlage zum Wachstum von ZnO-Nanosäulen mittels Gasphasenabscheidung

Der Aufbau für das Wachstum von ZnO-Nanosäulen durch Gasphasenabscheidung, wie er an der Universität Karlsruhe realisiert wurde, ist in Abb. 3.1 zu sehen. Als Quellmaterial für den notwendigen Zinkdampf dient eine pulverisierte Mischung aus ZnO und Kohlenstoff. Dies ist eine für dieses Wachstumsverfahren typische Quelle [46, 47, 48, 49], die bei Temperaturen ab  $860^\circ\text{C}$  über die Reaktionen  $ZnO_s + C_s \rightarrow Zn_g + CO_g$  und  $2 ZnO_s + C_s \rightarrow 2 Zn_g + CO_{2g}$  Zinkdampf liefert. Unterstützt wird diese Reaktion dabei durch die große Reaktionsoberfläche der nanokristallinen Pulver. Typischerweise liegt dabei die Temperatur  $T_1$  an der Quelle in dem Bereich von  $900^\circ\text{C}$ - $950^\circ\text{C}$ . Das zu bewachsende Substrat befindet sich meist bei einer geringeren Temperatur  $T_2$  von  $750^\circ\text{C}$ - $900^\circ\text{C}$  [48, 49]. Der Temperaturverlauf zwischen der Quelle und dem Substrat wird durch einen über zehn Heizzonen regulierbaren Röhrenofen erreicht. Quelle und Substrat befinden sich dabei in einer Quarzröhre, in der ein effektiver Transport des Zinkdampfs durch den konstanten Durchfluss mit Stickstoff als inertem Trägergas erreicht wird. Die Oxidation des Zinks an dem Substrat wird durch den dortigen Zufluss mit Stickstoff verdünnten Sauerstoffs gewährleistet.

### Wachstumsprozesse

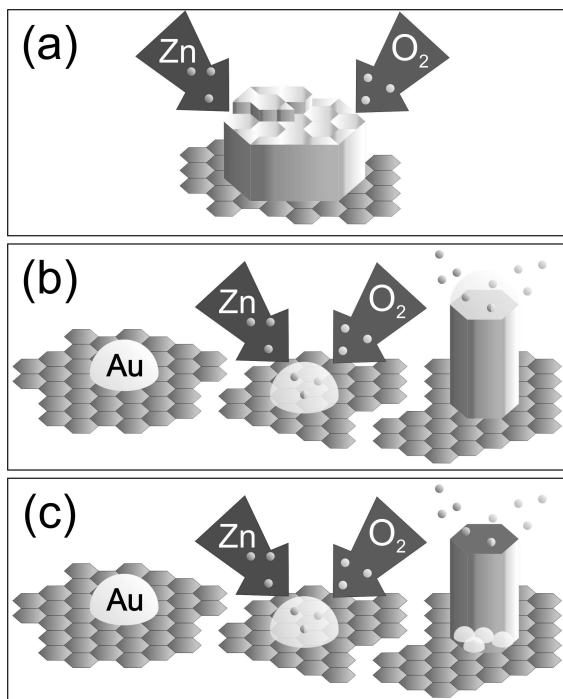
Ein entscheidender Parameter für das Wachstum von ZnO-Nanosäulen ist die *Gitterfehlpassung*  $f$ , welche ein relatives Maß für die Abweichung der Gitterkonstanten  $a$  des Substrats zu ZnO darstellt.

$$f = \frac{a_{\text{Substrat}} - a_{\text{ZnO}}}{a_{\text{ZnO}}} \quad (3.1)$$

Aus der Gitterfehlpassung resultiert eine Verspannung für das auf dem Substrat abgelagerte ZnO. Dadurch werden die sich entwickelnden Strukturen maßgeblich geprägt. Ein entscheidender Vorteil von Nanosäulen ist dabei, dass sich diese Verspannungen lediglich auf den Sockelbereich der Säule auswirken und der Rest der Säule



Abbildung 3.2: Unterschiedliche Wachstumsprozesse von ZnO-Nanosäulen: (a) reines VS-Wachstum ohne einen Katalysator, (b) typisches VLS-Wachstum, bei dem Reste des Katalysators auf der Spitze der Nanosäule zurückbleiben, (c) Katalysatorunterstütztes VS-Wachstums, bei dem der Katalysator im Sockelbereich der Säule verbleibt.



als unverspannter ZnO-Kristall wachsen kann. Die in dieser Arbeit untersuchten Nanosäulen wurden dabei hauptsächlich auf GaN- ( $f = 0,018$  [20]),  $Al_2O_3$ - ( $f = 0,184$  [20]) und Si-Substraten ( $f = 0,401$  [20]) gewachsen. Dabei ließen sich senkrecht auf dem Substrat orientierte Nanosäulen lediglich auf GaN wachsen, welches zu ZnO eine äußerst geringe Gitterfehlpassung aufweist.

Wird das ZnO direkt aus der Gasphase von Zink und Sauerstoff auf das Substrat abgeschieden, spricht man von VS-Wachstum („vapor solid“). Skizziert ist dieses in Abb. 3.2 (a). Der Nachteil dieser Art von Wachstum ist die geringe Kontrolle über die sich entwickelnden Strukturen sowie eine sehr geringe Wachstumsrate.

Durch das Aufbringen eines Katalysators lässt sich die Wachstumsrate deutlich erhöhen. Insbesondere stellt Gold einen sehr effektiven Katalysator dar. Bringt man diesen Katalysator zusätzlich strukturiert auf, gewinnt man hierdurch die entscheidende Einflussnahme für das kontrollierte Wachstum definierter Nanosäulen. Eine Bestimmung des resultierenden Säulendurchmessers sowie deren Position gelingt dabei über die aufgebrachte Katalysatorstruktur. Ein bereits von anderen Halbleitermaterialien bekannter Wachstumsmechanismus von Nanosäulen mittels Katalysator [10, 50] ist das VLS-Wachstum („vapor liquid solid“). Wie in Abb. 3.2 (b) gezeigt, lagert sich Zink bevorzugt an dem Katalysator an. Der Katalysator und Zink bilden hierbei eine eutektische Legierung mit einem abgesenkten Schmelzpunkt. Dadurch erfolgt ein Übergang in die flüssige Phase, insofern dies nicht vorab für den rei-

nen Katalysator bereits geschehen ist. Dieser weist in der Regel durch sehr dünne Auftragung einen erniedrigten Schmelzpunkt [51] auf. In diesem Wachstumsprozess lagert sich oxidiertes Zink am Boden der flüssigen Legierung als ZnO-Kristall ab, während die Legierung an der Spitze erhalten bleibt. Solche mittels VLS-Wachstum entstandene ZnO-Nanosäulen weisen daher in der Regel einen Rest des Katalysators an der Säulenspitze auf [11].

Je nach gewählten äußeren Parametern wie Druck, Temperatur und Substrat wird jedoch auch eine weitere Form des Katalysator-unterstützten Wachstums beobachtet. Hierbei kommt es nicht zu einer kontinuierlichen Verschiebung der flüssigen Katalysator-Zink Legierung an der Spitze der Säule, sondern der Katalysator bleibt im Sockelbereich der Säule zurück [46]. Diese Form des Wachstums, die sich als Katalysator-unterstütztes VS-Wachstum bezeichnen lässt, ist in Abb. 3.2 (c) dargestellt. Diese Art des Wachstums ermöglicht genau wie das VLS-Wachstum die Realisierung definierter Nanosäulen mit einer guten Wachstumsrate. Im Vergleich zum VLS-Wachstum ergibt sich für optische Messungen der Vorteil, dass kein unter Umständen störender Katalysator an der Spitze zurückbleibt.

## 3.2 Vorstrukturierung der Substrate

Wie bereits erwähnt, erfordert die Herstellung von Nanosäulen mit einem definierten Durchmesser eine entsprechende Vorstrukturierung des Substrats mit einem Katalysator. Hierzu haben sich verschiedene Maskentechniken etabliert [10]. Neben verschiedenen lithographischen Verfahren wie Photo- [52], Elektronenstrahl- [53] oder auch Interferenzlithographie [54] kann der Katalysator auch durch eine Maske aus Aluminiumoxid [46] oder regelmäßig angeordneten Polystyrolkugeln [11, 55] aufgebracht werden. Neben diesen gezielten Strukturierungsmethoden ist es ebenfalls möglich, Nanopartikel aus dem Katalysatormaterial auf das Substrat zu dispergieren [56] oder einen kontinuierlichen Film aufzutragen, der sich bei erhöhter Temperatur zu einzelnen Tropfen zusammenzieht [57].

Die in dieser Arbeit untersuchten Nanosäulen wurden zu einem Großteil auf Substraten gewachsen, die mit der Polystyrolkugel-Methode strukturiert wurden. Diese Technik, die auch als Nanosphärenlithographie (NSL, „nanosphere lithography“) bezeichnet wird, bietet eine sehr kostengünstige und effektive Methode zur strukturierten Aufbringung des Katalysators. Das Prinzip der NSL ist in Abb. 3.3 (a) skizziert. Die direkt [58] oder per Maskentransfer [59] auf das Substrat aufgebrachten Polystyrolkugeln mit einem Durchmesser von 500 nm bilden hierbei durch starke Adhäsionskräfte einen regelmäßig angeordneten Film dichtester Kugelpackung (s. Abb. 3.3 (b)). Durch das Bedampfen mit dem Katalysator gelangt dieser durch

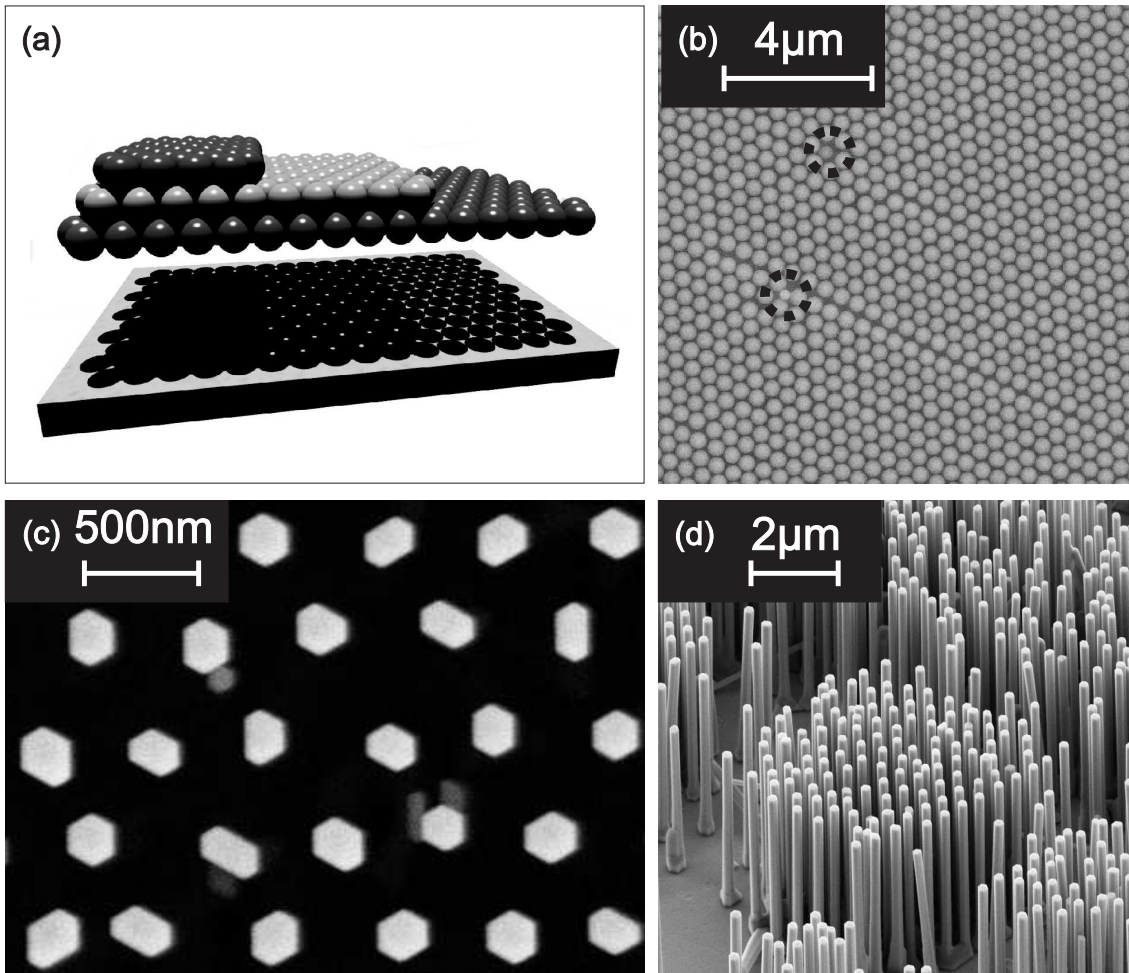


Abbildung 3.3: (a) Schematische Darstellung der durch Adhäsion bedingten Anordnung von Polystyrolkugeln bei der Nanosphärenlithographie [49]. Das Muster auf dem Substrat entsteht nach Aufbringen des Katalysators in Abhängigkeit, ob eine Mono- oder Bilage gebildet wird. (b) Regelmäßige Monolage von Polystyrolkugeln mit einem Durchmesser von 500 nm. Durch Polystyrolkugeln mit abweichenden Durchmessern entstandene Defektstellen sind hervorgehoben. (c) SEM Draufsicht auf regelmäßig angeordnete ZnO-Nanosäulen (Probe: Z067). Der typische Durchmesser liegt bei etwa 200 nm. (d) Seitliche Ansicht der gleichen Probe in einem Bereich mit geringerer Nanosäulendichte. Hier sind die Säulen in ihrer ganzen Länge von  $4,7\ \mu\text{m}$  erkennbar.

die Hohlräume zwischen den Kugeln auf das Substrat. Abb. 3.3 (c) und (d) zeigen Aufnahmen mit einem Rasterelektronenmikroskop (SEM, „scanning electron microscope“) von Feldern aus ZnO-Nanosäulen, die mit dieser Art der Strukturierung gewachsen wurden. In der Draufsicht (Abb. 3.3 (c)) lässt sich die durch die Kugelmaske definierte Struktur erkennen.

### 3.3 Dotierung

Neben der Geometrie der Nanosäulen lässt sich während des Wachstums auch deren Dotierung beeinflussen. Dies ist insbesondere im Hinblick auf elektronische bzw. elektro-optische Bauteile auf der Basis von ZnO-Nanosäulen von entscheidender Bedeutung. Für eine LED oder Laserdiode muss dabei sowohl für den n- wie auch den p-dotierten Teil des nötigen p-n Übergangs eine hinreichend hohe Dotierung erreicht werden. Wie bereits im einleitenden Kapitel 1 erwähnt stellt die p-Dotierung eine große Herausforderung dar. Dies liegt einerseits daran, dass z.B. Wasserstoff, der sich meist ungewollt in den Kristall einbaut, als flacher Donator mit einer Ionisierungsenergie von  $E_{D^0}^{ion} = 46,1 \text{ meV}$  [23] fungiert. Andererseits können ebenfalls typische auftretende Unregelmäßigkeiten im Kristall, wie Sauerstofffehlstellen [60] und Zinkatome auf Zwischengitterplätzen [61] als Donator wirken. Des Weiteren lässt sich eine hohe n-Dotierung von ZnO durch die gezielte Einbringung von Gruppe III-Elementen auf einem Zn-Platz im Gitter bzw. durch Gruppe VII-Elemente auf einem O-Platz erreichen [24]. Wegen dieser starken Tendenz zur n-Dotierung erweist sich die erfolgreiche p-Dotierung von ZnO als äußerst schwierig. Eine Grundvoraussetzung hierfür ist die starke Reduktion an typischen Donatoren im Kristall um eine eventuelle p-Dotierung nicht zu kompensieren [9]. Im Prinzip kann diese durch Gruppe I-Elemente an einem Zn-Platz oder durch Gruppe V-Elemente an einem O-Platz ermöglicht werden. Problematisch ist weiterhin, dass viele dieser potentiellen Akzeptoren sehr hohe Ionisierungsenergien im Bereich mehrere hundert meV aufweisen und somit nicht wesentlich zur Löcherkonzentration bei Raumtemperatur beitragen (s. [24] und dort aufgeführte Referenzen).

Eine Möglichkeit des Nachweises erfolgreich in den Kristall eingebrachter Defekttome gelingt mittels der PL-Messung. Wie in Abschnitt 2.2.3 beschrieben, lassen sich dort z.B. BEC-Rekombinationen mit einer für die jeweilige Art der Störstelle charakteristischen Energie beobachten. Im Folgenden werden zwei Beispiele im Rahmen dieser Arbeit durchgeführter Charakterisierungen mittels PL an dotierten Nanosäulen vorgestellt.

### n-Dotierung mittels Indium

Eine effektive n-Dotierung von ZnO-Nanosäulen lässt sich beispielsweise mittels Indium erreichen. Indium ist in ZnO ein Donator mit  $E_{D^0}^{ion} = 63,2 \text{ meV}$  [23]. Eine Besonderheit von Indium ist, dass es gleichzeitig ebenso als Katalysator für das Wachstum für ZnO Nanosäulen dient [59].

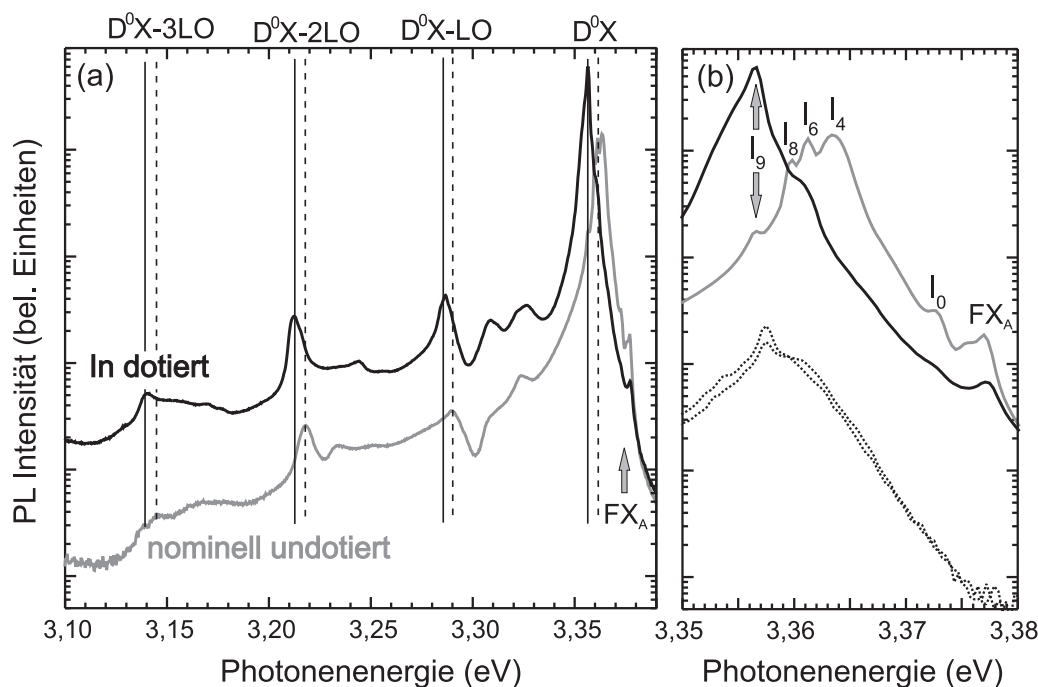


Abbildung 3.4: (a) PL bei einer Temperatur von 10 K an gezielt Indium-dotierten (Probe: J099) und nominell undotierten (Probe: Z067) Nanosäulen. (b) Vergrößerter Ausschnitt der PL in der Region flach gebundener Exzitonen. Gestrichelt ist zusätzlich die ortsaufgelöste PL von den beiden Endflächen einer einzelnen Säule zu sehen (Probe: JFy08-J086).

Vergleicht man die PL von Nanosäulen, die auf einem mit Indium als Katalysator strukturierten Substrat gewachsen wurden, mit jenen, bei denen Gold als Katalysator verwendet wurde, ist eine stark überhöhte  $I_9$  Linie zu sehen (Abb. 3.4). Diese Linie wird an Indiumatomen gebundene Exzitonen zugeordnet ( $D^0X$ -Zerfall) mit einer charakteristischen Bindungs- bzw. Lokalisierungsenergie von  $E_B = 19,2 \text{ meV}$ . Empirisch wurde in ZnO bestätigt, dass zwischen  $E_D^{ion}$  und  $E_B$  ein linearer Zusammenhang besteht [23]. Diese Gesetzmäßigkeit ist in Halbleitern generell als Haynes-Regel bekannt [62]. Die Messung ortsaufgelöster PL an einzelnen vom Substrat abgelösten Nanosäulen zeigt, dass diese  $I_9$  Linie an beiden Endflächen der Säule das Spektrum dominiert (s. Abb. 3.4 (b), gestrichelte Linien) und demnach davon auszugehen ist,

dass Indium über die ganze Säule verteilt ist. Der hierbei verwendete experimentelle Aufbau wird in Abschnitt 6.1 vorgestellt.

Sowohl in undotierten als auch in den dotierten Nanosäulen lässt sich auch bei einer Temperatur von 10 K die Rekombination freier Exzitonen ( $FX_A$ ) in der Photolumineszenz beobachten. Dies spricht für eine hohe kristalline Qualität der Nanosäulen, da hierfür eine relativ geringe Anzahl struktureller Fehlstellen erforderlich ist. Dies lies sich bereits anhand der in SEM-Aufnahmen gefundenen hexagonalen Form der Nanosäulen (s. Abb. 3.3) vermuten, welche die intrinsische Kristallstruktur von ZnO widerspiegelt.

Komplementierende Kathodolumineszenzmessungen wurden hierzu am Institut für Halbleiterphysik der Universität Ulm durchgeführt. Dabei wurde ebenfalls die  $I_9$ -Linie als dominierende Emissionsbande in dem oberen Bereich der stehenden Nanosäulen nachgewiesen. In dem unteren Bereich sank die Intensität der Kathodolumineszenz hingegen stark ab, so dass dort keine klare Aussage über die Dotierung mit Indium getroffen werden konnte.

Weiterhin wurde die effektive Dotierung durch Leitfähigkeitsmessungen an verschiedenen einzelnen Nanosäulen bestätigt. Diese wurden am Laboratorium für Elektronenmikroskopie der Universität Karlsruhe durchgeführt. In diesen Messungen ließ sich durch die Dotierung mit Indium eine Abnahme des spezifischen Widerstands um eine Größenordnung beobachten [59].

### **Ansatz zur p-Dotierung mit Phosphor**

Als alternatives Quellmaterial für die Gasphasenabscheidung eignet sich ebenfalls die chemische Verbindung  $Zn_3P_2$ . Dieses ist dann gleichzeitig Zn Quelle und Lieferant für den potentiellen Akzeptor Phosphor [63]. Derart gewachsene Nanosäulen wurden am Max-Planck-Institute of Microstructure Physics in Halle hergestellt und im Rahmen dieser Arbeit optisch charakterisiert.

Die gemessenen PL-Spektren einer auf diese Weise mit Phosphor dotierten Nanosäule sind in Abb. 3.5 mit nominell undotierten Referenz-Säulen verglichen. Als deutlicher Unterschied tritt die als A bezeichnete Bande bei 3,316 eV hervor, die nur bei den mit Phosphor dotierten Säulen hervortritt. Das Auftreten solch einer Bande im Bereich von 3,31 eV ist typisch für Phosphor dotiertes ZnO [64] und p-Leitfähigkeit wurde in Phosphor-dotierten Nanosäulen mit starker Lumineszenz dieser Bande bereits gefunden [65].

Was jedoch die zugrunde liegende mikroskopische Ursache für die Lumineszenz der A-Bande ist, ist noch immer unsicher und Gegenstand aktueller Forschung. Zu-

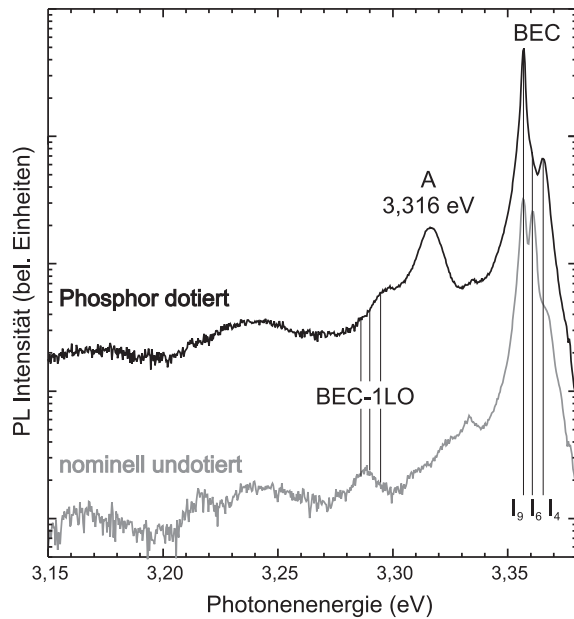


Abbildung 3.5: Photolumineszenz Phosphor-dotierter Nanosäulen bei einer Temperatur von 5 K (Probe: C144) und nominell undotierter Nanosäulen. (Probe: C127b)

mal bei dieser spektralen Position auch in Stickstoff oder Arsen dotierten Proben [66, 67, 68, 69] eine breite Bande zu beobachten ist. Weiterhin tritt eine Emission in diesem Bereich auch verstärkt an Stapelfehlern in ZnO-Kristallen [70] sowie in ZnO-Nanopartikel auf [71, 72, 73, 74]. Bei der optischen Charakterisierung der nanokristallinen ZnO-Pulver in Abschnitt 7.2 wird daher nochmals auf diese Bande eingegangen. Neben einer Erklärung dieser Emission durch eine BEC-Rekombination eines an den Akzeptor gebundenen Exzitons ( $A^0X$ ) [66, 69] finden sich in der Literatur auch Zuordnungen als Übergang eines freien Elektrons zu einem Akzeptor ( $e, A^0$ ) [64, 70] und als Übergang eines freien Elektrons eines neutralen Donators zu einem neutralen Akzeptor ( $DAP$ ) [75]. Geht man von einem identischen mikroskopischen Ursprung dieser Bande aus, widersprechen sich diese Zuordnungen. Zusätzlich sorgt auch die Tatsache, dass diese Bande in der Nähe der  $FX_A - 1LO$  Phononenreplik zu finden ist und mit dieser bei höheren Temperaturen stark überlappt, für zusätzliche Problematik bei der Identifikation [72].

**Fazit**

Die Möglichkeit zur Herstellung definierter ZnO-Nanosäulen mit hoher kristalliner Qualität ist die Voraussetzung für deren effektiven Einsatz als Laseremitter, der in den folgenden Kapiteln eingehend beschrieben wird. In diesem Kapitel wurden die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Methoden zum Wachstum von ZnO-Nanosäulen mittels Gasphasenabscheidung vorgestellt. Dabei konnten über eine Strukturierung der Substrate mittels Nanosphärenlithographie im Vergleich zu der Literatur [12, 20, 24, 40, 76, 77] deutliche Fortschritte in dem Wachstum geordneter und ausgedehnter Felder von ZnO-Nanosäulen mit einer senkrechten Orientierung zu der Substratfläche erreicht werden. Die erreichte hohe kristalline Qualität der Nanosäulen schlägt sich dabei insbesondere in deren herausragender UV-Lumineszenz nieder, in der sich selbst bei tiefen Temperaturen Übergänge freier Exzitonen beobachten lassen [58].

Weiterhin wurde erstmals gezeigt, dass sich geordnete Felder von ZnO-Nanosäulen auch über Indium als Katalysatormaterial, welches zeitgleich eine effektive n-Dotierung ermöglicht, realisieren lassen [59]. Diese Methode zur Herstellung von dotierten Nanosäulen kann dabei in Zukunft zu einer wesentlichen Verbesserung von bereits in der Literatur vorgestellten Konzepten zur Realisierung elektrisch gepumpter UV-Emitter auf der Basis von ZnO-Nanosäulen [78, 79] beitragen.





# Kapitel 4

## Zinkoxid-Nanosäulen als Laser

Auf die Funktionsweise einer ZnO-Nanosäule als Laseremitter wird in diesem Kapitel eingegangen. Zuerst werden generell die Bedingungen für Laseremission eingeführt. Dann werden die strahlenden Rekombinationsprozesse eingeführt, die bei starker optischer Anregung zu einer Besetzungsinversion in ZnO führen können. Die generellen Bedingungen für Laseremission sowie die Hochanregungseffekte in ZnO sind dabei ebenso grundlegend für das Verständnis des in Kapitel 8 behandelten Random Lasing. Die zum Schluss in diesem Kapitel behandelten optischen Resonanzen in ZnO-Nanosäulen sind jedoch spezifisch für genau diese Nanostrukturen als Laseremitter.

### 4.1 Überblick zur Funktionsweise eines Laser

Physikalische Grundlage eines Lasers ist der Prozess der stimulierten Emission. Dieser Prozess kann mikroskopisch bei einem angeregten elektronischen Zustand der Energie  $E_2$  stattfinden, dem es möglich ist, in einen energetisch tieferen Zustand der Energie  $E_1$  unter Aussendung eines Photons mit der Frequenz  $\omega_{12} = \hbar^{-1}(E_2 - E_1)$  zu relaxieren. Findet diese Relaxation ohne Einwirkung eines äußeren Lichtfeldes statt, spricht man von spontaner Emission. Durch Präsenz von Photonen der gleichen Energie  $\hbar\omega_{12}$ , die im einfachsten Fall alle eine identische Mode des Lichtfeldes bei gleicher Phase besetzen, kann dieser Übergang stimuliert werden. Die Wahrscheinlichkeit für diesen strahlenden Übergang steigt dabei proportional mit der Intensität in der entsprechenden Mode. Das neu entstehende Photon wird dann in die gleiche Mode mit der identischen Phase emittiert.

Als Laser wird im Folgenden ein Objekt bezeichnet, welches zu einem dominierenden

Anteil mittels stimulierter Emission erzeugtes Licht emittiert. Damit dies erreicht werden kann, müssen zwei Bedingungen erfüllt werden:

Erstens: Die Anzahl  $N_2$  der besetzten, energetisch angeregten Zustände mit  $E_2$  muss größer sein als die Anzahl  $N_1$  der besetzten, energetisch tiefer liegenden Zustände bei  $E_1$ . Dabei steht im allgemeinen  $E_2$  für einen energetischen Zustand aus einem Ensemble möglicher angeregter Zustände und  $E_1$  bezeichnet dementsprechend eine Zustandsenergie aus einem Ensemble energetisch tieferer Zustände ( $E_1 < E_2$ ). Nur dann überwiegt die stimulierte Emission die Absorption und eine Verstärkung des Lichts kann in diesem Bereich erreicht werden. Dieser Bereich bildet das *optisch verstärkende* Medium. Dieses Medium wird auch als *invertiert* bezeichnet, da im thermodynamischen Gleichgewicht stets  $N_1 > N_2$  gilt. Um die Inversion aufrecht zu erhalten, muss einem Laser daher stets Energie zugeführt werden. Die für den Laser entscheidende Eigenschaft des invertierenden Materials ist dessen Verstärkung  $G$  des mit der Intensität  $I_0$  eingestrahnten Lichts. Der von der Länge des invertierten Materials unabhängige Verstärkungskoeffizient  $g$  (engl. „gain“) ist dabei analog zu dem Absorptionskoeffizienten im Beerschen Gesetz der Absorption [80] definiert:

$$G(\omega, x) = \frac{I(\omega, x)}{I_0(\omega)} = \exp(g(\omega)x) \quad (4.1)$$

Im Bereich kleiner Lichtintensitäten  $I$  ist der spektrale Verstärkungskoeffizient unabhängig von  $I$  und direkt proportional zur Größe der Besetzungsinversion  $g(\omega) = g_0(\omega) \propto N_2 - N_1$ . Diesen Bereich nennt man *Kleinsignalverstärkung* [81]. Für anwachsende Intensität des Lichts gelangt die Verstärkung jedoch zu einer Sättigung, da die Population  $N_2$  mittels stimulierter Emission zunehmend abgebaut wird. Mit der von Pumpleistung und invertiertem Medium abhängigen Sättigungsintensität  $I_S$  gilt dann:

$$g(\omega) = \frac{g_0(\omega)}{1 + I(\omega)/I_S(\omega)} \quad (4.2)$$

Zweitens: Die Aufenthaltsdauer eines Photons in der Mode des Lichtfeldes, welche zur Laseremission angeregt werden soll, muss hinreichend lange sein, um im Mittel mindestens ein weiteres Photon per stimulierter Emission zu erzeugen, bevor es den Laser verlässt. Mit anderen Worten: Die Verstärkung in dem invertierten Medium muss größer oder gleich den Verlusten sein. Nur so kann das Emissionsspektrum von der stimulierten Emission dominiert werden, die sich dann lawinenartig verstärken kann, wobei sich im stationären Fall eines kontinuierlich abstrahlenden Lasers das Licht soweit verstärkt hat, bis Verluste und Verstärkung gleich sind.

In einem typischen Laser wird dies mittels eines Resonators erreicht, der Photonen im Bereich des invertierten Mediums einschließt. In den Moden des Resonators bilden die Photonen stehende Wellen oder lassen sich als propagierender Puls in

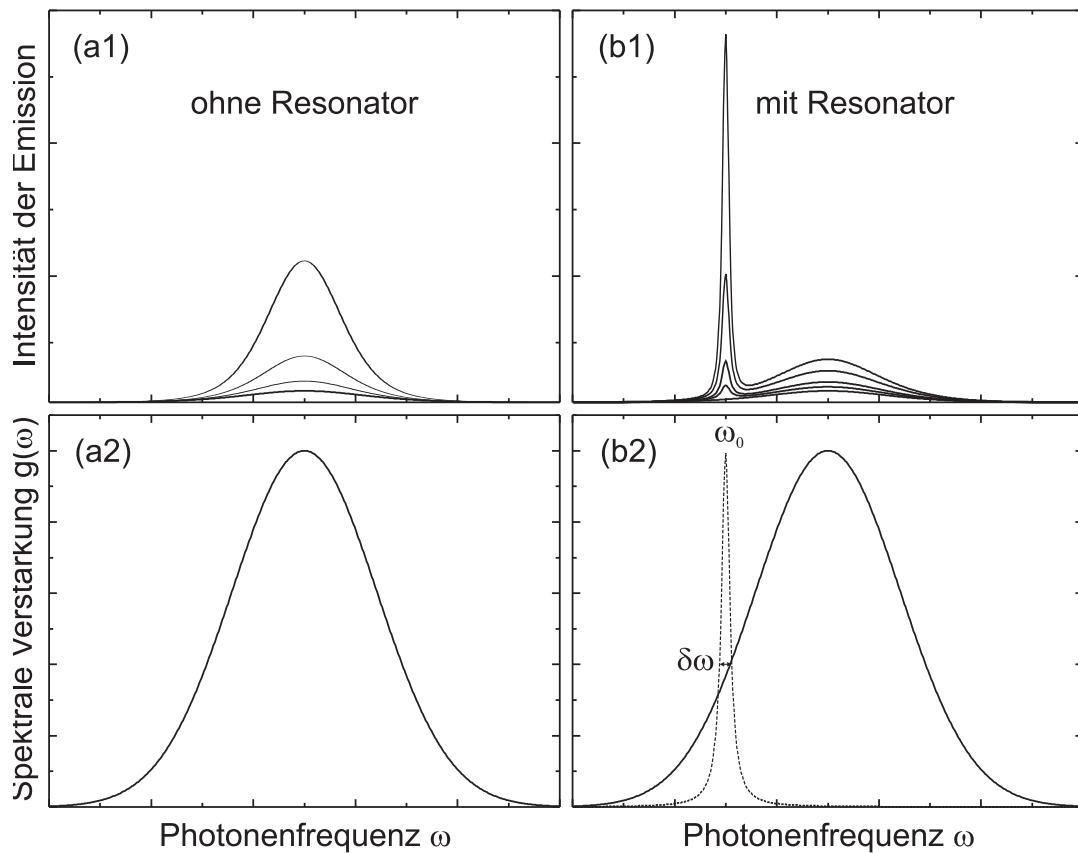


Abbildung 4.1: Ein schematischer Vergleich der Emission eines resonatorlosen Superstrahlers und eines Lasers mit Resonator ist in (a1) und (b1) gezeigt. Die verschiedenen Kurven skizzieren dabei den Anstieg der Emission für zunehmende optische Verstärkung. In (a2) und (b2) ist der zugehörige spektrale Verstärkungskoeffizient eingezeichnet, sowie in (b2) eine Resonanz an der Position  $\omega_0$ , welche die Rückkopplung des Lichtfeldes durch einen Resonator widerspiegelt.

dem Resonator beschreiben. In manchen Fällen reicht bereits ein einfacher Durchgang eines Photons durch das Medium aus, um hinreichend verstärkt zu werden. Ein externer Resonator ist dann nicht nötig. Man spricht in diesem Fall auch von *Superstrahlern* [80], um sie von typischen Lasern mit einem Resonator zu unterscheiden. Solch ein Superstrahler kann als Vorstufe oder einfache Ausführungsform eines Lasers verstanden werden. Das Emissionsspektrum eines derartigen Lasers ist lediglich durch die spektrale Verteilung der Verstärkung des invertierten Mediums bestimmt. Im Gegensatz hierzu ist das Spektrum eines typischen Lasers zusätzlich durch die spektralen Resonanzen des Resonators charakterisiert. Durch die Intensitätsrückkopplung aus einem schmalen spektralen Bereich führen diese auch bei einer spektral breiten optischen Verstärkung zu scharfen Emissionslinien, wie in Abb.

4.1 exemplarisch skizziert. Da der Resonator zusätzlich auch eine Rückkopplung der Phaseninformation liefert, lässt sich auch eine wesentlich größere Kohärenz der Emission erreichen.

Das Maß für die Qualität einer Resonatormode ist deren Gütefaktor  $Q$  (kurz:  $Q$ -Faktor). Dieser ist durch das Verhältnis der darin gespeicherten Energie  $E$  und der während einer Schwingungsperiode des elektromagnetischen Feldes entweichenden Energie  $\Delta E_T$  gegeben. Der  $Q$ -Faktor bestimmt dabei ebenfalls das Verhältnis zwischen der Resonanzfrequenz  $\omega_0$  der Mode und ihrer vollen Halbwertsbreite  $\delta\omega$  [82]:

$$Q = \frac{2\pi E}{\Delta E_T} = \frac{\omega_0}{\delta\omega} \quad (4.3)$$

Den einfachsten Fall eines linearen Resonators stellt ein Fabry-Pérot Resonator dar, der durch zwei planparallele spiegelnde Flächen, die den Anteil  $R$  der Lichtintensität reflektieren, gebildet wird [83].

Besitzt solch ein Resonator gerade die Länge einer halben Wellenlänge, entspricht eine Schwingungsperiode des Lichts gerade einem Rundlauf im Bild geometrischer Optik. Unter Vernachlässigung der Verluste während der Propagation zwischen den Spiegeln, können die Verluste daher abgeschätzt werden durch:

$$\Delta E_T \approx (1 - R)E + R \cdot (1 - R)E = (1 - R^2)E \quad (4.4)$$

Unter Vernachlässigung der Propagationsverluste entspricht dies dann auch den Verlusten pro Schwingungsperiode in einen linearen Resonator einer größeren Länge  $L$ . Ist dieser gefüllt mit einem Medium mit Brechungsindex  $n$ , passen

$$m = \frac{2nL}{\lambda_0} = \frac{2nL\omega}{2\pi c} \quad (4.5)$$

Schwingungsperioden in den Resonator. Somit gilt dann

$$Q \approx \frac{2\pi m E}{(1 - R^2)E} = \frac{2nL\omega}{(1 - R^2)c} \quad (4.6)$$

Ist solch ein Resonator mit einem optisch verstärkenden Medium gefüllt, ist die Bedingung für die Laseremission gegeben durch [80]:

$$G(\omega, L)R \geq 1 \quad (4.7)$$

Das Gleichheitszeichen gilt dabei für den stationären Fall.

## 4.2 Optische Verstärkung in Zinkoxid

Wie erläutert ist die erste Voraussetzung für einen Laser die Realisierung einer invertierten Besetzung. Um dies in ZnO zu erreichen, gibt es prinzipiell mehrere optische Übergänge, die zur stimulierten Emission führen können. Zwei dieser Übergänge, die BEC-Rekombination und die exzitonischen Phononenrepliken, wurden in Abschnitt 2.2.3 bereits vorgestellt. Im Vergleich zur Rekombination freier Exzitonen ist in diesen beiden Prozessen zumindest bei tiefen Temperaturen die Emissionsenergie genügend weit abgesenkt, dass es nicht zur Reabsorption kommt. Wird ein hinreichend großes Kristallvolumen homogen und ausreichend gepumpt (z.B. mittels Zweiphotonenabsorption), kann die Verstärkung aus diesen Prozessen die Strahlungsverluste kompensieren und deren stimulierte Emission beobachtet werden [84, 85]. Bei Erhöhung der Temperatur breitet sich die Niederenergieflanke der Reabsorption zu tieferen Photonenenergien aus [86] und die stimulierte Emission wird zuerst aus BEC-Rekombinationen und dann auch aus der  $FX_A - 1LO$  Bande unterbunden [84].

Die Beobachtung von stimulierter Emission aus diesen Prozessen stellt jedoch eher eine Ausnahme dar. Gerade unter optischer Anregung mit Photonenenergien oberhalb der Bandkante von ZnO ist das optisch gepumpte Volumen durch den hohen Absorptionskoeffizient von  $\alpha \approx 2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$  [21] stark beschränkt.

In diesem Volumen kann jedoch stärkere optische Anregung zu zusätzlichen optischen Übergängen führen, die ihrerseits stimuliert emittieren können. Diese zusätzlichen Emissionsbanden, die bei einer hohen Dichte  $n_P$  von Elektron-Loch-Paaren auftreten, werden im nächsten Abschnitt diskutiert.

### 4.2.1 Optische Übergänge in Zinkoxid unter Hochanregung

Wie erwähnt führt die Erhöhung der Dichte  $n_P$  von Ladungsträgerpaaren zu zusätzlichen Emissionsbanden. Diese sind auf die zunehmende (Coulomb-)Wechselwirkung zwischen den erzeugten Ladungsträgerpaaren zurückzuführen. Ist  $n_P$  von entsprechender Größenordnung, wird im Folgenden vom Bereich nichtlinearer Optik gesprochen, im Gegensatz zu dem Bereich linearer Optik (s. Abschnitt 2.2.3), in dem die angeregten Exzitonen als unabhängig voneinander betrachtet werden können.

Eine schematische Darstellung welche Effekte in dem jeweiligen Anregungsregime auftreten können findet sich in Abb. 4.2. Während auf der Seite niederer Anregung die in Abschnitt 2.2.3 vorgestellten Prozesse zu beobachten sind, ist auf der Seite hoher Anregung dargestellt, wie Exzitonen in ein Plasma aus Elektronen und Löchern (EHP) übergehen. Eine sehr grobe Abschätzung der dazu notwendigen

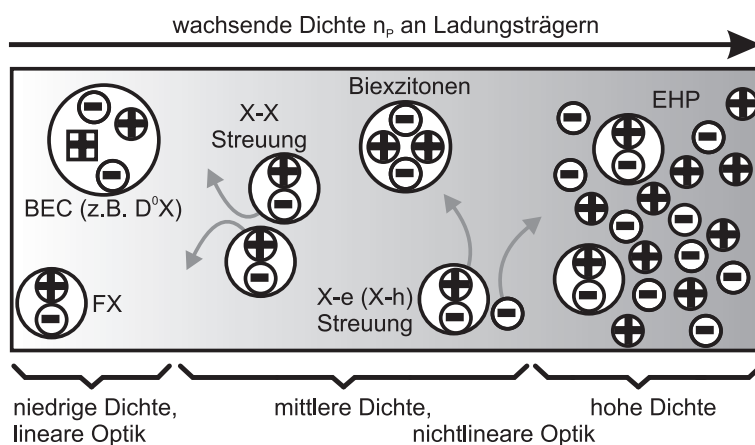


Abbildung 4.2: Schematische Übersicht möglicher optischer Emissionsbanden in Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration gemäß [25].

Dichte, die ein um den Faktor 10 bis 100 zu hohes Ergebnis liefert, ist gegeben durch  $n_P \gtrsim a_B^{-3} \approx n_M$ . Anschaulich bedeutet dies, dass die Dichte soweit angestiegen ist, dass die Exzitonen anfangen sich gegenseitig zu durchdringen. Die kritische Dichte, ab der solch ein Übergang in ein EHP stattfindet, wird als Mott-Dichte  $n_M$  bezeichnet [87]. Auf eine präzisere Methode zur Bestimmung von  $n_M$  wird später in diesem Kapitel eingegangen (Abschätzung 4.11).

Bevor der Übergang zu einem EHP stattfindet, gibt es bereits eine Reihe weiterer Emissionsbanden, welche noch auf exzitonische Prozesse zurückgeführt werden können. Dieser Bereich wird im Folgenden als Bereich mittlerer Ladungsträgerdichte bezeichnet. Diese Abgrenzung ist jedoch mehr didaktischer Natur, da der Übergang vom exzitonischen Regime zum EHP kontinuierlich erfolgt. Während dieses Übergangs verliert die Beschreibung der angeregten Ladungsträger durch die Quasiteilchen Exzitonen zunehmend an Berechtigung, da kollektive Vielteilcheneffekte eine immer stärkere Rolle spielen [88]. Die Trennung der Anregungsregime anhand optischer Emissionsspektren wird zusätzlich dadurch erschwert, dass auch in dem Vielteilchensystem des EHP durch die Coulomb-Wechselwirkung Resonanzen mit erhöhter Oszillatorstärke an spektralen Positionen exzitonischer Rekombination „übrig bleiben“ - wie theoretische Berechnungen für den Halbleiter GaAs zeigen [89].

### Bereich mittlerer Anregungsdichte

Eine in dem Bereich mittlerer Anregungsdichte in ZnO-Volumenmaterial und Filmen vielfach beobachtete Emissionsbande [90] entsteht durch inelastische Streuung zweier Exzitonen (X-X Streuung) [24]. Diese Bande wird auch als P-Bande be-

zeichnet. Dabei wird eines der beteiligten Exzitonen in einen Zustand mit einer höheren Hauptquantenzahl  $n_B = 2, 3, \dots, \infty$  versetzt (s. Abb. 2.3), während das andere um die entsprechende Energie abgesenkt in den photonenähnlichen Polaritonenast gestreut wird. Die P-Bande wird daher je nach  $n_B$  in mehrere Emissionslinien  $P_2, P_3, \dots, P_\infty$  unterteilt. Das emittierte Photon ist dann im Vergleich zur spektralen Position des freien Exzitons um  $\frac{3}{4}Ry^*, \frac{8}{9}Ry^*, \dots, Ry^*$  abgesenkt. Die Emission aus X-X Streuung kann daher bei tiefen Temperaturen im Bereich von 3,316 und 3,331 eV auftreten. Aufgrund der hohen Bindungsenergie von Exzitonen wird in der Literatur sehr häufig die P-Bande als Ursprung stimulierter Emission auch bei Raumtemperatur angenommen [91, 92]. Diese Zuordnung ist in Frage zu stellen, da die P-Bande typischerweise nur bei tiefen Temperaturen beobachtet wird. Ebenso dadurch, dass die verwendeten hohen optischen Pumpleistungen erwartungsgemäß zu Ladungsträgerdichten führen, die jenseits des exzitonischen Regimes liegen [93].

Ein weiterer möglicher Streuprozess ist die Streuung eines Exzitons an einem freien Ladungsträger (typischerweise in ZnO ein Elektron), welche bei höheren Temperaturen oder Ladungsträgerdichten durch ionisierte Exzitonen entstehen [88].

Neben der Streuung von Exzitonen ist es ebenfalls möglich, dass zwei Exzitonen einen aneinander gebundenen Zustand eingehen. Dieser Zustand wird als Biexziton oder exzitonisches Molekül bezeichnet. Die zugeordnete Emissionsbande (M-Bande) durch die Rekombination eines beteiligten Exzitons tritt im Vergleich zur FX-Rekombination um die Bindungsenergie des Biexzitons von ca. 15-20 meV abgesenkt auf [94].

Um eine Nanosäule als Laseremitter zu betreiben, ist es notwendig, eine optische Verstärkung während der Propagation des Lichts durch die Nanosäule zu erreichen, welche die Verluste eines Durchlaufs gemäß der Bedingung 4.7 kompensiert. Da selbst bei homogener Anregung einer Nanosäule das gepumpte Volumen im Vergleich zu Volumenmaterialien und Filmen äußerst gering ist, bedarf es einer entsprechend hohen Verstärkung. Da die stetige Erhöhung optischer Pumpleistung letztendlich in den Bereich des EHP führt, ist es fraglich, ob durch die Rekombinationsprozesse in dem Bereich niederer und mittlerer Ladungsträgerdichte die notwendige Verstärkung in einer Nanosäule erreicht werden kann. Rechnungen zu Laserschwelen in CdS Filmen [95] (die sich mit einer entsprechenden Reskalierung der Temperatur auf ZnO übertragen lassen [93]) zeigen, dass die notwendigen Ladungsträgerdichten für Laseremission aus dem Film mittels Phononenrepliken, X-X- und X-e-Streuung im Bereich von  $n_P \approx 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  bis  $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  liegen. Wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, findet für ZnO bereits in diesem Bereich der Übergang in ein EHP statt. Als zusätzliche Problematik von X-X-Streuung als Ursprung stimulierter Emission zeigt sich, dass selbst die spontane Emission dieser Bande in ZnO-Nanosäulen unterdrückt scheint [13].



### Bereich hoher Anregungsdichte: Elektron-Loch-Plasma

Die Emission aus einem EHP entsteht durch Rekombination freier Elektron-Loch-Paare des Plasmas wie in Abb. 4.3 skizziert. Die Quasiferminiveaus  $E_F^e$  und  $E_F^h$  beschreiben die Besetzung der Bänder mit Ladungsträgern in einem Nichtgleichgewichtszustand. Diesen stellt ein EHP dar, da dieser Zustand nur solange stabil bleibt, wie kontinuierlich neue Ladungsträgerpaare angeregt werden. Die Lage des Quasiferminiveaus  $E_F^e$  ist durch  $n_P$  und der Zustandsdichte des Leitungsbandes  $D(E)$  gemäß Ausdruck 2.1 implizit bestimmt

$$n_P = \int D_L(E) f_e dE \quad \text{mit} \quad f_e = \left( \exp \left( \frac{E - E_F^e}{k_B T} \right) + 1 \right)^{-1} \quad (4.8)$$

und lässt sich numerisch ermitteln. Für die Bestimmung von  $E_F^h$  wird  $D_L(E)$  durch die Summe der Zustandsdichten der Valenzbänder  $D_V(E) = D_V^A + D_V^B + D_V^C$  ersetzt und die Fermi-Dirac Verteilung  $f_h$  für Löcher verwendet:

$$f_h = \left( \exp \left( \frac{E_F^h - E}{k_B T} \right) + 1 \right)^{-1} \quad (4.9)$$

Das chemische Potential  $\mu$  ist gegeben durch die Differenz der beiden Quasiferminiveaus  $\mu = E_F^e - E_F^h$ . Charakteristisch für die Emission aus dem EHP ist eine Verbreiterung der Emissionsbande mit zunehmendem „Auffüllen“ der Bänder bei größerer Dichte  $n_P$ . Andererseits wird gleichzeitig auch eine Rotverschiebung der Emission aus dem EHP beobachten. Diese Verschiebung resultiert aus einer monotonen Reduzierung der Bandlücke mit zunehmender  $n_P$  aufgrund an Bedeutung

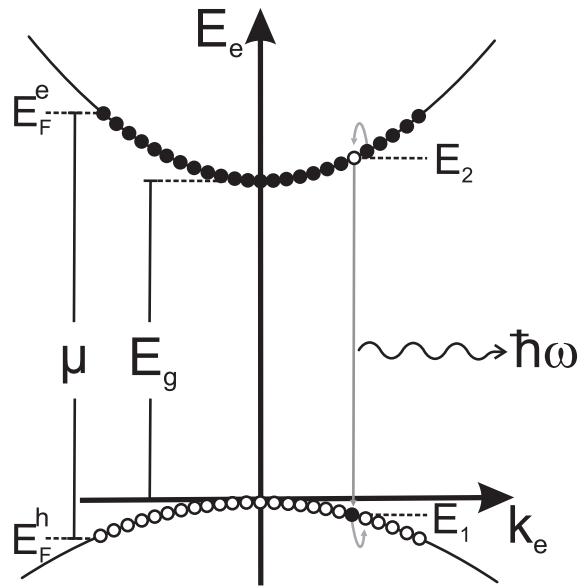


Abbildung 4.3: Optische Emission in einem invertierten Elektron-Loch-Plasma. Gefüllte Kreise stellen besetzte und offene Kreise unbesetzte elektronische Zustände dar.

gewinnender Vielteilcheneffekte. Diese resultieren aus der Tatsache, dass die energetischen Zustände der Ladungsträger durch die Präsenz weiterer Ladungsträger beeinflusst werden. So ist aufgrund der Coulomb-Kräfte in der Nähe eines Lochs der Aufenthalt eines Elektrons energetisch begünstigt und umgekehrt. Diese Korrelation führt zu einer effektiven Absenkung der Coulomb-Energie. Ein weiterer Einfluss auf die Verteilung der Ladungsträger geht auf die Austauschwechselwirkung zurück. Diese resultiert aus der Tatsache, dass für fermionische Ladungsträger aufgrund des Pauli-Verbots eine Besetzung des gleichen Zustands von gleichartigen Teilchen mit parallelem Spin nicht möglich ist. Dadurch nehmen solche Teilchen im Mittel einen größeren Abstand voneinander ein, was zu einer weiteren Absenkung der Coulomb-Energie führt. Berechnungen zu der Renormierung der Bandlücke durch diese Austausch- und Korrelationsenergie finden sich in [96, 97].

Experimentelle Daten der Bandlückenrenormierung für verschiedene II-VI Halbleiter sind im Vergleich zu diesen Rechnungen in [25, 98] zusammengetragen. Es fällt auf, dass in diesen Halbleitern, die einen erheblichen Anteil an ionischer Bindung aufweisen, die Absenkung von  $E_g$  stärker erfolgt, als durch die Rechnungen in [96, 97] beschrieben wird. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Renormierung der Bandkante mit wachsender Ladungsträgerdichte durch die in [96] gegebene universelle Relation beschrieben:

$$E_g(n_P) = E_g(n_P = 0) - Ry^* \frac{a + br_s}{c + dr_s + r_s^2} \quad \text{mit} \quad r_s = \left( \frac{4\pi a_B^3}{3} n_P \right)^{-1/3} \quad (4.10)$$

Die Parameter wurden dabei an die experimentellen Daten aus [25, 98] angepasst zu:  $a = -9,208$ ,  $b = -5,378$ , während  $c = 0,0152$  und  $d = 3,0426$  den unveränderten Werten aus [96] entsprechen. Die resultierende Größe der Bandlücke  $E_g(n_P)$  ist in Abb. 4.4 berechnet.

Ein weiterer Vielteilcheneffekt ist die zunehmende Abschirmung der Coulomb-Wechselwirkung durch die wachsende Anzahl an freien Ladungsträgern. Diese wird dann in der Regel durch ein Yukawa-Potential mit kleiner werdender Abschirmlänge beschrieben [25]. Daraus ergibt sich folglich eine reduzierte Bindungsenergie  $Ry^*$  der Exzitonen. Die dadurch zu erwartende Zunahme der absoluten Energie der Exzitonen wird gerade durch die bereits diskutierte Verringerung von  $E_g$  kompensiert, so dass die energetische Lage der Exzitonen nahezu konstant bleibt [97]. Daraus ergibt sich ein sinnvolles Kriterium für die Mott-Dichte. Der Übergang zu einem EHP erfolgt demnach, sobald die absolute energetische Position der renormalisierten Bandlücke unterhalb die konstante energetische Lage der Exzitonen fällt, wie in Abb. 4.4 zu sehen ist. Die Mott-Dichte ist folglich im Bereich von:

$$10^{17} \text{ cm}^{-3} \lesssim n_M \lesssim 10^{18} \text{ cm}^{-3} \quad (4.11)$$

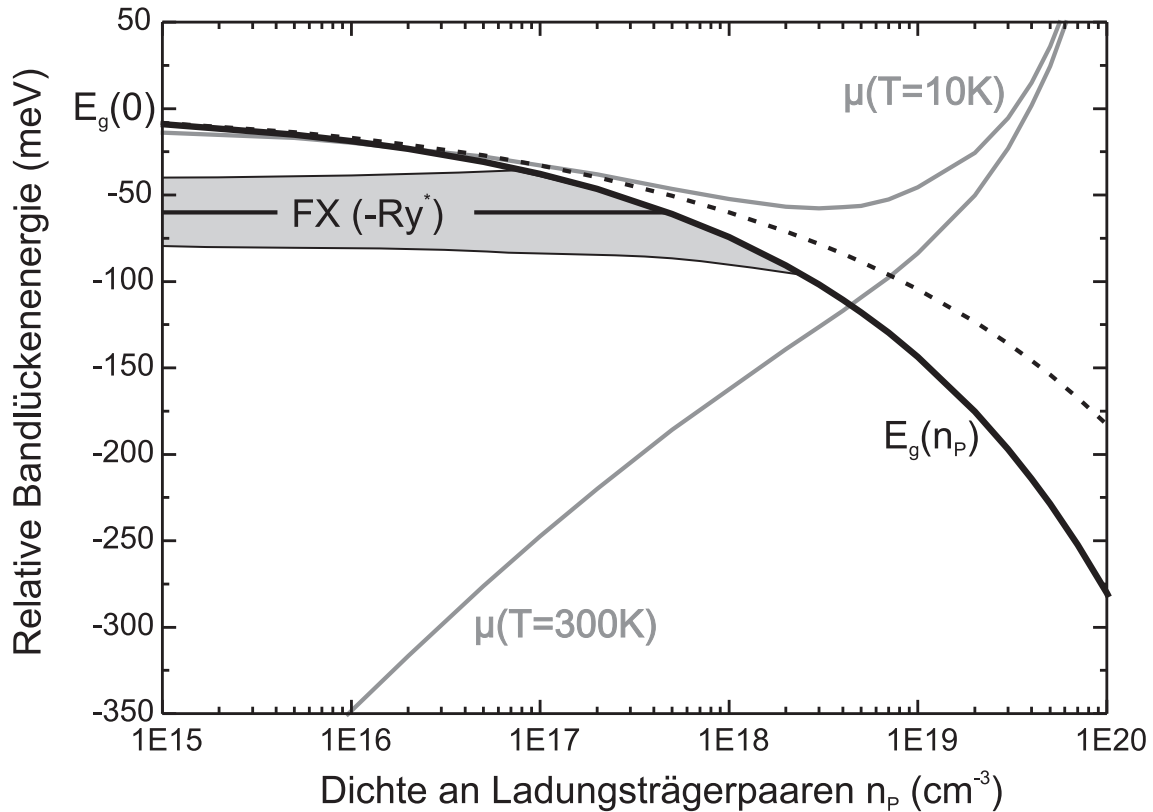


Abbildung 4.4: Bandkantenrenormierung in Abhängigkeit der Ladungsträgerdichte. Die Position der Bandlücke ist relativ zur Position  $E_g(0)$  bei verschwindender  $n_p$  aufgetragen. Für die durchgezogene Linie wurde Gleichung 4.10 mit an experimentelle Daten angepassten Koeffizienten benutzt, während die gestrichelte Linie mit den ursprünglichen Parametern aus [96] berechnet wurde. Bei einer Energie von  $-Ry^*$  ist das freie Exziton gebunden. Fällt die Bandlücke mit wachsender  $n_p$  unterhalb diese Energie, sind die Ladungsträger nicht mehr als Exzitonen gebunden und es liegt ein EHP vor. Der grau unterlegte Bereich deutet die homogen verbreiterte Resonanz der Exzitonen bei 300 K von ca. 20 meV an [34] und verdeutlicht, dass der Übergang vom exzitonischen Bereich äußerst fließend ist. Die grauen Kurven geben die Position des chemischen Potentials  $\mu$  bei 300 K bzw. 10 K unter Vernachlässigung exzitonischer Effekte.

## 4.2.2 Berechnete Verstärkungsspektren eines Elektron-Loch-Plasmas

Stimulierte Emission aus dem EHP ist sicher möglich, sobald eine Besetzungsinversion erreicht ist. Dies ist der Fall, wenn  $\mu(n_P, T) > E_g(n_P, T)$  ist. Aus Abb. 4.4 lässt sich entnehmen, dass bei Raumtemperatur  $n_P \gtrsim 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  notwendig ist, während bei tiefen Temperaturen stets Inversion erreicht ist, für Ladungsträgerdichten in denen ein EHP vorliegt.

Für die möglichen Rekombinationen mit der Photonenenergie  $\hbar\omega \geq E_g(n_P, T)$  in einem EHP gelten für die Lage der beteiligten Energieniveaus  $E_2$  im Leitungs- und  $E_1$  im Valenzband (i=A,B,C) gemäß der Impuls und Energieerhaltung folgende Zusammenhänge:

$$\begin{aligned}\hbar\omega &= E_2 - E_1 \\ E_1 &= E_V^i - \frac{m_r}{m_h}(\hbar\omega - E_L - E_V^i) \\ E_2 &= E_L + \frac{m_r}{m_e}(\hbar\omega - E_L - E_V^i)\end{aligned}\quad (4.12)$$

$m_r$  entspricht dabei der reduzierten Masse (s. Gleichung 2.3) und die Bezeichnung der Bänder ist analog zu Abb. 2.2. Für die kombinierte Zustandsdichte möglicher Interbandübergänge zwischen Leitungsband und einem der Valenzbänder folgt daraus [82]:

$$D_{LV^i}(\omega) = \frac{(2m_r)^{3/2}}{\pi\hbar^2} \sqrt{\hbar\omega - E_L - E_V^i} \quad (4.13)$$

Mittels den Fermi-Dirac Funktionen für Elektronen und Löcher (s. Gleichungen 4.8 und 4.9) lässt sich nun unter den weiter unten aufgelisteten Näherungen der Verstärkungskoeffizient berechnen:

$$g(\omega) \propto D_{LV^i}(\omega) [f_e(E_2(\omega)) + f_h(E_1(\omega)) - 1] \quad (4.14)$$

Der Proportionalitätsfaktor hängt hierbei von der Oszillatorstärke des Übergangs ab. Theoretisch sollte der maximal mögliche Verstärkungskoeffizient aus einem invertierten EHP von gleicher Größenordnung wie die Absorption in den Band-Band-Übergängen, d.h.  $\approx 10^5 \text{ cm}^{-1}$  sein. Aufgrund der abgeschirmten Coulomb-Wechselwirkung im EHP ist die Oszillatorstärke jedoch reduziert. Experimentell wurden in ZnO-Filmen Werte von  $g \lesssim 10^3 \text{ cm}^{-1}$  gefunden [24, 92].

Die zu verschiedenen Parametern an Temperatur und Ladungsträgerdichte numerisch berechneten Funktionen des spektral abhängigen Verstärkungskoeffizienten  $g(\omega)$  sind in Abb. 4.5 über die Photonenenergie aufgetragen. Negative Werte entsprechen dabei einer Absorption. Zu erkennen ist in Abb. 4.5 (a), wie sich der spektrale Verstärkungsbereich mit zunehmender Ladungsträgerkonzentration verbreitert und durch die Bandkantenrenormierung ins Rote schiebt. Abb. 4.5 (b) verdeutlicht, wie

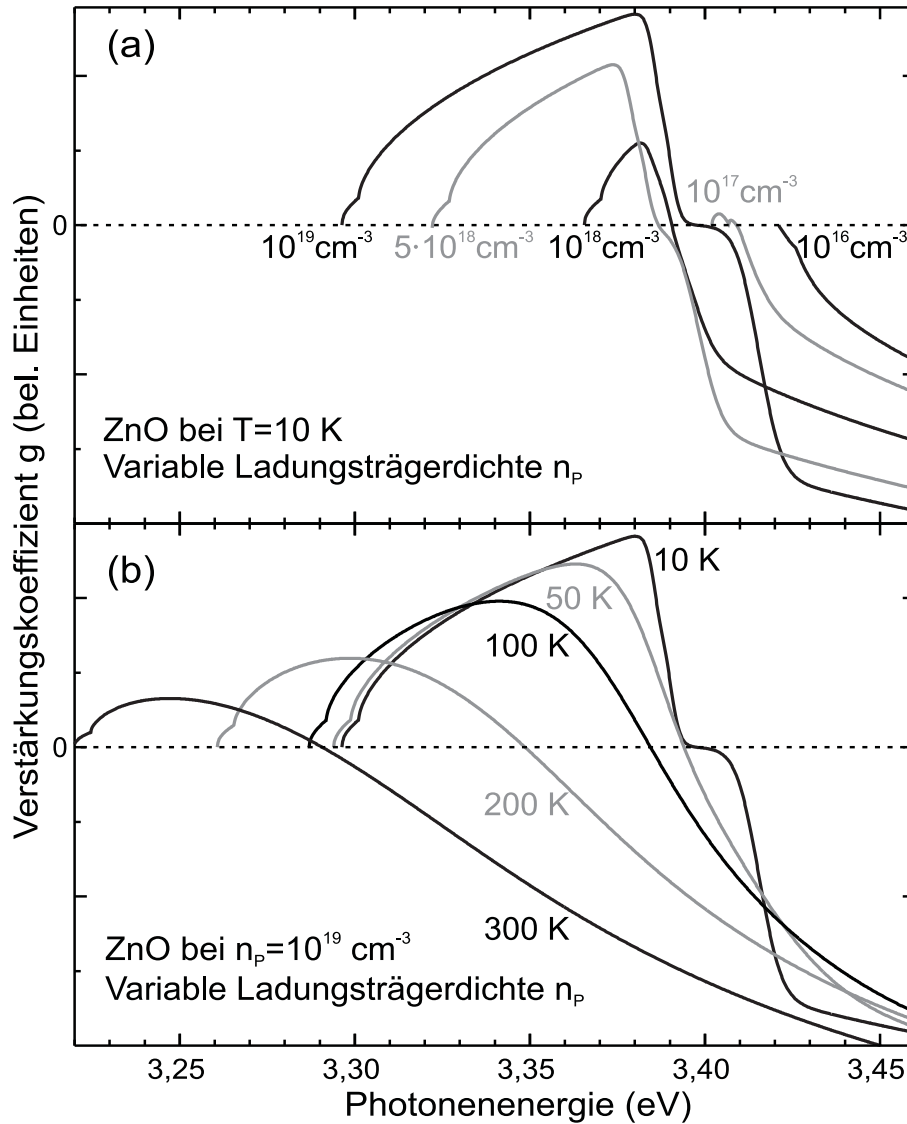


Abbildung 4.5: Verstärkungskurven eines EHP für Übergänge aus dem Leitungsband ins A- und B-Valenzband. Das C-Valenzband spielt aufgrund der durch die Auswahlregeln bedingten orthogonalen Polarisierung emittierten Lichts (s. Abb. 2.2) keine Rolle. (a) Verstärkungskurven bei einer konstanten Temperatur von 10 K und variierten Ladungsträgerdichten. (b) Bei konstanter  $n_p = 10^{19}\text{ cm}^{-3}$  und variierten Temperaturen. Die Bandkantenposition  $E_g(T, n_p)$  wurde mittels der Gleichungen 4.10 und 2.5 berücksichtigt.

mit zunehmender Temperatur die zu erwartende Verstärkung abfällt und spektral ebenfalls ins Rote schiebt.

Es sei jedoch ausdrücklich darauf hingewiesen, dass diese Rechnung einer relativ einfachen Näherung der Emission aus einem EHP entspricht. Zum Beispiel lassen sich in einem erweiterten Modell auch die Einflüsse indirekter Übergänge und eines „final-state damping“ beschreiben [99]. Weitere wesentliche Unterschiede sind insbesondere aus den bereits erwähnten Wechselwirkungen des Vielteilchensystems zu erwarten. Denkbar sind hierbei plasmonische Resonanzen des EHP oder auch Rekombinationen aus dem Plasma unter Wechselwirkung mit Phononen. Derartige Prozesse könnten eine optische Verstärkung auch bei Ladungsträgerdichten, die nicht für eine Inversion des EHP ausreichen, bewirken [93]. Eine theoretische Beschreibung dieser Effekte in ZnO steht bislang aus. Mit deutlichen Abweichungen zu den hier beschriebenen Rechnungen ist sicherlich zu rechnen. Dennoch wird sich in den folgenden Kapiteln zeigen, dass sich damit wesentliche Eigenschaften der in den ZnO-Nanostrukturen experimentell beobachteten Laseremission beschreiben lassen.

### 4.3 Optische Resonanzen in Zinkoxid-Nanosäulen

Wie zu Beginn dieses Kapitels erwähnt, ist für stabile Laseremission eine hinreichend lange Verweildauer der Photonen in dem verstärkenden Medium notwendig. Der wesentliche Effekt, der zu einem Lichteinschluss in einer ZnO-Nanosäule führt, ist hierbei die Totalreflexion. Diese beobachtet man für Licht, welches vom optisch dichteren Medium mit Brechungsindex  $n_1$  aus an eine Grenzfläche zu einem optisch dünneren Medium mit  $n_2$  trifft. Bedingung ist hierfür, dass der Winkel zwischen einfallendem Strahl und der Grenzfläche unterhalb eines Winkels von  $\Theta_{TR} = \frac{\pi}{2} - \arcsin(\frac{n_2}{n_1})$  liegt. Dieses Prinzip des Lichteinschlusses findet sich auch in herkömmlichen Glasfasern. Hier liegt der Grenzwinkel typischerweise mit  $n_1 = 1,46$  und  $n_2 = 1,45562$  [100] bei  $\Theta_{TR} \approx 4^\circ$ . Derartige Glasfasern sind daher Wellenleiter in denen nur nahezu longitudinal propagierendes Licht geführt wird.

Im Vergleich hierzu besitzt ZnO im nahen UV-Bereich einen sehr hohen Brechungsindex zwischen  $n_{ZnO} \approx 2,2$  bei Photonenenergien von 3,0 eV und  $n_{ZnO} \approx 2,4$  bei 3,4 eV. Genauere Angaben zu dem spektralen Verlauf des Brechungsindex in ZnO bei Raumtemperatur finden sich in [101]. Dort sind auch die Parameter für eine Anpassung der spektralen Abhängigkeit von  $n(\lambda)$  mittels der Sellmeier-Gleichung erster Ordnung gegeben:

$$n^{\perp/\parallel}(\lambda) = \sqrt{A + \frac{B\lambda}{\lambda^2 - C}} \quad (4.15)$$

Wobei aufgrund der Doppelbrechung in ZnO die Parameter für die Polarisation des elektrischen Feldes  $\mathbf{E}$  relativ zur  $\mathbf{c}$ -Kristallachse mit  $A = 2,84$ ,  $B = 0,84$  und  $C = 0,101 \mu\text{m}^2$  bei  $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$  von  $A = 2,85$ ,  $B = 0,87$  und  $C = 0,096 \mu\text{m}^2$  bei  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$  leicht abweichen.

Somit ergibt sich in diesem spektralen Bereich für den Übergang von ZnO zu Luft ein Grenzwinkel  $\Theta_{TR}$  zwischen  $63^\circ$  und  $65^\circ$ . Im Unterschied zu einer herkömmlichen Glasfaser ist eine ZnO-Nanosäule daher, auch für Licht dessen Ausbreitungsrichtung deutlich größere Abweichungen zu ihrer Längsachse aufweisen, ein guter Wellenleiter. Betrachtet man die Nanosäule als Laserresonator, so sind die hauptsächlichsten Verluste über abgestrahlte Lichtleistung an den beiden Endflächen der Säule zu erwarten. Dies wird sowohl durch numerische Simulationen der Wellenausbreitung in einer Nanosäule als auch im Experiment durch die Aufzeichnung der räumlichen Abstrahlung bestätigt. Abb. 4.6 (a) zeigt die Ergebnisse einer numerischen Berechnung zur Abstrahlung einer Nanosäule mittels einer Finite-Differenzen-Methode im Zeitbereich (FDTD: „finite difference time domain“). Benutzt wurde die Software *Meep* des Massachusetts Institute of Technology (MIT) [102, 103]. Nachdem die Quellen des elektromagnetischen Feldes abgeklungen sind, ist in diesen Rechnungen deutlich zu erkennen, dass dessen Abstrahlung im Wesentlichen durch die Endflächen des Wellenleiters erfolgt. Im Experiment wird dieses Abstrahlverhalten der Nanosäule unter Laseremission bestätigt. Zu sehen ist dies in 4.6 (b), wo die orts aufgelöste Lumineszenz einer einzelnen Säule gezeigt ist.

Die hauptsächlichliche Abstrahlung des Lichts durch die Endflächen ist für sämtliche Frequenzen des Lichts im nahen UV-Bereich charakteristisch. Durch den Kontrast im Brechungsindex von ZnO zu Luft wird ein Teil des Lichts an den Endflächen jedoch zurück in die Nanosäule reflektiert. Dadurch kommt es bei entsprechenden Frequenzen zu einer konstruktiver Interferenz und eine stehenden Mode bildet sich in der Nanosäule aus. Die Abstrahlungsverluste sind bei solch einer Resonanzfrequenz verringert. Daher wird bei entsprechender Verstärkung die Laseremission bevorzugt bei einer zu den inhärenten Resonanzen der Säule passenden Frequenz erfolgen.

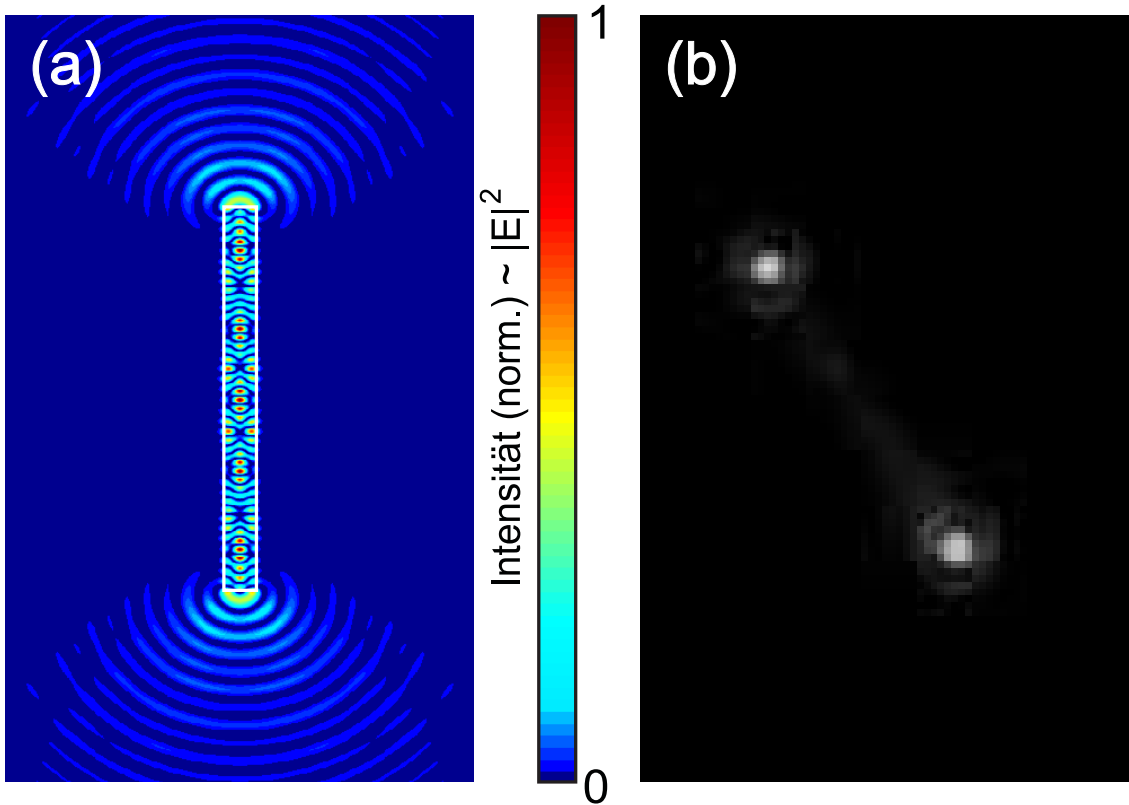


Abbildung 4.6: Abstrahlung aus einer ZnO-Nanosäule. (a) Numerische Simulation zur Feldabstrahlung in einem zweidimensionalen Wellenleiter mit einer für ZnO-Nanosäulen typischen Länge von  $4\ \mu\text{m}$  bei einem Durchmesser von  $300\ \text{nm}$ . Der Brechungsindex innerhalb dieser durch den weißen Rand markierten Struktur liegt bei  $2,3$  und außerhalb bei  $1$ . Jeder Punkt des Wellenleiters dient als Quelle des simulierten elektromagnetischen Feldes mit einer Frequenz von  $\hbar\omega = 3,35\ \text{eV}$  bei einer Polarisation des elektrischen Feldes senkrecht zur Bildebene. Die Abstrahlung der Quellen erfolgt kontinuierlich, bis sich das System im stationären Zustand befindet. Dann werden die Quellen abgeschaltet. Die dargestellte Intensitätsverteilung des Feldes zu einem späteren Zeitpunkt (nach 25 Schwingungszyklen) zeigt wie ein Teil des Feldes in der Säule als Mode gehalten wird und wie das Feld aus dieser Mode abstrahlt. Sind die Abstrahlungsverluste gering genug kann solch eine Mode bei entsprechender optischer Verstärkung zur Laseremission angeregt werden. In (b) ist die ortsauflöste Lumineszenz einer einzelnen Nanosäule unter Laseremission zu sehen. Auf die experimentelle Durchführung dieser Messung wird detailliert in Abschnitt 6.1 eingegangen. Die zwei hellen Flecke resultieren hierbei aus der dominierenden Emission der Nanosäule aus den Endflächen.



### 4.3.1 Modellierung der Resonanzen in Zinkoxid-Nanosäulen

#### Fabry-Pérot Modell

Die einfachste Näherung zur Beschreibung möglicher Resonanzen in einer ZnO-Nanosäule ist deren Beschreibung als Fabry-Pérot Resonator. Die beiden Endflächen der Nanosäule nehmen in diesem Modell die Rolle der Resonatorspiegel ein. Zwischen diesen bildet das Licht eine stehende Welle insofern der Abstand  $L$  gerade ein ganzzahliges Vielfaches der halben Wellenlänge im Medium (ZnO) ist.

$$m \frac{\lambda_0}{n_{\text{ZnO}}(\lambda_0)} = 2L \quad m \in \mathbb{N} \quad (4.16)$$

Dabei ist  $\lambda_0$  die Vakuumwellenlänge und  $n_{\text{ZnO}}(\lambda_0)$  die davon abhängige Brechzahl. Da in diesem Modell nur Lichtmoden mit einer Ausbreitungsrichtung (d.h. einem  $\mathbf{k}$ -Vektor) senkrecht zu den Resonatorspiegeln des Fabry-Pérot Resonators betrachtet werden, wird hier der Brechungsindex mit  $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$  gemäß Gleichung 4.15 für die Berechnung der Resonanzen verwendet.

Der Intensitäts-Reflexionskoeffizient für den Übergang von ZnO zu Luft an beiden Endflächen ergibt sich anhand der Fresnelschen Gleichungen [104]. Für senkrechten Einfall erhält man mit den im nahen UV für ZnO geltenden Brechzahlen:

$$R = \left( \frac{n_{\text{ZnO}} - 1}{n_{\text{ZnO}} + 1} \right)^2 \approx 0,14 \dots 0,17 \quad (4.17)$$

Der Q-Faktor der ZnO-Nanosäulen kann in diesem Modell über die Reflektivität der Endflächen gemäß Gleichung 4.6 abgeschätzt werden. Dieser ist proportional zur Länge der Säule und liegt bei  $Q \approx 10^2$  bei einer Säulenlänge von  $1 \mu\text{m}$ .

Als eine von der Länge des Fabry-Pérot-Resonators unabhängige Größe zur Klassifizierung dessen Eigenschaften ist in der Regel die Angabe des Finesse-Koeffizienten  $F$ , beziehungsweise der Finesse  $\mathcal{F} = \frac{\pi}{2} \sqrt{F}$  üblich [104]. Die Finesse gibt dabei das Verhältnis zwischen des Abstands der Resonatormoden zu deren Halbwertsbreite an. In diesem Fall ergibt sie sich zu:

$$\mathcal{F} = \frac{\pi \sqrt{R}}{1 - R} \approx 1,4 \dots 1,6 \quad (4.18)$$

Dieser Wert ist relativ gering. Dies war in Hinblick auf die in Abb. 4.6 gezeigten Ergebnisse bereits zu erwarten, da der wesentliche Lichteinschluss in der Nanosäule durch deren Eigenschaft als Wellenleiter und nicht durch die Rückreflektion an den Endflächen zustande kommt. Eine wesentliche Verbesserung der Rückreflektion ließe sich dabei prinzipiell durch eine spiegelnde Beschichtung der Endflächen erreichen.

### Numerische Simulationen geführter Moden

Das Fabry-Pérot Modell beschreibt den longitudinalen Lichteinschluss in der Nanosäule und liefert eine akzeptable Abschätzung der Resonatorgüte, die durch die Reflektivität der Endflächen bestimmt ist. Da in diesem Modell die Säule praktisch als Objekt unendlicher Dicke beschrieben wird, liefert es keine Aussage über den transversalen Einschluss. Dieser spielt jedoch eine entscheidende Rolle für die möglichen Moden in der Säule und ist, wie bereits im Bild der geometrischen Optik diskutiert, durch den Effekt der Totalreflexion gegeben. Da der Durchmesser der Säule aber im Bereich von nur wenigen Wellenlängen liegt, ist es erforderlich, die geführten Moden mittels der Wellenoptik zu berechnen. Analog zu einer Glasfaser können dabei auch in einer Nanosäule abhängig von deren Durchmesser eine Vielzahl transversaler Moden existieren [105].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden geführte Wellenleitermoden mittels dem auf einer Finite-Elemente-Methode basierenden Programm *COMSOL-MULTIPHYSICS* [106] gemäß der in [14, 107] beschriebenen Methode berechnet. Die Modellgeometrie entspricht einer entlang ihrer  $\mathbf{c}$ -Achse (die  $z$ -Richtung) unendlich ausgedehnten Nanosäule mit hexagonalem Querschnitt in der  $x$ - $y$  Ebene. Durch einen entlang der  $z$ -Richtung periodischen Ansatz für das Magnetfeld  $\mathbf{H}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{H}(x, y) \exp(i(\beta z - \omega t))$  lässt sich die vektorielle Wellengleichung

$$\nabla \times (n^{-2} \nabla \times \mathbf{H}) + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{H}}{\partial t^2} = 0 \quad (4.19)$$

in die Eigenwertgleichung:

$$\nabla \times (n^{-2} \nabla \times \mathbf{H}) = k_0^2 \mathbf{H} \quad (4.20)$$

umformen. Für eine vorgegebene Vakuumwellenlänge  $\lambda_0 = \frac{2\pi}{k_0}$  lassen sich die Eigenmoden  $\mathbf{H}(x, y)$  mit ihrer zugehörigen longitudinalen Periodizität  $\beta$  numerisch berechnen. Analog der Resonanzbedingung 4.16 eines Fabry-Pérot Resonators bilden sich in der Nanosäule nur Moden aus, deren Periodizität mit der Länge der Nanosäule über

$$m \frac{2\pi}{\beta} = 2L \quad m \in \mathbb{N} \quad (4.21)$$

verknüpft ist. Im Gegensatz zum Fabry-Pérot Modell ist der Wellenvektor der geführten Moden im Allgemeinen nicht parallel zur  $\mathbf{c}$ -Achse der Nanosäule. Daher ergeben sich für die unterschiedlichen Moden verschiedene Periodizitäten in  $z$ -Richtung. In Abb. 4.7 sind die Ergebnisse der numerischen Berechnung geführter Moden in einer Nanosäule mit einem Durchmesser von 145 nm in Abhängigkeit ihrer Länge gezeigt.

Für Nanosäulen mit einem größeren Durchmesser  $d$  wächst die Anzahl der transversalen Moden stark an. Näherungsweise beschreiben lässt sich die Anzahl  $N_T(d)$  der

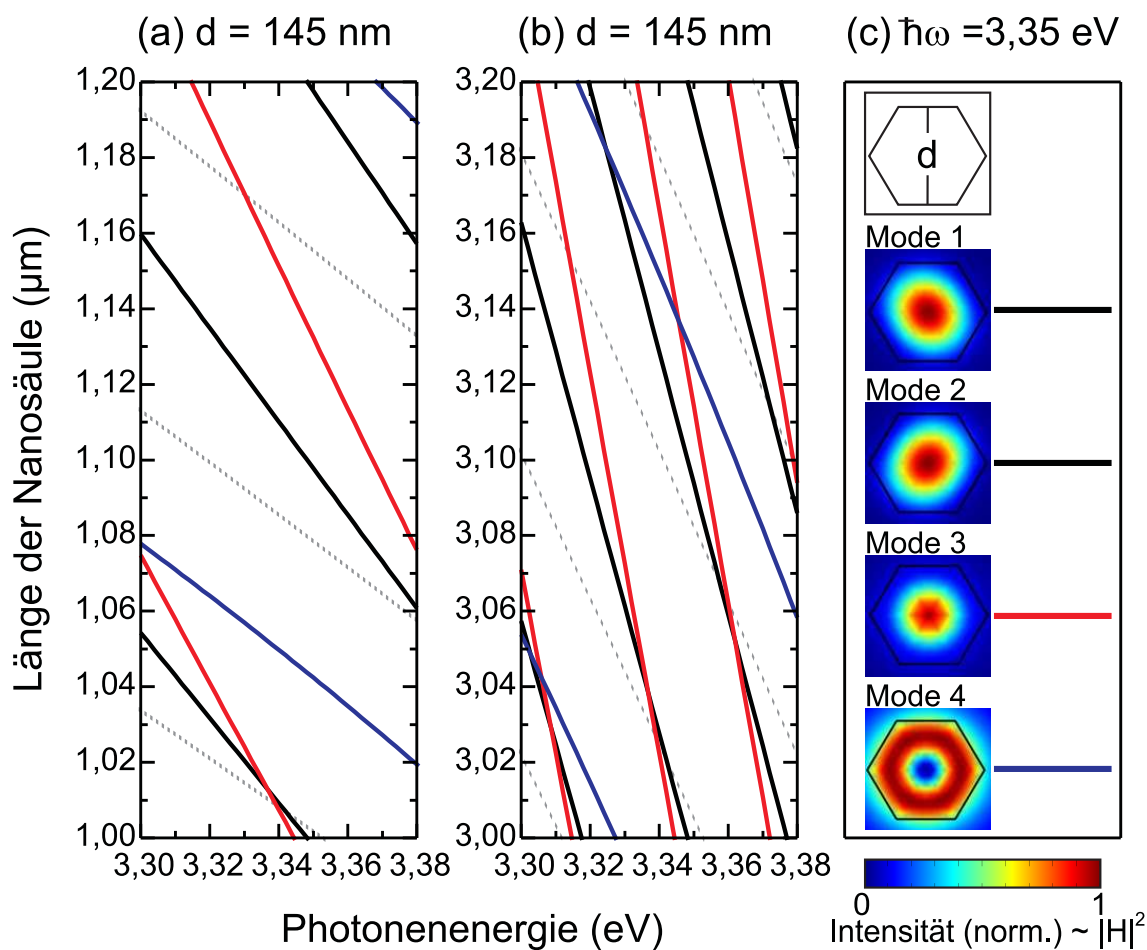


Abbildung 4.7: Numerische Berechnung der spektralen Positionen geführter Wellenleitermoden in ZnO-Nanosäulen. Ausgewählt ist der Bereich an Photonenergien, in dem bei tiefen Temperaturen optische Verstärkung aus dem EHP zu erwarten ist. Die durchgezogenen Linien zeigen die numerisch berechneten Wellenleitermoden als Lösung der Eigenwertgleichung 4.20 mit einer Periodizität, die zur jeweiligen Länge der Nanosäule passt. Zum Vergleich sind grau gestrichelt Rechnungen im Rahmen des einfachen Fabry-Pérot Modells (Gleichung 4.16) eingezeichnet. In einer relativ dünnen Nanosäule mit einem Durchmesser von  $145 \text{ nm}$  werden bereits vier transversale Moden geführt, wobei die ersten beiden Moden entartet sind. (a) Für kurze Nanosäulen mit Längen von  $1\text{-}1,2 \mu\text{m}$  finden sich in dem gezeigten Bereich nur an zwei bis drei spektralen Positionen Resonanzen. (b) Für längere Nanosäulen mit  $3\text{-}3,2 \mu\text{m}$  gleichen Durchmessers verdichtet sich das Modenspektrum, wie man es ebenfalls im Rahmen des Fabry-Pérot Modells erwartet. (c) Die zugehörige Intensitätsverteilung des Feldes für die vier geführten transversalen Moden, berechnet bei einer Photonenergie von  $\hbar\omega = 3,35 \text{ eV}$ .

transversalen Moden in hexagonalen Nanosäulen über die in (runden) Glasfasern übliche Abschätzung [108]:

$$N_T(d) \approx \frac{1}{2} \left( \frac{\pi d}{\lambda_0} \right)^2 (n_{ZnO}^2 - 1) \quad (4.22)$$

Für dickere Nanosäulen ergibt sich daher ein äußerst dichtes Modenspektrum. So ergeben die numerischen Berechnungen z.B. für Säulen mit 300 nm Durchmesser 17 transversale Moden, während für Säulen mit einem Durchmesser von 125 nm nur die Grundmode zu finden ist [14].

Nimmt man eine optische Verstärkung durch ein stark angeregtes EHP an, wie in Abb. 4.5(a) bei  $n_P = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  dargestellt, so ist durch den breiten spektralen Bereich optischer Verstärkung in der Regel eine gleichzeitige Laseremission aus mehreren Moden zu erwarten. Jedoch ist davon auszugehen, dass die verschiedenen transversalen Moden eine unterschiedliche optische Verstärkung erfahren. Zum Beispiel unterscheiden sich die Moden in ihrem aus der optisch verstärkenden Säule herausragenden Anteil des elektromagnetischen Feldes [14]. Unterschiedliche Abweichungen von dem mittels Gleichungen 4.6 und 4.17 abgeschätzten Q-Faktor sind aufgrund der unterschiedlich orientierten Wellenvektoren der Moden ebenfalls zu erwarten, da in dieser Abschätzung von einem zur Längsrichtung der Säule parallelen Wellenvektor ausgegangen wird.

### Whispering-Gallery-Moden

Eine weitere Art möglicher Resonanzen in ZnO-Nanosäulen sind die sogenannten Whispering-Gallery-Moden („Flüstergaleriemoden“). In solch einer Resonanz zirkuliert das Licht mittels Totalreflexion in einem transversalen Schnitt der Nanosäule. Beobachtet wurden diese Resonanzen in spitz zulaufenden „ZnO-Nanonadeln“ [109] und ZnO-Tetrapoden [110] durch eine Überhöhung der spontanen Emission. In „ZnO-Nanonägeln“ [111] sowie in „Mikrosäulen“ mit Durchmessern im Bereich von 3 bis  $12 \mu\text{m}$  [112] wurde die beobachtete Laseremission derartigen Moden zugeordnet. Für den Zusammenhang zwischen dem Durchmesser einer hexagonalen ZnO-Säule und der spektralen Position der Whispering-Gallery-Moden gilt [109]:

$$3d = \frac{hc}{n_{ZnO}\hbar\omega} \left[ m + \frac{6}{\pi} \arctan \left( a_{TM/TE} \sqrt{3n_{ZnO}^2 - 4} \right) \right] \quad m \in \mathbb{N} \quad (4.23)$$

wobei zwischen transversal elektrischen (TE) Moden mit  $a_{TE} = n_{ZnO}$  und transversal magnetischen (TM) Moden mit  $a_{TM} = n_{ZnO}^{-1}$  unterschieden werden muss. Für Nanosäulen mit Durchmessern unterhalb von wenigen 100 nm zeigt sich, dass nur für eine geringe Anzahl bestimmter Durchmesser solche Moden in den Bereich

der optischen Verstärkung fallen. Ein gezielter Ausschluss dieser Resonanzen gelingt insbesondere über die Unterschiede in der zu erwartenden räumliche Abstrahlcharakteristik. Da in solch einer Mode das Licht nicht entlang der Säule propagiert, spricht die typischerweise in stimuliert emittierenden Nanosäulen beobachtete Abstrahlung aus den Endflächen, wie z.B. in Abb. 4.6 oder in [113, 114, 115] zu sehen, gegen eine entscheidende Rolle von Whispering-Gallery-Moden. Für die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse spielen Whispering-Gallery-Moden daher keine Rolle.

### **Fazit**

In diesem Kapitel wurden einerseits Strahlungsprozesse vorgestellt die zu einer optischen Verstärkung in ZnO führen können. Andererseits wurden die in ZnO-Nanosäulen möglichen optischen Resonanzen diskutiert. Das Verständnis beider Komponenten ist erforderlich um die in ZnO-Nanosäulen unter hinreichender optischer Anregung auftretenden Lasermoden, auf deren experimentelle Beobachtung in den beiden nächsten Kapiteln eingegangen wird, zu verstehen.

Es wird sich zeigen, dass sich die optische Verstärkung in den Nanosäulen unter Laseremission, sowie auch der nanokristallinen ZnO-Pulver, mit einem in diesem Kapitel vorgestellten vereinfachten Modell eines invertierten Elektron-Loch-Plasmas beschreiben lässt. In diesem Modell wurde die bekannte Berechnung der Verstärkung [99] mit der von Ladungsträgerkonzentration und Temperatur abhängigen Bandkantenrenormierung verknüpft.

Weiterhin wurde gezeigt, dass eine ZnO-Nanosäule einen Wellenleiter für das in ihr emittierte Licht darstellt. Die geführten Moden in solch einer Säule ließen sich numerisch auf der Basis des in [14] vorgestellten Modells berechnen. Die Nanosäule kann daher als eine Art Faserlaser verstanden werden. Im Unterschied zu diesem kommt es jedoch an den Endflächen der Nanosäule zu einer gewissen Rückreflektion des Lichts. Dieser Effekt wurde über ein Fabry-Pérot Modell beschrieben.

# Kapitel 5

## Laserdynamik in Zinkoxid-Nanosäulen

Wie im letzten Kapitel diskutiert, lässt sich bei entsprechender Ladungsträgerkonzentration  $n_P$  in ZnO optische Verstärkung erreichen. In diesem Kapitel wird gezeigt, wie sich bei optischer Anregung mit stark fokussierten fs-Laserpuls im Experiment Laseremission aus einzelnen Nanosäulen beobachten lässt. Die beobachtete PL kann dabei zeitaufgelöst detektiert werden und weist aufgrund nichtlinearer Hochanregungseffekte eine komplexe Dynamik auf. Anhand von auf dem Substrat angebrachten Markierungen können individuelle Nanosäulen gezielt gemessen und die beobachteten Lasermoden mit ihrer Geometrie in Zusammenhang gebracht werden.

### 5.1 Versuchsaufbau zur zeitaufgelösten Photolumineszenzmessung

Der experimentelle Aufbau zur Messung der zeitaufgelösten PL einzelner ZnO-Nanosäulen ist in Abb. 5.1 skizziert. Die mit ZnO-Nanosäulen bewachsenen Substrate wurden dabei in einem Helium-Durchflusskryostaten befestigt, um Messungen im Bereich von 5 K bis Raumtemperatur durchführen zu können. Die optische Anregung einzelner Säulen wird durch ultrakurze Laserpulse mit 150 fs Pulslänge bei einer Repetitionsrate von 76 MHz und einer Wellenlänge von 355 nm ( $\hbar\omega_{2xTi:Saphir} = 3,49$  eV) knapp oberhalb der Bandkante von ZnO bewirkt. Mittels des nichtlinearen optischen Effekts der Frequenzverdopplung in einem Beta-Barium-Borat Kristall (BBO) [83] lassen sich diese aus den Pulsen mit 710 nm Wellenlänge eines Ti:Saphir Lasers (Mira<sup>TM</sup>/ Coherent) gewinnen. Dieser wird dabei durch einen di-

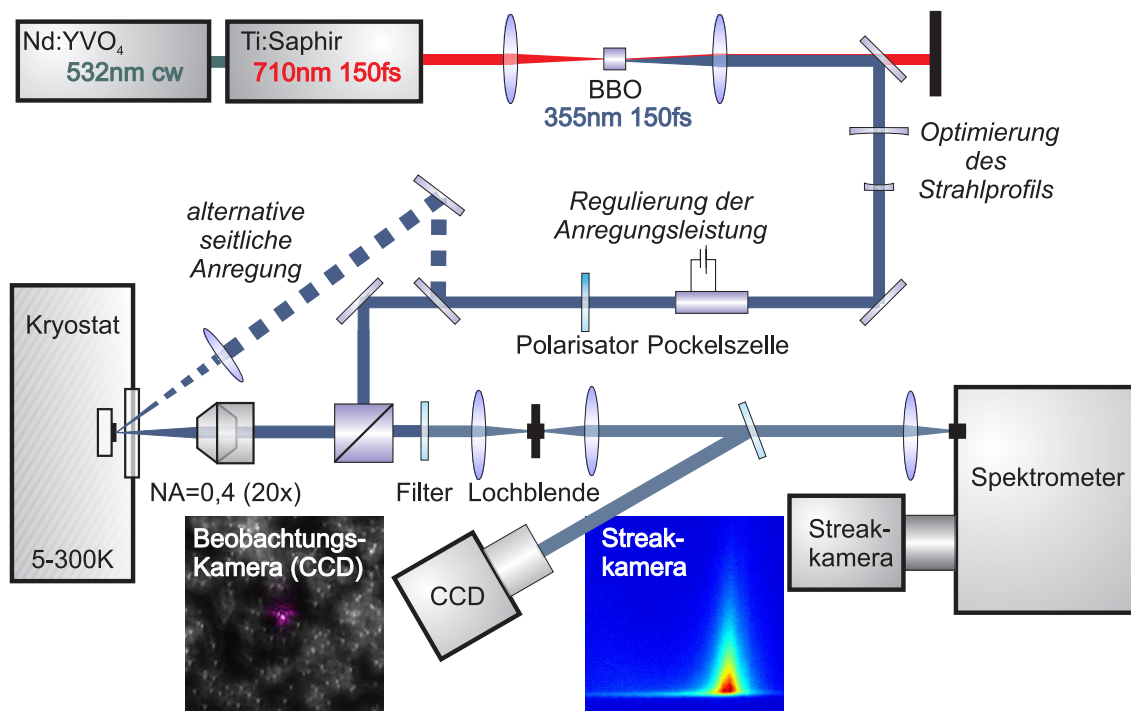


Abbildung 5.1: Schema des experimentellen Aufbaus zur zeitaufgelösten Lumineszenzmes-  
sung einzelner ZnO-Nanosäulen. Die einzelnen Komponenten werden im Text beschrieben.

odengepumpten Nd:YVO<sub>4</sub> Laser (Verdi<sup>TM</sup>/ Coherent) betrieben. Das längliche Pro-  
fil des frequenzverdoppelten Strahls wird über ein Paar Zylinderlinsen optimiert.  
Die Leistung des Strahls lässt sich über die Kombination einer Pockelszelle und  
einem fixierten linearen Polarisator kontrollieren. Über ein UV-Mikroskopobjektiv  
(numerische Apertur NA=0,4, 20-fache Vergrößerung) ist eine Fokussierung des La-  
serstrahls auf einen Bereich von ca. 1  $\mu\text{m}$  Durchmesser möglich. In dem konfokalen  
Aufbau wird die Fokalebene über das gleiche Objektiv wieder auf eine Lochblen-  
de abgebildet. In dieser Abbildung wird das Streulicht des Anregungslasers an ein-  
em entsprechenden Filter geblockt, so dass über eine Beobachtungskamera (CCD:  
„charge-coupled device“) nur die energetisch tiefer liegende PL aufgenommen wer-  
den kann. Durch die starke Fokussierung des Laserstrahls gelingt so die Beobachtung  
der PL einzelner Nanosäulen. Über eine alternative Strahlführung kann ebenso ein  
größerer Bereich der Probe angeregt werden und mittels der Beobachtungskamera  
eine „Lumineszenz-Landkarte“ erstellt werden. Diese ist in dem in Abb. 5.1 gezeigten  
Bild der Beobachtungskamera dargestellt, überlagert mit der eingefärbten PL einer  
einzelnen Nanosäule unter konfokaler Anregung. Um innerhalb des normalerweise  
dicht gewachsenen Ensembles von Nanosäulen eine individuelle Nanosäule mit aus

SEM-Aufnahmen bekannter Geometrie zu vermessen, wurden auf einigen Proben Markierungen mittels fokussiertem Ionenstrahl (FIB) geschrieben. Diese erlauben dann eine genaue Orientierung auf der Probe und somit die gezielte Vermessung einzelner Säulen.

Neben der Beobachtung der orts aufgelösten PL über die Beobachtungskamera wird die PL gleichzeitig über ein Spektrometer (HR460 / Jobin-Yvon) spektral aufgespalten und mittels einer Streackkamera (C4742-95 / Hamamatsu) zeitaufgelöst detektiert. Die Streackkamera ist hierbei mit dem Anregungslaser synchronisiert und überlagert die Signale der zeitaufgelösten PL für die im Integrationsintervall eintreffenden Pulse. Für die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen mit diesem Detektionsaufbau liegt die spektrale Auflösung bei 0,1 nm. Das bedeutet für den in dieser Arbeit stets betrachteten nahen UV-Bereich eine Auflösung von 1 meV für die entsprechenden Photonenenergien. Die zeitliche Auflösung des Aufbaus liegt bei 5 ps.

Die Flächendichte der in einem Puls enthaltenen Anregungsenergie lässt sich mit diesem Aufbau auf einige 10 mJ/cm<sup>2</sup> bei maximaler Fokussierung erhöhen. Durch den im Vergleich zu den Lebenszeiten angeregter Ladungsträgerpaare extrem kurzen Anregungspuls wird näherungsweise instantan eine Ladungsträgerpopulation in der Nanosäule erzeugt. Eine Berechnung mit Hilfe des linearen Absorptionskoeffizienten liefert daher über

$$n_P = \frac{I_A^E \alpha}{\hbar \omega_{2xTi:Saphir}} \quad (5.1)$$

maximale Ladungsträgerkonzentrationen im Bereich von  $n_P \approx 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . Da aber wie bereits im Abschnitt 4.2.1 diskutiert bei solch hohen Dichten starke nichtlineare Effekte auftreten, ist zu erwarten, dass der von  $n_P$  abhängige Absorptionskoeffizient deutlich abnimmt [116]. Man spricht hier von einem „Ausbleichen“ der Absorption („absorption bleaching“). Daher ist abhängig von der Stärke dieses Effekts die maximal erreichbare Ladungsträgerdichte verringert. Andererseits ist es durch diesen Effekt auch möglich, ein größeres Volumen der Nanosäule optisch anzuregen, da mit solch einem Ausbleichen auch ein Anstieg der Eindringtiefe über den Wert von  $\alpha^{-1} \approx 50 \text{ nm}$  im linearen Bereich hinaus erfolgt.

Die zur Erzeugung eines invertierten EHP notwendigen Ladungsträgerdichten (s. Abschnitt 4.2.2) lassen sich jedoch problemlos erreichen, wie sich anhand der in diesem Kapitel gezeigten Messungen herausstellt.



## 5.2 Laserdynamik

Die im Folgenden vorgestellten experimentellen Ergebnisse wurden mit dem im vorigen Abschnitt beschriebenen Aufbau gewonnen. Der Fokus der Messungen lag dabei auf der Dynamik in der Photolumineszenz einzelner ZnO-Nanosäulen. Mit Dynamik ist hier zum einen das zeitliche Verhalten der PL gemeint, die nach dem kurzen Anregungspuls durch strahlende und nichtstrahlende Rekombination der erzeugten Ladungsträgerpaare abklingt. Zum anderen aber auch die dynamische Änderung der Emission, die mit der Variation der optischen Anregungs-Energiedichte  $I_A^E$  zu beobachten ist.

### 5.2.1 Zeitaufgelöste Messung der Laseremission

Zeitaufgelöste Photolumineszenzaufnahmen der Streakkamera sind in Abb. 5.2 (a) und (b) gezeigt. In Abb. 5.2 (a) ist eine Messung mit  $I_A^E$  unterhalb der Laserschwelle gezeigt. Wie in dem über den gesamten Zeitbereich integrierten Spektrum in Abb. 5.2 (c) zu sehen, ist die Emissionsbande hier mit einer vollen Halbwertsbreite von  $\Gamma = 9 \text{ meV}$  relativ breit. Solch eine breite Bande ist typisch für die Emission aus einem EHP [90, 93]. Die Ladungsträgerkonzentration  $n_P$  ist dabei zwar groß genug, um ein EHP zu generieren, jedoch ist die für Laseremission notwendige Verstärkung noch nicht erreicht. Der zeitliche Verlauf der über den gesamten dargestellten Spektralbereich integrierten PL ist in Abb. 5.2 (d) aufgetragen. Das Abklingen dieser Bande nach dem Anregungspuls kann durch einen monoexponentiellen Zerfall der Form  $I_{PL}(t) = I_{PL}(t_0) \exp(\frac{t_0-t}{\tau})$  mit der Lebenszeit  $\tau \approx 180 \text{ ps}$  beschrieben werden. Die Lebensdauer wird hierbei nicht nur durch strahlende Rekombination definiert, sondern es ist anzunehmen, dass nichtstrahlende Rekombinationsprozesse die Lebensdauer maßgeblich bestimmen. Im Regime geringer optischer Anregung liegt der Anteil der strahlenden Rekombinationsprozesse, d.h. die Quanteneffizienz in der PL, bei entsprechenden Temperaturen in ZnO typischerweise im Bereich von 10% [36, 117].

Eine Aufnahme mit einer zehnfach stärkeren optischen Anregung ist in Abb. 5.2 (b) gezeigt. Hier reicht die Verstärkung aus dem invertierten EHP für eine dominierende Laseremission aus. Durch die stimulierte Emission wird die PL dabei durch zwei stark anwachsende und mit einer Breite von  $\Gamma = 3 \text{ meV}$  im zeitlich integrierten Spektrum (Abb. 5.2 (c)) deutlich schmälere Emissionslinien geprägt. Die spektrale Position dieser Laserlinien ist dabei durch die in der Säule geführten Resonatormoden, wie in Abschnitt 4.3 beschrieben, festgelegt. Die Breite der Laserlinie ist dabei nicht direkt über die Gleichung  $Q = \frac{\omega_0}{\delta\omega}$  mit dem Q-Faktor der Resonanz verknüpft, sondern durch die stimulierte Emission deutlich verschmälert [118]. Jedoch lässt

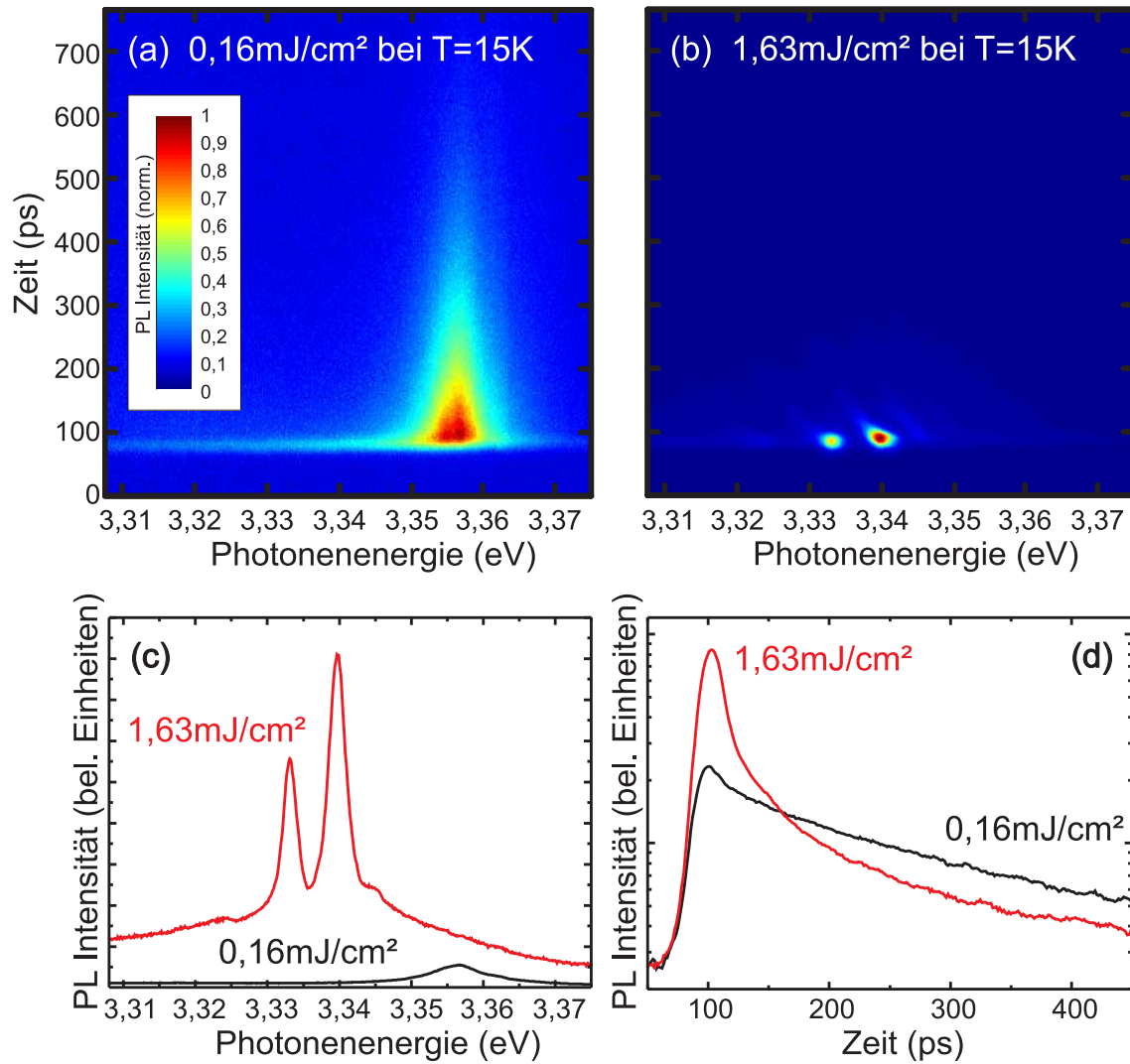


Abbildung 5.2: Zeitaufgelöste Messung der Laseremission. (a) Aufnahme der Streackamera für eine Anregungsdichte  $I_A^E = 0,16 \text{ mJ/cm}^2$  unterhalb der Laserschwelle. (b) Für eine deutlich höhere  $I_A^E = 1,63 \text{ mJ/cm}^2$  ist Laseremission deutlich erkennbar. Die zeitlich integrierte PL ist für beide Spektren in (c) aufgetragen. Das Abklingverhalten der im (a)-(c) gezeigten Bereich spektral integrierten PL ist in (d) zu sehen. (Probe T451D)

sich über die Breite der Resonanz der Q-Faktor nach oben hin mit  $Q < 1100$  einschränken. Neben der Verschmälerung der Emission, der stark anwachsenden Emissionsintensität und einem für individuelle Säulen unterschiedlichen Modenspektrum findet sich in der zeitlichen Dynamik ein weiteres charakteristisches Merkmal für Laseremission. Vergleicht man das Abklingen der Lumineszenz, so wird dies durch ein biexponentielles Verhalten beschrieben. Kurz nach dem Anregungspuls zerfällt das Signal rapide mit einer kurzen Lebenszeit von  $\tau \approx 10$  ps. Für spätere Zeiten bleibt ein Anteil übrig, dessen Zerfallszeit sich derjenigen angleicht, die bei Anregung unterhalb der Laserschwelle beobachtet wird. Der schnelle Anteil kann der stimulierten Emission zugeordnet werden, durch die eine deutliche Erhöhung der strahlenden Rekombinationsrate einhergeht. Dadurch wird zum einen die erzeugte Ladungsträgerpopulation schneller „abgeräumt“ und zum anderen ist davon auszugehen, dass mit dem Anteil strahlender Rekombination auch die Quanteneffizienz zunimmt.

## 5.2.2 Laserschwellen und Modenwettbewerb

Beobachtet man die zeitlich integrierte PL in Abhängigkeit der Anregungsdichte  $I_A^E$ , so lässt sich das Einsetzen der Laseremission aus einzelnen, spektral relativ scharfen Moden deutlich erkennen. Solche Spektren für eine Serie mit anwachsender  $I_A^E$  sind in Abb. 5.3 gezeigt. Angeregt wurde eine einzelne Nanosäule aus einem dichten Feld von Säulen. SEM-Aufnahmen solch eines Bereichs auf der gleichen Probe sind in Abb. 3.3 (c) und (d) zu finden. Da die Säule senkrecht zu dem Substrat orientiert ist, wird sie von ihrer Oberseite ausgehend optisch angeregt. Die Ladungsträgerkonzentration nimmt daher entlang der Säule von ihrer Oberkante her ab. Vergleicht man die spektralen Positionen der in Abb. 5.3 beobachteten Lasermoden mit dem theoretischen Verstärkungsprofil in Abb. 4.5, lässt sich darauf schließen, dass bei den größten Anregungsdichten mindestens Spitzenkonzentrationen im Bereich von  $n_P \approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  erreicht werden, da Lasermoden bis zu einer minimalen Photonenenergie von 3,318 eV beobachtet wurden. Um an dieser spektralen Position stimulierte Emission beobachten zu können, muss die Ladungsträgerkonzentration soweit anwachsen, dass eine Renormierung der Bandkante unter diese Energie erfolgt. Da mit der Bandkante auch der Verstärkungsbereich aus dem EHP (Abb. 4.5) bei größeren  $n_P$  zu tieferen Energien schiebt, beobachtet man mit anwachsender Anregungsdichte auf der Niederenergieflanke zusätzliche Lasermoden. Diese neuen Lasermoden konkurrieren hierbei mit solchen, die bereits bei niedrigeren Dichten vorhanden sind um eine Verstärkung aus der endlichen Ladungsträgerpopulation. Man spricht hier von einem Modenwettbewerb, der charakteristisch ist für Laser im multimodalen Betrieb [119].

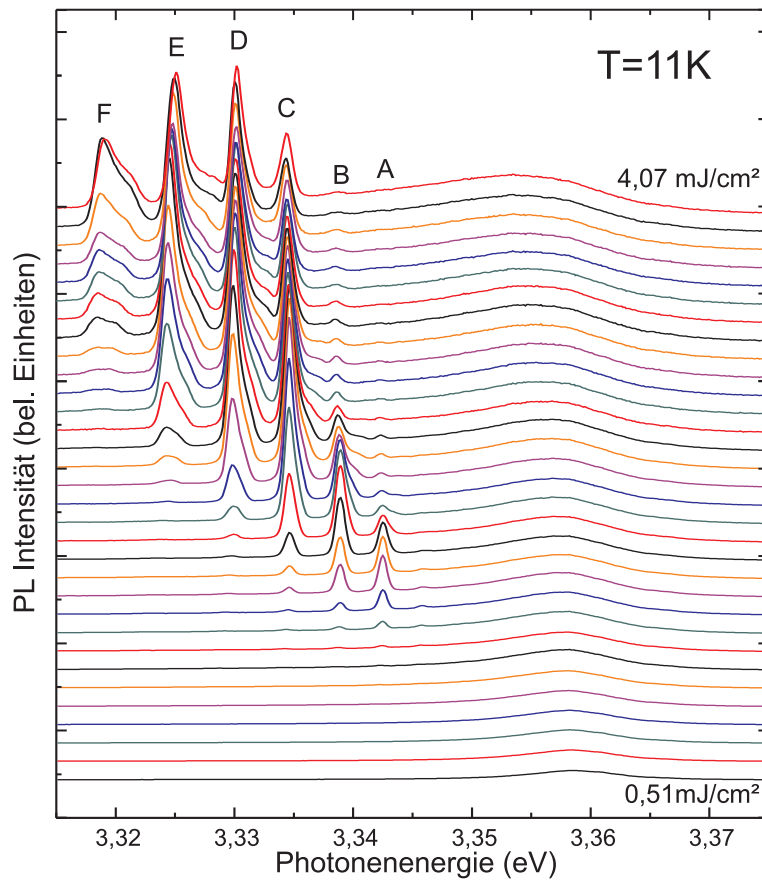


Abbildung 5.3: Multimodale Laseremission einer einzelnen Nanosäule. Zeitlich integrierte Spektren für verschiedene Anregungsdichten. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Spektren zueinander vertikal verschoben. Die deutlich hervortretenden Lasermoden sind mit Buchstaben markiert. (Probe Z067)

Diese Konkurrenz der Moden um optische Verstärkung wird besonders in Abb. 5.4 verdeutlicht. Dort sind die zu Abb. 5.3 zugehörigen maximalen Intensitäten der Lumineszenz aus den auftretenden Lasermoden eingezeichnet, bzw. vor deren Auftreten die maximalen Intensitäten an den entsprechenden spektralen Positionen. Verfolgt man den Intensitätsverlauf der PL einzelner Moden mit zunehmender Anregungsdichte, so lässt sich im Bereich von 1 bis 2 mJ/cm<sup>2</sup> beobachten, wie die Intensität der Mode ab einem Schwellwert durch stimulierte Emission rapide ansteigt. Die Mode erreicht dann eine maximale Emission und fällt mit zunehmender Anregungsdichte sogar wieder ab in ihrer Intensität. Dies geschieht, während in der nächsten, bei kleineren Photonenergien liegenden, Mode ein starker Intensitätszuwachs erfolgt. Zu Grunde liegt der bereits erwähnte kombinierte Effekt, der einerseits aus einer Rotverschiebung der maximalen Verstärkung durch die Bandkantenrenormierung

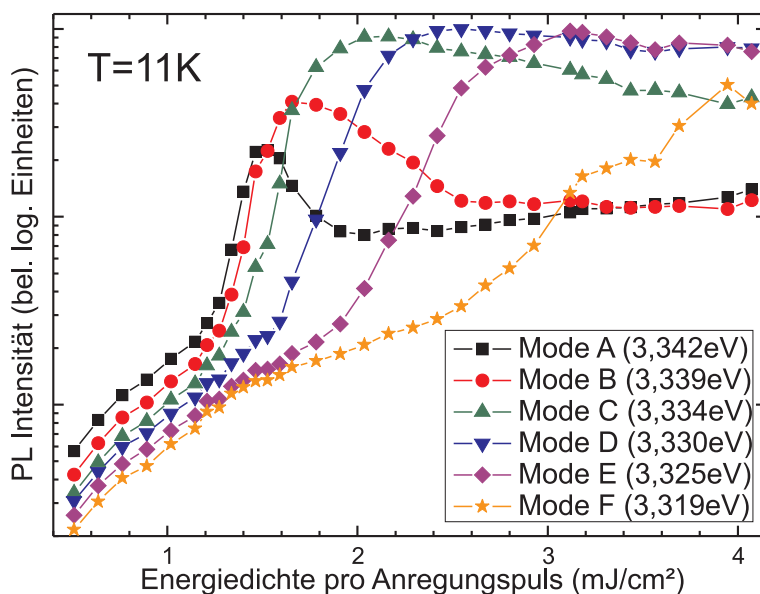


Abbildung 5.4: Maximale PL-Intensität der in Abb. 5.3 zu sehenden Moden in Abhängigkeit der Anregungsdichte. Deutlich erkennbar ist das Einsetzen der Laseremission und der Wettbewerb zwischen den Moden. (Probe Z067)

und andererseits aus dem Modenwettbewerb der verschiedenen möglichen Moden resultiert. Bei genauerem Hinsehen fällt in Abb. 5.3 auf, dass die spektrale Position der Nanosäulen zwischen verschiedenen Anregungsdichten nicht konstant ist. Auf diese Verschiebung wird in den nächsten Abschnitten näher eingegangen. Sie lässt sich aus zeitaufgelösten Spektren wesentlich besser extrahieren.

### 5.2.3 Spektrale Verschiebung der Lasermoden

Das spektrale Verschieben von Lasermoden in Abhängigkeit von der Anregungsdichte wurde in sämtlichen durchgeführten Messungen an einzelnen ZnO-Nanosäulen beobachtet. In Abhängigkeit von der Säulenausdehnung und Anregungsbedingung tritt die Verschiebung dabei unterschiedlich stark auf.

Zunächst wird diese Beobachtung für die an der in Abb. 5.5 dargestellten Nanosäule durchgeführten Messungen diskutiert. Wie in der SEM-Aufnahme in Abb. 5.5 (c) zu erkennen, ist die Nanosäule schräg auf dem Substrat orientiert. Mittels SEM-Aufnahmen unter verschiedenen Winkeln lässt sich die Geometrie der Säule zu einer Länge von  $3,1 \pm 0,1 \mu\text{m}$  bei einem Durchmesser von 145 nm bestimmen. Der Winkel, der zwischen der Säule und dem Substrat eingeschlossen wird, beträgt dabei etwa  $40^\circ$ . Die Nanosäule wurde auf einem Si-Substrat gewachsen, das mit einem Schicht-

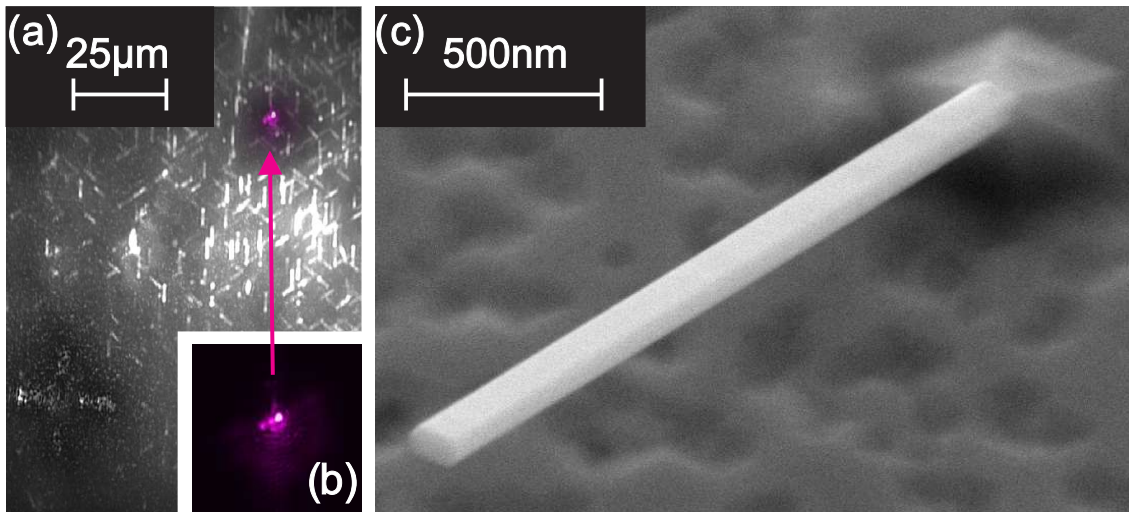


Abbildung 5.5: Messung einer einzelnen Nanosäule. (a) In Graustufen dargestellt ist die „Lumineszenz-Landkarte“ der Beobachtungskamera aus einem bestimmten Bereich der Probe. In der linken unteren Ecke ist eine kreuzförmige Markierung zu erkennen, die zur Positionsbestimmung mittels FIB auf die Probe geschrieben wurde. Das Bild ist mit der violett eingefärbten PL einer einzelnen Nanosäule unter Laseremission überlagert, welche bei konfokaler Anregung angeregt wird. Diese ist getrennt auch in (b) zu sehen. (c) Unter einem Winkel von  $45^\circ$  zum Substrat aufgenommenes SEM-Bild der gleichen Nanosäule. (Probe T451D)

system von Iridium und Zirkon beschichtet wurde [120]. Durch Aufbringung des Metallfilms wurde beabsichtigt, einen größeren Anteil des von der Säule in Richtung des Substrats abgestrahlten Lichts zu reflektieren. Aus der räumlichen Abstrahlcharakteristik in Abb. 5.5 (b) lässt sich entnehmen, dass ein Großteil der Emission aus dem Fuß der Säule stammt, wo sie durch Reflexion am Substrat und Streuung im Sockelbereich über das Mikroskopobjektiv eingesammelt wird. Durch die schräge Orientierung der Säule ist ebenfalls davon auszugehen, dass die optische Anregung in einem größeren Bereich der Nanosäule als bei senkrecht auf dem Substrat orientierten Säulen erfolgt.

Die zeitliche Emissionsdynamik der in Abb. 5.5 gezeigten Nanosäule ist in Abb. 5.6 (a) für verschiedene Anregungsdichten zusammengetragen. Die einzelnen Streakkamera-Aufnahmen sind dabei auf ein Zeitfenster von 60 ps reduziert, um die Daten kompakt darzustellen. In diesem Zeitfenster ist der Beginn der Emission mit dem Anregungspuls zu sehen, wie auch deren schneller Abfall durch stimulierte Emission. Das vollständige Abklingen der Emission, welches durch einen langsameren Anteil aus spontaner Emission und nichtstrahlenden Prozessen bestimmt wird, kann in

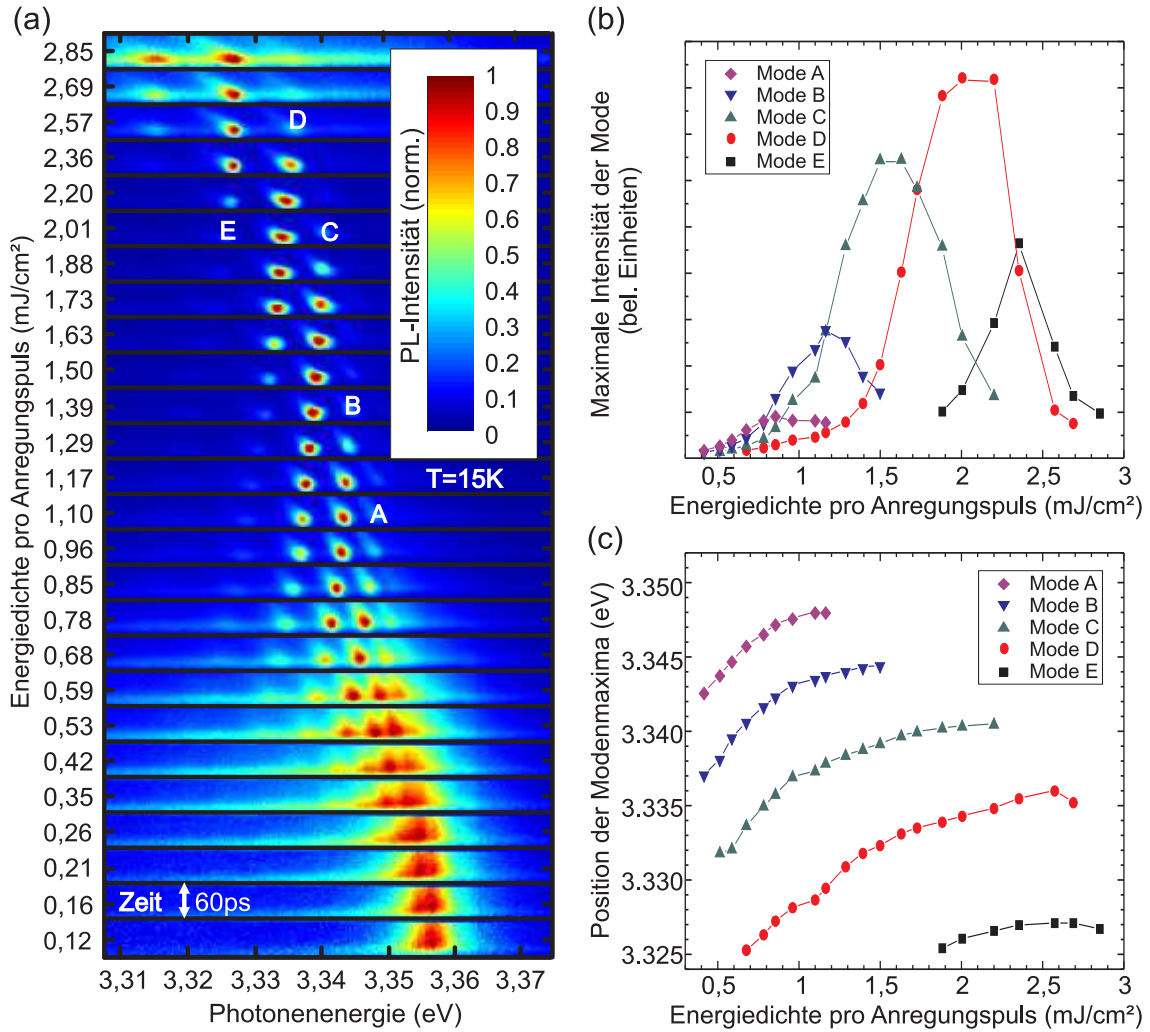


Abbildung 5.6: (a) Auf ein Zeitfenster von 60 ps reduzierte Streackamera-Aufnahmen der Emission der in Abb. 5.5 dargestellten Nanosäule bei verschiedenen Anregungsdichten  $I_A^E$ . (b) PL-Intensität im Maximum der einzelnen Moden und (c) spektrale Position des Maximums in Abhängigkeit von  $I_A^E$ . (Probe T451D)

diesem Zeitfenster nicht komplett erfasst werden. Deutlich erkennbar ist bei dieser Messung das im Abschnitt 5.2.2 diskutierte Verhalten bezüglich der Laserschwel­len, der Rotverschiebung des gesamten Verstärkungsbereichs aus dem EHP sowie dem Modenwettbewerb. Bezüglich der spektralen Position der Mode in Abhängigkeit von  $I_A^E$  ist deutlich zu erkennen, dass die Mode für stärkere optische Anregung eine Verschiebung zu höherer Photonenenergie aufweist. Diese Blauverschiebung der Moden ist in 5.6 (c) aufgetragen. Im Bereich zwischen 0,5 und 1 mJ/cm<sup>2</sup> ist die Verschiebung relativ stark und beträgt etwa 5 meV auf diesem Intervall. Für  $I_A^E > 1$  mJ/cm<sup>2</sup> erfolgt die Verschiebung deutlich langsamer mit weiterer Erhöhung von  $I_A^E$ .

Wie in Abschnitt 4.3 besprochen, wird die spektrale Position einer Lasermode durch die in der Nanosäule begünstigten Resonanzen bestimmt. Diese sind durch die Geometrie und den Brechungsindex der Nanosäule festgelegt. Da eine Veränderung der Geometrie der Nanosäule zu einer irreversiblen Änderung der Resonanz führen würde, was nicht beobachtet wurde, muss sich der Brechungsindex in der Säule mit der Anregungsdichte ändern. Dies ist auch zu erwarten, da mit zunehmender Ladungsträgerdichte exzitonische Resonanzen, die den Brechungsindex bei niedrigen  $n_P$  prägen, in ihrer Amplitude zunehmend reduziert werden [116].

Eine Abnahme des Brechungsindex ist auch in einem EHP, bei einer vollständig verschwundenen exzitonischen Resonanz zu erwarten. Der Brechungsindex ist in diesem Fall lediglich durch die Polarisation der freien Ladungsträger bestimmt und reduziert sich bei einer Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration  $n_P$  [93]:

$$n^2(\omega) = \epsilon(\omega) = \epsilon_b - \frac{\omega_{pl}^2}{\omega^2} \quad \text{mit} \quad \omega_{pl} = \sqrt{\frac{n_P e^2}{\epsilon_b \epsilon_0 m_r}} \quad (5.2)$$

Hierbei bezeichnet  $\epsilon_b$  die Hintergrunds-Permittivität, die bei ZnO einen Wert von 3,7 aufweist [21] und  $m_r$  die reduzierte Masse aus Elektronenmasse und Lochmasse (s. Gleichung 2.3). Für Photonenenergien im relevanten Bereich von 3,2 bis 3,4 eV führt dieses Modell bei einer Erhöhung der Ladungsträgerdichte von  $n_P = 10^{19}$  cm<sup>3</sup> auf  $n_P = 10^{20}$  cm<sup>3</sup> zu einer relativen Abnahme des Brechungsindex um 0,2%. Wie im Abschnitt 5.2.5 dieses Kapitels anhand der numerischen Simulation geführter Moden in der Nanosäule gezeigt wird, lassen sich die beobachteten spektralen Verschiebungen von bis zu 10 meV auf eine relative Abnahme des Brechungsindex um bis zu 1% zurückführen.

Es ist daher anzunehmen, dass neben der reinen Verringerung des Brechungsindex aufgrund eines Plasmas mit zunehmender Ladungsträgerkonzentration auch ein wesentlicher Teil der Abnahme des Brechungsindex auf eine Abschwächung der Restwirkung der exzitonischen Resonanz im Sinne von [89] in dem Plasma zustande kommt.



### Spektrales Modenschieben während des Abklingens

Weiterhin fällt bei der Betrachtung des zeitlichen Abklingverhaltens der PL bei einem konstanten Wert von  $I_A^E$  ebenfalls eine spektrale Verschiebung der Moden auf. Diese verschieben sich während ihres Abklingens zunehmend zu niederen Photonenenergien. Diese Rotverschiebung der Moden mit der Zeit lässt sich ebenfalls auf die Abhängigkeit des Brechungsindex auf die Ladungsträgerdichte zurückführen. Da letztere durch strahlende und nichtstrahlende Prozesse wieder abfällt, ist nach obiger Argumentation wieder eine Zunahme des Brechungsindex  $n(n_P)$  mit der Zeit zu erwarten. Die temporale Verschiebung der Moden bei einer bestimmten Anregungsdichte ist in Abb. 5.7 zu sehen.

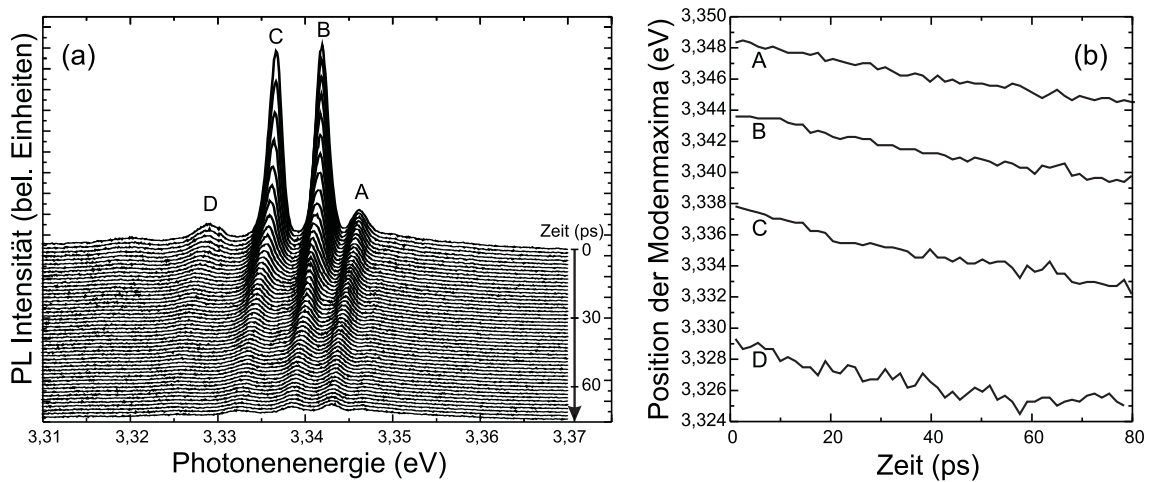


Abbildung 5.7: Zeitliche Verschiebung der Lasermoden bei  $I_A^E = 1,17 \text{ mJ/cm}^2$ . Die Messung erfolgte an der in Abb. 5.5 dargestellten Nanosäule. (a) Verlauf der PL-Intensität für verschiedene Zeiten. Der Zeitpunkt  $t = 0$  wurde bei der maximalen PL-Intensität gewählt. (b) Spektrale Position der Modenmaxima während des zeitlichen Abklingens der PL.

Für die verschiedenen Moden finden sich im Zeitraum von 70 bis 100 ps spektrale Verschiebungen von 5 meV. Vergleichsweise ergaben sich intensitätsabhängig 5 meV an Verschiebung bei Erhöhung von  $I_A^E$  von 0,5 und 1  $\text{mJ/cm}^2$ . Nimmt man in diesem Bereich  $I_A^E \propto n_P$  an, so lässt sich für die zeitabhängige Verschiebung rückschließen, dass in einer Zeit von 70-100 ps  $n_P$  auf die Hälfte abfällt. Erwartungsgemäß liegt diese Zeit zwischen den Halbwertszeiten, die sich für den schnellen Abfall aus stimulierter Emission und den langsamen Abfall für spontane und nichtstrahlende Rekombination ergeben, da die Reduktion der Ladungsträger über beide Prozesse erfolgt. Siehe hierzu Abschnitt 5.2.1, wobei die Halbwertszeit um den Faktor  $\ln(2)$  kleiner ist als die dort bestimmte Lebensdauer.

### 5.2.4 Emissionsdynamik bei verschiedenen Nanosäulen

Die im letzten Abschnitt beschriebene Emissionsdynamik wurde qualitativ in sämtlichen durchgeführten Messungen an einzelnen Nanosäulen beobachtet. Die Ergebnisse unterscheiden sich dabei quantitativ durch die Laserschwellen, die Anzahl der auftretenden Lasermoden und die Stärke der beobachteten Modenverschiebung. Da bedingt durch die Fokussierung des Anregungslasers auf einen Fleck mit ca.  $1\ \mu\text{m}$  Durchmesser die untersuchten Nanosäulen stets inhomogen angeregt wurden, lässt sich die beobachtete Laserschwelle nur bedingt direkt auf die Struktur der Nanosäule zurückführen. Insbesondere in Nanosäulen die schräg auf dem Substrat orientiert sind, oder in äußerst kleinen Nanosäulen, wird ein größerer Volumenanteil der Säule effektiv optisch gepumpt.

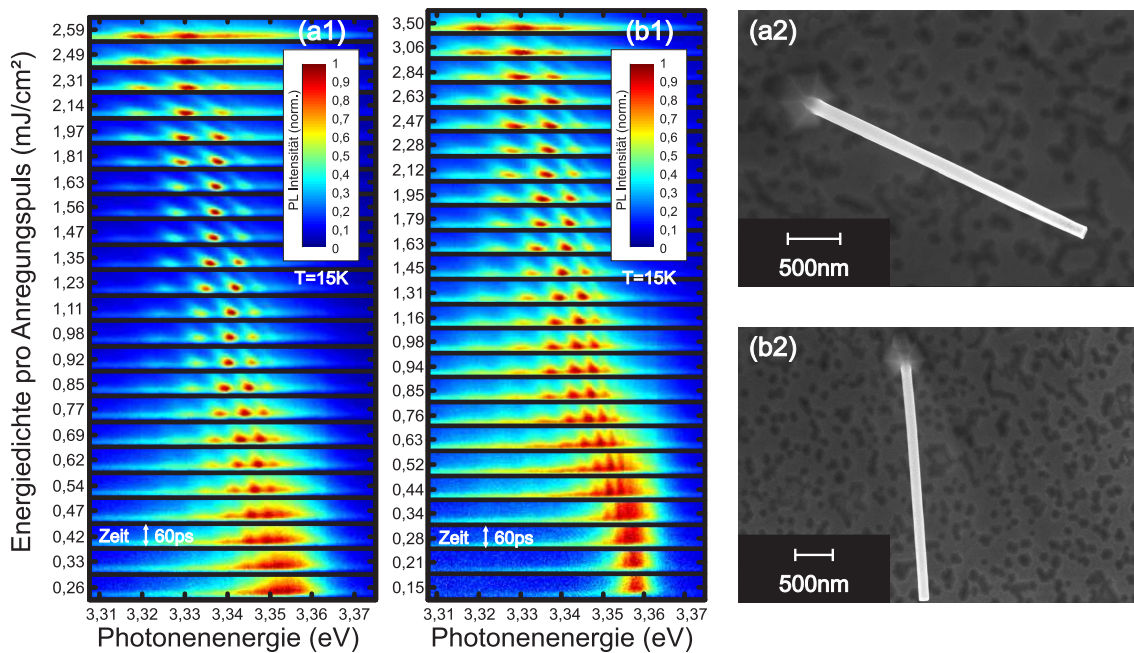


Abbildung 5.8: Die in (a2) und (b2) gezeigten Nanosäulen besitzen eine ähnliche Geometrie wie die in Abb. 5.5 dargestellte Nanosäule (Länge:  $3\text{-}4\ \mu\text{m}$ , Durchmesser:  $140\text{-}150\ \text{nm}$ ) und stehen ebenfalls unter einem Winkel von  $40^\circ$  zum Substrat. Die intensitätsabhängige und zeitaufgelöste PL in (a1) und (b1) sowie Abb. 5.6 zeigen eine große Übereinstimmung in Bezug auf Laserschwellen, spektrale Modendichte sowie die Größe deren Verschiebung mit  $I_A^E$  und in der Zeit. (beide: Probe T451D)

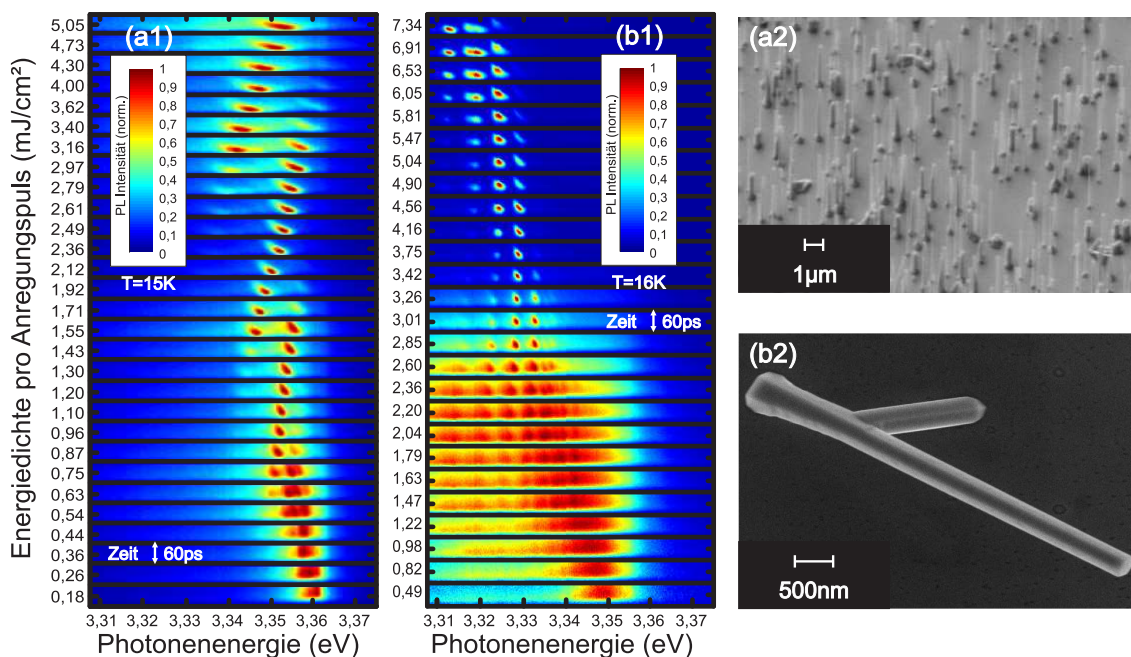


Abbildung 5.9: Die in (a1) dargestellten PL-Daten wurden an einer Säule gemessen, die auf einer Probe mit typischen Säulenlängen im Bereich von  $2\ \mu\text{m}$  gewachsen wurde. Ein entsprechender Ausschnitt der Probe ist in dem SEM-Bild (a2) zu sehen (Probe C315). In (b1) sind PL-Daten der in (b2) abgebildeten, relativ großen Nanosäule (Länge:  $\approx 5,2\ \mu\text{m}$ , Durchmesser:  $\approx 340\ \text{nm}$ ) zu sehen. Die Nanosäule steht in einem Winkel von ca.  $20^\circ$  zum Substrat und ist während des Wachstumsvorgangs mit einer zweiten Nanosäule zu einer gemeinsamen Struktur in der Form eines umgekehrten „Y“ verwachsen (Probe Z067).

Beim Vergleich von Nanosäulen, die eine akzeptable Übereinstimmung in Bezug auf ihren Durchmesser, ihre Länge und ihre Ausrichtung relativ zu der Substratfläche vorweisen, lassen sich jedoch durchaus qualitativ sowie bezüglich der Laserschwelle und Modenzahl auch quantitativ reproduzierbare Resultate erzielen. Dies ist in Abb. 5.8 für zwei weitere Säulen, die mit der Nanosäule aus Abb. 5.5 korrespondieren, zu sehen.

Auf anderen Proben, wie z.B. in Abb 5.9 (a2) zu sehen, finden sich wesentlich kleinere Nanosäulen. Deren Länge liegt typischerweise im Bereich von  $2\ \mu\text{m}$ , ist jedoch auf dieser Probe ebenso wie die Nanosäulendurchmesser großen Fluktuationen unterworfen. Aus der geringen Anzahl an Lasermoden, die in der PL einer dieser Säulen beobachtet werden (Abb. 5.9 (a1)), bestätigt sich eine relativ kleine Säulenausdehnung. Dementsprechend ist anzunehmen, dass ein größerer Volumenanteil der Säule stark optisch gepumpt wird. Demnach fällt erwartungsgemäß die über das Volumen der

Säule gemittelte Änderung des Brechungsindex stärker aus, wodurch sich die relativ starken Verschiebungen der spektralen Modenpositionen mit  $I_A^E$  erklären lassen. Im Kontrast dazu beobachtet man sehr viel schwächere spektrale Verschiebungen für verhältnismäßig große Nanosäulen, wie in Abb. 5.9 (b1) zu sehen ist. Bei jener in Abb. 5.9 (b2) abgebildeten Nanosäule ist weiterhin erwähnenswert, dass die Laseremission erst bei vergleichsweise hohen optischen Anregungsdichten auftritt. Dies lässt auf einen relativ hohen Grad an Strahlungsverlusten aus der Nanosäule schließen, was anhand der degenerierten Form äußerst plausibel ist. Anhand der intensitätsabhängigen Spektren lässt sich deutlich erkennen, wie sich die Emission vor dem Auftreten dominierender Lasermoden charakteristisch für ein EHP verbreitert und ins Rote schiebt. Aufgrund der erhöhten Schwelle treten die ersten Lasermoden bei einer relativ geringen Photonenenergie im Bereich von 3,320-3,335 eV auf. Messungen an derartigen verlustreichen Strukturen könnten zu einer irrtümlichen Zuordnung der P-Bande (s. Abschnitt 4.2.1) als zugrunde liegenden Verstärkungsprozess führen, die ebenfalls in diesem spektralen Bereich zu finden ist. Aufgrund der charakteristisch verbreiterten EHP-Lumineszenz, die bereits bei geringeren  $I_A^E$  beobachtet wird, kann die inelastische Exziton-Exziton Streuung als Ursache der beobachteten Laseremission jedoch ausgeschlossen werden.

### 5.2.5 Vergleich mit simulierter Modenstruktur

In Abschnitt 4.3.1 wurde die Methodik zur numerischen Simulation von geführten Moden in den Nanosäulen vorgestellt. Die ZnO-Nanosäule wird in dem Modell als perfekt hexagonaler Wellenleiter mit einem konstanten Durchmesser beschrieben. In Abb. 5.10 (a) ist die simulierte Modenstruktur für solch einen Wellenleiter mit einem Durchmesser von 145 nm bei einer variablen Länge von 3,0-3,2  $\mu\text{m}$  gezeigt, wie sie näherungsweise der Geometrie der Nanosäule aus Abb. 5.5 und 5.6 entspricht.

Aus der Simulation entnimmt man im gezeigten spektralen Bereich eine Anzahl von sieben bis zehn Moden, wobei die entarteten Moden 1 und 2 gezählt sind. Dies stimmt quantitativ, im Rahmen der durch solch eine idealisierte Simulation zu erwartenden Genauigkeit, mit der Anzahl der in Abb. 5.5 (a) beobachteten Moden überein. Ein reines Fabry-Pérot Modell hingegen, in dem der laterale Einschluss nicht berücksichtigt wird, ergibt lediglich zwei bis drei Moden in diesem spektralen Bereich (Abb. 4.7). Es kann also aus der experimentell beobachteten Anzahl von Lasermoden in Übereinstimmung mit der Simulation davon ausgegangen werden, dass höhere transversale Moden in der Nanosäule geführt werden.

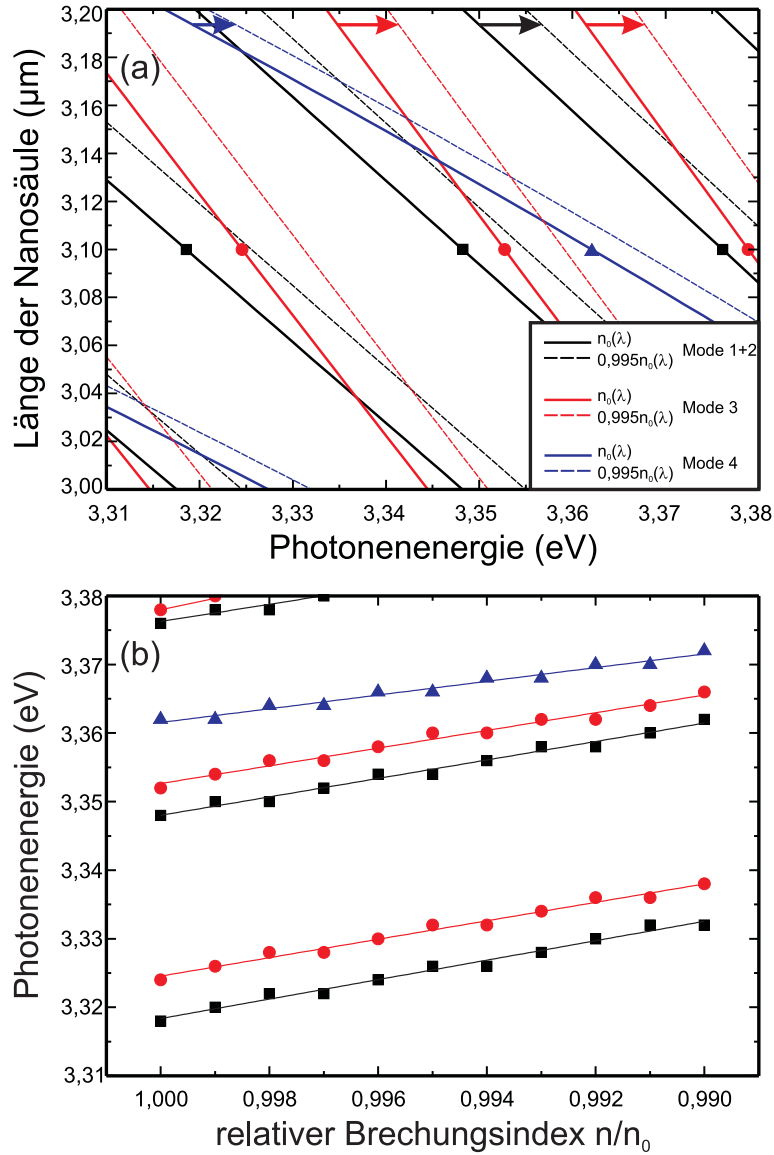


Abbildung 5.10: (a) Durchgezogene Linien zeigen die Ergebnisse der numerischen Simulation zur spektralen Position geführter Moden in einen hexagonalen Wellenleiter mit einem Durchmesser von 145 nm bei einer Länge zwischen 3,0 und 3,2  $\mu\text{m}$ . Die zugehörigen Feldverteilungen der Moden sind in Abb. 4.7 zu sehen. Gestrichelt dargestellt sind die verschobenen Modenpositionen für den Fall, dass der Brechungsindex von 100% auf 99,5% seines Wertes abfällt. (b) Simulation der Blauverschiebung der Moden mit abfallendem Brechungsindex. Die Moden korrespondieren einer simulierten Säule mit 145 nm Durchmesser und 3,1  $\mu\text{m}$  Länge.

Eine Zuordnung der spektralen Position simulierter Moden zu den Photonenenergien der gemessenen Lasermoden lässt sich jedoch nicht erreichen. Die grundsätzliche Problematik der Simulation besteht dabei in der Vielzahl an nicht genau bestimmbar Parametern. Zum einen ist die Genauigkeit der Vermessung von Länge und Durchmesser der räumlich stehenden Nanosäule anhand von zweidimensionalen SEM-Aufnahmen beschränkt. Zum anderen unterscheidet sich die reale Struktur weiterhin von der Simulationsgeometrie durch prinzipielle Abweichungen der Form, wie z.B. eine Variation des Durchmessers entlang der Nanosäule oder einen von dem hexagonalen Durchschnitt abweichenden verdickten Sockelbereich der Säule. Schließlich wurde die Simulation mit dem im linearen optischen Regime geltenden Brechungsindex  $n(\lambda)$  für ZnO gemäß der für die Sellmeier-Gleichung in Abschnitt 4.3 gegebenen Parameter verwendet. Wie bereits diskutiert ist jedoch bei den verwendeten hohen Anregungsdichten die Abhängigkeit  $n(\lambda, n_P)$  zu berücksichtigen und Ursache der beobachteten spektralen Verschiebungen. Reduziert man den Brechungsindex in der numerischen Simulation um 0,5 % seines Ursprungswerts, erhält man bereits spektrale Verschiebungen der Modenpositionen im Bereich der in Abb. 5.6 beobachteten 5 meV im Intervall  $0,5 \text{ mJ/cm}^2 < I_A^E < 1 \text{ mJ/cm}^2$ .

### 5.2.6 Limitierungen der ultrakurz-gepulsten Anregung

Wie bereits erwähnt, erfolgt die optische Anregung der Nanosäulen mit fs-Pulsen durch einen auf etwa  $1\ \mu\text{m}$  fokussierten Laserstrahl. Eine derartig starke Fokussierung ist einerseits notwendig, um ausreichende Ladungsträgerdichten für die erforderliche Inversion in den Nanosäulen zu erzeugen. Andererseits ist der Fokus der Anregung in dem konfokalen Aufbau auch an die Fokalebene der Detektionsabbildung geknüpft. Der Fokus wurde stets so gewählt, dass eine maximale Intensität für auftretende Lasermoden erreicht wurde. Da jedoch der Fokus für eine maximale optische Anregung der Nanosäule nicht notwendigerweise mit dem Fokus für eine optimale Lichtausbeute in der Detektion übereinstimmt, ist die genaue Lage der Nanosäule in Bezug auf den Anregungsfokus nicht genau zu bestimmen. So ist gerade die Vergleichbarkeit der Laserschwel­len zwischen verschiedenen Nanosäulen eher auf eine Angabe der Größenordnung limitiert.

Da die Deposition der Anregungsenergie in einem extrem kurzen Zeitintervall erfolgt, spielen weiterhin erhebliche nichtlineare Änderungen der relevanten Größen wie des Absorptionskoeffizienten, des Brechungsindex und der Bandlücke eine Rolle. Wie z.B. im Falle des Brechungsindex beobachtet, ändern sich diese Größen dynamisch mit der Anregung durch einen Laserpuls und während des darauf folgenden Abbaus der erzeugten Ladungsträgerpopulation. Da sämtliche Streakkamera-Aufnahmen aufgrund der hohen Repetitionsrate von 76 MHz eine synchronisierte Überlagerung einiger  $10^6$  Pulse darstellt, ist ebenfalls unklar, ob die Laseremission aus mehreren Moden gleichzeitig stattfinden kann, oder nur aus jeweils einer Mode Licht stimuliert emittiert wird.

Zuletzt ist die maximal verfügbare Anregungsleistung des verwendeten Ti:Saphir Lasers derart limitiert, dass sich eine Laseremission nur im Tieftemperaturbereich bis maximal etwa 100 K beobachten lässt. Da die erreichte Verstärkung aus einem invertierten EHP für höhere Temperaturen bei konstanter Ladungsträgerdichte abnimmt, wie sich aus Abb. 4.5 (b) entnehmen lässt, ist eine stärkere optische Anregung notwendig, um dies zu kompensieren. Das Abklingen der Laseremission einer ZnO-Nanosäule mit zunehmender Bad-Temperatur ist in Abb. 5.11 gezeigt. Es zeigt sich, dass die Laseremission nach fs-Anregung relativ sensibel von der Bad-Temperatur abhängt.

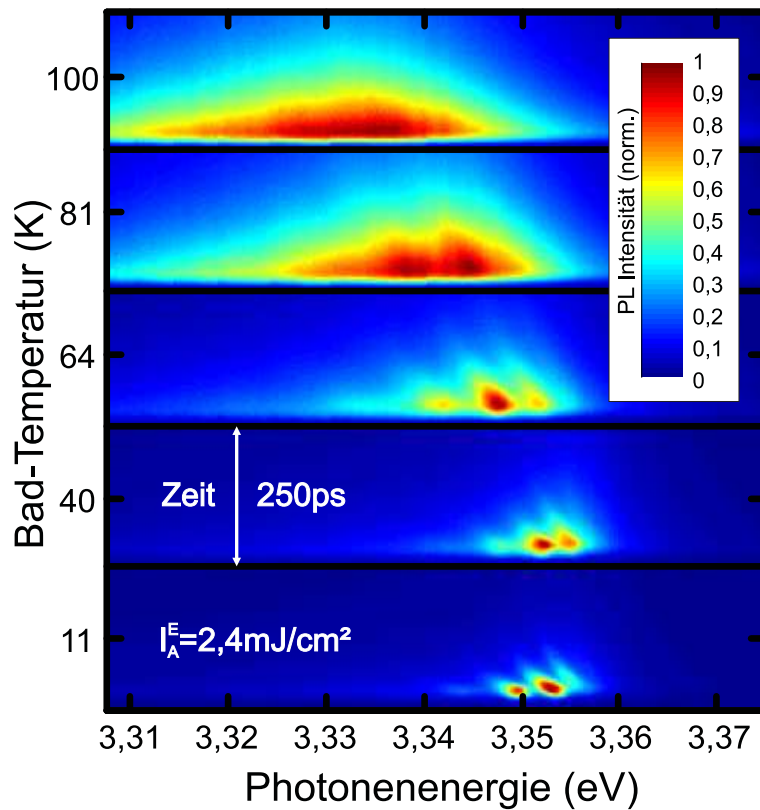


Abbildung 5.11: Temperaturabhängigkeit der Laseremission einer einzelnen Nanosäule unter fs-Anregung. Mit Erhöhung der Bad-Temperatur beobachtet man wie ein zunehmend geringerer Teil von stimulierter Emission aus spektral scharfen Moden zu der PL beiträgt. (Probe C315)

Für die weiteren Untersuchungen zur Laseremission an ZnO-Nanosäulen wird im folgenden Kapitel daher die optische Anregungsquelle dermaßen geändert, dass sich eine optische Anregung, die gleichmäßig über die komplette Nanosäule erfolgt, erreichen lässt. Bei einer Anregung mit einzelnen Anregungspulsen einer wesentlich längeren Pulsdauer von 5 ns ist weiterhin davon auszugehen, dass sich die auftretenden dynamischen nichtlinearen Effekte teilweise reduzieren lassen. Es wird sich auch zeigen, dass sich mit ausreichender Anregungsleistung auch bei Raumtemperatur Laseremission der Nanosäulen erreichen lässt.



## Fazit

Das besondere wissenschaftliche Interesse an ZnO-Nanosäulen als Laseremitter liegt insbesondere an den durch die Geometrie der Nanosäule bedingten optischen Resonanzen, welche unter entsprechender Anregung zu spektral scharfen Lasermoden führen [12, 13, 77, 113]. Numerische Simulationen zu geführten Moden in ZnO-Nanosäulen wurden hierzu in der Literatur bereits vorgestellt [14].

Um die Gültigkeit dieser Simulationen zu überprüfen, ist es notwendig die Laseremission individueller ZnO-Nanosäulen mit dem für die entsprechende Geometrie berechneten Modenspektrum vergleichen zu können. Hierfür wurden im Rahmen dieser Arbeit Methoden entwickelt um definierte ZnO-Nanosäulen optisch zur Laseremission anzuregen, zu spektroskopieren und deren Geometrie elektronenmikroskopisch zu vermessen. Somit konnten die simulierten Resultate erstmals mit dem gemessenen Modenspektrum von ZnO-Nanosäulen verglichen werden. Hierbei bestätigt sich, dass ebenfalls höhere transversale Moden in der Säule geführt und zur Laseremission angeregt werden [121].

Die optische Verstärkung in den Säulen wurde in diesem Kapitel durch eine Anregung mit ultrakurzen Laserpulsen erreicht. Die erzeugte Ladungsträgerpopulation reicht dabei aus um ein invertiertes Elektron-Loch-Plasma zu erzeugen, welches zu einem relativ breiten spektralen Verstärkungsbereich führt, der sich über mehrere 10 meV an Photonenenergien erstreckt.

In der Regel existieren in diesem spektralen Bereich für ZnO-Nanosäulen mit typischer Geometrie (100-400 nm Durchmesser, 1-10  $\mu\text{m}$  Länge) mehrere geführte Moden. Dadurch resultiert ein Wettbewerb der einzelnen Moden um optische Verstärkung. Dieser Wettbewerb wurde im Rahmen dieser Arbeit zum ersten Mal klar gezeigt [121, 122].

Neben dieser Dynamik in der Intensität einzelner Moden bedingt durch deren Wettbewerb, wurde erstmals eine Dynamik an spektralen Verschiebungen einzelner Moden detailliert untersucht. Für diese wurden in zeitaufgelösten Messungen sowohl Verschiebungen zu niedrigeren Photonenenergien während des zeitlichen Abklingens der Emission als auch Verschiebungen zu höheren Photonenenergien mit einer Erhöhung der Anregungsstärke beobachtet [115, 121]. Diese Verschiebungen konnten der Abhängigkeit des Brechungsindex von der Ladungsträgerkonzentration zugeschrieben werden, konsistent zu entsprechenden Simulationen der spektralen Modenpositionen.

# Kapitel 6

## Laseremission aus Nanosäulen unter quasistationärer Anregung

In diesem Kapitel wird die PL von einzelnen Nanosäulen bei einer optischen Anregung mit einzelnen Anregungspulsen von 5 ns Dauer untersucht. ZnO-Nanosäulen lassen sich hiermit ebenfalls zur Laseremission anregen. Über diese Art der Anregung lässt sich die Emission der Nanosäule unter näherungsweise stationären Bedingungen untersuchen. Dabei ergeben sich im Vergleich zum vorigen Kapitel ergänzende Erkenntnisse bezüglich der Stabilität der Laseremission unter Einzelpulsanregung, der räumlichen Abstrahlung, der oberen Grenze sinnvoller Anregungsleistung sowie der Abhängigkeit der Laseremission einzelner Nanosäulen von der Umgebungstemperatur.

### 6.1 Versuchsaufbau

Für die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse wurde der in Abb. 6.1 skizzierte Messaufbau verwendet. Als optische Anregungsquelle wurde ein mit Neodym dotierter Yttrium-Aluminium-Granat-Laser (Nd:YAG, Modell 5012 / B.M. Industries) verwendet. Dieser emittiert Pulse mit einer Länge von 5 ns im Einzelschussbetrieb oder einer variablen Repetitionsrate von 2-20 Hz. Zur optischen Anregung stehen neben der fundamentalen Wellenlänge von 1064 nm auch die zweite und dritte Harmonische zur Verfügung. Letztere wurde zur Anregung der ZnO-Nanosäulen benutzt und liegt, wie auch der im letzten Kapitel beschriebene frequenzverdoppelte Ti:Saphir Laser, bei einer Wellenlänge von 355 nm ( $\hbar\omega_{Nd:YAG} = 3,49 \text{ eV}$ ). Da die Pulslänge von 5 ns deutlich über den typischen Lebenszeiten von  $\tau \lesssim 0,2 \text{ ns}$  der Ladungsträgerpaare in ZnO unter Hochanregung liegt (s. Abschnitt 5.2.1), ist

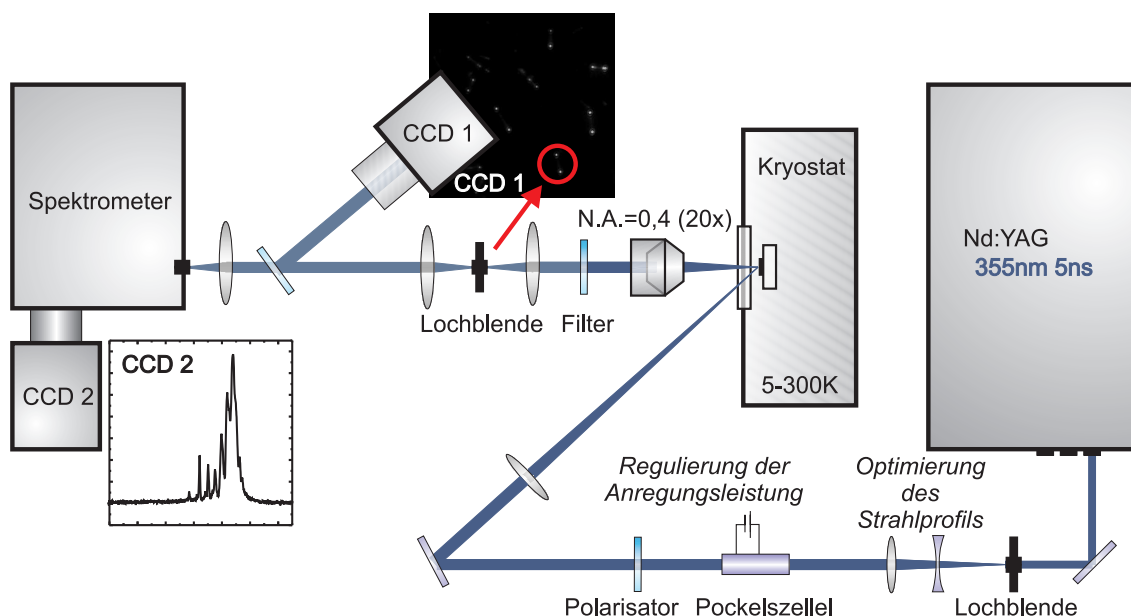


Abbildung 6.1: Experimenteller Aufbau zur quasistationären Messung von ZnO-Nanosäulen. Die Details werden im Text beschrieben.

während der Dauer des Anregungspulses von einem stationären Zustand auszugehen. Da die optische Anregung jedoch immer noch auf ein kurzes Zeitintervall begrenzt ist, spricht man von einer *quasistationären* Anregung.

Wie auch schon in dem in Abb. 5.1 beschriebenen Aufbau befinden sich die zu untersuchenden Proben in einem Helium-Kryostaten. Ebenso wird die PL der Nanosäulen durch das gleiche Mikroskop-Objektiv detektiert. Der Strahlengang des Anregungslasers erfolgt jedoch von der Seite auf die Probe im Kryostat. Dabei wird der Strahl auf eine vergleichsweise große Fläche fokussiert, deren Durchmesser typischerweise einige  $100 \mu\text{m}$  beträgt. Durch die hohe Ausgangsleistung des Nd:YAG Lasers ist es möglich, auf der gesamten Anregungsfläche in den dort befindlichen Nanosäulen für Laseremission ausreichende Ladungsträgerdichten zu erzeugen. Bei entsprechender Fokussierung lassen sich in solch einem Puls Spitzenwerte der Anregungs-Leistungsdichte  $I_A^L$  von bis zu  $1 \text{ GW}/\text{cm}^2$  erzielen. Die Regelung von  $I_A^L$  erfolgt wieder über eine Kombination aus Pockelszelle und einem linearen Polarisator. Die Anregungsfläche wird während einer Messreihe stets konstant gehalten.

Alternativ zu der Hochanregung mit dem gepulsten Nd:YAG Laser steht auch ein HeCd Laser mit einer Wellenlänge von  $325 \text{ nm}$  ( $\hbar\omega_{\text{HeCd}} = 3,81 \text{ eV}$ ) zur Verfügung. Mit diesem Laser lässt sich die lineare PL der Proben bei einer kontinuierlichen Anregungsleistung unterhalb von  $1 \text{ W}/\text{cm}^2$  untersuchen.

Eine Aufzeichnung der räumlichen PL erfolgt wieder mittels einer Beobachtungskamera (in Abb. 6.1 als CCD 1 bezeichnet). Dort lässt sich beobachten, dass innerhalb der Anregungsfläche bei hinreichender  $I_A^L$  ein Großteil der Nanosäulen Laseremission aufweist. Die PL einer einzelnen Nanosäule lässt sich mittels einer Lochblende aus dem Gesamtbild extrahieren, vorausgesetzt die Abstände zwischen den Nanosäulen sind ausreichend groß. Um dies zu erreichen, wurden die Proben, wie im nächsten Abschnitt beschrieben präpariert. Schließlich wird das entsprechende PL-Signal in einem Spektrometer (SpectraPro<sup>TM</sup>500 / Acton) mit einer auf UV-Licht optimierten CCD (Idus DU420A-BU / Andor) spektral aufgelöst. Das spektrale Auflösungsvermögen liegt in dem betrachteten nahen UV-Bereich bei 1 meV. Die CCD besitzt dabei eine Empfindlichkeit, die ausreichend ist, um die PL einer einzelnen Nanosäule unter Anregung mit nur einem Puls aufzuzeichnen.

### 6.1.1 Probenpräparation

Zur Messung einzelner Nanosäulen bei großflächiger Anregung müssen die mittleren Abstände der Nanosäulen groß genug sein. Ein übliches Verfahren ist, die Nanosäulen von ihrem ursprünglichen Substrat abzulösen und auf ein neues Substrat zu dispergieren [113, 123]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Nanosäulen mechanisch mittels einer Rasierklinge von dem ursprünglichen Substrat abgetragen und in reines Ethanol gegeben. Da durch diesen Vorgang ein großer Anteil der Nanosäulen durch Adhäsionskräfte aneinander haftet, wurde die Dispersion für einige Minuten mit einem Ultraschallbad behandelt. Anschließend wurde ein auf 80°C erhitztes Si-Substrat mit der Dispersion benetzt. Nach dem Verdampfen des Ethanols lässt sich die Dichte der Nanosäulen unter einem Mikroskop abschätzen und der Prozess wiederholen, falls diese zu gering ausfällt. Um eine individuelle Nanosäule auf einem 1 cm<sup>2</sup> großen Substrat gezielt finden zu können, wurde auf das Si-Substrat mittels Photolithographie ein Raster aus Goldstreifen aufgebracht. Dieses wurde durch Aufdampfen einer dünnen Goldschicht auf den entwickelten Photolack erzeugt, welcher anschließend abgelöst wurde („lift-off Verfahren“) [124]. Ein Bereich einer derart präparierte Probe ist in Abb. 6.2 gezeigt.

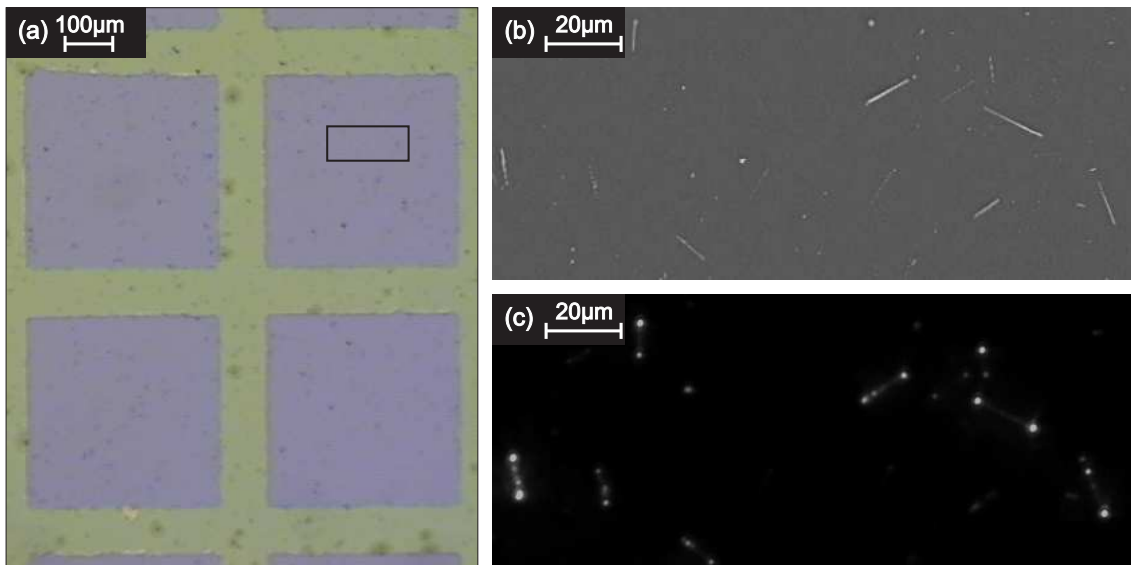


Abbildung 6.2: (a) Ausschnitt einer präparierten Probe mittels eines optischen Mikroskops bei Beleuchtung mit weißem Licht. Die Orientierung auf der Probe wird durch ein Raster aus Goldstreifen vereinfacht. (b) Eine SEM-Aufnahme eines Bereichs der Probe, in der einige auf dem Substrat liegende ZnO-Nanosäulen zu sehen sind. Die Größe des Bereichs entspricht dem schwarzen Rechteck in (a). (c) Aufnahme der PL des in (b) gezeigten Bereichs unter Anregung mit dem Nd:YAG Laser. (Probe JFy07-J050)

Die verwendeten Si-Substrate des Herstellers Silicon Materials (Si-Mat) sind dabei mit einer  $1\ \mu\text{m}$  dicken  $\text{SiO}_2$ -Schicht bedeckt. In dem für die stimulierte Emission von ZnO-Nanosäulen relevanten Bereich zwischen  $3,2$  und  $3,4\ \text{eV}$  liegt der Realteil des Brechungsindex bei  $n_{\text{SiO}_2} = 1,5$  und der Imaginärteil bei  $\kappa_{\text{SiO}_2} \lesssim 10^{-6}$  [125]. Auf der Unterseite einer auf der  $\text{SiO}_2$ -Schicht liegenden Nanosäule ändert sich daher der Kontrast im Brechungsindex im Vergleich zu einer komplett von Luft umgebenen Nanosäule. Da  $n_{\text{SiO}_2}$  immer noch deutlich kleiner ist als  $n_{\text{ZnO}}$ , kann jedoch davon ausgegangen werden, dass die Nanosäule immer noch einen hervorragenden Wellenleiter darstellt. Die Absorption der UV-Emission aus der Nanosäule durch die  $\text{SiO}_2$ -Schicht ist durch den geringen Absorptionskoeffizienten  $\alpha = \frac{4\pi\kappa}{\lambda_0} \lesssim 0,4\ \text{cm}^{-1}$  vernachlässigbar.

## 6.2 Laseremission abgelöster Nanosäulen

Wie bereits bei der Beschreibung des experimentellen Aufbaus erwähnt, stellt der Nd:YAG Laser eine Anregungsquelle dar, mit der sich äußerst hohe Anregungsleistungsdichten erreichen lassen. Die erzeugte Ladungsträgerdichte lässt sich bei der quasistationären Anregung des Nd:YAG Lasers abschätzen durch:

$$n_P = \frac{I_A^L \tau \alpha}{\hbar \omega_{Nd:YAG}} \quad (6.1)$$

Mit der Lebenszeit der Ladungsträger  $\tau \approx 0,2 \text{ ns}$  und der linearen Absorptionskonstante  $\alpha = 2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$  folgt daraus eine Ladungsträgerkonzentration von  $7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  bei  $I_A^L = 1 \text{ MW/cm}^2$ . Wie bereits im vorigen Kapitel erwähnt ist bei solch hohen Ladungsträgerdichten mit einer Abnahme der Absorption zu rechnen. Es ist daher davon auszugehen, dass die realen Ladungsträgerdichten geringer sind als durch die Gleichung 6.1 abgeschätzt. Desweiteren verkürzt sich mit dem Einsetzen der stimulierten Emission die Lebenszeit der Ladungsträger und es findet eine Diffusion der Ladungsträger über den ganzen Querschnitt statt. Beide Effekte führen zu einer weiteren Verringerung der Ladungsträgerdichte. Die zur stimulierten Emission aus einem EHP notwendige Ladungsträgerdichte kann in ZnO-Nanosäulen dennoch problemlos erzeugt und auch deutlich darüber hinaus erhöht werden, wie im Folgenden gezeigt wird. In diesem Abschnitt soll dabei zunächst geklärt werden, welche Auswirkungen auf die Emission der Nanosäule eine Erhöhung der optischen Anregungsstärke weit über deren Laserschwelle hat.

Die Laseremission einer einzelnen abgelösten ZnO-Nanosäule ist in den in Abb. 6.3 (a) gezeigten PL-Spektren zu sehen. Analog zu der Anregung mit fs-Pulsen beobachtet man, wie mit höherer Anregungsdichte auf der Niederenergieflanke zusätzliche Moden hinzukommen. Man sieht, wie sich der spektrale Bereich, in dem Laseremission auftritt, charakteristisch für die Verstärkung aus einem invertierten EHP, mit größerer Anregungsdichte ins Rote schiebt und sich dabei deutlich verbreitert. Die Anregungs-Leistungsdichte wurde dabei bis zu einem Wert von  $I_A^L = 22 \text{ MW/cm}^2$  erhöht. Bei dieser höchsten Anregung beobachtet man ein deutliches Abfallen der PL unter die bei  $I_A^L = 9,9 \text{ MW/cm}^2$  erreichte Intensität. Dies deutet auf eine Degeneration der Nanosäule bei solch hohen Anregungen hin. Es ist daher damit zu rechnen, dass sich die Nanosäule bereits bei derartigen Anregungsstärken aufheizt und die herrschende Temperatur in der stimuliert emittierenden Säule sich von der umgebenden Bad-Temperatur der Probe deutlich unterscheidet. Diese Erhitzung wird im Abschnitt 6.2.1 dieses Kapitels diskutiert. Dabei zeigt sich, dass bei  $I_A^L$  von einigen  $\text{MW/cm}^2$  mit einer signifikanten Aufheizung der Nanosäule zu rechnen ist.

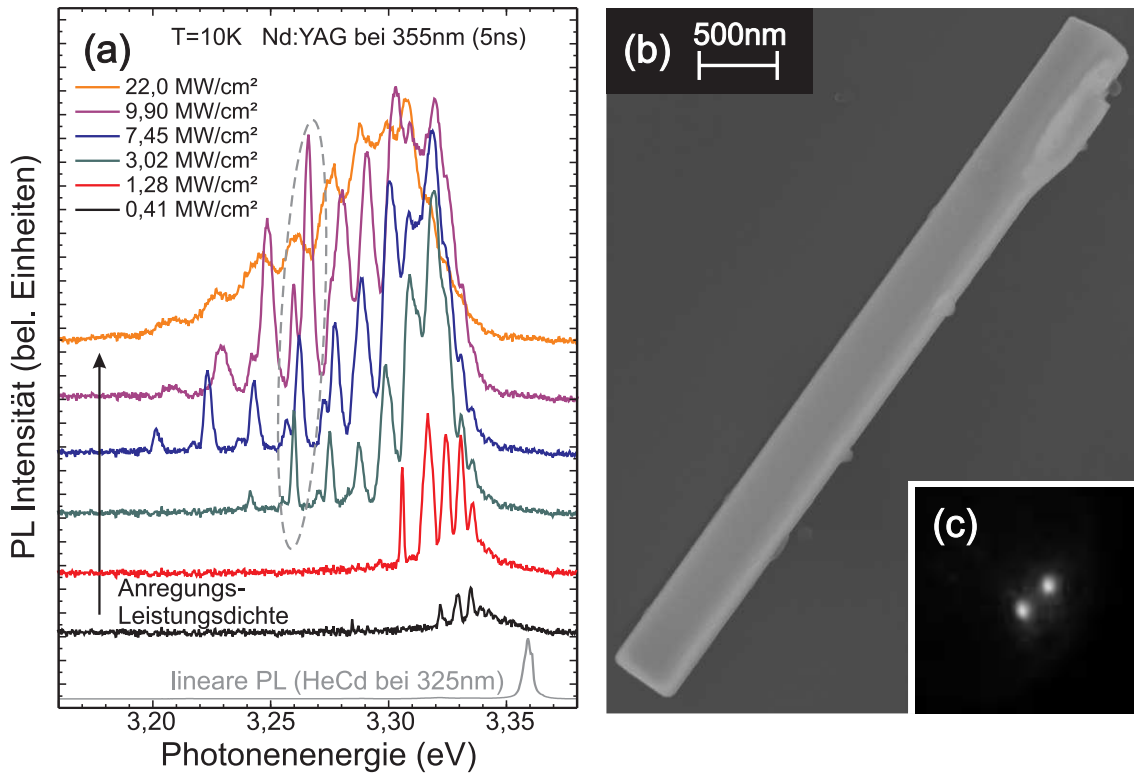


Abbildung 6.3: Laseremission einer abgelösten Nanosäulen (a) Vertikal zueinander verschobene PL-Spektren, integriert über 100 Anregungspulse bei verschiedenen Leistungsdichten  $I_A^L$  oberhalb der Laserschwelle. Die graue Kurve zeigt das lineare PL-Spektrum der gleichen Nanosäule angeregt mit einem HeCd Laser im Dauerstrichbetrieb. In dem gestrichelt markierten Bereich wurde eine bestimmte Mode hervorgehoben, um deren Blauverschiebung mit Erhöhung von  $I_A^L$  zu verdeutlichen. (b) SEM-Aufnahme der entsprechenden Nanosäule mit einer Länge von  $4,3 \mu\text{m}$  und einer Breite von  $390 \text{ nm}$ . (c) Räumliche Abstrahlung der Nanosäule bei  $I_A^L = 9,9 \text{ MW/cm}^2$ . (Probe JFy07-J050)

Der größte spektrale Bereich, in dem Laseremission zu finden ist, beobachtet man bei einer Anregung mit  $I_A^L = 7,45 \text{ MW/cm}^2$ . Hier existieren Lasermoden zwischen einer minimalen Photonenenergie von 3,20 eV bis hin zu 3,32 eV. Aus der äußerst großen Breite dieses Bereichs und der hierfür notwendigen Reduktion der Bandlücke ( $E_g < 3,20 \text{ eV}$ ) lässt sich schließen, dass sich bei der Anregung der Nanosäule mit dem Nd:YAG Laser im Vergleich zu dem Aufbau mit fs-Anregung eine wesentlich höhere Ladungsträgerkonzentration erreichen lässt. Im Vergleich zu der berechneten Verstärkung aus einem EHP in Abb. 4.5 zeigt sich auch, dass Ladungsträgerdichten oberhalb von  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  erreicht werden. Die starke Rotverschiebung der Bandkante lässt sich jedoch nicht ausschließlich auf eine Erhöhung der Ladungsträgerdichte  $n_P$  zurückführen, da wie erwähnt auch ein Anteil der Rotverschiebung durch eine Erhöhung der Temperatur in der Säule verursacht werden kann.

Analog zu der Anregung mit fs-Pulsen beobachtet man eine Blauverschiebung der Lasermoden mit Erhöhung von  $I_A^L$ . Dies ist für eine Mode in Abb. 6.3 (a) exemplarisch hervorgehoben. Die Verschiebung tritt besonders deutlich für die Moden auf der niederenergetischen Seite des Spektrums auf, während sie für Moden, die bei höheren Photonenenergien liegen, kaum beobachtbar ist. Im Prinzip würde man, in Bezug auf die in Abschnitt 5.2.4 geführte Argumentation, im Vergleich zu der fs-Anregung eine stärkere Blauverschiebung der Moden als beobachtet erwarten, da in dem Fall der liegenden Nanosäule unter ns-Anregung die komplette Säule optisch gepumpt wird. Jedoch auch in Bezug auf die zu erwartende Modenverschiebung mit der Anregungs-Leistungsdichte ist es möglich, dass die an  $I_A^L$  gekoppelte Temperaturänderung eine entscheidende Rolle spielt. So geht die Erhöhung der Temperatur unterhalb der Bandkante in der Regel mit einer Zunahme des Brechungsindex einher. Bei einer Photonenenergie von z.B. 3,26 eV erhöht sich in ZnO der Brechungsindex im Bereich linearer Optik von  $n(\lambda = 380 \text{ nm}) = 2,38$  bei 4,2 K auf einen 5% größeren Wert von 2,49 bei Raumtemperatur [126]. Eine derartige Änderung führt z.B. auch in anderen Halbleiter-Resonatoren zu einer Rotverschiebung beobachteter Moden mit Erhöhung der Temperatur [127]. In dem vielseitigen Zusammenspiel  $n(\lambda, n_P(I_A^L), T(I_A^L))$  kann dieser Effekt die aus einer Erhöhung von  $n_P$  resultierende Blauverschiebung durchaus kompensieren.

### Emission unter Einzelpulsanregung

Die bisher diskutierten PL-Spektren einzelner ZnO-Nanosäulen wurden stets über die Akkumulation einer Vielzahl von Anregungspulsen gewonnen. Bei solch hohen Anregungsdichten wie in Abb. 6.3 ist die PL der einzelnen Nanosäule bereits bei einer Anregung mit nur einem Puls stark genug, um mit einem akzeptablen Signal detektiert zu werden. Die zu den dort gezeigten integrierten Spektren gehörige Ein-



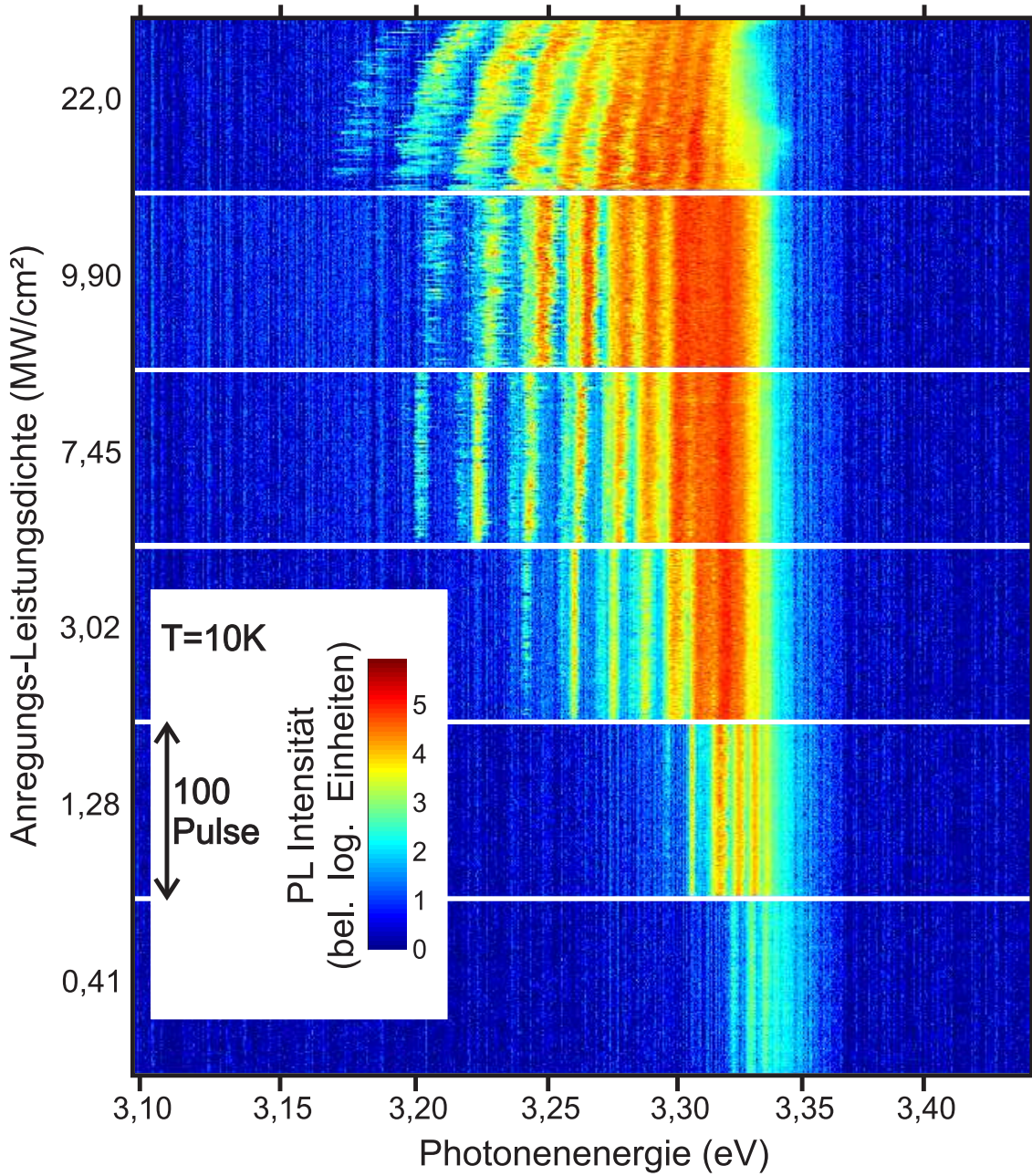


Abbildung 6.4: Einzelpulsspektren der in Abb. 6.3 (b) dargestellten Nanosäule. Gezeigt sind Serien aus 100 Einzelpulsen gleicher Anregungs-Leistungsdichte. Die Integration über die gesamten Pulse einer Leistungsdichte ergibt die in Abb. 6.3 gezeigten Spektren mit entsprechendem Wert von  $I_A^L$ . (Probe JFy07-J050)

zelpulsspektren sind in Abb. 6.4 aufgetragen. Zu sehen sind Serien von jeweils 100 Aufnahmen unter Einzelpuls-Anregung des Nd:YAG Lasers. Aus diesen Einzelpulsspektren lassen sich gleich mehrere Erkenntnisse über die Laseremission aus der Nanosäule gewinnen. Zum Ersten beobachtete man auch in den Einzelpulsspektren der individuellen ZnO-Nanosäule multimodale Laseremission. Das bedeutet, dass die Beobachtung multimodaler Laseremission keine Folge aus einer Akkumulation über Spektren ist, die stimulierte Emission in jeweils einer anderen Mode aufweisen. Stattdessen erfolgt die Laseremission aus mehreren Moden simultan während der quasistationären Anregung eines Pulses. Zweitens stellt sich heraus, dass bis  $I_A^L = 9,9 \text{ MW/cm}^2$  die Einzelpulsspektren in hohem Maß reproduzierbar sind. Die Nanosäule stellt also bis zu dieser Anregungs-Leistungsdichte einen zuverlässigen Laser dar, dessen Modenspektrum stabil durch die Resonanzen in der Nanosäule festgelegt ist. Die auftretenden Fluktuationen zwischen den Spektren sind dabei im Wesentlichen durch die Fluktuation von etwa 5% in der Ausgangsleistung des Nd:YAG Lasers bestimmt. Drittens lässt sich schließlich bei  $I_A^L = 22 \text{ MW/cm}^2$  durch die Veränderung der Emission mit jedem Anregungspuls die Degeneration der Nanosäule bei solch hoher Anregung bestätigen. Die Blauverschiebung der beobachteten Moden mit zunehmender Anzahl an Anregungspulsen könnte hierbei durch einen schrittweisen Materialabtrag und die folgende Änderung der Resonanzen in der verkleinerten Säule zustande kommen. Nach einer weiteren Erhöhung der Anregungsleistung auf  $I_A^L = 50 \text{ MW/cm}^2$  konnte keine PL mehr gemessen werden und eine vollständige Zerstörung der Nanosäule wurde durch ein SEM nachgewiesen.

### 6.2.1 Abschätzung der Erwärmung

In dem letzten Abschnitt wurde deutlich, dass es bei äußerst hohen Anregungs-Leistungsdichten zu einer Zerstörung der Nanosäule kommt. Bereits für kleinere Leistungsdichten ist jedoch mit einer Temperaturerhöhung der Nanosäule durch die darin deponierte Energie zu rechnen. Diese Erwärmung in Abhängigkeit von  $I_A^L$  soll im Folgenden rechnerisch abgeschätzt werden.

Die in den Messergebnissen angegebenen Werte von  $I_A^L$  geben dabei die Leistungsdichte an, die auf die Probe auftrifft. Diese wird jedoch nicht komplett von der Nanosäule absorbiert, da abhängig vom Winkel des einfallenden Laserstrahls ein bestimmter Anteil an optischer Anregungsintensität von der Oberfläche der Nanosäule reflektiert wird. Dieser lässt sich durch die Fresnelschen Formeln berechnen. Da bedingt durch den experimentellen Aufbau die Polarisation des elektrischen Felds der Anregung stets senkrecht zur Einfallsebene steht, gilt [104]:

$$R_{\perp} = (r_{\perp})^2 = \left( \frac{\cos(\theta_i) - n_{\text{ZnO}} \cos(\theta_t)}{\cos(\theta_i) + n_{\text{ZnO}} \cos(\theta_t)} \right)^2 \quad \text{mit} \quad \sin(\theta_i) = n_{\text{ZnO}} \sin(\theta_t) \quad (6.2)$$

wobei  $\theta_i$  den Winkel zwischen einfallendem Strahl und dem Lot auf die Oberfläche bezeichnet und  $\theta_t$  den Winkel des transmittierten Strahls bezüglich des Lots.

Geht man davon aus, dass die gesamte durch die Oberfläche  $A$  der Nanosäule transmittierte Lichtleistung von der Nanosäule absorbiert wird, ergibt sich die darin deponierte Energie  $E_d$  zu:

$$E_d = (1 - R_{\perp}) \cdot I_A^L \cdot A \cdot t_{puls} \quad (6.3)$$

Dies gilt natürlich nur unter der vereinfachten Annahme, dass die Nanosäule als thermisch isoliert betrachtet werden kann. Es wird also im Wesentlichen die während der Dauer des Anregungspulses von  $t_{puls} = 5$  ns an das Substrat abgegebene Wärme vernachlässigt. Aufgrund der relativ geringen Wärmeleitfähigkeit der  $1 \mu\text{m}$  dicken  $\text{SiO}_2$ -Schicht, die je nach Temperatur bei  $\lambda_{th} = 1 \dots 20 \frac{\text{mW}}{\text{cmK}}$  liegt [128], ist diese Näherung angemessen.

Weiterhin wird von der in der Nanosäule deponierten Energie nur ein Teil in Wärme umgewandelt. Durch die strahlende Rekombination eines Elektron-Loch Paares wird die Energie  $\hbar\omega_{PL}$  wieder abgegeben. Dadurch wird für einen wesentlichen Anteil der Photonen des anregenden Lasers mit der Energie  $\hbar\omega_A$  ein Teil der enthaltenen Energie wieder abgestrahlt. Für nichtstrahlende Prozesse hingegen kann davon ausgegangen werden, dass die gesamte Energie  $\hbar\omega_A$  zur Erwärmung der Nanosäule beiträgt. Für die im Mittel durch ein Photon erzeugte Wärme  $q$  gilt dann in Abhängigkeit der als konstant angenommenen Quanteneffizienz  $\eta$  [129]:

$$q = \hbar\omega_A - \eta \cdot \langle \hbar\omega_{PL} \rangle \quad (6.4)$$

Schätzt man die Rekombinationsenergie der Photonen aus einem EHP durch die Position der Bandlücke ab, ergibt sich die insgesamt in der Nanosäule abgegebene Wärmeenergie  $Q$  zu:

$$Q = E_d \frac{\hbar\omega_A - \eta \cdot E_g}{\hbar\omega_A} \quad (6.5)$$

Bei homogener Wärmeverteilung in der Nanosäule mit der Dicke  $d$  bei einer Temperatur von  $T_0$  vor der optischen Anregung ist die Endtemperatur  $T_1$  nach der Anregung durch die Gleichung

$$I_A^L \cdot t_{puls} = \frac{Q}{A} = \int_{T_0}^{T_1} \frac{C_p(\tau)}{A} d\tau = \int_{T_0}^{T_1} c_p(\tau) \cdot d \cdot \rho_{ZnO} d\tau \quad (6.6)$$

über die Wärmekapazität  $C_p(T)$  der Säule implizit bestimmt.

Die berechnete Endtemperatur in Abhängigkeit von  $I_A^L$  ist in Abb. 6.5 (a) aufgetragen. Durch die Vielzahl der Näherungen kann diese Berechnung natürlich nur eine ungefähre Vorhersage der zu erwartenden Temperatur in der Nanosäule liefern. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass bei einer optischen Anregung mit  $I_A^L > 1 \text{ MW/cm}^2$  die Erwärmung der Nanosäule nicht vernachlässigt werden kann.

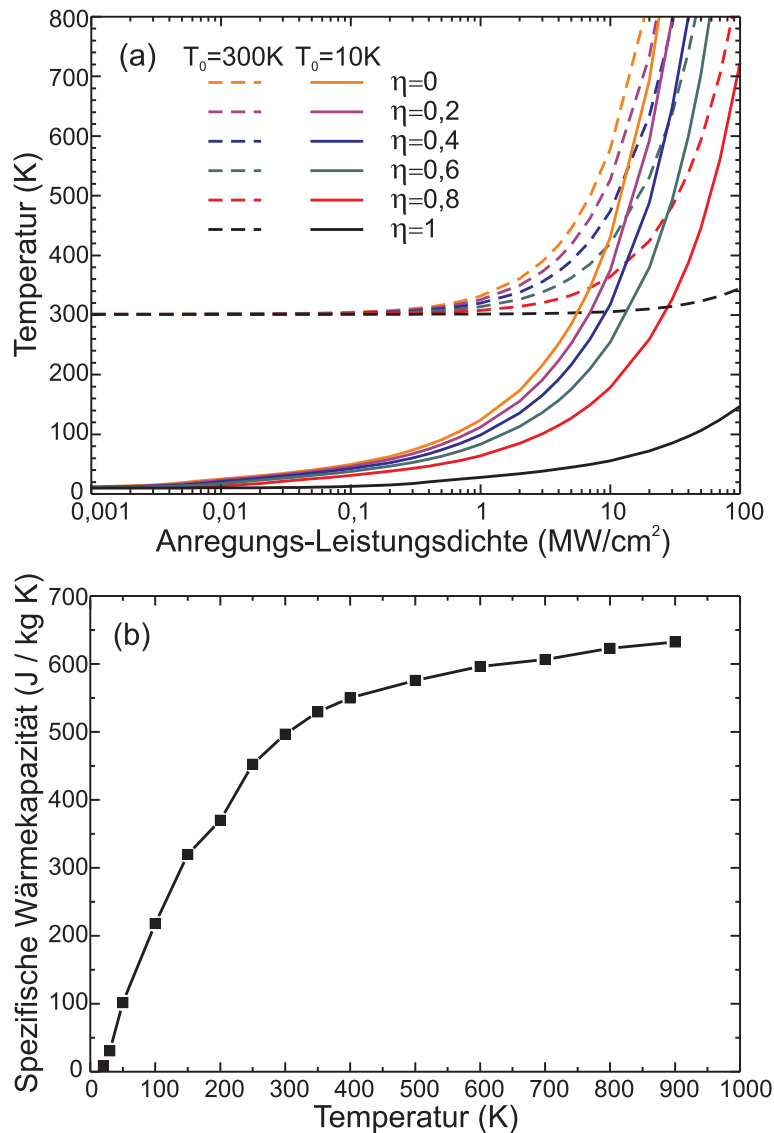


Abbildung 6.5: Abschätzung der Erhitzung: (a) Theoretische Abschätzung der Endtemperatur  $T_1$  in einer thermisch isolierten ZnO-Nanosäule mit 400 nm Durchmesser nach einem Anregungspuls von 5 ns Dauer. Die Endtemperatur ist dabei wesentlich durch die Quanteneffizienz  $\eta$  der Lumineszenz bestimmt. Bei der Berechnung wurde berücksichtigt, dass von  $I_A^L$  durch den schrägen Lichteinfall unter einem Winkel von etwa  $45^\circ$  ein Anteil von 30% an der Säule reflektiert werden. Zum Vergleich sind die Resultate für zwei unterschiedliche Anfangstemperaturen  $T_0$  der Nanosäule von 10 K und 300 K gezeigt. (b) Zur Berechnung verwendete spezifische Wärmekapazität  $c_p(T)$  von ZnO. Die Datenpunkte sind aus [21] entnommen. Zwischen zwei Datenpunkten wurden die Werte linear approximiert, wie durch die Linien dargestellt.

## 6.2.2 Räumliche Abstrahlung

Gegenüber der PL-Messung an auf dem Substrat stehenden Nanosäulen findet sich ein Vorteil der PL-Messung liegender Nanosäulen darin, dass die gesamte Säule sich in der Fokalebene des Mikroskopobjektivs befindet. Dadurch kann die räumliche Abstrahlung entlang der gesamten Säule scharf abgebildet werden, wie in Abb. 6.6 zu sehen. Wie bereits in Abschnitt 4.3 besprochen, erfolgt die Abstrahlung der Nanosäule unter Laseremission aus den Endflächen der Nanosäule. Dies ist der Fall, da durch stimulierte Emission die dominierende Emission in die geführten Wellenleitermoden erfolgt.

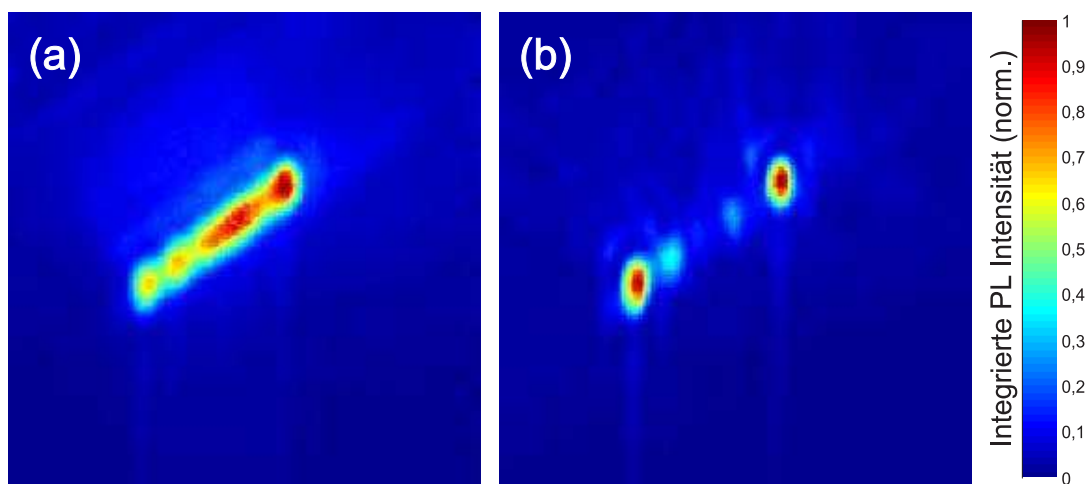


Abbildung 6.6: (a) Räumliche Abstrahlung einer abgelösten Nanosäule unter stationärer Anregung mit einem HeCd-Laser. (b) Hier wurde die gleiche Nanosäule mit dem Nd:YAG Laser oberhalb ihrer Laserschwelle angeregt. Die Laseremission erfolgt dabei aus den Endflächen der Säule. (Probe JFy07-J050).

Für eine Anregung deutlich unterhalb der Laserschwelle tritt dieser selbstverstärkende Prozess jedoch nicht auf. Die spontane Abstrahlung jedes Punktes der Nanosäule erfolgt daher prinzipiell isotrop. Dies führt zu einer wie in Abb. 6.6 (a) gezeigten Abstrahlung über die gesamte Länge der Nanosäule. Da die PL in diesem Anregungsbereich im Wesentlichen aus spektral scharfen BEC-Rekombinationen erfolgt und der Q-Faktor der Nanosäulen relativ gering ist, zeigt sich in dem Spektrum kein signifikanter Einfluss der geführten Moden auf die lineare PL. Da sich jedoch entlang der Säule mehrere Intensitätsknoten und -maxima ausbilden, lässt sich darauf schließen, dass die räumliche Intensitätsverteilung dennoch durch die geführten Moden beeinflusst wird. Derartige Beobachtung gab es dabei ebenfalls in Kathodolumineszenzmessungen am Institut für Halbleiterphysik der Universität Ulm [130].

### 6.2.3 Vergleich der Laserschwelle von Nanosäulen verschiedener Länge

Die Verluste einer Nanosäule werden durch die Abstrahlung aus deren Endflächen dominiert, das heißt sie sind im Wesentlichen unabhängig von deren Länge  $L$ . Im Bereich der Kleinsignalverstärkung ist die zu erwartende Verstärkung des Lichts bei der Propagation durch eine homogen gepumpte Nanosäule hingegen exponentiell von deren Länge abhängig (Gleichung 4.1). Da in einem Laser die Verstärkung die Verluste kompensieren muss, muss eine kürzere Nanosäule entsprechend stärker angeregt werden, um die nötige Verstärkung zu erreichen. Das bedeutet für den über die optische Anregung zu erreichenden Verstärkungskoeffizienten:  $g(n_P(I_A^L), \omega) \propto L^{-1}$ . Wie in Abb. 6.7 dargestellt, beobachtet man auch eine ansteigende Laserschwelle für kürzere Nanosäulen. Die beobachteten Schwellen, zumindest der Nanosäulen mit einer Länge über  $3 \mu\text{m}$ , sind dabei gering genug, so dass durch die optische Anregung keine essentielle Erwärmung zu erwarten wäre. Die Datenpunkte weisen dabei jedoch eher auf eine Korrelation zwischen der Länge der Nanosäule und der jeweiligen Laserschwelle hin, als dass sie einen funktionellen Zusammenhang beschreiben. Dies liegt daran, dass neben der Länge der untersuchten Nanosäulen auch einige andere Parameter, wie z.B. deren Durchmesser und die Form der (abgebrochenen) Endflächen, voneinander abweichen. Zur experimentellen Bestimmung des funktionalen Zusammenhangs zwischen Länge und Laserschwelle wäre es hingegen notwendig, dass die Nanosäulen bis auf ihre Länge von identischer Beschaffenheit sind. Dennoch gibt die Messung eine obere Schranke für die minimale Laserschwelle einer hinsichtlich ihres Querschnitts optimalen Nanosäule einer gewissen Länge an.

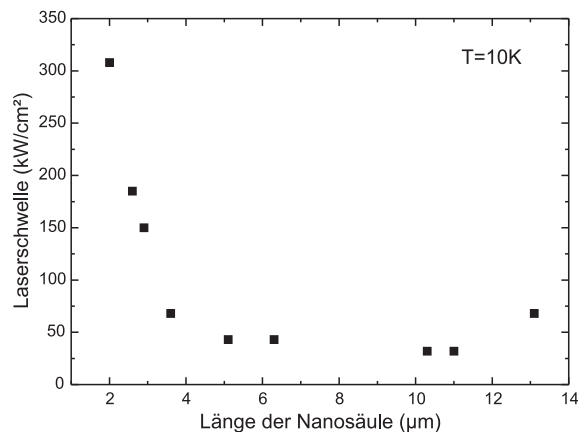


Abbildung 6.7: Die Datenpunkte markieren die Anregungs-Leistungsdichte oberhalb der Laseremission in der jeweiligen Nanosäule beobachtet wird. (Proben JFy07-J050 und JFy13-CVD1)

### 6.3 Temperaturabhängigkeit der Laseremission

Mittels eines Helium-Kryostaten wurde in den bisher gezeigten Messungen stets die Probe auf eine Temperatur von 10 bis 20 K gebracht. Dies war unter Anregung mit fs-Pulsen wie in Abschnitt 5.2.6 erwähnt notwendig, um deutliche Laseremission der Nanosäulen zu realisieren. Für eine kommerzielle Anwendung von ZnO-Nanosäulen in einem elektro-optischen Bauteil ist es von großer Bedeutung, dass dieses ohne eine dermaßen aufwendige Kühlung funktioniert. In diesem Abschnitt wird gezeigt, dass mit entsprechender Anregung stimulierte Emission einzelner ZnO-Nanosäulen auch bis zu Raumtemperatur beobachtet werden kann.

PL-Spektren zu vier verschiedenen Umgebungstemperaturen von 9 K bis 290 K sind in Abb. 6.8 (a) gezeigt, in denen klare Lasermoden hervortreten. Während die Spektren bei 9 K, 90 K und 190 K mit der gleichen Anregungs-Leistungsdichte deutlich oberhalb der Laserschwelle aufgenommen sind, musste  $I_A^L$  bei 290 K stark erhöht werden, um überhaupt stimulierte Emission beobachten zu können.

Die Abhängigkeit der Laserschwelle  $I_S$  mit der Temperatur für die gesamte Messreihe ist in Abb. 6.8 (b) zusammengetragen. Die beobachteten Schwellwerte sind hierbei so gering, dass gemäß der Abschätzungen in Abb. 6.5 (a) ein untergeordneter Einfluss der Erwärmung durch die optische Anregung anzunehmen ist. Wie in Abschnitt 4.2.2 berechnet, geht bei gleichbleibender Ladungsträgerdichte  $n_P$  mit einem Anstieg der Temperatur eine Absenkung der zu erwartenden Verstärkung aus einem EHP einher. An der Laserschwelle bedeutet dies, dass die Verstärkung die Verluste nicht ausgleichen kann und die Laseremission abbricht. Um dies zu kompensieren, ist eine stärkere optische Anregungsleistung erforderlich. Die Verstärkung wird somit wieder über eine ansteigende Ladungsträgerdichte erhöht. Empirisch wird der beobachtete Anstieg der Schwelle mit der Temperatur üblicherweise mittels einer Exponentialfunktion beschrieben. Der charakteristische Parameter  $T_0$  liegt bei 70 K und ist damit in dem üblichen Bereich anderer Halbleiterlaser. Beispielsweise liegt  $T_0$  bei etwa 200 K in GaAlAs-Lasern, 120 K in ZnSSe-Lasern und bei 50 K in InGaAsP-Lasern [80, 131]. Ein großer Wert von  $T_0$  ist in der Regel für technische Anwendungen von Vorteil, da der Laser dann eine verbesserte Temperaturstabilität erreicht und eine Temperaturregelung vermieden werden kann.

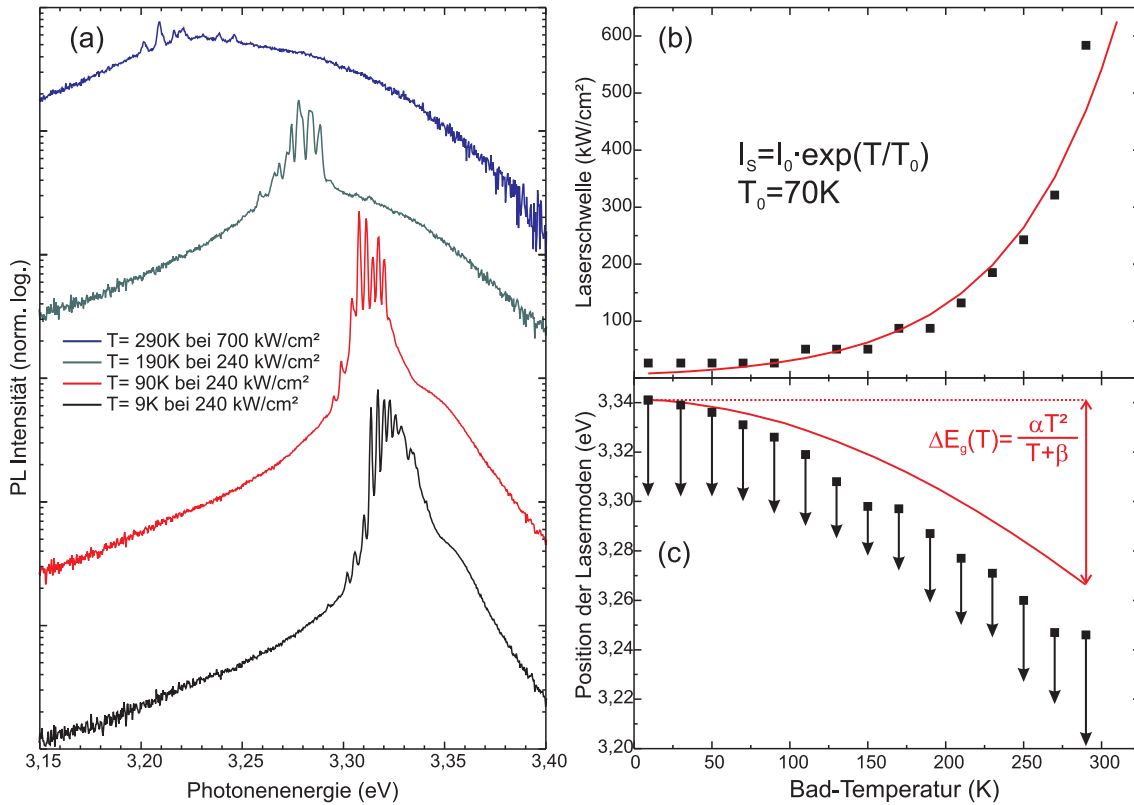


Abbildung 6.8: Temperaturabhängigkeit der Laseremission von ZnO-Nanosäulen. (a) Vier PL-Spektren von tiefer Temperatur bis Raumtemperatur, die deutlich oberhalb der Laserschwelle liegen. (b) Die Messpunkte markieren für die jeweilige Temperatur den geringsten Wert von  $I_A^L$ , bei dem Lasermoden beobachtet werden können. Diese Laserschwelle zeigt einen exponentiellen Anstieg mit der Temperatur. (c) Gezeigt ist der spektrale Bereich, in dem Laseremission aus den Nanosäulen beobachtet wurde. Der Messpunkt markiert die Position der ersten, bei größter Photonenergie auftauchenden Mode. Die Spitze des Pfeils gibt die Lage der Mode mit der geringsten beobachteten Photonenergie an. Durch stärkeres optisches Pumpen lässt sich die Emission prinzipiell noch weiter ins Rote schieben. In Rot eingezeichnet ist zum Vergleich die Verkleinerung der Bandlücke aufgrund der reinen Temperaturänderung, gemäß der Varshni-Formel in Gleichung 2.5 mit  $\alpha = 0,00185 \frac{\text{eV}}{\text{K}}$  und  $\beta = 1873 \text{ K}$ . (Probe JFy07-J050)



Eine weitere Änderung der Laseremission mit Erhöhung der Temperatur findet sich über die Rotverschiebung des spektralen Bereichs, in dem Laseremission auftritt. Diese Verschiebung ist in Abb. 6.8 (c) aufgetragen. Die beobachtete Verschiebung der Emission ins Rote ist hierbei größer als die reine temperaturabhängige Verschiebung der Bandkante. Der zusätzliche Beitrag ist auf die Bandkantenrenormierung durch die eine erhöhte Ladungsträgerdichte zurückzuführen, da zum Erreichen der Laseremission bei höherer Temperatur auch eine größere Anregungsleistung notwendig ist.

Die gesamte anregungsleistungs- und temperaturabhängige Messreihe ist in Abb. 6.9 zusammengefasst dargestellt. Der Graph veranschaulicht, dass zwischen der Laseremission bei Raumtemperatur und tiefer Temperatur ein kontinuierlicher Übergang stattfindet. Eine qualitative Änderung des Verhaltens der Laseremission findet nicht statt und lässt sich über den kompletten Bereich mittels Verstärkung aus einem invertierten EHP beschreiben.

Abschließend lässt sich festhalten, dass ZnO-Nanosäulen sich auch bei Raumtemperatur als stabile Laseremitter betreiben lassen. Für einen praktikablen Einsatz, beispielsweise in einer Laserdiode, ist es jedoch notwendig die erforderliche Anregungsstärke elektrisch zu realisieren. Dabei ließe sich insbesondere die Höhe der für die Laseremission notwendigen Anregungsstärke durch eine Reduktion der Abstrahlungsverluste mittels reflektierender Beschichtung an den Endflächen der Säule erreichen [13].

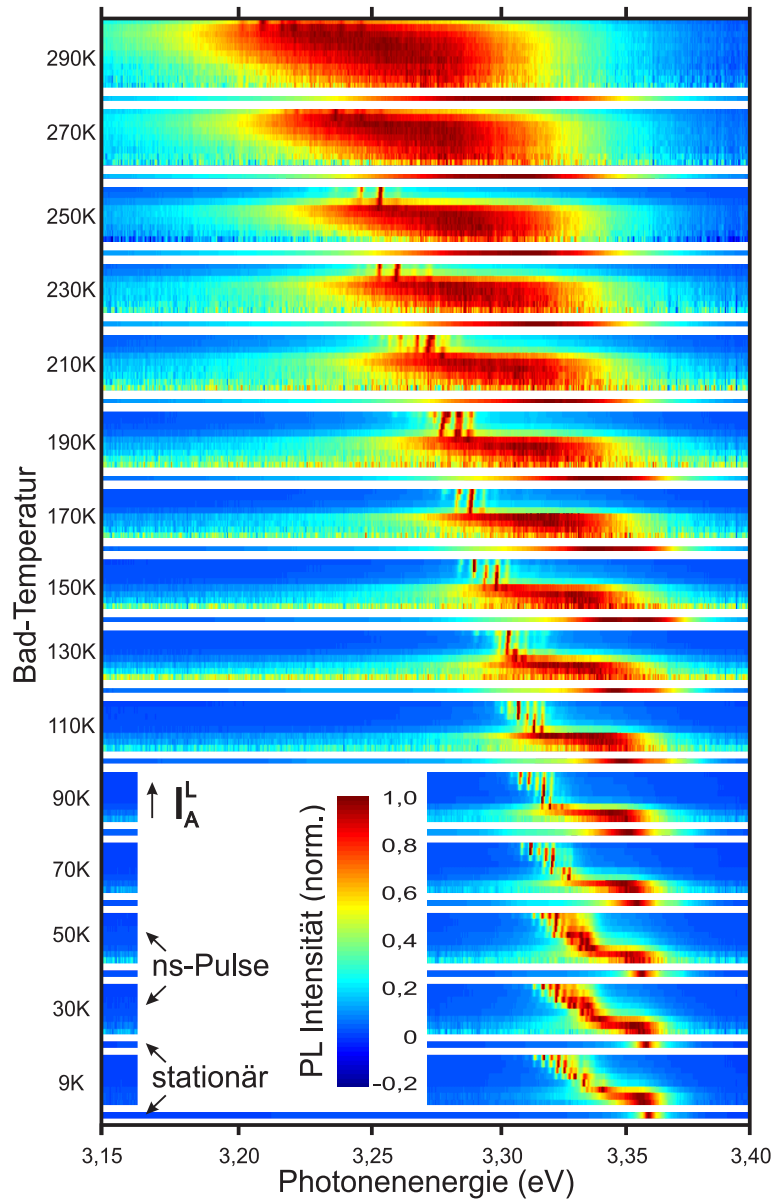


Abbildung 6.9: Verlauf der intensitätsabhängigen PL mit der Änderung der Temperatur. Zu jeder Temperatur sind Spektren zu verschiedenen, von unten nach oben hin größer werdenden Anregungs-Leistungsdichten aufgetragen.  $I_A^L$  liegt dabei zwischen einem minimalen Wert von  $12 \text{ kW/cm}^2$  und einem Maximalwert von  $700 \text{ kW/cm}^2$ . Die Messreihen zu verschiedener Temperatur sind dabei durch weiße Doppellinien voneinander getrennt. Innerhalb der beiden Linien ist zum Vergleich die lineare PL unter stationärer (cw) Anregung zu sehen. (Probe JFy07-J050)

## Fazit

Zwei grundlegende Voraussetzungen für die praktikable Anwendung von ZnO-Nanosäulen als Laseremitter sind deren Einsatzmöglichkeit im stationären Zustand bis zu Raumtemperatur und ein stabiles Modenspektrum in deren Emission. Für die Untersuchung inwieweit diese Voraussetzungen erfüllt sind wurden in diesem Kapitel Messungen an ZnO-Nanosäulen unter quasistationärer Anregung mit ns-Laserpulsen durchgeführt.

Die Laseremission bei Raumtemperatur wurde in der Literatur bereits an einem großen Ensemble an Nanosäulen in [12] erstmals gezeigt. Im Rahmen dieser Arbeit gelang es darüber hinaus die Laseremission vereinzelter identischer ZnO-Nanosäulen von kryogenen Temperaturen bis zu Raumtemperatur hin durchgehend zu beobachten. Dadurch ließ sich zum einen die Temperaturabhängigkeit der Laserschwelle angeben und zum anderen der spektrale Bereich der Laseremission mit Variation der Temperatur bestimmen [115]. Über letztere Bestimmung lässt sich dabei die Zuordnung zu einem invertierten Elektron-Loch-Plasma als zugrunde liegender Verstärkungsmechanismus über den gesamten Temperaturbereich untermauern.

Die Stabilität der Lasermoden von einzelnen Nanosäulen konnte des Weiteren durch eine Aufzeichnung einer Vielzahl an Spektren nach Einzelpulsanregung eindeutig belegt werden. Dabei zeigte sich, dass sich das Modenspektrum einer einzelnen Nanosäule hochgradig reproduzieren lässt. Die obere Grenze stabiler Laseremission ist dabei durch das optische Aufheizen der Nanosäule limitiert, dieses führt bei zu hohen Anregungsdichten zu einer Degeneration der Nanostruktur.

Darüber hinaus konnte durch die orts aufgelöste Messung des Abstrahlungsverhaltens einzelner Nanosäulen nach [113] erwartungsgemäß bestätigt werden, dass die Verluste der vermessenen Nanosäulen unter Laseremission im Wesentlichen aus deren Endflächen erfolgen. Im Gegensatz zu den in [113] gezeigten Ergebnissen, konnte jedoch auch im Bereich der linearen optischen Anregung deutlich unterhalb der Laserschwelle ein Einfluss der geführten Moden auf die räumliche Abstrahlung der Nanosäulen gefunden werden.

# Kapitel 7

## Charakterisierung von Pulvern aus Zinkoxid-Nanokristallen

Die zweite Kategorie von ZnO-Nanostrukturen, die bezüglich ihrer Laseremission im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, sind Pulver aus ZnO-Nanokristallen. In derartigen Pulvern lässt sich der Effekt des Random Lasing beobachten, der im nächsten Kapitel ausführlich erklärt wird und wofür entsprechende Messergebnisse vorgestellt werden. Untersucht wurden dabei verschiedene kommerziell erhältliche Pulver, deren Markenname und Hersteller im Anhang zu finden sind. ZnO-Pulver werden industriell in großem Maßstab hergestellt. Die weltweite Produktionsmenge liegt bei etwa einer Million Tonnen ZnO pro Jahr, von denen etwa 40% in der Kautschuk- und Gummiindustrie verwendet werden [132]. Hochreines ZnO wird besonders in der kosmetischen und pharmazeutischen Industrie eingesetzt. Zunehmend gewinnen dabei nanoskalige Pulver an Bedeutung. Ein Vorteil in der Verwendung kommerzieller Proben für die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente liegt neben deren kostengünstigen Verfügbarkeit auch in der Tatsache, dass Messungen an gleichartigen Proben auch für andere Forschungsgruppen reproduzierbar sind. In diesem Kapitel wird die Lumineszenz der Pulver bei stationärer Anregung unterhalb der Laserschwelle charakterisiert. Dabei wurde insbesondere eine für die nanokristallinen Pulver herausragende Emissionsbande eingehend untersucht.

### 7.1 Größenverteilung

SEM Aufnahmen der in dieser Arbeit untersuchten nanokristallinen ZnO-Pulver sind in Abb. 7.1 zu sehen. Die verschiedenen Pulver weisen eine stark unterschiedliche Größenverteilung der Partikel auf. Die mittlere Teilchengröße  $d_m$  (der Durchmes-

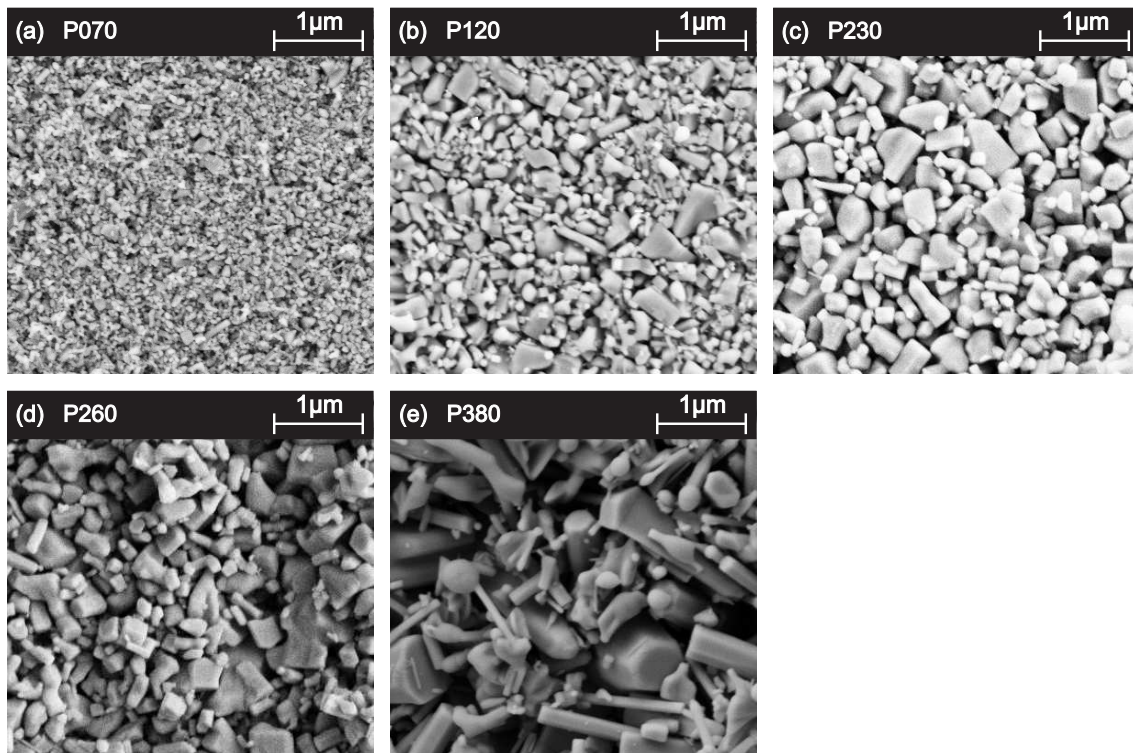


Abbildung 7.1: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der nanokristallinen ZnO-Pulver im gleichen Vergrößerungsmaßstab.

ser) und deren Standardabweichung lässt sich dabei anhand der SEM-Aufnahmen bestimmen [133]. Sie sind in Anhang A aufgelistet. Die im Folgenden verwendete Nomenklatur zur Bezeichnung der Pulver richtet sich nach der mittleren Teilchengröße in nm. So bezeichnet „P230“ z.B. das Pulver mit einer mittleren Teilchengröße von  $d_m = 230$  nm. Die Größe der Teilchen liegt in sämtlichen untersuchten Pulvern deutlich über der Größe des exzitonischen Bohrradius von  $a_B = 1,8$  nm. Eine quantenmechanische Einschränkung (engl.: „confinement“) der Exzitonwellenfunktion spielt in den Partikeln daher keine Rolle. Wohl aber besitzen die Nanopartikel gegenüber Volumenmaterial ein extrem erhöhtes Verhältnis der Oberfläche zu Volumen. Dies führt, wie im nächsten Abschnitt gezeigt, zu einer deutlichen Beeinflussung der Photolumineszenz aus den Pulvern.

Für die in den nächsten Abschnitten besprochene optische Charakterisierung der Pulver sowie für die bereits gezeigten SEM Aufnahmen mussten diese Pulver geeignet präpariert werden. Dazu wurde eine gewisse Menge des Pulvers in eine 2 mm tiefe runde Aussparung mit 4 mm Durchmesser eines entsprechend hergestellten Proben-

halters gegeben. Anschließend wurde das Pulver zu einer dünnen Schicht von etwa 1 mm Dicke gepresst.

## 7.2 Photolumineszenz im Bereich linearer Optik

Mittels der 325 nm (3,81 eV) Linie des stationären HeCd-Lasers wurde die PL der verschiedenen nanokristallinen ZnO-Pulver gemessen. In Abb. 7.2 ist die Lumineszenz der verschiedenen Pulver verglichen. Typisch für die Emission von ZnO bei tiefen Temperaturen beobachtet man im Bereich oberhalb von 3,35 eV die starke Lumineszenz aus BEC-Rekombinationen und als schwache Schulter bei 3,376 eV eine Bande aus der Rekombination freier Exzitonen  $FX_A$ , wie in Abschnitt 2.2.3 besprochen. Die auftretenden schwach gebundenen BEC-Linien können der  $I_4$  (3,363 eV),  $I_6$  (3,361 eV) und  $I_9$  (3,357 eV) Linie zugeordnet werden [23]. Um 72 meV zu tieferen Photonenenergien verschoben sieht man die bei einer Temperatur von 5 K erwartungsgemäß schwachen Phononenrepliken dieser Linien. Die theoretisch zu erwartende spektrale Position für die Phononenreplik der  $FX_A$ -Bande ist ebenfalls im Graphen eingezeichnet, sie spielt bei einer derart tiefen Temperatur jedoch erwartungsgemäß keine Rolle.

Knapp oberhalb dieser spektralen Position bei etwa 3,31 eV beobachtet man jedoch in allen Pulvern eine deutlich ausgeprägte 13-18 meV breite Emissionsbande, die im Folgenden als „A-Bande“ bezeichnet wird. Eine deutlich hervortretende PL-Bande an dieser spektralen Position wurde, wie in Abb. 3.5 dargestellt, im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls bei der optischen Charakterisierung Phosphor-dotierter ZnO-Nanosäulen beobachtet. Wie dort besprochen, wird solch eine Bande in der Literatur meist mit der Dotierung durch die Elemente N, P und As der Gruppe V in Verbindung gebracht [63, 64, 65, 66, 67, 68, 69]. Ebenso wurde deren starkes Hervortreten in PL-Messungen an nominell undotierten [71, 72, 73] sowie mit Stickstoff dotierten [134] nanokristallinen ZnO-Proben gezeigt. Wie in Abb. 7.2 zu sehen wurde eine derartige Bande auch in allen untersuchten, kommerziell erhältlichen Pulvern beobachtet.

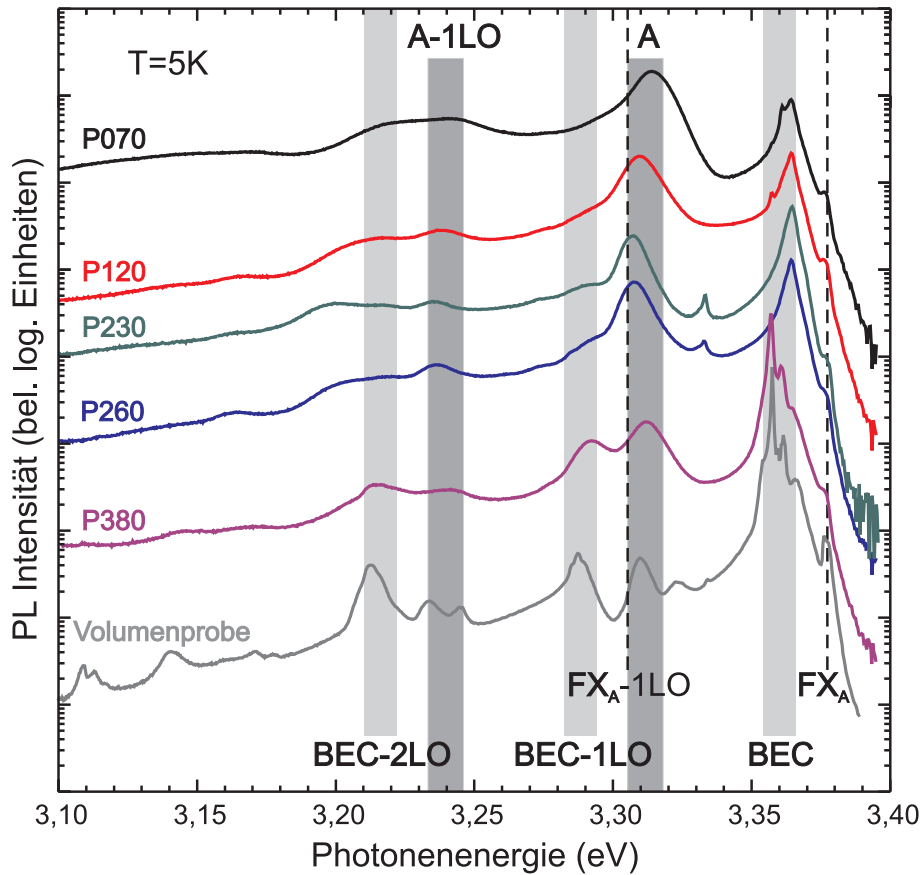


Abbildung 7.2: Gezeigt ist die Photolumineszenz der verschiedenen ZnO-Pulver und einer ZnO-Volumenprobe. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Spektren vertikal zueinander verschoben. Die mit „A“ bezeichnete Bande tritt stärker in Pulvern auf, deren mittlere Partikelgröße vergleichsweise gering ist.

### 7.2.1 Vergleich der externen Quanteneffizienz

Eine entscheidende Größe für den Vergleich der PL aus verschiedenen Pulvern ist die externe Quanteneffizienz  $\eta$ . Diese ist ein Maß für das Verhältnis von strahlenden zu nicht-strahlenden Rekombinationsprozessen. Sie ist definiert als Quotient der aus der Probe insgesamt emittierten Lichtleistung  $\Phi_{lum}$  und der von der Probe absorbierten Lichtleistung  $\Phi_{abs}$  als:

$$\eta = \frac{\Phi_{lum}}{\Phi_{abs}} \quad (7.1)$$

Zur Bestimmung der externen Quanteneffizienz ist es notwendig, die Leistung des gesamten emittierten Lichts  $\Phi_{lum}$  der Probe zu messen. Dies ist mittels einer Ulbricht-Kugel möglich, wie in [117] beschrieben. Da ein gewisser Anteil der durch strahlende Rekombinationsprozesse erzeugten Photonen jedoch nicht die Probe verlässt, beispielsweise durch Reabsorption, fällt die externe Quanteneffizienz geringer aus als das tatsächliche mikroskopische Verhältnis von strahlender zu nichtstrahlender Rekombination. Letzteres wird als interne Quanteneffizienz bezeichnet. Dennoch bietet sich die externe Quanteneffizienz als Größe zum quantitativen Vergleich der optischen Qualität der verschiedenen untersuchten nanokristallinen ZnO-Pulvern an.

Wie in Abb. 7.3 zu sehen weisen die Proben P120, P230 und P260 einen nahezu übereinstimmenden Verlauf der Quanteneffizienz im nahen UV Bereich auf. Dieser geht von ca. 10% bei tiefen Temperaturen bis zu 2-3% bei Raumtemperatur. Die Quanteneffizienz der Proben ist dabei so groß wie in Volumenproben hoher kristalliner Qualität [36]. Eine klare Abhängigkeit der Quanteneffizienz von der mittleren Größe der Partikel wird nicht beobachtet. Jedoch weisen sowohl die Probe P070 mit den kleinsten untersuchten Partikeln als auch die Probe P380 mit der größten mittleren Partikelgröße eine deutlich reduzierte Quanteneffizienz auf. Bei Raumtemperatur liegt diese etwa eine Größenordnung unter der Quanteneffizienz der anderen drei Proben.



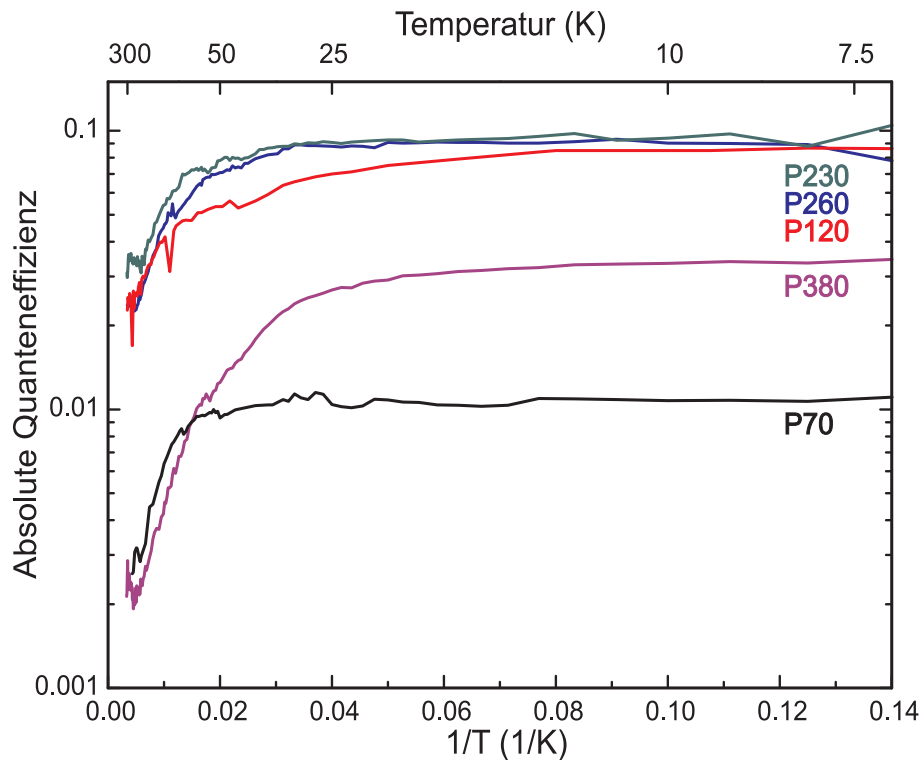


Abbildung 7.3: Temperaturabhängiger Verlauf der externen Quanteneffizienz für die verschiedenen Pulver. Der Wert bezieht sich auf die integrierte PL-Intensität im nahen UV Bereich von 3,00-3,45 eV. Bei der Probe P380 wird durch die PL aus tiefen Störstellen zwischen 1,5-3,0 eV ein zusätzlicher Beitrag von 4% (Raumtemperatur) bis 13% (10 K) zur Quanteneffizienz beobachtet. Bei den anderen Proben ist die Emission in diesem Bereich vernachlässigbar und nur strahlende Emission aus dem nahen UV-Bereich von Relevanz. Die Daten stammen aus [117].

### 7.2.2 Charakteristische Emissionsbande in Zinkoxid-Pulver

Stellt man die Intensität der A-Bande in Relation zu der Intensität aus der typischerweise dominierenden Emission aus den flachen BEC-Rekombinationen, erkennt man einen starken relativen Zuwachs dieser Bande für Pulver mit kleinerer mittlerer Partikelgröße. Dieses Intensitätsverhältnis ist in Abb. 7.4 über den Kehrwert der mittleren Partikelgröße aufgetragen, welcher proportional zu dem Verhältnis von Oberfläche zu Volumen der Partikel ist.

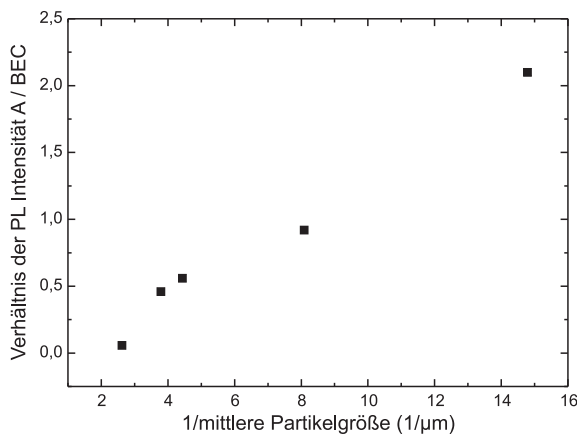


Abbildung 7.4: Die Intensität in der PL der A-Bande ist in den Pulvern mit kleinerer mittlerer Partikelgröße relativ zu der BEC-Bande deutlich erhöht.

Hierbei zeigt sich, dass die relative Intensität der A-Bande mit diesem Verhältnis deutlich ansteigt. Diese Bande kann daher als charakteristisches Merkmal in der PL nanokristalliner ZnO-Pulver angesehen werden. Als mikroskopischen Ursprung einer Bande bei 3,31 eV werden, wie in Abschnitt 3.3 erwähnt, in der Literatur  $A^0X$  [66, 67, 69],  $(e, A^0)$  [64, 70],  $DAP$  [75] und  $FX_A - 1LO$  [72] Übergänge genannt. Im Rahmen der optischen Charakterisierung der Nanopartikel wurden daher weitere Messungen durchgeführt, um diese Bande detaillierter zu untersuchen. Dabei zeigt sich, dass die A-Bande in sämtlichen Messungen plausibel durch mit  $E_B = 63 - 69$  meV relativ stark gebundene BEC-Rekombinationen erklärt werden kann [74]. Im Hinblick auf die Literatur liegt eine Zuordnung zu einem  $A^0X$  Übergang nahe. Eine bevorzugte Anlagerung dieser Störstellen an der Partikeloberfläche würde dabei das zunehmend stärkere Auftreten der A-Bande in Pulvern erklären, deren Partikelgröße im Mittel kleiner ist.

Ein weiteres Argument für die Zuordnung der A-Bande zu oberflächennahen Störstellen findet sich in [135]. Dort wird in ZnO-Nanosäulen, nachdem deren Oberfläche mit einem Polymer bedeckt wurde, ein verstärktes Auftreten sowohl der A-Bande als auch einer weiteren Bande beobachtet, die exzitonischen Rekombinationen an der Oberfläche zugeordnet wird [136].

### Temperaturabhängigkeit

Wesentliche Informationen über den physikalischen Ursprung der A-Bande lassen sich aus temperaturabhängigen PL Messungen gewinnen. Die Ergebnisse dieser Messungen an vier verschiedenen Pulvern sind in Abb. 7.5 gezeigt. In den Messungen an den Proben P380, P230 und P120 stellen die flachen BEC-Rekombinationen bei tiefen Temperaturen zunächst die stärkste Emissionsbande dar. Je kleiner die Partikel im Mittel sind, desto stärker tritt bei tiefen Temperaturen bereits die A-Bande auf. Bei der Probe P070 ist diese sogar die dominierende Bande. Die A-Bande kann dabei anhand einer genauen Betrachtung der spektralen Position klar von der  $FX - 1LO$ -Bande unterschieden werden, da diese bei etwa 5 meV tieferen Photonenenergien liegt. Ebenso widerspricht die bei tiefen Temperaturen beobachtete starke Intensität der A-Bande einer Zuordnung zu der  $FX$ -Phononenreplik. Im Hinblick auf die ausgeprägte Intensität dieser Bande bei tiefer Temperatur erscheint auch eine Zuordnung zu einem  $(e, A^0)$ -Übergang fragwürdig, da eine große Anzahl an freien Elektronen für eine starke  $(e, A^0)$ -Bande notwendig ist.

Mit zunehmender Temperatur findet eine zunehmende Ionisation der mit  $E_B = 13 - 19$  meV nur schwach gebundenen Exzitonen statt. Dadurch dominiert die A-Bande zunehmend das Spektrum. Ebenso wächst der Rekombinationsanteil der  $FX$ -Bande und deren Phononenrepliken an. Die  $FX - 1LO$ -Bande überlagert dabei mit der A-Bande. Bei weiterer Temperaturerhöhung kommt es durch die zunehmende Verbreiterung der Emission auf der Hochenergieseite zu einer weiteren Überlagerung mit der  $FX$ -Bande. Diese überlagerte Bande bildet eine breite Emissionsbande bei Raumtemperatur. Deren Maximum liegt bei 3,27-3,28 eV, verglichen mit 3,25 eV in der PL einer Volumenprobe bei der die A-Bande keine Rolle spielt (s. Abb. 2.4). Das Auftreten der A-Bande bis zur Raumtemperatur steht dabei im Einklang mit deren Zuordnung zu tief gebundenen BEC-Rekombinationen.

Besonders auffällig ist die temperaturabhängige Änderung der PL bei der Probe P070. Hier treten durch die hohe Intensität der A-Bande auch deren Phononenrepliken  $A - 1LO$  und  $A - 2LO$  deutlich hervor.

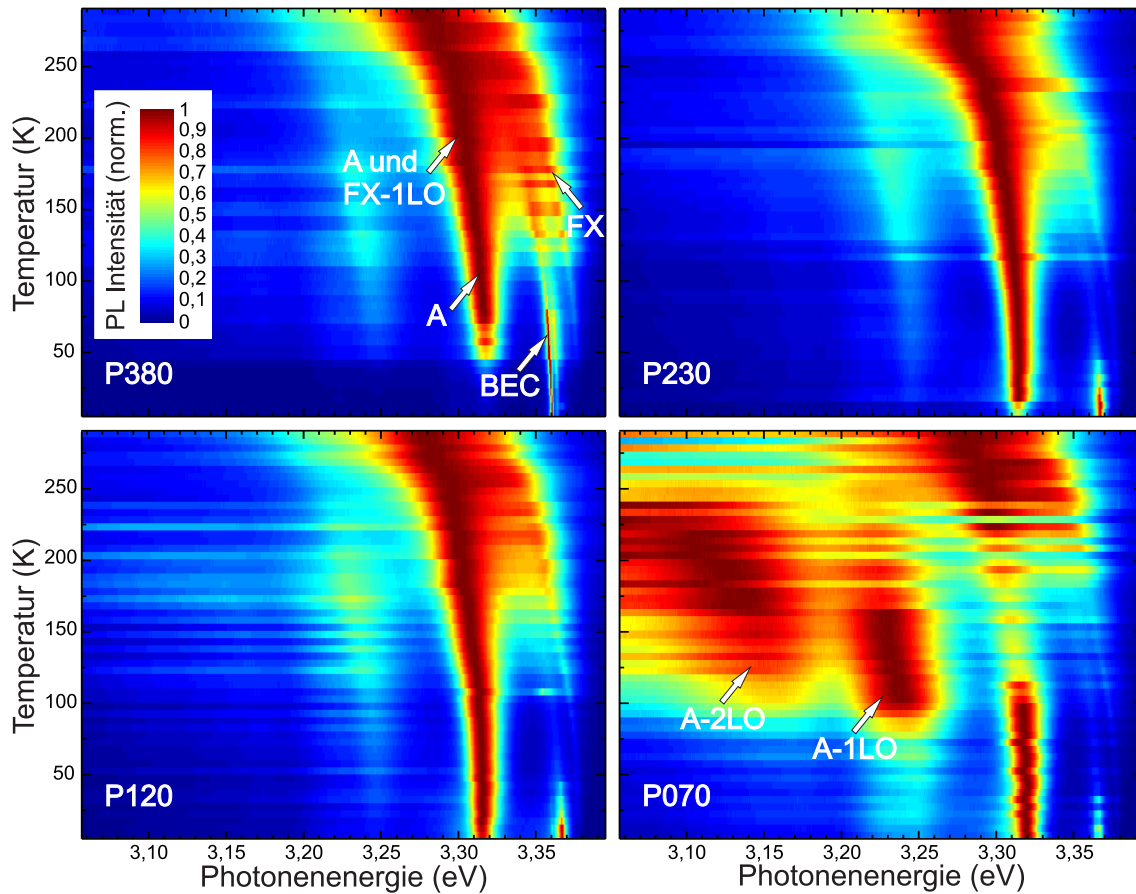


Abbildung 7.5: Temperaturabhängigkeit der Photolumineszenz verschiedener Pulver. Gezeigt sind normierte Spektren. Mit zunehmender Temperatur ionisieren die flachen BEC-Übergänge und die PL wird von der Rekombination freier Exzitonen und der A-Bande, sowie deren Phononenrepliken bestimmt.

### Erhöhung der optischen Anregungsstärke

Der Einfluss einer Erhöhung der optischen Anregungsstärke auf das PL-Spektrum ist in Abb. 7.6 gezeigt. In der spektralen Position der A-Bande wurde hierbei keine wesentliche Änderung gefunden. Dies spricht daher gegen eine Zuordnung der Bande zu einem *DAP*-Übergang, da für solch einen Übergang eine Blauverschiebung mit zunehmender Anregungsstärke ein typisches Merkmal darstellt [25, 137, 138]. Wie in Abb. 7.6 (b) zu sehen, zeigt sich in der Intensitätsänderung der A-Bande mit der optischen Anregungsstärke, ein zu den flachen BEC-Rekombinationen entsprechendes Verhalten. Diese Tatsache legt daher eine Zuordnung der A-Bande zu tief gebundenen BEC Rekombination nahe.

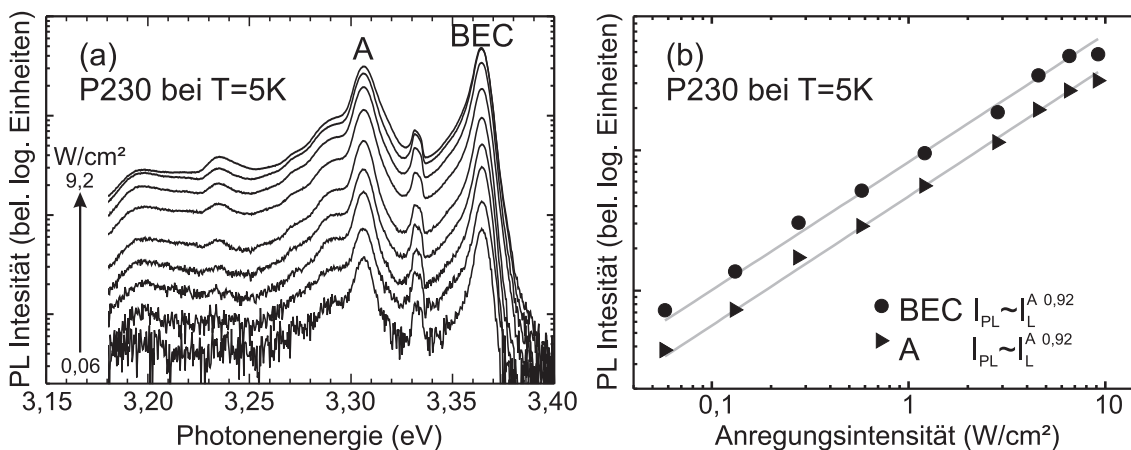


Abbildung 7.6: (a) Innerhalb des Regimes der linearen Optik zeigt sich neben einer reinen Änderung der gesamten PL-Intensität keine Veränderung mit Erhöhung der optischen Anregungs-Leistungsdichte. (b) Die PL-Intensität der A-Bande zeigt mit erhöhter optischer Anregungsleistung eine den flachen BEC-Rekombinationen entsprechende Zunahme.

### Abklingzeiten

Mit dem in Abschnitt 5.1 beschriebenen Aufbau zur zeitaufgelösten PL-Messung wurden die Abklingzeiten der verschiedenen Banden der PL nanokristalliner Pulver bestimmt. Die in einem fs-Puls enthaltene Anregungsenergie lag dabei deutlich unterhalb von  $0,1 \text{ mJ/cm}^2$  und die spektrale Verteilung der zeitlich integrierten PL spiegelt die Ergebnisse aus Abb. 7.2 unter stationären Anregung im Bereich linearer Optik wider. In Abb. 7.7 ist für sämtliche Pulver das Abklingverhalten der dominierenden flachen BEC-Rekombination dem zeitlichen Verlauf der A-Bande gegenübergestellt.

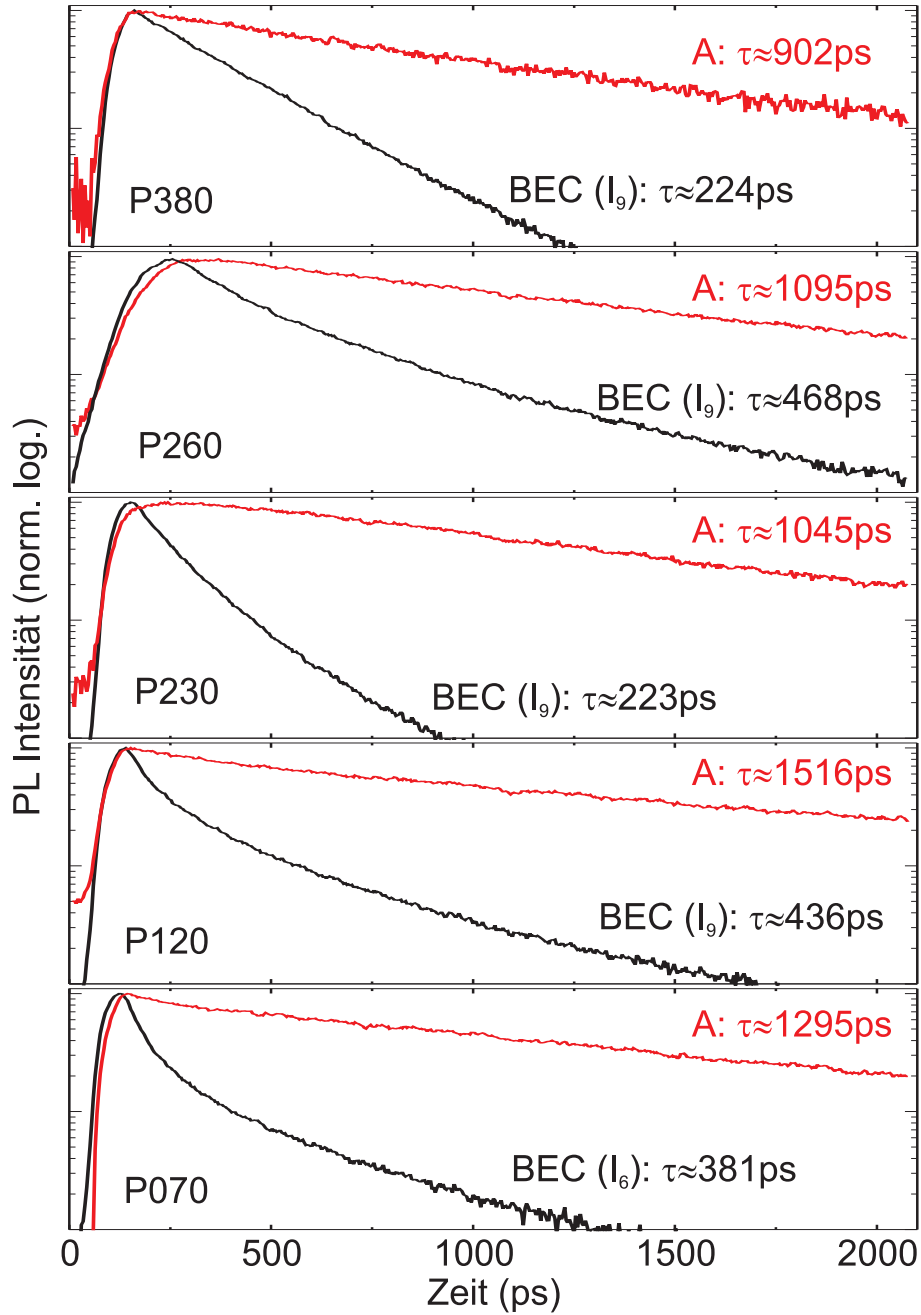


Abbildung 7.7: Vergleich der Zerfallszeiten von A-Bande und der dominierenden flachen BEC-Rekombination für die verschiedenen Proben.

Anhand der Tatsache, dass der beobachtete Zerfall der A-Bande monoexponentiell erfolgt, können *DAP*-Übergänge als mikroskopische Ursache der Rekombination ausgeschlossen werden. Da die Lebensdauer für solche Übergänge im Wesentlichen durch den Abstand zwischen dem beteiligten Donator und Akzeptor bestimmt ist, erwartet man für solche Übergänge eine breite Verteilung an Abklingzeiten [139].

Weiterhin zeigt sich, dass die Abklingzeit  $\tau_A$  der A-Bande deutlich über jener der flachen BEC-Rekombinationen ( $\tau_{BEC}$ ) liegt. Diese Beobachtung steht dabei im Einklang mit einer Zuordnung der A-Bande zu tief gebundenen BEC-Rekombinationen. Aus einer Abschätzung von Rashba und Gurgenishvili für die Oszillatorstärke einer BEC-Rekombination [140] folgt für das Verhältnis der strahlenden Lebenszeiten zweier BEC-Rekombinationen [141]:

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \left( \frac{E_{b1}}{E_{b2}} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (7.2)$$

Beobachtet wird in den verschiedenen Proben ein Verhältnis der Abklingzeiten von  $\frac{\tau_A}{\tau_{BEC}} \approx 3 - 5$ . Mit den Werten von  $E_B = 13 - 19$  meV für die flachen BEC-Übergänge und  $E_B = 63 - 69$  meV sollte gemäß Gleichung 7.2 das Verhältnis etwa doppelt so groß sein. Zu berücksichtigen ist hierbei jedoch, dass sich die Gleichung 7.2 lediglich auf die strahlende Lebenszeit bezieht, während die beobachtete Lebenszeit auch maßgeblich durch nichtstrahlende Rekombinationsprozesse bestimmt ist. Ebenso wird in der Abschätzung auch nicht berücksichtigt, ob es sich um Donator- oder Akzeptor-gebundene Rekombinationen handelt. Aufgrund dessen ist im Rahmen dieser groben theoretischen Abschätzung durchaus eine akzeptable Übereinstimmung gegeben.

### 7.3 Thermische Behandlung der Pulver

Durch Erhitzung von ZnO lässt sich prinzipiell dessen kristalline Qualität verbessern [142]. Dieser Prozess wird in der Regel als „Annealing“ (Ausheilen, Tempern) bezeichnet. Durch Annealing lässt sich die Anzahl der im Kristall enthaltenen Störstellen reduzieren. Aufgrund der höheren Temperatur kann sich der Kristall neu konfigurieren und die Fremdatome können aus dem Kristall diffundieren.

Der Einfluss des Annealing auf die PL-Spektren der nanokristallinen ZnO-Pulver ist in Abb. 7.8 (a) zu sehen. Es zeigt sich, dass die relative Intensität der A-Bande durch das Annealing in allen Proben reduziert ist. Dies deutet auf eine Reduktion der zugrunde liegenden Störstellen hin. Neben diesem Trend beobachtet man auch noch in allen Pulvern das zusätzliche Auftreten einer neuen Bande bei 3,333 eV.

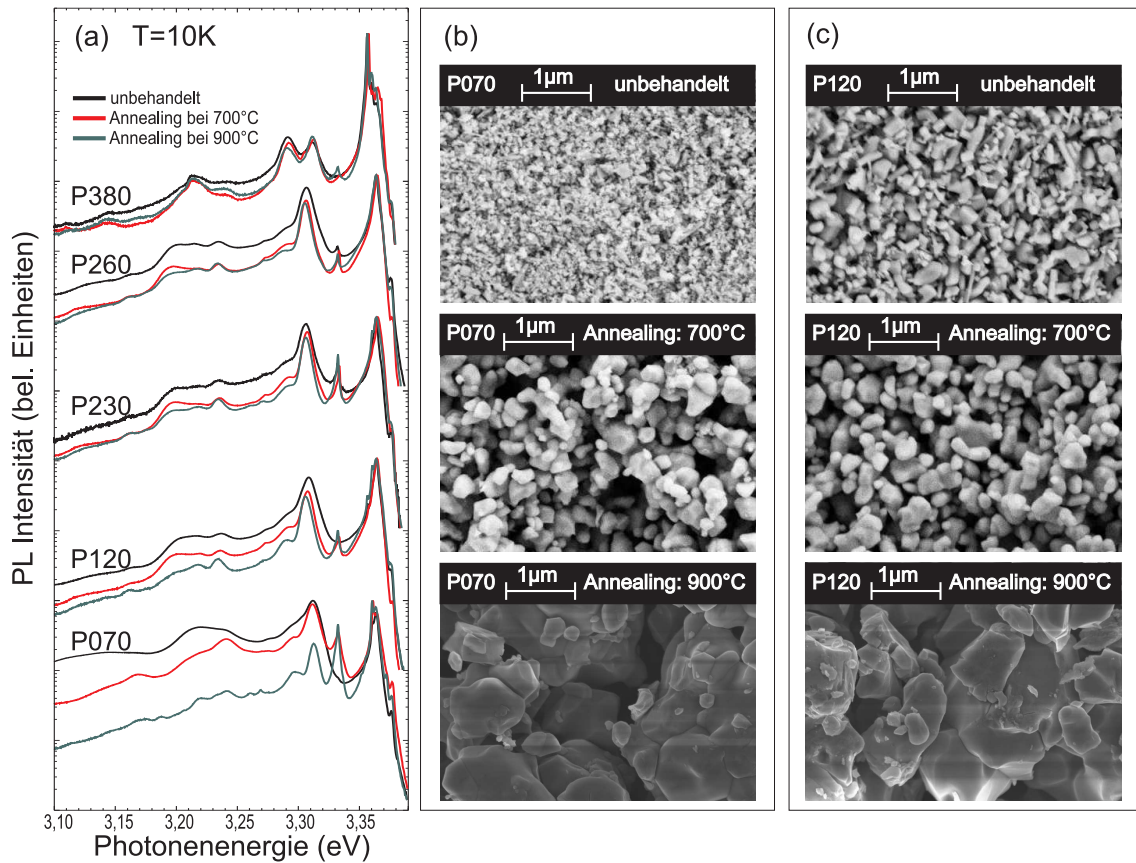


Abbildung 7.8: (a) Änderung der PL aus den ZnO-Pulvern nach einem Annealing an Luft. Vergleichsweise dargestellt ist die normierte PL unbehauelter Proben, sowie für eine Stunde auf 700°C und 900°C erhitzter Proben. (b/c) Durch die starke Erhitzung kommt es zu einem Zusammenschluss einzelner Partikel zu vergrößerten Kristalliten. Dieser Effekt wird in allen Pulvern beobachtet. Gezeigt sind SEM Aufnahmen der Pulver P070 und P120 bei denen der Effekt aufgrund ihrer kleinen Partikelgröße am stärksten auftritt.



Diese Bande wird in der Literatur üblicherweise als Y-Bande bezeichnet und lässt sich der Rekombination von Exzitonen zuordnen, die an strukturelle Defekte wie Versetzungs- oder Stapelfehler gebundenen sind [23, 143]. Das verstärkte Auftreten dieser Bande nach der thermischen Behandlung lässt sich schlüssig durch die beobachteten strukturellen Änderungen der Probe erklären. In Abb. 7.8 (b) und 7.8 (c) ist zu erkennen, wie sich die Nanopartikel durch das Annealing zu größeren Partikeln verbinden. Durch die unterschiedliche Kristallorientierung der ursprünglichen Nanopartikel ist daher von einer größeren Anzahl struktureller Defekte in den verbundenen polykristallinen Konglomeraten auszugehen.

### Fazit

Neben den ZnO-Nanosäulen wurden in dieser Arbeit nanokristalline ZnO-Pulver als Laseremitter untersucht. In diesen Pulvern führt der Prozess des Random Lasing zu einer deutlichen Laseremission der Pulver, wie im nächsten Kapitel gezeigt wird.

In diesem Kapitel wurden hierzu wichtige Vorarbeiten zur Charakterisierung der Größenverteilung und der Lumineszenzeigenschaften der Pulver präsentiert. Im Rahmen dieser systematischen Untersuchung gelang es dabei die Intensität einer charakteristischen und in der Literatur vielfach kontrovers diskutierten Emissionsbande [66, 67, 68, 70, 75] bei einer Photonenenergie von ca. 3,31 eV erstmals mit der mittleren Partikelgröße von nanokristallinen Pulver in Beziehung zu bringen [74]. Die Ursache dieser Bande lässt sich konsistent mit den Messungen ihrer Abhängigkeit von der Temperatur und optischen Anregungsstärke, sowie ihrer Lebensdauer, durch relativ tief gebundene BEC-Rekombinationen erklären.

Wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, spielt für das Random Lasing die Größenverteilung der Partikel des streuenden Mediums eine entscheidende Rolle. Das Annealing der nanokristallinen Pulver bietet hierbei eine praktikable Möglichkeit, diese Verteilung zu variieren und die Eigenschaft des Pulvers als Random Laser gezielt zu optimieren. Ein weiterer interessanter Aspekt dieser Art des Annealings ist das bei hohen Temperaturen beobachtete Verschmelzen der einzelnen Partikel zu einer Art porösen Film. Im Hinblick auf eine eventuelle Realisierung eines elektrisch gepumpten Random Lasers auf der Basis von ZnO, könnte solch ein Film im Gegensatz zu einem losen Pulver elektrisch kontaktiert werden.

# Kapitel 8

## Random Lasing in nanokristallinen Zinkoxid-Pulvern

Dieses Kapitel behandelt die Eigenschaften nanokristalliner ZnO-Pulver als Random Laser. Ein derartiger Laser basiert auf der Rückkopplung des Lichts in einem stark ungeordneten dielektrischen Medium. Da solche Laser ohne teure Optik wie hochreflektierende Spiegel auskommen, stellen sie eine prinzipielle Möglichkeit dar, die Lichtverstärkung durch stimulierte Emission auch in kostengünstigen Lichtquellen zu nutzen. Im Folgenden wird zunächst der Effekt des Random Lasing erklärt. Anschließend werden die bereits im letzten Kapitel untersuchten kommerziell erhältlichen ZnO-Pulver auf ihre diesbezügliche Eignung getestet.

### 8.1 Prinzip des Random Lasing

In Abschnitt 4.1 wurde die generelle Funktionsweise eines Lasers diskutiert. Dabei wurden zwei essentielle Bedingungen für die Laseremission festgehalten: zum Ersten muss ein optisch verstärkendes, invertiertes Medium vorliegen und zum Zweiten muss sich ein Photon im Mittel mindestens so lange in diesem Medium aufhalten, bis ein weiteres Photon per stimulierter Emission erzeugt wird. Der zweite Punkt lässt sich dabei durch einen Resonator realisieren, durch den ebenfalls die Frequenzen der Lasermoden festgelegt werden. In den Kapiteln 4 bis 6 wurden ZnO-Nanosäulen als Resonatoren untersucht. Durch optische Anregung des Halbleiters ZnO wurde in dem Material eine Besetzungsinversion erreicht, wodurch es zugleich als verstärkendes Medium fungierte.

Neben geometrisch wohldefinierten Resonatorstrukturen gibt es noch eine weitere

Möglichkeit, die Propagation eines Photons möglichst lange in einem bestimmten Volumen zu halten. Diese ist durch die Streuung von Licht gegeben. Im Bild der geometrischen Optik durchläuft das Licht in einem Volumen, welches mit zufällig angeordneten streuenden Elementen mit vernachlässigbarer Absorption aufgefüllt ist, einen „Random Walk“. Das heißt, es propagiert mit zufälligen Richtungsänderungen nach jedem Streueignis. Die Streuung kommt dabei durch einen Unterschied im Brechungsindex zwischen den streuenden Objekten und ihrer Umgebung zustande. Das Maß für die Stärke der Streuung ist die mittlere freie Weglänge  $l_m$ . Diese gibt die durchschnittliche Strecke zwischen zwei Streueignissen an und ist folglich um so kleiner, je größer der Einfluss der Streuung auf die Lichtpropagation ist. Dieser Random Walk des Lichts kann durch eine diffusive Ausbreitung der Lichtintensität  $I$  beschrieben werden [144]:

$$\frac{\partial I}{\partial t} = D \nabla^2 I \quad (8.1)$$

wobei die Diffusionskonstante  $D$  durch  $D = (1/3)cl_m$  gegeben ist, mit der Lichtgeschwindigkeit  $c$  im diffusiven Medium. Ein Medium, in dem sich Licht diffusiv ausbreitet, erscheint opak und ein großer Anteil des Lichts wird reflektiert. Dieser Anteil an reflektiertem Licht ist um so größer, je kleiner die mittlere freie Weglänge ist [144]. Ein minimaler Wert von  $l_m$  wird dabei in Medien erreicht, deren streuende Elemente von der Größenordnung der Wellenlänge des Lichts sind [145]. Solche Medien stellen dann eine optimale weiße Farbe dar. Übliche weiße Farben wie Zinkweiß oder Titanweiß enthalten daher Nanopartikel in der Größenordnung einiger 100 nm aus einem transparenten Material mit hohem Brechungsindex wie ZnO oder TiO<sub>2</sub>. Die typische Weglänge  $l_w$ , die ein Photon durchläuft bevor es das von starker Streuung geprägte Volumen  $V = L^3$  verlässt, kann durch  $l_w \approx cL^2/D$  abgeschätzt werden [146].

Laseremission aus einem solch stark streuenden Medium lässt sich erreichen, wenn das Licht während seiner Propagation durch das Medium optisch verstärkt wird. Dieser Fall ist in Abb. 8.1 (a) schematisch dargestellt. Die Größe der Verstärkungslänge  $l_g$  entspricht der mittleren Strecke, die ein Photon zurücklegt, bevor es ein weiteres Photon über stimulierte Emission erzeugt, d.h. gemäß Gleichung 4.1 ist  $l_g(\omega) = \ln(2)/g(\omega)$ . Nach der zu Beginn dieses Abschnitts formulierten Bedingung für Laseremission folgt daraus die Schwellwertbedingung:

$$l_w \geq l_g \quad \implies \quad V = L^3 \gtrsim \left( \frac{l_m l_g}{3} \right)^{3/2} \quad (8.2)$$

Es lässt sich also eine Bedingung an die Mindestausdehnung des streuenden, optisch aktiven Mediums angeben. Hierbei besteht eine gewisse Analogie zu der Erzeugung von Neutronen bei der nuklearen Kernspaltung, bei der ebenfalls ab einer kritischen Menge spaltbaren Materials eine Kettenreaktion einsetzt. Aufgrund dieser Analogie

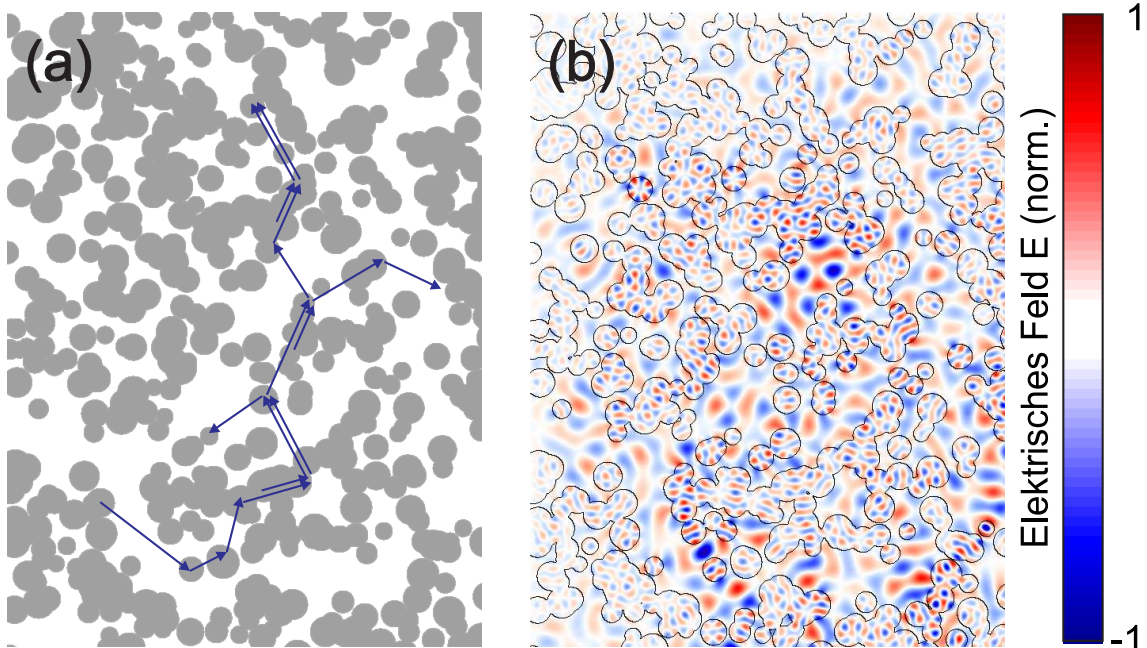


Abbildung 8.1: Schematische Darstellung zur Lichtausbreitung in stark streuenden Medien. (a) Im Bild der geometrischen Optik lässt sich die Propagation des Lichts durch einen Random Walk beschreiben. Eine zufällige Richtungsänderung erfolgt durch Streuung an den Grenzflächen des grau unterlegten Materials mit hohem Brechungsindex im Vergleich zur umgebenden Luft. Die Erzeugung zusätzlicher Photonen durch stimulierte Emission im Falle eines optisch aktiven Streumaterials ist durch zusätzliche Pfeile bildhaft dargestellt. (b). Simuliert man die Propagation des Lichts unter Berücksichtigung seines Wellencharakters, spielen Interferenzerscheinungen eine wesentliche Rolle. Gezeigt ist hier die Feldverteilung  $E_z$  aus einer numerischen Simulation in der Zeitdomäne, 25 Schwingungszyklen nachdem über das ganze Gebiet verteilten Quellen mit einer Frequenz von  $\hbar\omega = 3,35$  eV abgeklungen sind. Das zweidimensionale diffusive Medium wurde aus zufällig verteilten runden Partikel mit einem Brechungsindex von  $n=2,3$  und variablem Radius von 100-200 nm aufgebaut.

taucht auch der Begriff der „photonischen Bombe“ in anfänglichen wissenschaftlichen Behandlungen der Random Laser auf [16].

Eine optische Verstärkung lässt sich einerseits dadurch erreichen, dass der Raum zwischen dem streuenden Material mit einem optisch aktiven Material, wie z.B. einem Laserfarbstoff, gefüllt wird [147]. Andererseits kann die optische Verstärkung auch aus dem streuenden Material erreicht werden, insofern dies entsprechend angeregt werden kann [15]. In dieser Arbeit wurde das Random Lasing in optisch gepumpten nanokristallinen ZnO-Pulvern untersucht. In diesem Fall wird durch die ZnO-Nanopartikel sowohl die starke Streuung als auch die optische Verstärkung realisiert.

Die bisherige Diskussion des Random Lasing beschränkte sich auf ein Bild rein geometrischer Optik mit einer diffusiven Lichtausbreitung. In diesem Modell erfolgt oberhalb einer Laserschwelle eine mit der Propagationslänge des Lichts exponentielle Verstärkung gemäß des Verstärkungsprofils  $g(\omega)$  des optisch aktiven Materials. Das Eintreten einer Sättigung beschränkt dabei natürlich die maximale Verstärkung. Ein derartiger „diffusiver“ Random Laser lässt sich daher, wie in Abschnitt 4.1 erläutert, in die Kategorie der Superstrahler einordnen. Ein derartiges Verhalten wurde erstmals 1994 in einer Lösung von streuenden  $\text{TiO}_2$  Mikroteilchen in einem Laserfarbstoff beobachtet [147]. Das beobachtete Spektrum der Laseremission ist zwar in seiner Breite gegenüber dem Spektrum der spontanen Emission unterhalb der Laserschwelle deutlich reduziert, aber dennoch, im Vergleich zu den spektral scharfen Emissionslinien aus einem typischen Laser mit einer Rückkopplung aus einem Resonator, äußerst breit.

Abweichend von diesen Resultaten konnten in Medien mit einem geringeren Wert von  $l_m$  neben einer generellen Verschmälerung des spektralen Emissionsbereichs ein Auftreten eines überlagerten Musters, bestehend aus einer Vielzahl scharfer Laserlinien, beobachtet werden [15]. Dieses Muster von Laserlinien variiert dabei einerseits mit der Probenposition, zeigt jedoch auch zwischen einzelnen Anregungspulsen starke Fluktuationen hinsichtlich der Intensität und spektralen Position einzelner Laserlinien [148]. Diese Resultate, die auf Resonanzen des Mediums bei bestimmten Frequenzen hinweisen, lassen sich nicht im Rahmen der einfachen diffusiven Lichtausbreitung verstehen.

In dem einfachen Modell der diffusiven Lichtausbreitung wurde der Wellencharakter des Lichts vernachlässigt. Da die Kohärenz des Lichts jedoch durch die elastischen Streuprozesse nicht verloren geht, bleibt die Phase der einen Random Walk durchlaufenden Wellenpakete klar definiert und Interferenzeffekte spielen eine nicht zu vernachlässigende Rolle [17]. In Abb. 8.1 (b) ist beispielhaft eine numerische Simulation der Wellenausbreitung in dem stark streuenden Medium dem geometrischen

Bild in Abb. 8.1 (a) gegenübergestellt. Die Rechnung wurde auf die gleiche Weise durchgeführt wie die Simulation zur Wellenausbreitung in ZnO-Nanosäulen (Abb. 4.6 (a)). Durch den Wellencharakter des Lichts kommt es durch konstruktive Interferenz in bestimmten räumlichen Gebieten zu einer Feldüberhöhung. Das Licht kann dabei in derartigen Regionen für eine gewisse Zeit lokalisiert werden.

Bekannte Interferenzphänomene an stark streuenden Oberflächen sind beispielsweise das Auftreten eines Specklemusters [149] oder eine erhöhte Rückstreuung („Coherent Backscattering“) in der Einstrahlrichtung des Lichts. Der letztgenannte Effekt beruht darauf, dass es für das Licht entlang von Pfaden möglicher Propagation, die in beiden Richtungen durchlaufen werden können, zu einer konstruktiven Interferenz der beiden Durchlaufrichtung kommt. Aufgrund der erhöhten Rückstreuung auch innerhalb des Mediums bezeichnet man diesen Effekt auch als *schwache Lokalisierung* („Weak Localization“) [150].

In Medien mit einer periodisch angeordneten Modulation des Brechungsindex, den Photonischen Kristallen, führt die Interferenz gestreuter Wellen für bestimmte Frequenzen des Lichts zu einer unterbundenen Propagation. Die Frequenz ist dabei durch die geometrische Periodizität bestimmt. In solchen Photonischen Kristallen lassen sich Kavitäten mit einem äußerst hohen Gütefaktor  $Q$  realisieren [5]. Diese zeichnen sich daher durch einen hervorragenden Einschluss von Licht einer bestimmten Wellenlänge aus. In Analogie zu einem Photonischen Kristall spielt auch in einem Medium mit einer im Raum zufällig angeordneten Variation des Brechungsindex die vollständige Lokalisierung von Licht eine gewisse Rolle [151]. Die Lokalisierung von Licht in solch einem Medium kann verstanden werden als in sich geschlossene Lichtpfade als Folge der Mehrfachstreuung [152]. Durch konstruktive Interferenz des Lichts entlang dieser Pfade, die gemäß der kohärenten Rückstreuung in beiden Umlaufrichtungen durchlaufen werden können, kommt es zu einer stehende Welle, d.h. einer lokalisierten Mode mit definierter Frequenz. Man spricht hierbei auch von einer *Anderson- oder starken Lokalisierung* des Lichts, analog zu der ebenfalls durch Interferenz bedingten Lokalisierung von Elektronen in stark ungeordneten Materialien

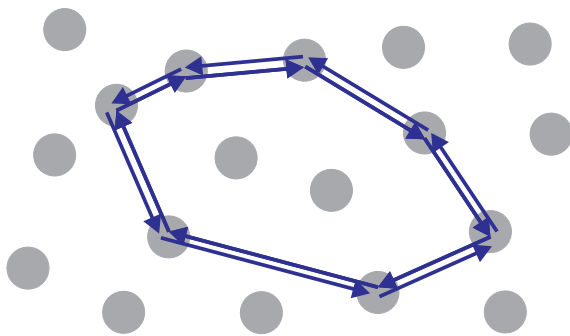


Abbildung 8.2: Schematische Darstellung der Anderson-Lokalisierung von Licht. Das elektromagnetische Feld bildet dabei eine räumlich stark lokalisierte, stehende Welle aus.

[153]. Eine schematische Darstellung dieses Effektes ist in Abb. 8.2 zu sehen. Eine derartige vollständige Lokalisierung von sichtbarem Licht erfordert in einem dreidimensional ausgedehnten Medium jedoch eine extrem kurze mittlere freie Weglänge  $l_m$ , die gemäß des Ioffe-Regel Kriteriums

$$\frac{2\pi l_m}{\lambda} \lesssim 1 \quad (8.3)$$

abgeschätzt werden kann [17, 154]. Dieses Kriterium besagt, dass im Mittel eine Streuung des Lichts erfolgt, bevor das elektromagnetische Feld eine Oszillation über eine vollständige Periode erfährt. In Kombination mit einer optischen Verstärkung in dem stark streuenden Medium ist zu erwarten, dass dermaßen lokalisierte Lichtmoden zu spektral scharfer Laseremission führen. Erste Beobachtungen solch scharfer Lasermoden in optisch angeregten ZnO-Pulvern wurden daher derartigen Resonanzen zugeordnet [15]. Jedoch zeigt sich, dass sich spektral scharfe Laserlinien auch in Medien beobachten lassen, in denen das Ioffe-Regel Kriterium mit  $10 \leq 2\pi l_m/\lambda \leq 10^4$  deutlich nicht erfüllt wird [17]. Alternative Erklärungen für das Auftreten scharfer Laserresonanzen sind, neben einer starken (Anderson-) Lokalisierung des Lichts, daher noch Gegenstand aktueller Forschung.

Eine dieser Alternativen ist beispielsweise die Möglichkeit, dass sich in Medien mit zufällig variierendem Brechungsindex in einem gewissen Bereich zufallsbedingt eine Art Wellenleiterstruktur, bestehend aus mehreren Partikel, ausbildet. Diese wirkt dann als Resonator für die Laseremission [155]. In einer ringförmigen Wellenleiterstruktur, deren Brechungsindex größer als der umgebende mittlere Brechungsindex ist, würde das Licht ebenfalls auf einem geschlossenen Pfad geführt, im Gegensatz zur Anderson-Lokalisierung, die durch die punktförmige Streuung an einzelnen Streuzentren zustande kommt. In einer derartige Mode, die sich als eine Art Whispering-Gallery-Mode (vgl. Abschnitt 4.3.1) verstehen lässt, wäre das Licht ebenfalls auf dem Raumgebiet des geschlossenen Lichtpfades lokalisiert.

Weiterhin zeichnet sich jedoch auch das Bild ab, dass neben den stark lokalisierten, relativ langlebigen Moden [18] auch weit ausgedehnte und aufgrund ihrer hohen Verluste sehr kurzlebige Moden zu spektral scharfen Laserlinien führen können [19, 156]. Dabei wird die Laseremission von derjenigen Mode bestimmt, die zuerst über die Verstärkung zur Laseremission kommt. Da derartige Moden auch über einen relativ großen Raum ausgedehnt sind, ist zu erwarten, dass Sättigungseffekte im Vergleich zu stark lokalisierten Moden eine wesentlich geringere Rolle spielen [17]. Andererseits ist jedoch auch zu erwarten, dass die Laserschwelle in den kurzlebigen Moden gegenüber stark lokalisierten Moden erhöht ist, sowie dass durch den räumlichen Überlapp verschiedener weit ausgedehnter Moden der Modenwettbewerb eine deutlich stärkere Rolle spielt.

## 8.2 Laseremission aus nanokristallinen Zinkoxid-Pulvern

Im Zentrum der im Folgenden gezeigten experimentellen Ergebnissen steht die Untersuchung inwiefern sich Random Lasing in den im Kapitel 7 beschriebenen nanokristallinen ZnO-Pulvern nachweisen lässt. Zwischen den verschiedenen Proben lassen sich dabei erwartungsgemäß deutliche, von der mittleren Partikelgröße  $d_m$  der Pulver abhängige Unterschiede in der Anregungsschwelle für das Random Lasing feststellen, wie im Abschnitt 8.2.2 dieses Kapitels gezeigt wird. Bedingt durch charakteristische Fluktuationen der Laseremission und einen starken Hintergrund an spontaner Emission ist es jedoch vorab notwendig ein aussagekräftiges Kriterium für die konsistente Angabe einer Laserschwelle in allen Pulvern zu definieren. Ein solches Kriterium wird hier im Rahmen einer statistischen Auswertung von Einzelpulsspektren erstmals vorgestellt.

Der experimentelle Aufbau der durchgeführten Messungen entspricht dem in Abschnitt 6.1 vorgestellten Aufbau. Das spektrale Auflösungsvermögen liegt dementsprechend wieder bei 1 meV. Wie bei der Messung der stimulierten Emission einzelner ZnO-Nanosäulen, wurde die quasistationäre Anregung mit Pulsen von 5 ns eines Nd:YAG Lasers bei 355 nm (3,49 eV) verwendet.

Unter dieser Anregung kann Random Lasing in allen fünf hier diskutierten Pulvern beobachtet werden. Die Pulver wurden dabei in makroskopisch ausgedehnten Volumenproben untersucht. Hierzu wurde das Pulver in einer runden Vertiefung mit einem Durchmesser von 2 mm zu einem ca. 1 mm dünnen Film gepresst. Bei den im Folgenden gezeigten Messungen an derartig ausgedehnten Pulverproben wurde stets eine quadratische Fläche mit einer Kantenlänge von etwa 0,3 mm angeregt. Für solch große Anregungsflächen, die um viele Größenordnungen größer sind als die mittlere freie Weglänge in dem streuenden Medium, ist die beobachtete Laserschwelle unabhängig von der Anregungsfläche und nimmt einem minimalen Wert an [157]. Weiterhin ist zu beachten, dass lediglich eine dünne Schicht an der Oberfläche des ZnO-Pulvers gepumpt wird [158]. Somit ist die maximale Verstärkung aus diffusivem Random Lasing, welche durch die Propagationslänge von Photonen im verstärkenden Medium bestimmt wird, hauptsächlich durch die relativ schnelle Streuung aus dieser dünnen verstärkenden Schicht heraus limitiert. Dies lässt sich beispielsweise durch eine Monte-Carlo Simulation des dreidimensionalen Random Walk in solch einer Schicht zeigen [159].

Unter alternativer Anregung mit Pulsen von 15 ns eines (XeCl) Excimer-Lasers bei 308 nm (4,02 eV) konnte hingegen keine Laseremission beobachtet werden. Anzunehmen ist, dass durch die höhere Überschussenergie des Lasers und dessen längerer



Pulsdauer vor dem Erreichen der für Random Lasing notwendigen Verstärkung eine Degeneration der Pulver auftritt [133]. Ebenso konnte auch mittels fs-Anregung aus dem zur Verfügung stehenden Ti:Saphir Laser (s. Abschnitt 5.1) kein Random Lasing beobachtet werden. Dies ist einerseits darauf zurückzuführen, dass die nötige Inversion in ZnO nur bei äußerst starker Fokussierung des Lasers auf ein Gebiet weniger  $\mu\text{m}$  an Ausdehnung erreicht werden kann. Von solch einem kleinen gepumpten Volumen ist anzunehmen, dass die notwendige Verstärkung zur Laseremission nicht erreicht wird. Andererseits ist bei einer derartigen Messung stets eine Integration über eine Vielzahl (größenordnungsmäßig  $10^6$ ) Anregungspulse notwendig. Wie im nächsten Abschnitt gezeigt, ist die Emission eines Random Lasers starken Fluktuationen unterworfen, so dass der Effekt des Random Lasing am besten durch die Messung von Einzelpulsspektren nachzuweisen ist.

### 8.2.1 Laser-Fluktuationen unter Einzelpulsanregung

Im Vergleich der Laseremission von ungeordneten ZnO-Pulvern und ZnO-Nanosäulen beobachtet man deutliche Unterschiede bezüglich der Reproduzierbarkeit von Lasermoden unter Einzelpulsanregung. Während für ZnO-Nanosäulen oberhalb der Laserschwelle stets eine stabile Emission identischer Lasermoden gefunden wurde (Abschnitt 6.2), beobachtet man im Gegensatz hierzu für die ZnO-Pulver starke Fluktuationen, sobald die optische Anregungsstärke oberhalb einer gewissen Schwelle erhöht wird und Random Lasing auftritt.

Derartige Fluktuationen der auftretenden Moden, sowohl in deren spektralen Position als auch in der Intensität, zwischen den einzelnen Anregungspulsen sind typisch für das Random Lasing [148, 158]. Zu sehen ist dies in Abb. 8.3. Gezeigt sind hier jeweils drei Spektren zu einer Einzelpulsanregung als auch ein über 200 Pulse gemitteltes Spektrum. Bemerkenswert ist hierbei, dass sich in (b) für Anregungsleistungen deutlich oberhalb der Laserschwelle in dem gemittelten Spektrum trotz der starken Fluktuationen eine Modenstruktur erkennen lässt. Dennoch liegen die Moden in diesem Bereich noch zu dicht um sie klar voneinander zu trennen. Dies lässt sich über eine starke Reduktion des angeregten Pulvervolumens erreichen. Dadurch lässt sich die Anzahl der möglichen Moden deutlich verringern, wie in Abschnitt 8.3 gezeigt wird.

Die stimulierte Emission tritt dabei in dem gleichen spektralen Bereich auf wie in den ZnO-Nanosäulen bei Raumtemperatur (s. Abb. 6.8). Dies ist auch zu erwarten, da bei den hohen Anregungs-Leistungsdichten ebenfalls ein invertiertes EHP Grundlage optischer Verstärkung ist. Wie bei den Nanosäulen abgeschätzt, und in Hinblick auf die in Abb. 4.5 gezeigten berechneten Verstärkungsspektren, ist bei Anregungs-

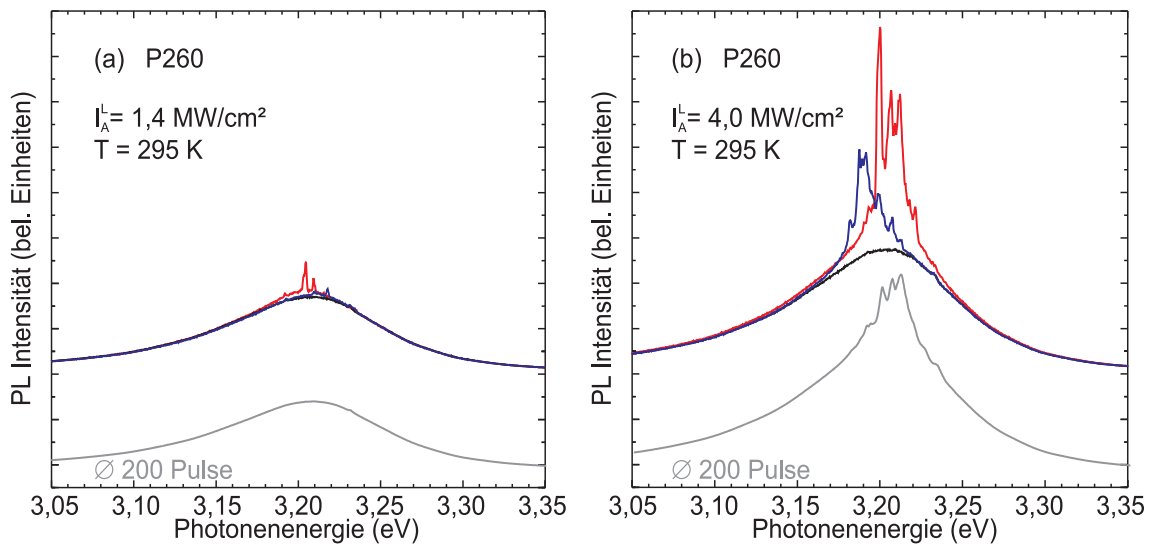


Abbildung 8.3: Für Random Lasing einer ausgedehnten Probe ist es charakteristisch, dass die auftretenden Lasermoden zwischen einzelnen nominell gleichen Anregungspulsen fluktuieren. (a) Zu sehen sind drei Spektren unter Einzelpulsanregung an der Anregungsschwelle von  $I_A^L = 1,4 \text{ MW/cm}^2$ , ab der vereinzelt Random Lasing auftritt. In grau eingezeichnet ist vertikal verschoben ein über 200 Pulse gemitteltes Spektrum. Da die Laseremission bei dieser Anregungsleistung nur äußerst selten auftritt spielt sie im gemittelten Spektrum keine Rolle. (b) Für eine höhere Anregungs-Leistungsdichte von  $I_A^L = 4,0 \text{ MW/cm}^2$  steigt die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von Random Lasing deutlich an. Die Anzahl der beobachteten Lasermoden nimmt zu und ihre Intensität erhöht sich. Der Bereich, in dem optische Verstärkung erreicht wird, liegt zwischen  $3,15 \text{ eV}$  und  $3,25 \text{ eV}$ . Hier ist klar zu erkennen, wie die Intensität der Lasermoden gegenüber dem in schwarz eingezeichneten Spektrum, in welchem kein Random Lasing beobachtet wurde, erhöht ist. Auch in dem gemittelten Spektrum ist der Einfluss des Random Lasing deutlich zu erkennen.

leistungsdichten im Bereich um  $1 \text{ MW/cm}^2$  in den optisch gepumpten ZnO-Pulvern von Ladungsträgerdichten oberhalb von  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  auszugehen.

Eine Definition der Laserschwelle erfolgt üblicherweise anhand der deutlich erhöhten Zunahme der Abstrahlungsintensität mit der Anregungsleistung oberhalb der Schwelle [83]. Diese Art der Definition stellt sich jedoch als nicht geeignet für eine Angabe der Schwelle für das klar beobachtbare Random Lasing in den ZnO-Pulvern heraus.

Betrachtet man die über viele Pulse gemittelte und spektral integrierte PL lässt sich kein entsprechendes Ansteigen der PL-Intensität beobachten (Abb. 8.4 (b)), wie man es durch die zunehmend stimulierte Abstrahlung erwarten würde. Stattdessen beobachten man sogar den gegenteiligen Effekt einer abfallenden Steigung der

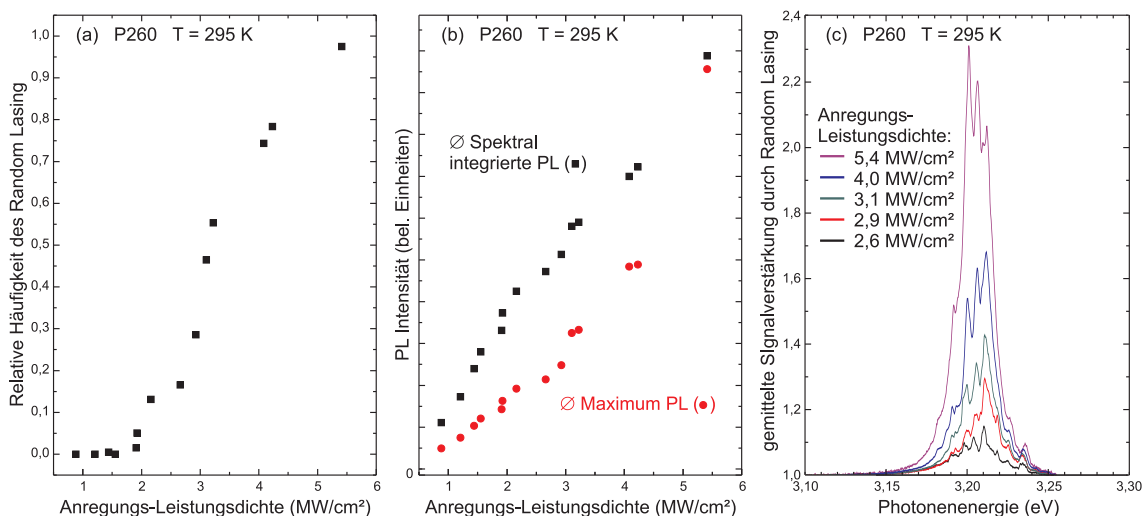


Abbildung 8.4: Kriterien zur Bestimmung der Laserschwelle. (a) Anhand 200 Einzelpulsspektren wurde die relative Häufigkeit für das Auftreten von Random Lasing bestimmt. Über die Anregungs-Leistungsdichte aufgetragen visualisiert diese deutlich das Einsetzen der Laseremission. (b) In der durchschnittlichen, innerhalb des nahen UV-Bereichs integrierten PL der 200 Spektren hingegen macht sich das Einsetzen der Laseremission nicht bemerkbar. Für den durchschnittlichen Maximalwert der PL lässt sich eine Schwelle ab  $I_A^L \approx 3 \text{ MW/cm}^2$  erkennen, wenn bereits etwa die Hälfte der Spektren Laseremission aufweist. (c) Die gemittelte Signalverstärkung durch Random Lasing.

PL-Intensität mit  $I_A^L$ . Da die spektral integrierte PL auch bei Laseremission maßgeblich durch den Hintergrund der spontanen PL geprägt ist, lässt diese Beobachtung auf eine Sättigung der spontanen PL bei dieser hohen Anregungs-Leistungsdichte schließen.

Eine bereits deutlichere Aussage über die Schwelle für das Random Lasing erhält man hingegen indem man, wie ebenfalls in Abb. 8.4 (b) zu sehen, den durchschnittlichen Maximalwert der PL aufträgt. So kann man in diesem ab  $I_A^L \approx 3 \text{ MW/cm}^2$  ein Anwachsen der Steigung erkennen.

Die klarste Aussage für die Schwelle des Random Lasing erhält man jedoch über eine statistische Auswertung anhand der gemessenen Einzelpulsspektren. In diesen lässt sich das jeweilige Auftreten von Random Lasing klar durch die äußerst charakteristische Modenstruktur nachweisen. Diese tritt in den entsprechenden Spektren zusätzlich zu der strukturlosen PL spontaner Emission von ZnO bei Raumtemperatur auf. Wie in Abb. 8.4 (a) zu sehen, zeigt die relative Häufigkeit der Laseremission in Abhängigkeit von der Anregungsstärke ein klares Schwellwertverhalten. Demnach

wird in dieser Arbeit im Folgenden die relative Häufigkeit der auftretenden Random Lasing Ereignisse als Kriterium zum Vergleich der verschiedenen Pulver eingeführt.

Nach einer Unterteilung der Spektren in jene, die Laseremission aufweisen und jene in denen dies nicht der Fall ist, lässt sich ebenfalls die spektrale Verteilung der Signalverstärkung durch den Effekt des Random Lasing aus den Spektren extrahieren. Die gemittelte Signalverstärkung ist in Abb. 8.4 (c) gezeigt. Diese lässt sich berechnen, indem das mittlere Spektrum aus den Einzelpulsspektren in denen Random Lasing beobachtet wurde, durch den Mittelwert der bei gleicher Anregungsleistung aufgenommenen Spektren ohne auftretendes Random Lasing dividiert wurde.

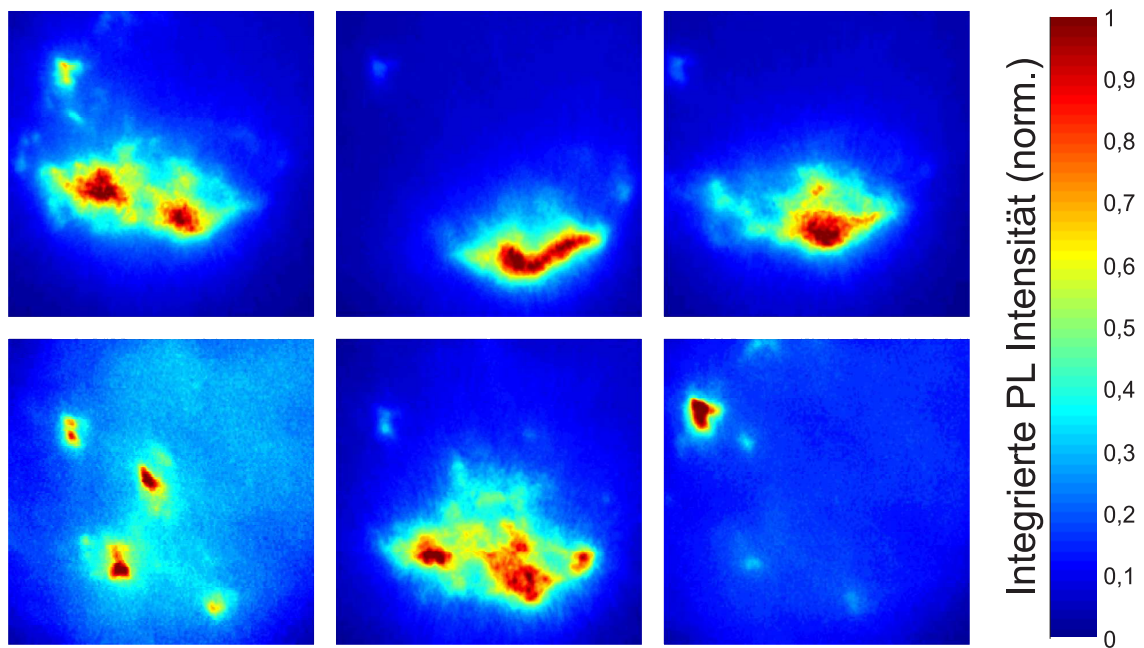


Abbildung 8.5: Bei der Anregung der ZnO-Pulver mit einzelnen Anregungspulsen treten starke Unterschiede in der räumlichen Abstrahlung zwischen den einzelnen Anregungspulsen auf. Gezeigt sind hier sechs ortsaufgelöste Aufnahmen der spektral integrierten PL eines Bereichs von ca. 500 µm x 500 µm, unter Anregung mit einzelnen Pulsen unveränderter Anregungsstärke.

Neben der Schwankung, die sich zwischen einzelnen Anregungspulsen in den PL-Spektren beobachten lässt, findet sich ebenfalls eine Fluktuation der räumlichen Abstrahlung. Dabei variieren die Stellen der Probe, von denen eine hohe Intensität abgestrahlt wird, zwischen den Anregungspulsen. Diese hellen Flecken sind ebenfalls typisch in der Emission eines Random Lasers und werden üblicherweise als „Hot Spots“ bezeichnet. Zu sehen sind solche Hot Spots in den in Abb. 8.5 dargestellten

Aufnahmen orts aufgelöster PL. Bemerkenswert ist hier, dass sich bestimmte Regionen bevorzugt zur Laseremission anregen lassen und in verschiedenen Aufnahmen vermehrt wiederkehren. Dies deutet bereits auf eine gewisse Lokalisierung bestimmter Random Lasing Moden hin.

Zu einer gezielten Vermessung der Ausdehnung solcher Moden sind jedoch eine spektrale Auflösung der Emission, sowie eine deutlich reduzierte Fluktuation zwischen den Einzelpulsspektren notwendig. Dies wurde in Strukturen mit reduziertem Pulvervolumen erreicht, worauf im Abschnitt 8.3.1 eingegangen wird.

In den räumlichen und spektralen Fluktuationen der PL aus ZnO-Pulver oberhalb der Anregungsschwelle für Random Lasing wird das chaotische Verhalten dieses Prozesses deutlich. Dieses Verhalten entsteht dabei durch die Kombination des lawinenartigen Charakters der Lichtverstärkung durch stimulierte Emission und der zufälligen Lichtstreuung im ungeordneten Medium. Dies führt z.B. auch dazu, dass zwar ab einem bestimmten Wert der optischen Anregungsleistung (wie in Abb. 8.3 (a) bei  $I_A^L = 1,4 \text{ MW/cm}^2$ ) Random Lasing auftreten kann, jedoch selbst bei einem deutlich höheren Wert (wie in Abb. 8.3 (b) bei  $I_A^L = 4,0 \text{ MW/cm}^2$ ) nicht zwingend auftreten muss. In Relation zu dieser intrinsischen Schwankung fällt die Schwankung in der Ausgangsleistung des Anregungslasers von etwa 5% kaum ins Gewicht. Eine Reduktion der intrinsischen Fluktuation der Random Lasing Prozesse lässt sich durch eine Reduktion der Pulsdauer der optischen Anregungsquelle von einigen ns in den Bereich von ps erreichen, d.h. deutlich unterhalb der Lebenszeit angeregter Zustände [148]. In Hinblick auf eine Anwendung von Random Lasern ist jedoch eine kontinuierliche Abstrahlung wünschenswert und das Emissionsverhalten eher mit dem Verhalten nach quasi-stationärer Anregung durch ns-Pulse vergleichbar.

## 8.2.2 Abhängigkeit der Laserschwelle von Partikelgrößen

Wie im vorigen Abschnitt diskutiert, stellt die relative Häufigkeit der Spektren mit klarer Laseremission eine signifikante Vergleichsgröße dar. In Abb. 8.6 (a) ist für die verschiedenen Pulver die relative Häufigkeit auftretender Laseremission in Abhängigkeit der Anregungs-Leistungsdichte aufgetragen. Die zwei Pulver P380 und P260 mit den größten untersuchten Werten der mittleren Teilchengröße  $d_m$  weisen unterhalb von  $I_A^L = 5 \text{ MW/cm}^2$  ein deutliches Schwellwertverhalten für das Auftreten von Random Lasing auf und erreichen oberhalb der Schwelle eine relative Häufigkeit von knapp 100%. Die Pulver P230 und P120 hingegen zeigen erst bei  $I_A^L > 10 \text{ MW/cm}^2$  ein vermehrtes Auftreten von Random Lasing. Die relative Häufigkeit wächst hier deutlich langsamer mit  $I_A^L$  an und bleibt unterhalb von 50%. Nochmals deutlich geringer fällt das Auftreten von Random Lasing in der

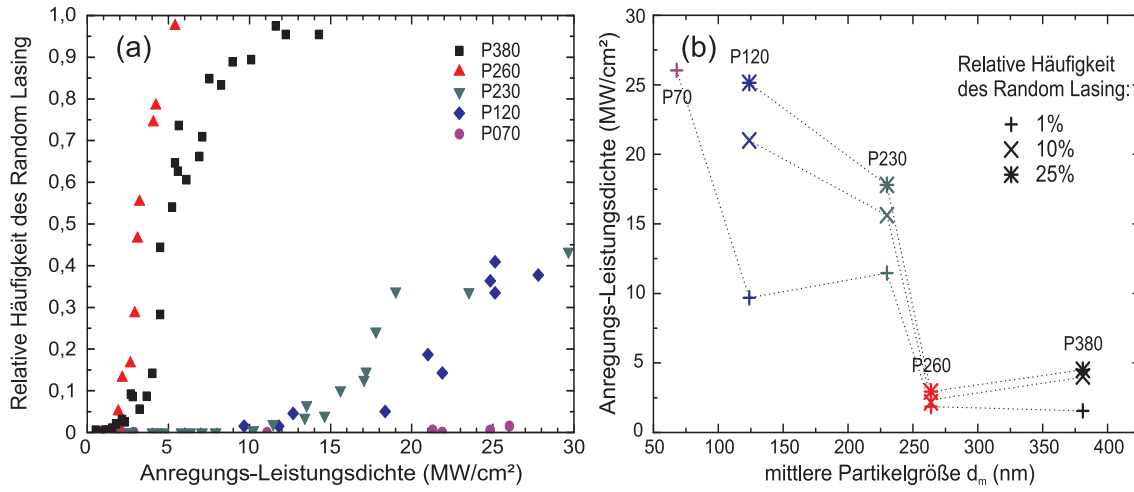


Abbildung 8.6: Vergleich der verschiedenen Pulver in Bezug auf die relative Häufigkeit für das Auftreten von Random Lasing. Diese wurde zu jedem Messwert aus einer Reihe von 200 aufgenommenen Einzelpulsspektren bestimmt. (a) Ab einer gewissen Anregungsschwelle lässt sich Random Lasing beobachten. Mit höherer Anregungs-Leistungsdichte nimmt die relative Häufigkeit des Random Lasing zu. (b) In dem Graphen sind die Werte der Anregungs-Leistungsdichten eingetragen, ab der eine gewisse relative Häufigkeit an Laseremission erreicht wird. Die Werte sind dabei über die mittlere Partikelgröße der Pulver aufgetragen. Ein Anwachsen der für Random Lasing notwendigen Anregungs-Leistungsdichte ist für die Pulver kleinster mittlerer Partikelgrößen erkennbar.

Probe P070 mit den kleinsten untersuchten Partikeln aus, hier wird lediglich ab  $I_A^L > 20 \text{ MW/cm}^2$  das vereinzelte Auftreten von Laseremission im Bereich von 1% der gemessenen Einzelpulsspektren beobachtet. Insgesamt zeigt sich also ein deutlicher Trend, dass die Laserschwelle für zu kleine Partikelgrößen ansteigt, der in Abb. 8.6 (b) nochmals verdeutlicht ist.

Geht man davon aus, dass in den verschiedenen Pulvern bei gleicher Anregungsstärke  $I_A^L$  eine ähnliche optische Verstärkung erreicht wird, ist die Schwelle für das Random Lasing durch die mittlere freie Weglänge  $l_m$  bestimmt. Je kürzer  $l_m$  ist, desto geringer ist die zu erwartende Schwelle. Diese ist anhand des Wirkungsquerschnitts  $\sigma$  für die Streuung von Licht an den streuenden Partikeln, sowie deren Dichte  $n_S$  bestimmt.  $\sigma$  hängt dabei entscheidend von der Größe der Partikel ab. Ist die Partikelgröße  $d_m$  groß gegenüber der Wellenlänge, gilt der Grenzfall geometrischer Optik mit  $\sigma \propto d_m^2$ . Für Partikelgrößen, die klein gegenüber der Wellenlänge sind, gilt hingegen das Limit der Rayleigh-Streuung mit  $\sigma \propto d_m^6$  [145]. Daraus folgt für  $l_m$ :

$$l_m = \frac{1}{n_S \sigma} \propto \frac{d_m^3}{\sigma} \begin{cases} \text{für } d_m \gg \lambda \rightarrow l_m \propto d_m \\ \text{für } d_m \ll \lambda \rightarrow l_m \propto d_m^{-3} \end{cases} \quad (8.4)$$

Der obere Grenzfall zeigt, dass  $l_m$  mit zunehmender Partikelgröße anwächst. Für mittlere Partikelgrößen deutlich oberhalb der Lichtwellenlänge bedeutet dies eine anwachsende Laserschwelle für größere Werte von  $d_m$ . In anfänglichen Untersuchungen zur Laseremission in stark streuenden Medien wurde daher z.B. durch feines Zermahlen von Laserkristallen versucht die Laserschwelle gegenüber Volumenkristallen deutlich zu verringern [160].

Im Fall von Partikelgrößen unterhalb der Wellenlänge tritt jedoch ein entgegengesetztes Verhalten auf. Für immer kleinere Partikel wächst  $l_m$  und damit die Laserschwelle schnell an. Das Pulver kann in diesem Fall als ein effektives Medium betrachtet werden, in dem über die Fluktuationen des Brechungsindex innerhalb einer Wellenlänge gemittelt wird. Ein minimaler Wert von  $l_m$  ist daher zu erwarten, wenn die Partikelgröße gerade von der Größenordnung der Wellenlänge ist [145]. Die Laseremission tritt in ZnO bei Raumtemperatur typischerweise im Bereich von 3,2 eV auf. Das bedeutet, dass die Vakuumwellenlänge bei etwa 390 nm liegt und die Wellenlänge in ZnO bei etwa 170 nm. Bei einer anhand der SEM-Aufnahmen aus Abschnitt 7.1 plausiblen Abschätzung der relativen Raumauffüllung von 50% ZnO ergibt sich eine effektive Wellenlänge von  $\lambda \approx 280$  nm. Das bei den Proben P230, P120 und P070 in Abb. 8.6 gezeigte Anwachsen der Laserschwelle kann daher darauf zurückgeführt werden, dass durch deren mittlere Partikelgröße unterhalb der effektiven Wellenlänge, die mittlere freie Weglänge wieder zunimmt. Ein konsistentes Ergebnis ergibt sich ebenfalls über eine exakte Berechnung des Wirkungsquerschnitts sphärischer Partikel. Diese wird als Mie-Streuung bezeichnet und liefert ebenfalls einen stark abfallenden Wirkungsquerschnitt für Kugelgrößen unterhalb der effektiven Wellenlänge [161]. Allerdings treten aufgrund der sphärischen Symmetrie weitere Resonanzen auf, die in den untersuchten Pulvern nicht zu erwarten sind.

Neben einer erhöhten Schwelle für das Eintreten des Random Lasing lässt sich bei den Proben P230, P120 und P070 jedoch auch eine gewisse Sättigung in der relativen Häufigkeit im Auftreten der Laseremission beobachten. Im Hinblick auf die Anregung mit  $I_A^L > 10$  MW/cm<sup>2</sup> ist zu erwarten, dass es zu einer wesentlichen Erwärmung in den Pulvern kommt, die bereits in Abschnitt 6.2.1 für ZnO-Nanosäulen bei gleichen Anhebungsbedingungen abgeschätzt wurde. Dies führt nicht nur zu einer geringeren optischen Verstärkung, sondern auch zu einer Zerstörung der Nanopartikel, welche sich in SEM Aufnahmen nachweisen lässt.

Beim Vergleich der Laserswellen der unterschiedlichen Pulverproben sollte jedoch berücksichtigt werden, dass sich diese nicht nur ausschließlich durch ihre unterschiedlichen mittleren Partikelgrößen unterscheiden. Wie in Abschnitt 7.2.1 gezeigt, weisen die Proben P070 und P380 bei Raumtemperatur im Bereich linearer Optik eine geringere Quanteneffizienz auf, verglichen mit den anderen Proben. Dies könnte auch unter Hochanregung dazu führen, dass die Schwellen für die Proben P070 und P380

etwas höher sind, als wenn sie eine mit den anderen Proben identische Quanteneffizienz aufweisen würden. Bei der Probe P380 ist weiterhin problematisch, dass wie in Abb. 7.1 zu sehen, einige der Nanopartikel von ihrer Form den in den Kapiteln 3-6 untersuchten Nanosäulen gleichen. Diese könnten prinzipiell ebenfalls zur stimulierten Emission angeregt werden. Jedoch lagen die bestimmten Laserschwellen in dem Pulver P380 oberhalb typischer Schwellen einzelner Nanosäulen (s. Abb. 6.8). Stabile Lasermoden, wie in Abschnitt 6.2 diskutiert, wurden nicht beobachtet, sondern starke Fluktuationen wie für das Random Lasing charakteristisch. Die Ursache hierfür findet sich höchstwahrscheinlich darin, dass in dem Pulver aus den einzelnen Nanosäulen durch deren Kontakt zu vielen anderen Partikeln davon auszugehen ist, dass ein relativ hoher Anteil des Lichts ausgekoppelt wird. Eine klare Laseremission aus den Resonanzen der vereinzelt Säulen könnte somit unterbunden werden.

Wie argumentiert sind daher in Abb. 8.6 die Datenpunkte der Proben P070 und P380 in Bezug auf die reine Abhängigkeit der Schwelle für Random Lasing von der mittleren Partikelgröße, mit Vorsicht zu betrachten. Die Messungen der Proben P120, P230 und P260, welche bei Raumtemperatur eine nahezu identische Quanteneffizienz von 2-3% aufweisen und deren einzelne Partikel keine potentielle Resonatorstrukturen aufweisen, zeigen jedoch deutlich, dass die mittlere Partikelgröße den wesentlichen Einfluss auf die Laserschwelle darstellt. Dies wird auch im nächsten Abschnitt nochmals verdeutlicht.

### **Schwellwertänderung getemperter Pulver**

Wie im Abschnitt 7.3 gezeigt wurde, lässt sich die mittlere Partikelgröße der nanokristallinen ZnO-Pulver über eine thermische Behandlung erhöhen, da einzelne Partikel zunehmend miteinander verschmelzen. Mithilfe dieses Verfahrens ist es möglich, für Pulver mit  $d_m \ll \lambda$  die Schwelle für das Random Lasing durch sukzessive Erhitzungsschritte bis zu einem Optimum zu reduzieren. Da ZnO ein doppelbrechender Kristall ist, kann es dabei prinzipiell auch innerhalb der verschmolzenen polykristallinen Partikel zu Lichtstreuung kommen. In Abb. 8.7 ist die Reduktion der Laserschwelle durch Annealing der Proben P070 und P120 gezeigt. Bemerkenswert ist insbesondere, dass das Pulver P070, welches unbehandelt kaum zur Laseremission anzuregen ist, nach der thermischen Behandlung sehr deutliches Random Lasing zeigt. Bei den Pulvern P260 und P380 hingegen zeigten sich durch das Annealing keine vergleichbar starken Änderungen, teilweise erhöhte sich die Schwelle sogar.

Hierbei zeigt sich nochmals, dass die mittlere Größe der Partikel und die dadurch bedingte mittlere freie Weglänge in dem ungeordneten Medium die Schwelle für das Random Lasing maßgeblich bestimmen.



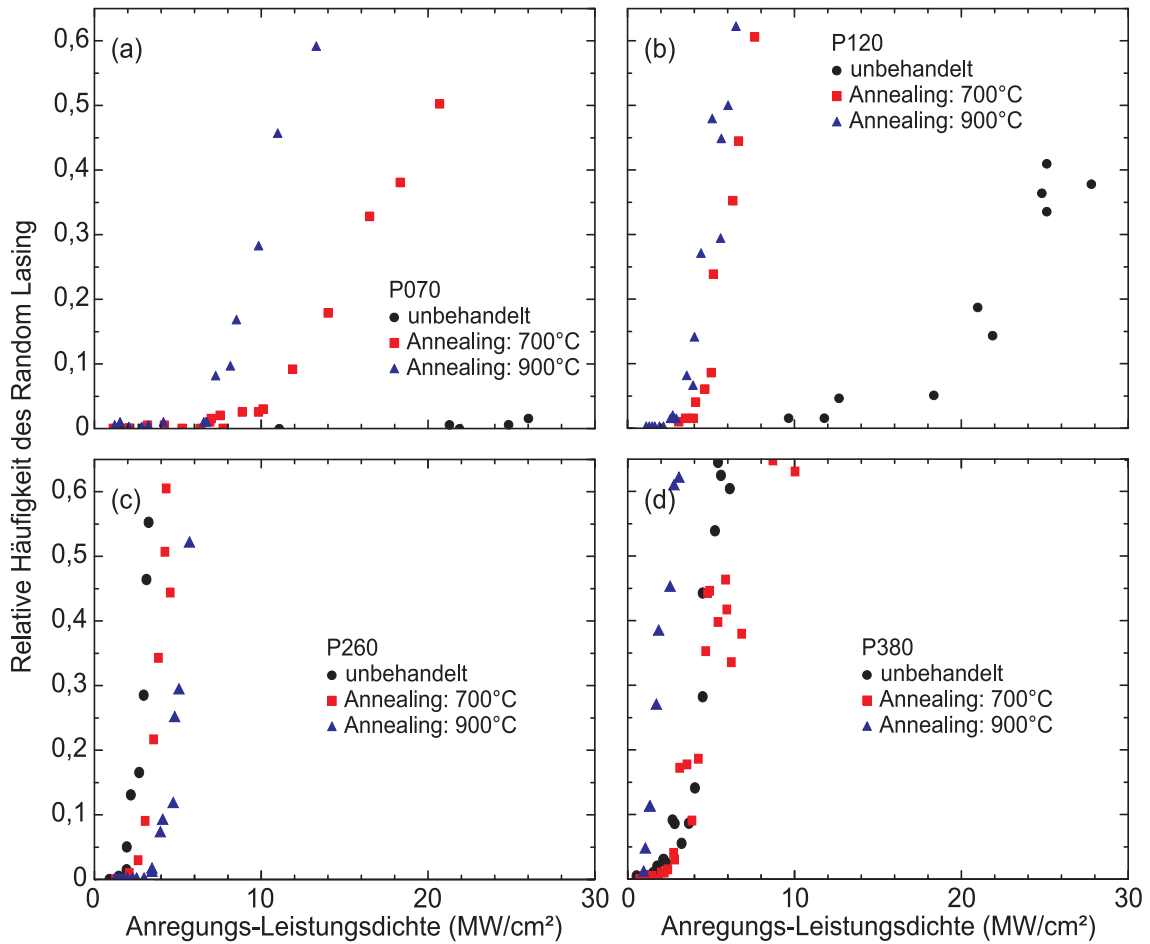


Abbildung 8.7: Für die Pulver P070 und P120 zeigt sich nach dem Annealing eine deutlich höhere relative Häufigkeit der auftretenden Random Lasing Ereignisse. Für die Pulver P260 und P380 hingegen ergeben sich nur leichte Änderungen.

### 8.2.3 Verlauf der Emission bei kryogenen Temperaturen

Die optische Verstärkung der beobachteten Laseremission bei Raumtemperatur ließ sich wie besprochen in den ZnO-Pulvern wie auch bei den ZnO-Nanosäulen auf ein invertiertes EHP zurückführen. In Abschnitt 4.2 wurden weiterhin auch exzitoni-sche Verstärkungsprozesse vorgestellt, die insbesondere bei tieferen Temperaturen prinzipiell zur Laseremission beitragen können. Bei den Nanosäulen wurde gezeigt, dass sich die Laseremission einzelner Säulen auch bis zu kryogenen Temperaturen kontinuierlich verfolgen lässt und konsistent durch die Verstärkung aus einem in-vertierten EHP beschreiben lässt. Es ist anzunehmen, dass die Laseremission aus exzitoni-schen Verstärkungsprozessen, wie beispielsweise durch inelastische Exziton-Exziton Streuung dort aufgrund der hohen Strahlungsverluste an den Endflächen der Säulen nicht beobachtet wurde.

Ein entsprechendes Verhalten findet sich bei dem Random Lasing aus nanokristalli-nen ZnO-Pulvern. Auch hier lässt sich die Laseremission bei tiefen Temperaturen der Verstärkung aus einem invertierten EHP zuordnen. Abb. 8.8 zeigt die PL-Spektren unter Hochanregung für fünf verschiedenen Temperaturen. Man sieht auch bei tiefen Temperaturen, wie sich die Emission des EHP von der Hochenergieseite her durch zunehmende Reduzierung der Bandlücke ins Rote schiebt. Optische Verstärkung wird ebenfalls in diesem Bereich gefunden, wobei diese starke Fluktuationen zwi-schen den einzelnen Anregungspulsen aufweist [159].

Einzelne spektral scharfe Moden sind dabei nicht mehr zu beobachten. Anzuneh-men ist, dass durch die deutlich höhere Verstärkung bei tiefen Temperaturen we-sentlich mehr Lasermoden angeregt werden können, als auch ein größerer Anteil der Lichtverstärkung durch die diffusive Lichtausbreitung in dem Medium im Sinne ei-nes Superstrahlers zustande kommt. Im nächsten Abschnitt wird gezeigt, dass sich durch eine Reduktion des Volumens an ZnO-Pulver scharfe Lasermoden auch bei tiefen Temperaturen beobachten lassen. Bemerkenswert ist bei den Messungen an ausgedehnten Pulvervolumen, dass bei der tiefsten Temperatur von 12 K bei den höchsten Anregungsdichten gleichzeitig eine Bande aus BEC-Rekombinationen mit ca. 3,35 eV sowie die Emission aus dem EHP beobachtet wird. Ein gleichzeitiges Auf-treten dieser bei unterschiedlichen Ladungsträgerdichten vorherrschenden Prozesse (s. Abb. 4.2) lässt sich dadurch erklären, dass ein essentieller Anteil der PL auch aus tieferen Schichten des Pulvers aufgenommen wird. In diesen ist mit einer wesentlich geringeren Ladungsträgerdichte als in der oberflächennahen Region zu rechnen.

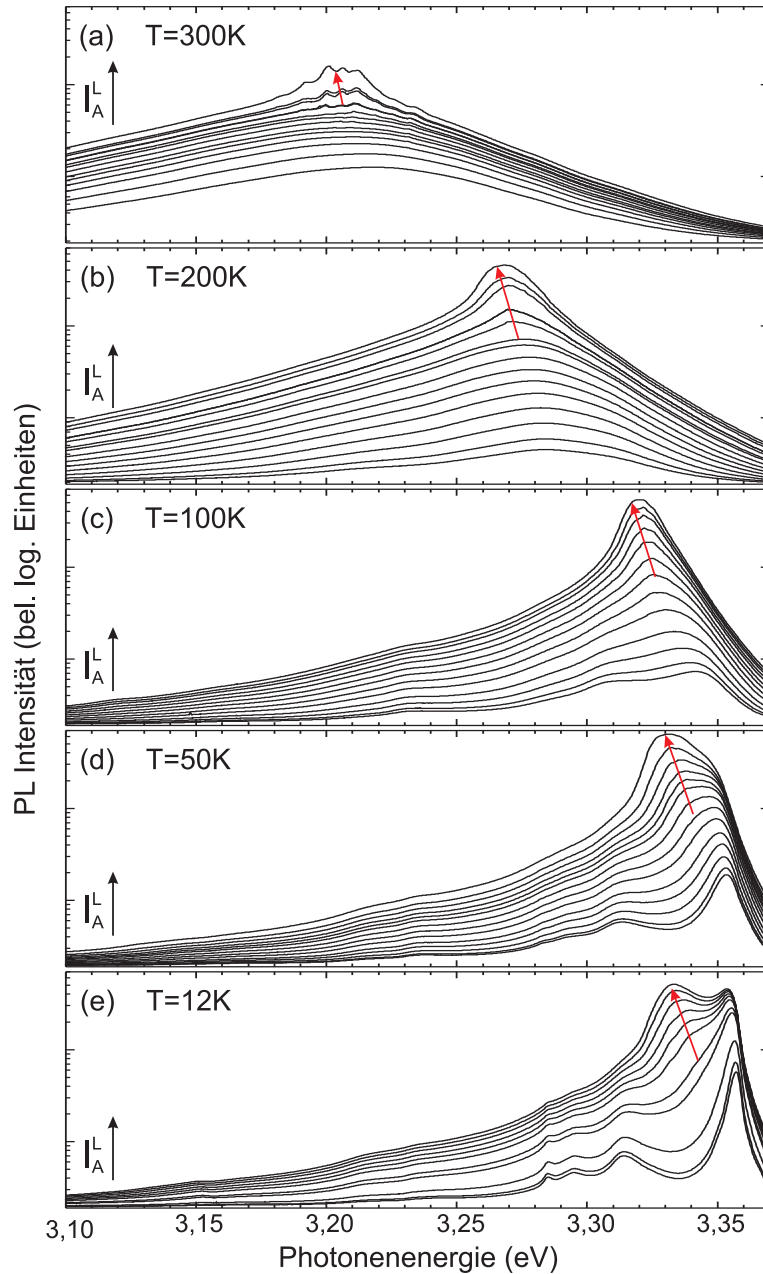


Abbildung 8.8: Zu sehen sind PL-Spektren des Pulvers P260 bei unterschiedlichen Bad-Temperaturen. Die Spektren sind dabei aus der Summation über 200 Anregungspulse gewonnen. Die Anregungsleistung wurde jeweils im Bereich von  $I_A^L = 0,5$  bis  $2,5 \text{ MW/cm}^2$  variiert. Die roten Pfeile deuten die Region an, in der zwischen den Einzelpulsen stark fluktuierende, optische Verstärkung der PL beobachtet wird.

## 8.3 Mikroskopisch definierte Strukturen aus Zinkoxid-Pulver

Eines der Hauptprobleme bei der Beschreibung, sowie mancher potentiellen Anwendung eines Random Lasers ist das Auftreten von starken Fluktuationen in der Emission. Diese wurden in Abschnitt 8.2.1 dieses Kapitels bereits eingehend behandelt. Es ist davon auszugehen, dass diese in ausgedehnten Pulvervolumina im Wesentlichen durch die Vielzahl möglicher Moden verursacht werden, die miteinander um optische Verstärkung konkurrieren. Es ist daher zu erwarten, dass sich über eine Reduktion des Pulvervolumens die Anzahl möglicher Moden in der Struktur soweit reduzieren lässt, bis nur noch wenige Laserlinien beobachtet werden können. Diese sollten dann mit einer wesentlich höheren Reproduzierbarkeit auftreten und sich auch einem bestimmten räumlichen Bereich zuordnen lassen. Aufgrund der Strukturierung lässt sich dieser Bereich dann ebenfalls in SEM-Aufnahmen identifizieren.

Um eine gezielte Untersuchung definierter Volumen an ZnO-Pulver zu ermöglichen, wurden Vertiefungen mit einer bestimmten Ausdehnung in ein Substrat geätzt und anschließend mit einem entsprechenden Pulver gefüllt. Die Ausdehnung der Vertiefungen wurde dabei mittels Photolithographie, bzw. alternativ mittels Elektronenstrahlolithographie bestimmt [159]. Als Substrat wurde hierbei GaAs verwendet. Durch dieses Material wird die von dem Pulver in das Substrat emittierte UV-Strahlung absorbiert. Es werden also nur Laserlinien beobachtet, die durch Photonen entstehen, deren Propagation solange ausschließlich innerhalb des Pulvervolumens erfolgt, bis sie aus der offenen Oberseite abgestrahlt werden. Mittels einer entsprechenden Maske wurden auf einem Photolack Felder mit kreisförmigen und rechteckigen Strukturen mit Durchmessern von einigen wenigen  $\mu\text{m}$  bis zu einigen 100  $\mu\text{m}$  belichtet. Nach der Entwicklung folgte ein Ätzen mit einer 1:3:8 Mischung aus  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ . Bei einer Ätzdauer von zwei Minuten wurde eine Tiefe von 5  $\mu\text{m}$  erreicht. Eine dickflüssige Paste gemischt aus ZnO-Pulver und Ethanol wurde mittels einer Rasierklinge über das Substrat gestrichen. Dabei werden die Löcher ausgefüllt und durch Adhäsionskräfte haftet das ZnO-Pulver auch nach dem Abdampfen des Ethanols in den Vertiefungen. Die in dieser Arbeit gezeigten Strukturen sind dabei mit dem Pulver P260 gefüllt, welches in den großvolumigen Proben die geringste Schwelle für das Auftreten der Laseremission aufweist.

Durch diese Reduktion des Volumens an ZnO-Pulver ließ sich eine starke Verringerung an Fluktuationen in der Laseremission erreichen, wie in Abb. 8.9 verdeutlicht wird. Dies bestätigt die Annahme, dass in einem solch reduzierten Volumen eine wesentlich geringere Anzahl an Moden miteinander um die Verstärkung konkurriert. Insbesondere lassen sich somit auch erstmals bei kryogenen Temperaturen scharfe Laserlinien beobachten, wie in Abb. 8.9 gezeigt.

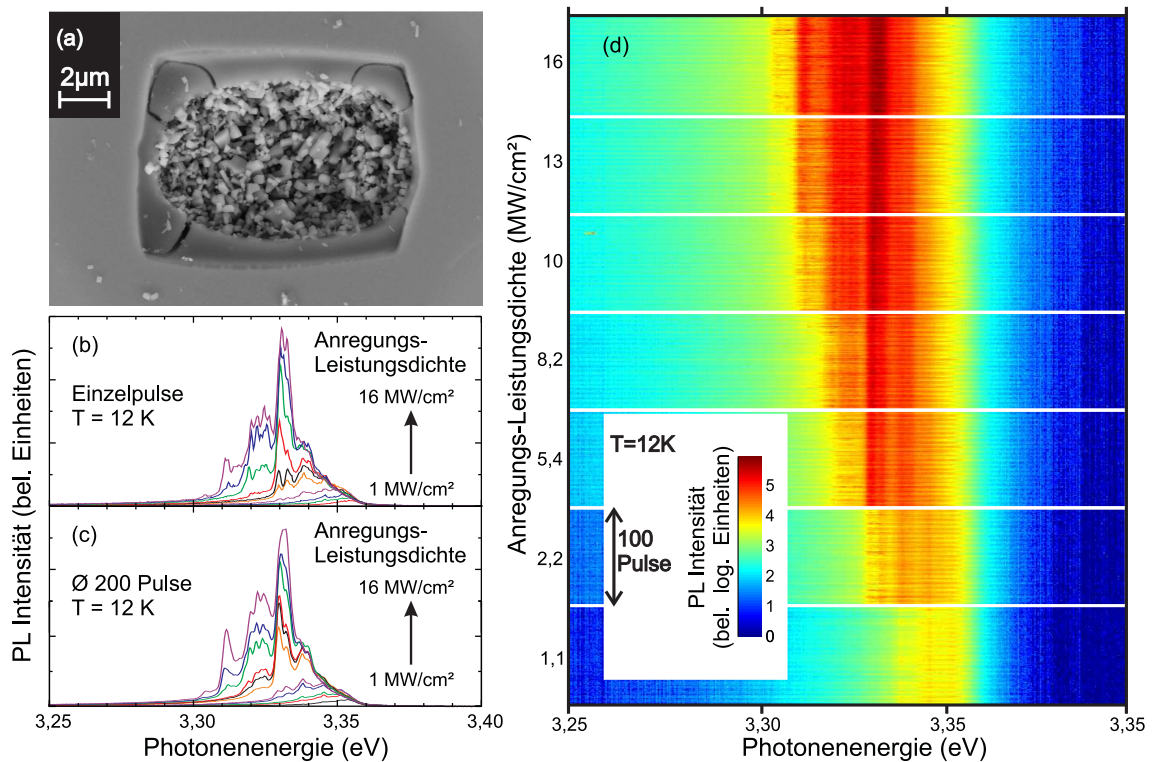


Abbildung 8.9: Die Fluktuationen der Laseremission lassen sich in mikroskopisch strukturierten Feldern deutlich verringern. (a) SEM-Aufnahme eines mit dem Pulver P260 gefüllten Feldes. Dessen Größe beträgt  $10 \mu\text{m} \times 6 \mu\text{m}$ . Die an diesem Feld gemessenen Spektren zu einzelnen Anregungspulsen (b) spiegeln die über 200 Pulse gemittelten Spektren (c) wieder. Um die geringe Fluktuation zu verdeutlichen sind in (d) jeweils 100 Pulse zu verschiedenen Anregungs-Leistungsdichten aufgetragen.

### 8.3.1 Räumliche Modenausdehnung

Eine der zentralen und teilweise noch ungeklärten [17] Fragen bei der Beschreibung eines Random Lasers ist die Frage durch welche Mechanismen die spektral scharfen Lasermoden in der Emission entstehen. Wie zu Beginn dieses Kapitels diskutiert, existieren derzeit sowohl theoretische Modelle welche die schmalen Laserlinien im Spektrum räumlich stark lokalisierten Moden [18], als auch über weite Bereiche ausgedehnten Moden [19] zuordnen. Wie im Folgenden gezeigt wird, lässt sich in den strukturierten Feldern die Ausdehnung einzelner Lasermoden direkt vermessen.

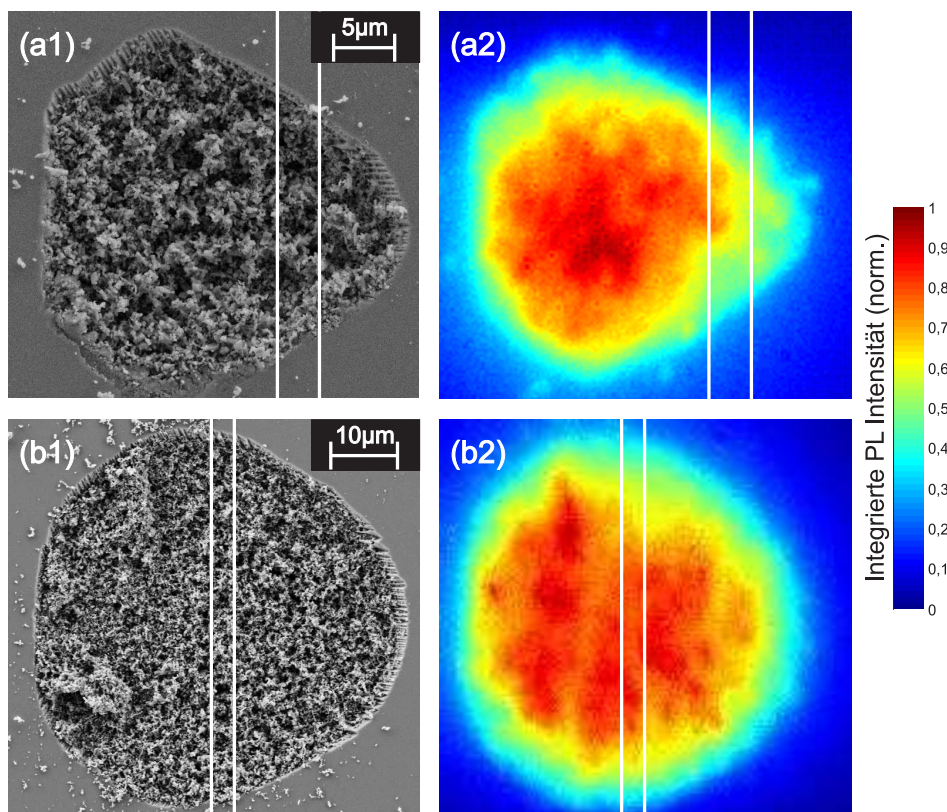


Abbildung 8.10: Durch die Untersuchung mikrostrukturierter Felder lässt sich die Ausdehnung einzelner Moden direkt vermessen. In (a1) und (b1) sind SEM-Aufnahmen von zwei mit ZnO-Pulver gefüllten Feldern zu sehen. Die räumliche Abstrahlung der gesamten PL bei Raumtemperatur ist für die beiden Felder in (a2) und (b2) gezeigt. Die Anregungsleistungsdichte liegt bei  $2,5 \text{ MW/cm}^2$  und es wurde das Signal von 20 Pulsen akkumuliert. Die weißen Linien markieren jeweils den räumlichen Bereich, dessen PL in Abb. 8.11 zur Identifikation einzelner Moden spektral aufgelöst näher betrachtet wird. Es entspricht einem Bereich von etwa  $3,5 \mu\text{m}$  Breite auf der Probe, der auf den Spalt des Spektrometers mit einer Breite von  $50 \mu\text{m}$  abgebildet wird.

In derartig strukturierten Feldern wird, wie im letzten Abschnitt diskutiert, eine deutlich geringere Modendichte erreichen. Dennoch erkennt man selbst in den strukturierten Feldern zunächst keine Lokalisierung von Moden in der orts aufgelösten, spektral integrierten PL. Abb. 8.10 zeigt hierzu zwei Strukturen unterschiedlicher Größe sowie die integrierte PL-Intensität aus den entsprechenden Strukturen unter starker optischer Anregung oberhalb der Laserschwelle. Wie zu erwarten fällt aufgrund des absorbierenden Substrats die Intensität am Rand der Struktur ab. Zwar sind Fluktuationen der PL-Intensität innerhalb der Strukturen zu erkennen, eine Zuordnung erhöhter Intensität zu einer lokalisierten Random Lasing Mode lässt sich jedoch nicht treffen. Dies ist dadurch bedingt, dass sich auch in diesen kleinen Strukturen noch eine Vielzahl unterschiedlicher Moden räumlich überlappen. Über eine zusätzliche spektrale Auflösung lassen sich jedoch einzelne Moden und ihre räumliche Ausdehnung bestimmen.

Eine PL-Messung mit einer spektralen sowie einer eindimensional räumlichen Auflösung gelingt durch das Auslesen des kompletten Bildes der am Spektrometer befindlichen CCD. Man bezeichnet diesen Auslesemodus als „Image Modus“ der CCD, im Gegensatz zu dem „Full-Vertical-Binning Modus“, bei dem die räumliche Information durch eine Akkumulation des gesamten Signals auf dem CCD-Chip entlang seiner vertikalen Ausdehnung verloren geht. Eine derartige Messung ist in Abb. 8.11 zu sehen. Die im unteren Teil der Abbildung gezeigte farbkodierte PL-Intensität ist vertikal räumlich und horizontal spektral aufgelöst. Sie gibt die Signalstärke auf dem zweidimensionalen CCD-Chip wieder. Die erreichte räumliche Auflösung liegt bei  $1\ \mu\text{m}$ .

In der PL lassen sich deutliche Lasermoden erkennen. Es zeigt sich hierbei, dass ein Teil der beobachteten Lasermoden räumlich stark lokalisiert ist. Die räumliche Ausdehnung dieser Moden, d.h. die volle räumliche Halbwertsbreite der Laserlinie, liegt im Bereich der Auflösungsgrenze von  $1\ \mu\text{m}$ . Dies ist an sich schon bemerkenswert, da dies ein Indiz für eine mögliche Anderson-Lokalisierung des Lichts darstellt, wie später diskutiert wird.

Darüber hinaus findet sich jedoch ein hauptsächlichlicher Anteil an Moden die über einen weiten räumlichen Bereich ausgedehnt sind. Die maximale Ausdehnung erstreckt sich dabei über die ganze vertikale Länge des untersuchten Pulvervolumens, d.h. bis etwa  $20\ \mu\text{m}$  in (a) und  $50\ \mu\text{m}$  in (b).

Der unterschiedliche Grad in der Lokalisierung lässt sich dabei ebenfalls in der horizontalen Ausdehnung der Moden bestätigen. Die zweidimensionale Ausdehnung einzelner Moden lässt sich dabei mit Hilfe eines Rasterverfahrens bestimmen. Durch die Messung der PL aus verschiedenen horizontal zueinander verschobenen vertikalen Streifen (wie in Abb. 8.11 gezeigt) lässt sich eine zweidimensionale Inten-

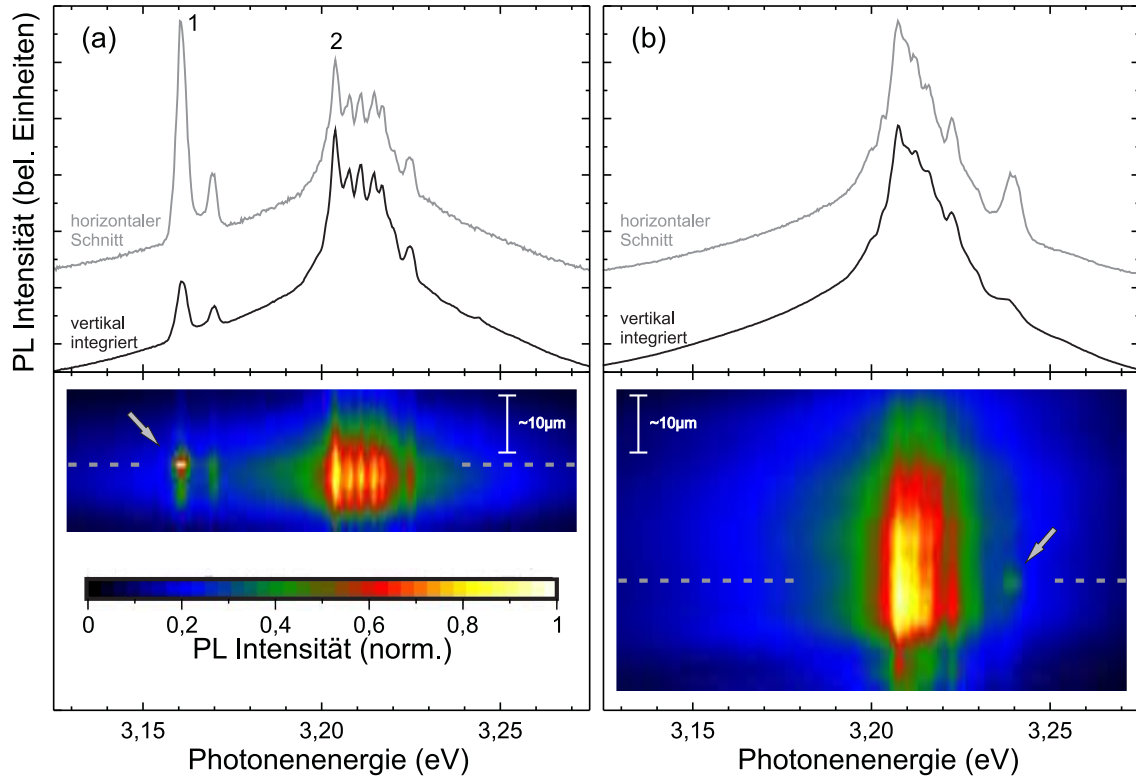


Abbildung 8.11: Über die direkte Beobachtung der Ausdehnung einzelner Random Lasing Moden lässt sich eine Koexistenz von räumlich stark lokalisierten und ausgedehnten Moden zeigen. Zu sehen ist die spektral aufgelöste PL der in Abb. 8.10 dargestellten Felder, aus dem mit weißen Linien markierten Bereich. Teilbild (a) ist dabei dem Feld aus Abb. 8.10 (a1) und (a2) zugeordnet, Teilbild (b) zu (b1) und (b2). In einer Farbkodierung dargestellt ist im unteren Teil des Bildes die zugehörige PL-Intensität mit einer spektralen Auflösung in der Horizontalen und einer räumlichen Auflösung in der Vertikalen. Ein grauer Pfeil markiert jeweils die Position einer räumlich stark lokalisierten Mode. Darüber sind je zwei Spektren gezeigt. Zum einen ist die entlang der kompletten Raumrichtung in der Vertikalen integrierte PL aufgetragen und zum anderen die PL an einer bestimmten vertikalen Position, welche mittels einer grauen gepunkteten Linie in der farbkodierten PL markiert ist. Für die gemessene PL wurde dabei über 125 Pulse mit  $I_A^L = 2,5 \text{ MW/cm}^2$  des Nd:YAG Lasers integriert. Die Messung fand ebenfalls bei Raumtemperatur statt.



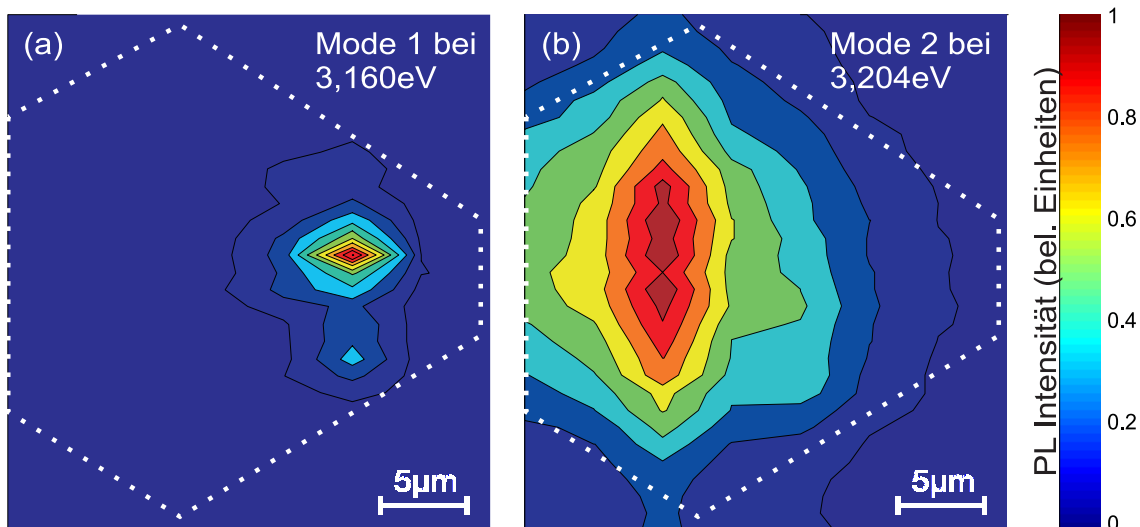


Abbildung 8.12: Zweidimensionale Modenausdehnung für die beiden in Fig. 8.11 (a) mit „1“ und „2“ gekennzeichneten Moden. Dargestellt ist die normierte PL-Intensität aus einem Intervall von 4 meV Breite um die jeweilige Mode. Die gestrichelte Linie skizziert die Geometrie des untersuchten Feldes, das in Abb. 8.10 (a1) gezeigt ist.

sitätsverteilung gewinnen. Das Auflösungsvermögen in der Horizontalen ist dabei auf die Breite der abgerasterten Streifen von etwa  $3,5 \mu\text{m}$  beschränkt. Abb. 8.12 zeigt solch eine Intensitätsverteilung für eine räumlich stark lokalisierte sowie einer über die ganze Struktur ausgedehnten Mode.

### Vergleich räumlich stark lokalisierter und ausgedehnter Moden

Die Frage ist nun zunächst welche physikalischen Ursachen hinter dem Zustandekommen der beobachteten Moden mit jeweils deutlich unterscheidbarem Grad an Lokalisierung liegen.

Im Bezug auf die Erklärung der räumlich stark lokalisierten Moden lässt sich eine auffällige geometrische Struktur von der zu erwarten ist, dass sie eindeutig als Resonator dient (wie beispielsweise größere Partikel in Form einer Nanosäule), ausschließen. Dies ist dadurch möglich, dass sich in den strukturierten Feldern die Position einer räumlich stark lokalisierten Lasermode mit den elektronenmikroskopischen Aufnahmen vergleichen lässt. Ein Zusammenschluss mehrerer Partikel zu einer Wellenleiterstruktur wie in [155] diskutiert, kann jedoch nicht ausgeschlossen werden und prinzipiell zu Moden mit starker räumlicher Lokalisierung führen.

Um die Möglichkeit einer räumlich starken Lokalisierung durch den Mechanismus der Anderson-Lokalisierung des Lichts zu diskutieren, lässt sich das Ioffe-Regel Kriterium aus Gleichung 8.3 anwenden. Gemäß der in Abschnitt 8.2.2 geführten Diskussion zur Abhängigkeit der mittleren freien Weglänge  $l_m$  von der Partikelgröße, lässt sich für das Pulver mit  $d_m = 260$  nm das Ioffe-Regel Kriterium mit  $1 \lesssim 2\pi l_m/\lambda \lesssim 10$  abschätzen. Dabei ist zu beachten, dass die mittlere freie Weglänge in dieser Abschätzung nur dann eine sinnvolle und das ungeordnete Medium beschreibende Konstante ist, solange ein Volumen mit hinreichender Ausdehnung damit beschrieben wird. Bedingt durch lokale Variationen im Füllungsverhältnis von ZnO zu Luft, kann dieser Wert zwischen den unterschiedlichen Stellen in einer Probe fluktuieren. Dass eine starke Lokalisierung von Licht auch in ausgedehnten Medien mit einer mittleren freien Weglänge knapp oberhalb der durch das Ioffe-Regel Kriterium definierten Schranke möglich ist, zeigen jüngste experimentelle Ergebnisse. So wurden stark lokalisierte Moden in einem Random Laser aus porösen, mit Laserfarbstoff gefüllten, Galliumphosphit-Kristall gefunden [162]. Aus Rückstreuungsmessungen wurde dabei ein Wert von  $2\pi l_m/\lambda \approx 6$  ermittelt. Weiterhin zeigen auch Ergebnisse zeitaufgelöster Transmissionsmessungen an diffusiven Medien Anzeichen der Anderson-Lokalisierung bei  $2\pi l_m/\lambda \approx 4$  [163]. Das Auftreten einer Anderson-Lokalisierung von Licht kann daher als eine plausible Erklärung der in den ZnO-Pulvern beobachteten räumlich stark lokalisierten Moden betrachtet werden.

Das Auftreten von ausgedehnten Lasermoden wurde hingegen in der Literatur erst jüngst durch äußerst verlustreiche und daher sehr kurzlebige Moden geringer Güte erklärt [19, 156]. Demnach ist für derartig ausgedehnte Moden davon auszugehen, dass eine höhere optische Verstärkung zu deren Laseremission notwendig ist, als für die stark lokalisierten Moden.

Wie in den PL-Spektren an einer Position der Probe (in Abb. 8.11 durch einen horizontalen Schnitt grau gestrichelter Linien gekennzeichnet) zu erkennen, können dabei lokalisierte und räumlich ausgedehnte Lasermoden an der gleichen räumlichen Position auftreten. Dies wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmals beobachtet und zeigt, dass in einem Random Laser prinzipiell beide Arten von Moden im gleichen räumlichen Bereich koexistieren und folglich um die optische Verstärkung aus diesem Bereich konkurrieren können.

Dabei ist in Hinblick auf die Literatur [17, 18, 19, 155, 156] davon auszugehen, dass die stark lokalisierten Moden eine höhere Güte als die ausgedehnten Moden aufweisen. Diese Annahme steht dabei in Übereinstimmung mit den durchgeführten Messungen. In diesen Messungen stellen nämlich die spektralen Positionen an denen die räumlich stark lokalisierten Lasermoden gefunden wurden ein auffälliges Merkmal dar. Von diesen kann im Hinblick auf Abb. 8.4 (c) angenommen werden, dass

dort eine geringere optische Verstärkung  $g(\omega)$  vorliegt als in dem spektralen Bereich, in dem eine Vielzahl an räumlich ausgedehnten Moden zu finden ist. Eine derartige Beobachtung scheint zu bestätigen, dass die Verluste aus stark lokalisierten Moden geringer sind als jene aus räumlich ausgedehnten Moden.

In dem Bereich mit der größten spektralen Verstärkung werden hingegen auch die ausgedehnten Moden zur Laseremission angeregt. Dabei wurde beobachtet, dass die ausgedehnten Moden den entsprechenden spektralen Bereich dominieren. Dies bestätigt die in [17] getroffene Vorhersage, dass die ausgedehnten Moden über einen relativ großen Bereich eine optische Verstärkung erfahren, während die stark lokalisierten Moden durch eine frühere Sättigung in der Verstärkung limitiert sind.

### Fazit

In diesem Kapitel wurden verschiedene kommerziell erhältliche nanokristalline ZnO-Pulver auf ihre Eignung als Random Laser untersucht. Als aussagekräftiges Vergleichskriterium wurde hierbei die anregungsabhängige relative Häufigkeit auftretender Laseremission in Einzelpulsspektren etabliert. Eine minimale Laserschwelle wurde dabei für mittlere Partikelgrößen im Bereich von 260 nm gefunden, die erwartungsgemäß im Bereich der effektiven Wellenlänge im ungeordneten Medium liegt.

Analog zu den ZnO-Nanosäulen konnte die optische Verstärkung in den Pulvern einem invertierten EHP zugeordnet werden. Dies bestätigt sich in der Messung des temperaturabhängigen Verlaufs der spektralen Region auftretender Laseremission.

Ein zentrales Problem im aktuellen Verständnis des Random Lasing ist die Frage inwieweit räumlich stark lokalisierte oder weit ausgedehnte Moden zu spektral schmalen Laserlinien in der Emission führen [17]. In diesem Kapitel wurde eine neue Methode vorgeführt in mikrostrukturierten Volumina an ZnO-Pulver die Anzahl der anregbaren Moden und somit auch deren Fluktuation stark zu reduzieren. Somit ließ sich die Ausdehnung einzelner Lasermoden bestimmen und die theoretische Vorhersage, dass sowohl ausgedehnte als auch stark lokalisierte Moden in der Emission des Random Lasers zu spektral scharfen Laserlinien führen können, bestätigen. Darüber hinaus wurde auch erstmals nachgewiesen, dass räumlich stark lokalisierte Moden und weit ausgedehnte Moden im gleichen räumlichen Bereich koexistieren können.

Damit konnten diese beiden Arten von Moden in einer identischen Probe erstmals verglichen werden. Die Resultate stehen dabei im Einklang mit der Vorhersage, dass die stark lokalisierten Moden eine höhere Güte (d.h. geringere Verluste und somit eine geringere Laserschwelle) im Vergleich zu den ausgedehnten Moden aufweisen. Letztere jedoch weniger von einer Sättigung betroffen sind und daher bei hinreichender Verstärkung das Emissionsspektrum dominieren.

# Kapitel 9

## Zusammenfassung

Der Fokus der vorliegenden Arbeit lag auf der Untersuchung von ZnO-Nanosäulen und nanokristallinen ZnO-Pulvern als Laseremitter. In beiden unterschiedlichen Typen von ZnO-Nanostrukturen wurde unter hinreichender optischer Anregung deutliche Laseremission nachgewiesen. Die zugrunde liegende optische Verstärkung konnte dabei in beiden Strukturen sowohl bei kryogenen Temperaturen als auch bei Raumtemperatur auf die stimulierte Emission aus einem invertierten Elektron-Loch-Plasma zurückgeführt werden.

Während in beiden Arten von Nanostrukturen unter Laseremission im Halbleiter ZnO der gleiche optische Verstärkungsprozess vorliegt, resultieren die in der Laseremission beider Strukturen beobachtbaren spektral scharfen Lasermoden in Nanosäulen und nanokristallinen Pulvern aus fundamental unterschiedlichen Mechanismen. In ZnO-Nanosäulen bilden sich die Moden in einer einzelnen Säule und ihre spektralen Positionen werden durch die Geometrie der Säule bestimmt. Es handelt sich daher um für Laser typische Resonatormoden. In den Pulvern aus ZnO-Nanopartikeln hingegen wird das Auftauchen von Lasermoden durch die kohärente Lichtstreuung in dem Kollektiv einer größeren Anzahl von zufällig verteilten Partikeln verursacht. Man spricht dabei von Random Lasing Moden.

Die in dieser Arbeit beschriebenen Messungen liefern dabei für beiden Arten von Nanostrukturen wesentliche Beiträge für das wissenschaftliche Verständnis derer Eigenschaften als Laseremitter. Diese Beiträge sind im Folgenden getrennt nach den beiden Strukturen zusammengefasst:

## ZnO-Nanosäulen

Jüngste numerische Simulationen haben gezeigt, dass prinzipiell ein reiches Spektrum an höheren transversalen Wellenleitermoden in ZnO-Nanosäulen geführt werden kann [14]. Um derartige Vorhersagen mit der Laseremission individueller ZnO-Nanosäulen vergleichen zu können wurden Methoden entwickelt, einzelne ZnO-Nanosäulen mit spezifischer Geometrie gezielt zu untersuchen. Dies wurde einerseits für stehende Nanosäulen erreicht, die sich in ihrer Form ungeändert auf dem bewachsenen Substrat befinden, andererseits auch für abgetragene Nanosäulen, die auf einem neuen Substrat dispergiert wurden. Die in der Regel multimodale Laseremission der einzelnen Säulen konnte dadurch den durchgeführten numerischen Simulationen zur Modenstruktur in hexagonalen Wellenleitern gegenübergestellt werden. Die Messungen an einzelnen Nanosäulen bestätigen hierbei die simulierten Resultate, dass für typische Geometrien der Nanosäulen eine Mehrzahl an transversalen Moden in der Säule geführt und zur Laseremission angeregt wird.

Aus der Vielzahl an möglichen Lasermoden resultiert daraus insbesondere ein Wettbewerb der einzelnen Moden um optische Verstärkung in der Nanosäule. Dieser Wettbewerb wurde in dem Intensitätsverlauf der einzelnen Lasermoden mit Variation der optischen Anregungsstärke erstmalig klar nachgewiesen [121, 122].

Durch zeitaufgelöste Messungen nach optischer Anregung mit fs-Laserpulsen ließ sich weiterhin die Emissionsdynamik in einzelnen Nanosäulen beobachten. Dabei wurden zum ersten Mal spektrale Verschiebungen einzelner Moden sowohl zu höheren Photonenenergien mit Erhöhung der Anregungsstärke als auch zu niedrigeren Photonenenergien während des zeitlichen Abklingens beobachtet und detailliert untersucht [115, 121]. Beide Verschiebungen konnten dabei der Änderung des Brechungsindex mit der Ladungsträgerkonzentration zugeordnet werden.

Essentiell für potentielle Anwendungen von ZnO-Nanosäulen als Laseremitter ist die Möglichkeit, diese auch bei Raumtemperatur einsetzen zu können. Dass dies möglich ist wurde erstmals in [12] an einem großen Ensemble äußerst dicht gewachsener Nanosäulen gezeigt. In dieser Arbeit wurde hingegen Laseremission vereinzelter identischer ZnO-Nanosäulen von kryogenen Temperaturen bis zu Raumtemperatur durchgehend beobachtet [115]. Die Tatsache, dass sich die Laseremission dabei über den kompletten Temperaturbereich durch die Verstärkung aus einem invertierten Elektron-Loch-Plasma beschreiben lässt spricht gegen einen bedeutenden Einfluss der in der Literatur für ZnO-Volumenmaterial vielfach diskutierten Exziton-Exziton Streuung [91, 92, 93] als optischen Verstärkungsprozess in den Nanosäulen.

Eine weitere voraussetzende Bedingung für prinzipielle Anwendungen einzelner Nanosäulen als Laseremitter ist die Stabilität von deren Laseremission. In dieser Arbeit

---

wurde eindeutig gezeigt, dass einzelne ZnO-Nanosäulen unter quasistationärer Anregung mit einzelnen ns-Laserpulsen ein stabil reproduzierbares Modenspektrum aufweisen. Als limitierender Faktor wurde bei derartiger quasistationärer Anregung ein mit der optischen Anregungsleistung zunehmendes Aufheizen der Nanosäule gefunden, welches bei zu hohen Anregungsdichten zu einer Degeneration der Nanostruktur führt.

Neben diesen Fortschritten in der Untersuchung der Laseremission von ZnO-Nanosäulen wurden zusätzlich auch deutliche Fortschritte in dem Wachstum geordneter und ausgedehnter Felder von ZnO-Nanosäulen erreicht. Dabei konnte im Vergleich mit den typischerweise in der Literatur beschriebenen Nanosäulen eine äußerst hohe kristalline Qualität der Nanosäulen erreicht werden, die sich insbesondere in deren UV-Lumineszenz niederschlägt [58]. Weiterhin wurde erstmals gezeigt, dass sich geordnete Felder von ZnO-Nanosäulen auch über Indium als Katalysatormaterial, welches zeitgleich eine effektive n-Dotierung ermöglicht, realisieren lassen [59].

### **Nanokristalline ZnO-Pulver**

Der Vorzug eines Random Lasers liegt insbesondere darin den Prozess der stimulierten Emission zur Lichtverstärkung zu nutzen, ohne auf aufwendige Resonatorstrukturen und teure Präzisionsoptiken angewiesen zu sein. Gerade ZnO-Pulver ist hierfür ein prädestinierter Kandidat, da es industriell in großen Mengen kostengünstig produziert wird, durch den relativ hohen Brechungsindex starke Streuung aufweist und sich als UV-Emitter optimal für Anwendungen der Weißlichtbeleuchtung eignet.

In dieser Arbeit wurden verschiedene kommerziell erhältliche nanokristalline ZnO-Pulver mit unterschiedlichen mittleren Partikelgrößen auf ihre Eignung als Random Laser untersucht. Im Hinblick auf zukünftige Anwendungen ist es hierbei insbesondere von großer Bedeutung eine möglichst geringe Laserschwelle zu erreichen. Von herausragendem wissenschaftlichen Interesse ist die derzeitige zentrale Frage bis zu welchem Grad eine Lokalisierung von Licht notwendig ist um spektral scharfe Lasermoden beobachten zu können [17].

Als Vorarbeit zu den Untersuchungen der verschiedenen Pulver als Random Laser wurde deren ultraviolette Photolumineszenz im linearen optischen Bereich ausgiebig charakterisiert. Dabei konnte die Intensität einer charakteristischen und in der Literatur vielfach kontrovers diskutierten Emissionsbande [66, 67, 68, 70, 75] bei einer Photonenenergie von ca. 3,31 eV erstmals mit der mittleren Partikelgröße der Pulver in Beziehung gebracht werden [74].

Unter geeigneter Hochanregung ließ sich schließlich das Auftreten von Random Lasing in sämtlichen Pulvern durch spektral scharfe Lasermoden beobachten, die auf

Resonanzen in dem ungeordneten Medium schließen lassen. Dabei sind diese Linien in ausgedehnten Pulver-Volumina starken Fluktuationen unterworfen, die sich durch die Messung von Spektren zu einzelnen Anregungspulsen statistisch erfassen lassen. Basierend auf der relativen Häufigkeit auftretender Laseremission wurde ein aussagekräftiges Kriterium für die Laserschwelle definiert um die verschiedenen Pulver vergleichen zu können. Es wurde dabei eine minimale Laserschwelle für mittlere Partikelgrößen im Bereich von 260 nm gefunden. Für Pulver mit geringeren Partikelgrößen lässt sich das starke Ansteigen der Laserschwelle auf eine verringerte Streuungseffizienz zurückführen. Für derartige Pulver wurde als eine Methode zur gezielten Optimierung der Laserschwelle erstmals eine thermische Behandlung der Pulver vorgestellt. Durch das Erhitzen können diese zu größeren Konglomeraten verschmolzen werden, wodurch sich die Laserschwelle deutlich senken lässt.

Um die zentrale Frage nach dem Grad der Lokalisierung der beobachteten Lasermoden beantworten zu können sind räumlich aufgelöste Messungen der Laseremission notwendig. Die Problematik solch einer Messung liegt dabei in den starken Fluktuationen der Emission, bedingt durch die Vielzahl an konkurrierenden Moden in dem ungeordneten Medium. Eine Reduktion der Anzahl an möglichen Moden wurde in dieser Arbeit dadurch erreicht, dass über eine mikroskopische Strukturierung definierte, mit ZnO-Nanopartikel gefüllte Felder hergestellt wurden. In diesen Strukturen konnte dann die stabile Emission einzelner Lasermoden beobachtet, sowie deren räumliche Ausdehnung vermessen werden. Dabei wurde erstmals eine Koexistenz von räumlich stark lokalisierten Moden und über den gesamten Bereich des strukturierten Feldes ausgedehnten Moden nachgewiesen.

Im Vergleich zu den jüngst publizierten ersten systematischen Untersuchungen der Modenausdehnung eines Random Lasers [162], in denen durch eine konfokale Anregung ausgedehnte Moden systematisch unterdrückt wurden [17], ist das Ergebnis dieser Arbeit daher ein wesentlicher Fortschritt. Es zeigt, dass in einem Random Laser prinzipiell zwei unterschiedliche Arten von Moden koexistieren und um die optische Verstärkung konkurrieren können.

## **Ausblick**

Die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen an ZnO-Nanostrukturen basierten ausschließlich auf einer optischen Anregung, wodurch deren Emissionsverhalten detailliert untersucht werden konnte. Im Hinblick auf die Realisierung anwendungsrelevanter Leucht- und Laserdioden ist jedoch eine elektrische Lumineszenzanregung erforderlich. Wegen der immer noch nicht überwundenen Problematik der p-Dotierung von ZnO ist es gegenwärtig fragwürdig, ob sich reine ZnO (homo) p-n Übergänge ausreichender Qualität in der Zukunft fabrizieren lassen. Alternativen hierzu bieten

---

verschiedene Möglichkeiten an Heteroübergängen mit einem von ZnO abweichenden p-leitenden Halbleiter. Dies soll in fortführenden Arbeiten realisiert werden. Hierfür wurden im Rahmen dieser Arbeit bereits Untersuchungen zur n-Dotierung von ZnO-Nanosäulen durchgeführt.

Ebenso ist geplant, nanokristalline Pulver, die sich wie in dieser Arbeit gezeigt über entsprechende Erhitzung zu einem zusammenhängenden Film zusammenfügen lassen, zur Elektrolumineszenz anzuregen. Zielsetzung hierbei ist die erstmalige Realisierung eines elektrisch gepumpten Random Lasers auf Basis von ZnO. Um dieses Ziel erreichen zu können ist es von besonderer Bedeutung die Laserschwelle für das Eintreten des Random Lasing weiter zu reduzieren. Dies soll beispielsweise durch eine Abdeckung der Pulverschichten mit Reflektoren erreicht werden.

Neben der Arbeit an lichtemittierenden Bauteilen ist ebenfalls eine Untersuchung von ZnO-Nanosäulen bezüglich ihrer Eignung als Sensoren geplant. Aufgrund deren hohen Oberflächenanteils ist zu erwarten, dass sich bereits eine Anlagerung geringer Molekülmengen an der Säule in einer Leitwertsänderung nachweisen lässt. Ebenso ist eine optische Detektion angelagerter Substanzen über eine Verschiebung spektraler Modenpositionen denkbar.

Eine dritte Arbeitsrichtung, für die im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls erste Grundlagen untersucht wurden, ist die Nutzung von ZnO-Nanostrukturen in Hybrid-Solarzellen auf Farbstoff- sowie Polymerbasis. Durch dicht geordnete ZnO-Nanostrukturen soll aufgrund der starken Vergrößerung der zur Verfügung stehenden Grenzfläche von ZnO zu dem Farbstoff bzw. dem Polymer eine effektivere Trennung der erzeugten Ladungsträger erfolgen.





# Anhang A

## Probenverzeichnis

Tabelle A.1: Auflistung der nanokristallinen ZnO-Pulver kommerzieller Hersteller

<b>Probenname</b>	<b>Beschreibung</b>
P070	Durchschnittliche Partikelgröße: $70 \pm 30$ nm Herstellung aus der Gasphase, Reinheit: $> 99,5\%$ Produktname: AdNano <sup>TM</sup> Hersteller: Degussa
P120	Durchschnittliche Partikelgröße: $120 \pm 60$ nm Herstellung aus der Gasphase, Reinheit: $99,9\%$ Produktname: Pharma 8 <sup>TM</sup> Hersteller: Grillo
P230	Durchschnittliche Partikelgröße: $230 \pm 110$ nm Herstellung aus der Gasphase, Reinheit: $99,9999\%$ Produktname: Puratronic <sup>TM</sup> Hersteller: AlfaAesar
P260	Durchschnittliche Partikelgröße: $260 \pm 140$ nm Herstellung aus der Flüssigphase, Reinheit: k.A. Produktname: Emprove <sup>TM</sup> Hersteller: Merck
P380	Durchschnittliche Partikelgröße: $380 \pm 230$ nm Herstellung aus der Gasphase, Reinheit: $99,6\%$ Produktname: Weißsiegel <sup>TM</sup> Hersteller: Grillo

Tabelle A.2: Auflistung der Proben mit ZnO-Nanosäulen aus Gasphasenabscheidung

<b>Probenname</b>	<b>Beschreibung</b>
Z067	ZnO-Nanosäulen auf GaN / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalysator: mit Polystyrolkugeln strukturiertes Gold Universität Karlsruhe (TH) Hergestellt von: M. Wissinger
J099	Indium-dotierte ZnO-Nanosäulen auf GaN / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalysator: durchgehender Film aus Indium Universität Karlsruhe (TH) Hergestellt von: J. Sartor
JFy07-J050	ZnO-Nanosäulen dispergiert auf Si-Substrat Katalysator: mit Polystyrolkugeln strukturiertes Gold Universität Karlsruhe (TH) Hergestellt von: J. Sartor / J. Fallert
JFy08-J086	Indium-dotierte ZnO-Nanosäulen dispergiert auf Si-Substrat Katalysator: durchgehender Film aus Indium Universität Karlsruhe (TH) Hergestellt von: J. Sartor / J. Fallert
JFy13-CVD1	ZnO-Nanosäulen dispergiert auf Si-Substrat Academy of Sciences of Moldova / Universität Karlsruhe (TH) Hergestellt von: V. Zalamai / J. Fallert
C127b	ZnO-Nanosäulen auf Si-Substrat Max-Planck Institut für Mikrostrukturphysik, Halle Hergestellt von: D. S. Kim
C144	Phosphor-dotierte ZnO-Nanosäulen auf Si-Substrat Max-Planck Institut für Mikrostrukturphysik, Halle Hergestellt von: D. S. Kim
C315	ZnO-Nanosäulen auf GaN / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Katalysator: Gold-Nanopartikel, dispergiert auf dem Substrat Max-Planck Institut für Mikrostrukturphysik, Halle Hergestellt von: D. S. Kim
T451D	ZnO-Nanosäulen auf Iridium / Si Universität Ulm Hergestellt von: A. Reiser

# Publikationen

## Publikationen im Zusammenhang mit dieser Arbeit

### Reguläre Artikel

1. **Room-temperature stimulated emission of ZnO: alternatives to excitonic lasing** C. Klingshirn, R. Hauschild, J. Fallert, H. Kalt *Phys. Rev. B* **75**, 115203 (2007)
2. **Surface-state related luminescence in ZnO nanocrystals** J. Fallert, R. Hauschild, F. Stelzl, A. Urban, M. Wissinger, H. Zhou, C. Klingshirn, H. Kalt *J. Appl. Phys* **101**, 073506 (2007)  
*ausgewählt für das Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology, April 16, 2007*  
*2. Platz der "Top 20 Most Downloaded Articles" des Journal of Applied Physics, April 2007*
3. **Growth and optical properties of Phosphorus-doped ZnO nanowires** D. S. Kim, J. Fallert, A. Lotnyk, R. Scholz, E. Pippel, S. Senz, H. Kalt, U. Gösele, M. Zacharias *Sol. State Com.* **143**, 570 (2007)
4. **Comment on "Excitonic ultraviolet lasing in ZnO-based light emitting devices"** C. Klingshirn, J. Fallert, H. Zhou, H. Kalt *Appl. Phys. Lett.* **90**, 131115 (2007)
5. **Ordered, uniform-sized ZnO nanolaser arrays** H. Zhou, M. Wissinger, J. Fallert, R. Hauschild, F. Stelzl, C. Klingshirn, H. Kalt *Appl. Phys. Lett.* **91**, 181112 (2007)  
*ausgewählt für das Virtual Journal of Ultrafast Science, Dezember 2007*

2. Platz der "Top 20 Most Downloaded Articles" in *Applied Physics Letters*, November 2007
6. **Lasing dynamics in single ZnO nanorods** J. Fallert, F. Stelzl, H. Zhou, A. Reiser, K. Thonke, R. Sauer, C. Klingshirn, H. Kalt *Opt. Express* **16**, 1125 (2008)  
*ausgewählt für das Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology, Februar 18, 2008*
7. **Ordered n-type ZnO nanorod arrays** H. Zhou, J. Fallert, J. Sartor, R.J.B. Dietz, D. Weissenberger, D. Gerthsen, H. Zeng, W. Cai, C. Klingshirn, H. Kalt *Appl. Phys. Lett.* **92**, 132112 (2008)  
*ausgewählt für das Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology, April 21, 2008*  
2. Platz der "Top 20 Most Downloaded Articles" in *Applied Physics Letters*, April 2008
8. **Absolute external luminescence quantum efficiency of Zinc Oxide** M. Hauser, A. Hepting, R. Hauschild, H. Zhou, J. Fallert, H. Kalt, C. Klingshirn, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 211105 (2008)
9. **Synthesis and optical properties of ZnO and carbon nanotube based coaxial heterostructures** D. S. Kim, S. M. Lee, R. Scholz, M. Knez, U. Gösele, J. Fallert, H. Kalt, M. Zacharias, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 103108 (2008)  
*ausgewählt für das Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology, September 22, 2008*  
18. Platz der "Top 20 Most Downloaded Articles" in *Applied Physics Letters*, September 2008
10. **Structural, magnetic and optical properties of Co- and Gd-implanted ZnO(0001) substrates** V. Ney, S. Ye, T. Kammermeier, A. Ney, H. Zhou, J. Fallert, H. Kalt, F.-Y. Lo, A. Melnikov, A. D. Wieck, *J. Appl. Phys* **104**, 083904 (2008)
11. **Influence of the measurement procedure on the field-effect dependent conductivity of ZnO nanorods** D. Weissenberger, D. Gerthsen, A. Reiser, G. M. Prinz, M. Feneberg, K. Thonke, H. Zhou, J. Sartor, J. Fallert, C. Klingshirn, H. Kalt, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 042107 (2009)
12. **Coexistence of strongly and weakly localized random laser modes** J. Fallert, R.J.B. Dietz, J. Sartor, D. Schneider, C. Klingshirn, H. Kalt, *Nature Photonics*, eingereicht (2008)

---

## Beiträge zu internationalen Konferenzen

1. **Processes of stimulated emission in ZnO** J. Fallert, R. Hauschild, A. Urban, H. Priller, H. Kalt, C. Klingshirn *Int. Conference on Semiconductor Physics - ICPS, Wien (Österreich)*, Juli 2006, *AIP Conf. Proc.* **893**, 163 (2007)
2. **Guided modes for stimulated and spontaneous emission from ZnO nanorods** J. Fallert, R. Hauschild, A. Urban, H. Zhou, H. Kalt *The 4th Int. Workshop on ZnO and Related Materials, Giessen (Deutschland)*, Oktober 2006
3. **Processes of stimulated emission in ZnO** C. Klingshirn, R. Hauschild, J. Fallert, A. Urban, H. Kalt *The 4th Int. Workshop on ZnO and Related Materials, Giessen (Deutschland)*, Oktober 2006
4. **Lasing dynamics in ZnO nanorods** J. Fallert, H. Zhou, R. Hauschild, M. Wissinger, F. Stelzl, C. Klingshirn, H. Kalt *Conference on Lasers and Electro-Optics - CLEO Europe, München (Deutschland)*, Juni 2007, Conference Proceedings, CLEOE-IQEC.2007.4385989
5. **Linear and nonlinear optics, dynamics, and lasing in ZnO bulk and nanostructures** C. Klingshirn, J. Fallert, O. Gogolin, M. Wissinger, R. Hauschild, M. Hauser, H. Kalt, H. Zhou *16th Int. Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids, Segovia (Spanien)*, Juni 2007, eingeladener Vortrag, *J. of Luminescence* **128**, 792 (2008)
6. **Dynamics of stimulated emission in single ZnO nanorod-resonators** J. Fallert, F. Stelzl, H. Zhou, M. Wissinger, M. Hauser, D. Kim, M. Zacharias, A. Reiser, K. Thonke, R. Sauer, C. Klingshirn, H. Kalt *The 13th Int. Conference on II-VI Compounds, Jeju (Korea)*, September 2007, *J. Korean Phys. Soc.* **53**, 2840 (2008)
7. **Towards ordered, uniform-sized ZnO single crystal nanorod arrays** H. Zhou, M. Wissinger, J. Fallert, R. Hauschild, F. Stelzl, M. Hauser, C. Klingshirn, H. Kalt *The 13th Int. Conference on II-VI Compounds, Jeju (Korea)*, September 2007, *J. Korean Phys. Soc.* **53**, 2893 (2008)
8. **Room-temperature stimulated emission of ZnO: doubts on excitonic lasing** C. Klingshirn, J. Fallert, R. Hauschild, M. Hauser, H. Kalt, H. Zhou *The 13th Int. Conference on II-VI Compounds, Jeju (Korea)*, September 2007, *J. Korean Phys. Soc.* **53**, 2800 (2008)
9. **ZnO nanolaser on Silicon/Iridium substrates** A. Reiser, J. Fallert, G. M. Prinz, T. Röder, M. Feneberg, M. Schirra, S. Gsell, H. Kalt, M. Schreck, B.

- Stritzker, K. Thonke, R. Sauer *The 13th Int. Conference on II-VI Compounds, Jeju (Korea)*, September 2007
10. **Measurements of the absolute external quantum efficiency of ZnO** M. Hauser, A. Hepting, R. Hauschild, M. Wissinger, H. Zhou, F. Stelzl, J. Fallert, H. Kalt, C. Klingshirn *The 13th Int. Conference on II-VI Compounds, Jeju (Korea)*, September 2007, *J. Korean Phys. Soc.* **53**, 2826 (2008)
  11. **Optical properties of semiconductors at the fundamental absorption edge** C. Klingshirn, J. Fallert, H. Zhou, H. Kalt, *Symposium on Pulsed Laser Deposition of Thin Films and Nanostructured Materials - PLD, Rajkot (Indien)*, Oktober 2007, eingeladener Vortrag
  12. **Optical properties of ZnO bulk samples and nano-Structures** C. Klingshirn, J. Fallert, H. Zhou, H. Kalt, *Conference on New Horizons in Theoretical and Experimental Physics - NHTEP, Cochin (Indien)*, Oktober 2007, eingeladener Vortrag
  13. **Gain competition and mode shifts in ZnO nanorod lasers** J. Fallert, R.J.B. Dietz, F. Stelzl, H. Zhou, C. Klingshirn, H. Kalt, A. Reiser, K. Thonke, R. Sauer, *Conference on Lasers and Electro-Optics - CLEO, San Jose (USA)*, Mai 2008, *CLEO Conf. Proc.* **CTuGG7** (2008)
  14. **Lasing in single ZnO nanorods after fs- and ns-pulsed excitation** J. Fallert, R.J.B. Dietz, H. Zhou, J. Sartor, C. Klingshirn, H. Kalt, *International Workshop on Nonlinear Optics and Excitation Kinetics in Semiconductors - NOEKS 9, Klink / Müritz (Deutschland)*, Mai 2008, *Phys. Stat. Sol. (c)*, **6**, 449 (2009)
  15. **Random lasing in ZnO nanocrystals** J. Fallert, R.J.B. Dietz, M. Hauser, F. Stelzl, C. Klingshirn, H. Kalt, *International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter - ICL08, Lyon (Frankreich)*, Juli 2008, *J. of Luminescence*, im Druck
  16. **Growth of ordered arrays of n-type doped ZnO nanorods** J. Sartor, J. Fallert, R. J. B. Dietz, F. Maier-Flaig, D. Weissenberger, D. Gerthsen, C. Klingshirn, H. Kalt, *The 5th Int. Workshop on ZnO and Related Materials, Ypsilanti (USA)*, September 2008
  17. **Lasing from ZnO nanostructures: random and waveguide resonator geometries** J. Fallert, J. Sartor, R. J. B. Dietz, F. Maier-Flaig, C. Klingshirn, H. Kalt, *The 5th Int. Workshop on ZnO and Related Materials, Ypsilanti (USA)*, September 2008

- 
18. **Nano-ZnO in photonics landscape** L. M. Kukreja, P. Misra, J. Fallert, J. Sartor, H. Kalt, C. Klingshirn, *IEEE Photonics Global, Singapur (Republik Singapur)*, Dezember 2008, eingeladener Vortrag
  19. **Degree of Mode Localization in Random Lasing from ZnO Nanoparticles** J. Fallert, J. Sartor, R.J.B. Dietz, D. Schneider, V. Zalamai, C. Klingshirn, H. Kalt, *Conference on Lasers and Electro-Optics - CLEO, Baltimore (USA)*, Juni 2009, eingereicht
  20. **Diffusion constant of indium into ZnO nano-pillars investigated by cathodoluminescence** M. Feneberg, H. Yacoub, I. Tischer, R. Sauer, K. Thonke, J. Sartor, H. Zhou, J. Fallert, H. Kalt, *E-MRS Spring Meeting, Strasbourg (Frankreich)*, Juni 2009, eingereicht

## Beiträge zu nationalen Konferenzen, Workshops und Seminaren

1. **Processes of stimulated emission in ZnO** R. Hauschild, J. Fallert, A. Urban, H. Kalt, C. Klingshirn, *DPG Rundgespräch, Bad Honnef*, Juni 2006
2. **ZnO-Nanosäulen als Laseremitter** R. Hauschild, J. Fallert, A. Urban, H. Lange, H. Kalt, H. Priller, M. Decker, C. Klingshirn, R. Kling, A. Waag, H. J. Fan, M. Zacharias, *Institutsseminar - Institut für Angewandte Physik, Karlsruhe*, Juli 2006
3. **Optical investigation of ZnO** J. Fallert, *CFN Summer School, Bad Herrenalb*, August 2006
4. **ZnO-Nanosäulen als Laseremitter** R. Hauschild, J. Fallert, A. Urban., H. Lange, H. Kalt, H. Priller, M. Decker, C. Klingshirn, R. Kling, A. Waag, A. Reiser, R. Sauer, F. Scholz, K. Thonke, H. Fan, and M. Zacharias *Workshop des Kompetenznetzes funktionelle Nanostrukturen Baden-Württemberg, Bad Herrenalb*, September 2006
5. **Luminescence properties of ordered ZnO single crystal nanorod arrays** H. Zhou, M. Wissinger, J. Fallert, R. Hauschild, F. Stelzl, M. Hauser, C. Klingshirn, H. Kalt, *DPG Frühjahrstagung, Regensburg*, März 2007, *Verhandlungen der DPG HL 38.8*
6. **Optical investigation of surface defects in ZnO nanostructures** J. Fallert, R. Hauschild, H. Zhou, F. Stelzl, M. Wissinger, M. Hauser, D. Kim, M. Zacharias, C. Klingshirn, H. Kalt, *DPG Frühjahrstagung, Regensburg*, März 2007, *Verhandlungen der DPG HL 45.1*



7. **Measurements of the absolute external luminescence quantum efficiency of ZnO** M. Hauser, A. Hepting, R. Hauschild, F. Stelzl, J. Fallert, M. Wissinger, H. Zhou, H. Kalt, C.Klingshirn, *DPG Frühjahrstagung, Regensburg*, März 2007, *Verhandlungen der DPG* HL **46.37**
8. **Optical characterization of nanocrystalline ZnO powders** F. Stelzl, J. Fallert, R. Hauschild, A. Urban, H. Zhou, M. Wissinger, M. Hauser, C. Klingshirn, H. Kalt, *DPG Frühjahrstagung, Regensburg*, März 2007, *Verhandlungen der DPG* HL **46.39**
9. **Synthesis and optical properties of ordered ZnO nanostructures** M. Wissinger, H. Zhou, J. Fallert, F. Stelzl, D. Weissenberger, M. Hauser, R. Hauschild, D. Gerthsen, C.Klingshirn, H. Kalt, *DPG Frühjahrstagung, Regensburg*, März 2007, *Verhandlungen der DPG* HL **46.45**
10. **Stimulated emission in ZnO nanostructures** J. Fallert, F. Stelzl, H. Zhou, M. Wissinger, J. Sartor, A. Reiser, K. Thonke, D.S. Kim, M Zacharias, C. Klingshirn, H. Kalt, *Institutsseminar - Institut für Halbleiterphysik, Ulm*, Juli 2007, eingeladener Vortrag
11. **Stimulated emission in ZnO nanostructures** J. Fallert, F. Stelzl, H. Zhou, M. Wissinger, J. Sartor, A. Reiser, K. Thonke, D.S. Kim, M Zacharias, C. Klingshirn, H. Kalt, *Institutsworkshop - Institut für Angewandte Physik der Universität Karlsruhe (TH), Freudenstadt*, Juli 2007
12. **ZnO-Nanosäulen: Herstellung, Eigenschaften und Bauelemente** A. Reiser, G.M. Prinz, M. Schirra, M. Feneberg, U. Röder, Yujie Li, R. Sauer, K. Thonke, J. Fallert, H. Kalt, C. Klingshirn, D. Weissenberger, F. Pérez-Willard, D. Gerthsen *Workshop des Kompetenznetzes funktionelle Nanostrukturen Baden-Württemberg, Bad Herrenalb*, September 2007
13. **Growth and characterizations of Phosphorus-doped ZnO nanowires** D.S. Kim, J. Fallert, T. Weitz, A. Lotnyk, R. Scholz, E. Pippel, S. Senz, M. Burghard, H. Kalt, U. Gösele, M. Zacharias, *397th WE-Heraeus Seminar, Bad Honnef*, Oktober 2007
14. **Random lasing in ZnO nanopowders** R.J.B. Dietz, J. Fallert, F. Stelzl, H. Zhou, J. Sartor, C. Klingshirn, H. Kalt, *DPG Frühjahrstagung, Berlin*, Februar 2008, *Verhandlungen der DPG* HL **49.4**
15. **Gain and dynamics in ZnO nanorod lasers** J. Fallert, R.J.B. Dietz, F. Stelzl, H. Zhou, J. Sartor, K. Thonke, R. Sauer, C. Klingshirn, H. Kalt, *DPG Frühjahrstagung, Berlin*, Februar 2008, *Verhandlungen der DPG* HL **49.6**

- 
16. **n-type doped ZnO nanorods for heterostructure application** J. Sartor, H. Zhou, J. Fallert, F. Stelzl, R.J.B. Dietz, M. Hauser, C. Klingshirn, H. Kalt, *DPG Frühjahrstagung, Berlin*, Februar 2008, *Verhandlungen der DPG* HL **51.16**
  17. **Zinc Oxide nanostructures: optical resonators and lasing** K. Thonke, A. Reiser, M. Schirra, M. Feneberg, G.M. Prinz, T. Röder, R. Sauer, J. Fallert, H. Kalt, S. Gsell, M. Schreck, B. Stritzker, *DPG Frühjahrstagung, Berlin*, Februar 2008, eingeladener Vortrag, *Verhandlungen der DPG* DS **16.1**, *Adv. Sol. State. Phys.* **48**, im Druck
  18. **Stimulierte Emission in ZnO Nanostrukturen** J. Fallert, R.J.B. Dietz, F. Maier-Flaig, F. Stelzl, J. Sartor, M. Hauser, M. Wissinger, H. Zhou, C. Klingshirn, H. Kalt, *Institutsseminar - Institut für Angewandte Physik, Karlsruhe*, Juli 2008
  19. **Ultraviolet nanolaser - ZnO nanorod resonators and random lasers** J. Fallert, *KSOP Summer School, Bad Herrenalb*, August 2008
  20. **Development of ZnO based nanostructures and composite materials for light emitted devices** V. Zalamai, J. Fallert, H. Kalt, C. Klingshirn, *Humboldt Fellowship Meeting, Darmstadt*, Oktober 2008
  21. **ZnO nanostructures for lasers in the ultraviolet** J. Fallert, *KSOP Autumn Colloquium, Feuerbach*, November 2008
  22. **ZnO nanorods: fabrication and application** J. Sartor, J. Fallert, D. Weissenberger, D. Gerthsen, C. Klingshirn, H. Kalt, *Institutsseminar - Institut für Anorganische Chemie, Bonn*, November 2008, eingeladener Vortrag
  23. **Simulation of wavepropagation in nanocrystalline powders** D. Schneider, J. Fallert, J. Sartor, R.J.B. Dietz, V. Zalamai, C. Klingshirn, H. Kalt, *DPG Frühjahrstagung, Dresden*, März 2009, eingereicht
  24. **Lasing emission in ZnO nanorods** V. Zalamai, J. Fallert, J. Sartor, D. Schneider, H. Kalt, C. Klingshirn, V. Ursaki, I. Tiginyanu *DPG Frühjahrstagung, Dresden*, März 2009, eingereicht
  25. **Temperature dependance of lasing modes in ZnO nanorods** J. Sartor, J. Fallert, V. Zalamai, F. Maier-Flaig, C. Klingshirn, H. Kalt, *DPG Frühjahrstagung, Dresden*, März 2009, eingereicht
  26. **Dye-sensitized solar cells based on nanostructured zinc oxide** J. Conradt, J. Szmytkowski, F. Maier-Flaig, J. Sartor, J. Fallert, T.S. Balaban, M.

Reinhardt, A. Colsmann, U. Lemmer, H. Kalt, *DPG Frühjahrstagung, Dresden*, März 2009, eingereicht

27. **Growth and characterization of ZnO nanostructures for hybrid solar cells** F. Maier-Flaig, J. Fallert, J. Sartor, J. Conradt, M. Reinhard, A. Colsmann, U. Lemmer, D. Weissenberger, D. Gerthsen, C. Klingshirn, H. Kalt, *DPG Frühjahrstagung, Dresden*, März 2009, eingereicht
28. **Localized modes in ZnO random lasers** J. Fallert, J. Sartor, R.J.B. Dietz, D. Schneider, V. Zalamai, C. Klingshirn, H. Kalt, *DPG Frühjahrstagung, Dresden*, März 2009, eingereicht

## Weitere Publikationen

### Reguläre Artikel

1. **Electrical spin injection into InGa(N)As quantum structures and single InGaAs quantum dots** M. Hetterich, W. Löffler, J. Fallert, N. Höpcke, H. Burger, T. Passow, S. Li, B. Daniel, B. Ramadout, J. Lupaca-Schomber, J. Hetterich, D. Litvinov, D. Gerthsen, C. Klingshirn, H. Kalt *Phys. Stat. Sol. (b)* **243**, 3812 (2006) *7th Int. Conference on Excitonic Processes in Condensed Matter - EXCON, Winston-Salem (USA)*, Juni 2006, eingeladener Vortrag - aufgewertet zu einem regulären Artikel
2. **Electrical spin injection from ZnMnSe into InGaAs quantum wells and quantum dots** W. Löffler, D. Tröndle, J. Fallert, H. Kalt, D. Litvinov, D. Gerthsen, J. Lupaca-Schomber, T. Passow, B. Daniel, J. Kvietkova, M. Grün, C. Klingshirn, M. Hetterich *Appl. Phys. Lett.* **88**, 062105 (2006)  
*ausgewählt für das Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology, Februar 20, 2006*
3. **Determination of critical thickness for defect formation of CdSe/ZnSe heterostructures by transmission electron microscopy and photoluminescence spectroscopy** D. Litvinov, M. Schowalter, A. Rosenauer, B. Daniel, J. Fallert, W. Löffler, H. Kalt, M. Hetterich *Phys. Stat. Sol. (a)* **205**, 2892 (2008)

---

## Beiträge zu internationalen Konferenzen

1. **Spin and carrier relaxation dynamics in InAs/GaAs quantum-dot spin-LEDs** W. Löffler, N. Höpcke, C. Mauser, J. Fallert, T. Passow, B. Daniel, S. Li, D. Litvinov, D. Gerthsen, H. Kalt, M. Hetterich *Int. Conference on Nanoscience and Technology - ICN+T, Basel (Schweiz)*, Juli 2006, *Journal of Physics: Conference Series* **61**, 745 (2007)
2. **Electrical spin injection into InGaAs quantum dots** W. Löffler, D. Tröndle, J. Fallert, E. Tsitsishvili, H. Kalt, D. Litvinov, D. Gerthsen, J. Lupaca-Schomber, T. Passow, B. Daniel, J. Kviatkova, M. Hetterich *8th Int. Workshop on Nonlinear Optics and Excitation Kinetics in Semiconductors - NOEKS, Münster (Deutschland)*, Februar 2006, *Phys. Stat. Sol. (c)* **3**, 2406 (2006)
3. **Investigation of InAs quantum dot growth for electrical spin injection devices** T. Passow, S. Li, D. Litvinov, W. Löffler, J. Fallert, B. Daniel, J. Lupaca-Schomber, J. Kviatkova, D. Gerthsen, H. Kalt, M. Hetterich *4th Int. Conference on Quantum Dots - QD2006, Chamonix-Mont Blanc (Frankreich)*, Mai 2006, *Phys. Stat. Sol. (c)* **3**, 3943 (2006)
4. **Electrical spin injection into InGaAs quantum dot ensembles and single quantum dots** M. Hetterich, W. Löffler, J. Fallert, T. Passow, B. Daniel, J. Lupaca-Schomber, J. Hetterich, S. Li, C. Klingshirn, H. Kalt, *Int. Conference on Semiconductor Physics - ICPS, Wien (Österreich)* Juli 2006, *AIP Conf. Proc.* **893**, 1285 (2007)

## Beiträge zu nationalen Konferenzen, Workshops und Seminaren

1. **Electrical spin injection from ZnMnSe into InGaAs/GaAs quantum dots** W. Löffler, D. Tröndle, J. Fallert, H. Kalt, D. Litvinov, D. Gerthsen, J. Lupaca-Schomber, T. Passow, B. Daniel, J. Kviatkova, M. Hetterich *DPG Frühjahrstagung, Dresden*, März 2006, *Verhandlungen der DPG* HL **41.2**
2. **Magneto-optical investigation of InGaAs quantum dot spin-LEDs** J. Fallert, W. Löffler, D. Tröndle, C. Mauser, M. Hetterich, H. Kalt *DPG Frühjahrstagung, Dresden*, März 2006, *Verhandlungen der DPG* HL **9.89**



# Literaturverzeichnis

- [1] Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF). *Nano-Initiative - Aktionsplan 2010*. <http://www.bmbf.de>, 2006
- [2] G. E. Moore. *Cramming more components onto integrated circuit*. *Electronics* **38**(1965), 114
- [3] W. Barthlott, and N. Ehler. *Raster-Elektronenmikroskopie der Epidermis-Oberflächen von Spermatophyten*. *Tropische und subtropische Pflanzenwelt* **19**(1977), 367
- [4] U. Woggon. *Optical properties of semiconductor quantum dots* (Springer, Heidelberg, 1996)
- [5] Y. Akahane, T. Asano, B.-S. Song, and S. Noda. *High-Q photonic nanocavity in a two-dimensional photonic crystal*. *Nature* **425**(2003), 944
- [6] C. Klingshirn, M. Grundmann, A. Hoffmann, B. Meyer, and A. Waag. *Zinkoxid- ein alter, neuer Halbleiter*. *Physik Journal* **5**(2006), 33
- [7] F. K. Yam, and Z. Hassan. *Innovative advances in LED technology*. *Microelectronics Journal* **36**(2005), 129
- [8] G.-C. Yi, C. Wang. and W. I. Park. *ZnO nanorods: synthesis, characterization and applications*. *Semicond. Sci. Technol.* **20**(2005), S22
- [9] A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S. F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma, and M. Kawasaki. *Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on ZnO*. *Nature Mat.* **4**(2005), 42
- [10] H. J. Fan, P. Werner, and M. Zacharias. *Template-assisted large-scale ordered arrays of ZnO pillars for optical and piezoelectric applications*. *Small* **2**(2006), 700

- [11] H. J. Fan, B. Fuhrmann, R. Scholz, F. Syrowatka, A. Dadgar, A. Krost, and M. Zacharias. *Well-ordered ZnO nanowire arrays on GaN substrate fabricated via nanosphere lithography*. J. Crystal Growth **287**(2006), 34
- [12] M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, and P. Yang. *Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers*. Science **292**(2001), 1897
- [13] R. Hauschild, H. Lange, H. Priller, C. Klingshirn, R. Kling, A. Waag, H. J. Fan, M. Zacharias, and H. Kalt. *Stimulated emission from ZnO nanorods*. Phys. Stat. Sol. (b) **243**(2006), 853
- [14] R. Hauschild, and H. Kalt. *Guided modes in ZnO nanorods*. Appl. Phys. Lett. **89**(2006), 123107
- [15] H. Cao, Y. G. Zhao, S. T. Ho, E. W. Seelig, Q. H. Wang, and R. P. H. Chang. *Random laser action in semiconductor powder*. Phys. Rev. Lett. **82**(1999), 2278
- [16] G. Hackenbroich. *Zufallslaser - strahlende Unordnung*. Physik Journal **3**(2004), 25
- [17] D. S. Wiersma. *The physics and applications of random lasers*. Nature Phys. **4**(2008), 359
- [18] C. Vanneste, and P. Sebbah. *Selective excitation of localized modes in active random media*. Phys. Rev. Lett. **87**(2001), 183903
- [19] C. Vanneste, P. Sebbah, and H. Cao. *Lasing with resonant feedback in weakly scattering random systems*. Phys. Rev. Lett. **98**(2007), 143902
- [20] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S. J. Cho, and H. Morkoc. *A comprehensive review of ZnO materials and devices*. J. Appl. Phys. **98**(2005), 041301
- [21] U. Rössler. *Zinc Oxide (ZnO)*. In *II-VI and I-VII Compounds; Semimagnetic Compounds*, volume 41B of *Landolt-Börnstein* (Springer, Heidelberg, 1999)
- [22] S. Desgreniers. *High-density phases of ZnO: Structural and compressive parameters*. Phys. Rev. B **58**(1998), 14102
- [23] B. K. Meyer, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Straßburg, M. Dworzak, U. Haboek, and A. V. Rodina. *Bound exciton and donor-acceptor pair recombinations in ZnO*. Phys. Stat. Sol. (b) **241**(2004), 231

- 
- [24] C. Klingshirn. *ZnO: From basics towards applications*. Phys. Stat. Sol. (b) **244**(2007), 3027
- [25] C. Klingshirn. *Semiconductor Optics, 3. Auflage* (Springer, Heidelberg, 2007)
- [26] K. Hümmer. *Interband magnetoreflexion of ZnO*. Phys. Stat. Sol. (b) **56**(1973), 249
- [27] U. Rössler. *Indium Arsenide (InAs)*. In *Group IV Elements, IV-IV and III-V Compounds*, volume 41A of *Landolt-Börnstein* (Springer, Heidelberg, 2001)
- [28] U. Rössler. *Gallium Arsenide (GaAs)*. In *Group IV Elements, IV-IV and III-V Compounds*, volume 41A of *Landolt-Börnstein* (Springer, Heidelberg, 2001)
- [29] U. Rössler. *Gallium Nitride (GaN)*. In *Group IV Elements, IV-IV and III-V Compounds*, volume 41A of *Landolt-Börnstein* (Springer, Heidelberg, 2001)
- [30] U. Rössler. *Zinc Selenide (ZnSe)*. In *II-VI and I-VII Compounds; Semimagnetic Compounds*, volume 41B of *Landolt-Börnstein* (Springer, Heidelberg, 1999)
- [31] J. J. Hopfield. *Theory of the contribution of excitons to the complex dielectric constant of crystals*. Phys. Rev. **112**(1958), 1555
- [32] K. Thoma, B. Dorner, G. Duesing, and W. Wegener. *Lattice dynamics of ZnO*. Sol. Stat. Comm. **15**(1974), 1111
- [33] D. G. Thomas, J. J. Hopfield, and W. M. Augustyniak. *Kinetics of radiative recombination at randomly distributed donors and acceptors*. Phys. Rev. **140**(1965), A202
- [34] R. Hauschild, H. Priller, M. Decker, J. Brückner, H. Kalt, and C. Klingshirn. *Temperature dependent band gap and homogeneous line broadening of the exciton emission in ZnO*. Phys. Stat. Sol. (c) **3**(2006), 976
- [35] Y. P. Varshni. *Temperature dependence of the energy gap in semiconductors*. Physica **34**(1967), 149
- [36] M. Hauser, A. Hepting, R. Hauschild, H. Zhou, J. Fallert, H. Kalt, and C. Klingshirn. *Absolute external luminescence quantum efficiency of zinc oxide*. Appl. Phys. Lett. **92**(2008), 211105
- [37] U. Stamm, H. Schwoerer, and R. Lebert. *Strahlungsquellen für die EUV-Lithographie*. Physik Journal **1**(2002), 33
-



- [38] U. Stamm. *Extreme ultraviolet light sources for use in semiconductor lithography-state of the art and future development*. J. Phys. D Appl. Phys. **37**(2004), 3244
- [39] U. Dötsch, A.D. Wieck. *Nanodevices produced with focussed ion beams*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research **139**(1998), 12
- [40] Z. L. Wang. *Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications*. J. Phys.: Condens. Matter **16**(2004), R829
- [41] Y. Leprince-Wang, G. Y. Wang, X. Z. Zhang, D. P. Yu. *Study on the microstructure and growth mechanism of electrochemical deposited ZnO nanowires*. J. Crystal Growth **287**(2006), 89
- [42] Y. W. Heo, V. Varadarajan, M. Kaufman, K. Kim, D. P. Norton, F. Ren, and P. H. Fleming. *Site-specific growth of ZnO nanorods using catalysis-driven molecularbeam epitaxy*. Appl. Phys. Lett. **81**(2002), 3046
- [43] J.-H. Park, I.-S. Hwang, Y.-J. Choi, and J.-G. Park. *Synthesis of ZnO nanorods by a hot-wall high-temperature laser deposition process*. J. Crystal Growth **276**(2005), 171
- [44] W. I. Park, D. H. Kim, S.-W. Jung, and G.-C. Yia. *Metalorganic vapor-phase epitaxial growth of vertically well-aligned ZnO nanorods*. Appl. Phys. Lett. **80**(2002), 4232
- [45] M. Kreye, B. Postels, H.-H. Wehmann, D. Fuhrmann, A. Hangleiter, and A. Waag. *Aqueous chemical growth and patterning of ZnO nanopillars on different substrate materials*. Phys. Stat. Sol. (c) **3**(2006), 992
- [46] H. J. Fan, W. Lee, R. Hauschild, M. Alexe, G. Le Rhun, R. Scholz, A. Dadgar, K. Nielsch, H. Kalt, A. Krost, M. Zacharias, and U. Gösele. *Template-assisted large-scale ordered arrays of ZnO pillars for optical and piezoelectric applications*. Small **2**(2006), 561
- [47] Y. Li, M. Feneberg, A. Reiser, M. Schirra, R. Enchelmaier, A. Ladenburger, A. Langlois, R. Sauer, K. Thonke, J. Cai, and H. Rauscher. *Au-catalyzed growth processes and luminescence properties of ZnO nanopillars on Si*. J. Appl. Phys. **99**(2006), 054307
- [48] J. Sartor. *Wachstum und Dotierung von ZnO-Nanostrukturen* (Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH), 2008)
- [49] M. Wissinger. *ZnO Nanostrukturen - Wachstum und optische Eigenschaften* (Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH), 2007)

- [50] R. S. Wagner and W. C. Ellis. *Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth*. Appl. Phys. Lett. **4**(1964), 89
- [51] J. Lee, T. Tanaka, J. Lee, and H. Mori. *Effect of substrates on the melting temperature of gold nanoparticles*. Calphad **31**(2007), 105
- [52] E. C. Greyson, Y. Babayan, and T. W. Odom. *Directed growth of ordered arrays of small-diameter ZnO nanowires*. Adv. Materials **16**(2004), 1348
- [53] T. Mårtensson, M. Borgström, W. Seifert, B. J. Ohlsson, and L. Samuelson. *Fabrication of individually seeded nanowire arrays by vapour-liquid-solid growth*. Nanotechnology **14**(2003), 1255
- [54] D. S. Kim, R. Ji, H. J. Fan, F. Bertram, R. Scholz, A. Dadgar, K. Nielsch, A. Krost, J. Christen, U. Gösele, and M. Zacharias. *Laser-interference lithography tailored for highly symmetrically arranged ZnO nanowire arrays*. Small **3**(2006), 76
- [55] K. Kempa, B. Kimball, J. Rybczynski, Z. P. Huang, P. F. Wu, D. Steeves, M. Sennett, M. Giersig, D. V. G. L. N. Rao, D. L. Carnahan, D. Z. Wang, J. Y. Lao, W. Z. Li, and Z. F. Ren. *Photonic crystals based on periodic arrays of aligned carbon nanotubes*. Nano Lett. **3**(2003), 13
- [56] S.-W. Kim, S. Fujita, and Shigeo Fujita. *ZnO nanowires with high aspect ratios grown by metalorganic chemical vapor deposition using gold nanoparticles*. Appl. Phys. Lett. **86**(2005), 153119
- [57] E. Piscopiello, L. Tapfer, M. V. Antisari, P. Paiano, P. Prete, and N. Lovergine. *Formation of epitaxial gold nanoislands on (100) silicon*. Phys. Rev. B **78**(2008), 035305
- [58] H. Zhou, M. Wissinger, J. Fallert, R. Hauschild, F. Stelzl, C. Klingshirn, and H. Kalt. *Ordered, uniform-sized ZnO nanolaser arrays*. Appl. Phys. Lett. **91**(2007), 181112
- [59] H. Zhou, J. Fallert, J. Sartor, R. J. B. Dietz, C. Klingshirn, H. Kalt, D. Weissenberger, D. Gerthsen, H. Zeng, and W. Cai. *Ordered n-type ZnO nanorod arrays*. Appl. Phys. Lett. **92**(2008), 132112
- [60] D. M. Hofmann, D. Pfisterer, J. Sann, B. K. Meyer, R. Tena-Zaera, V. Munoz-Sanjose, T. Frank, and G. Pens. *Properties of the oxygen vacancy in ZnO*. Appl. Phys. A **88**(2007), 147
- [61] D. C. Look, J. W. Hemsky, and J. R. Sizelove. *Residual native shallow donor in ZnO*. Phys. Rev. Lett. **82**(1999), 2552

- [62] J. R. Haynes. *Experimental proof of the existence of a new electronic complex in silicon*. Phys. Rev. Lett. **4**(1960), 361
- [63] D.S. Kim, J. Fallert, A. Lotnyk, R. Scholz, E. Pippel, S. Senz, H. Kalt, U. Gösele, and M. Zacharias. *Growth and optical properties of phosphorus-doped ZnO nanowires*. Sol. Stat. Comm. **143**(2007), 570
- [64] B. Q. Cao, M. Lorenz, A. Rahm, H. von Wenckstern, C. Czekalla, J. Lenzner, G. Benndorf, and M. Grundmann. *Phosphorus acceptor doped ZnO nanowires prepared by pulsed-laser deposition*. Nanotechnology **18**(2007), 455707
- [65] B. Q. Cao, M. Lorenz, M. Brandt, H. von Wenckstern, J. Lenzner, G. Biehne, and M. Grundmann. *p-type conducting ZnO:P microwires prepared by direct carbothermal growth*. Phys. Stat. Sol. (RRL) **2**(2008), 37
- [66] D. C. Look, D. C. Reynolds, C. W. Litton, R. L. Jones, D. B. Eason, and G. Cantwell. *Characterization of homoepitaxial p-type ZnO grown by molecular beam epitaxy*. Appl. Phys. Lett. **81**(2002), 1830
- [67] X. D. Yang, Z. Y. Xu, Z. Sun, B. Q. Sun, L. Ding, F. Z. Wang, and Z. Z. Ye. *Recombination property of nitrogen-acceptor-bound states in ZnO*. J. Appl. Phys. **99**(2006), 046101
- [68] J. F. Rommeluère, L. Svob, F. Jomard, J. Mimila-Arroyo, A. Lusson, V. Sallet, and Y. Marfaing. *Electrical activity of nitrogen acceptors in ZnO films grown by metalorganic vapor phase epitaxy*. Appl. Phys. Lett. **83**(2003), 287
- [69] E. Przeździecka, E. Kamińska, K. P. Korona, E. Dynowska, W. Dobrowolski, R. Jakiea, L. Kłopotowski, and J. Kossut. *Photoluminescence study and structural characterization of p-type ZnO doped by N and/or As acceptors*. Semicond. Sci. Technol. **22**(2007), 10
- [70] M. Schirra, R. Schneider, A. Reiser, G. M. Prinz, M. Feneberg, J. Biskupek, U. Kaiser, C. E. Krill, K. Thonke, and R. Sauer. *Stacking fault related 3.31-eV luminescence at 130-meV acceptors in zinc oxide*. Phys. Rev. B. **77**(2008), 125215
- [71] L. Schneider, S. V. Zaitsev, G. Bacher, W. Jin, and M. Winterer. *Recombination dynamics in ZnO nanoparticles produced by chemical vapor synthesis*. J. Appl. Phys. **102**(2007), 023524
- [72] Y. Danhara, T. Hirai, Y. Harada, and N. Ohno. *Exciton luminescence of ZnO fine particles*. Phys. Stat. Sol. (c) **3**(2006), 3565

- [73] V. A. Fonoberov, K. A. Alim, A. A. Balandin, F. Xiu, and J. Liu. *Photoluminescence investigation of the carrier recombination processes in ZnO quantum dots and nanocrystals*. Phys. Rev. B. **73**(2006), 165317
- [74] J. Fallert, R. Hauschild, F. Stelzl, A. Urban, M. Wissinger, H. Zhou, C. Klingshirn, and H. Kalt. *Surface-state related luminescence in ZnO nanocrystals*. J. Appl. Phys. **101**(2007), 073506
- [75] B. P. Zhang, N. T. Binh, Y. Segawa, K. Wakatsuki, and N. Usami. *Optical properties of ZnO rods formed by metalorganic chemical vapor deposition*. Appl. Phys. Lett. **83**(2003), 1635
- [76] M. Wei, D. Zhi and J. L. MacManus-Driscoll. *Self-catalysed growth of zinc oxide nanowires*. Nanotechnology **16**(2005), 1364
- [77] X. Han, G. Wang, Q. Wang, L. Cao, R. Liu, B. Zou, and J. G. Hou. *Ultra-violet lasing and time-resolved photoluminescence of well-aligned ZnO nanorod arrays*. Appl. Phys. Lett. **86**(2005), 223106
- [78] M.-C. Jeong, B.-Y. Oh, M.-H. Ham, and J.-M. Myoung. *Electroluminescence from ZnO nanowires in n-ZnO film/ZnO nanowire array/p-GaN film heterojunction light-emitting diodes*. Appl. Phys. Lett. **88**(2006), 202105
- [79] D. C. Kim, W. S. Han, H. K. Cho, B. H. Kong, and H. S. Kim. *Multidimensional ZnO light-emitting diode structures grown by metal organic chemical vapor deposition on p-Si*. Appl. Phys. Lett. **91**(2007), 231901
- [80] J. Eichler, and H. J. Eichler. *Laser - Bauformen, Strahlführung, Anwendungen, 6. Auflage* (Springer, Heidelberg, 2006)
- [81] F. K. Kneubühl, and M. W. Sigrist. *Laser, 6. Auflage* (B. G. Teubner, Wiesbaden, 2005)
- [82] B. E. A. Saleh, and M. C. Teich. *Fundamentals of photonics* (Jon Wiley & Sons, New York, 1991)
- [83] D. Meschede. *Optik, Licht und Laser, 2. Auflage* (B. G. Teubner, Wiesbaden, 2005)
- [84] C. Klingshirn. *Über die spontane und stimulierte Emission von ZnO nach Zweiquantenanregung*. Sol. Stat. Comm. **13**(1973), 297
- [85] C. F. Zhang, Z. W. Dong, G. J. You, S. X. Qian, and H. Deng. *Multiphoton route to ZnO nanowire lasers*. Opt. Lett. **31**(2006), 3345

- [86] W. Martienssen. *The optical absorption edge in ionic crystals*. J. Phys. Chem. Solids **8**(1959), 194
- [87] N. F. Mott. *Metal-Insulator transition*. Rev. Mod. Phys. **40**(1968), 677
- [88] C. Klingshirn, and H. Haug. *Optical properties of highly excited direct gap semiconductors*. Phys. Reports **70**(1981), 315
- [89] S. W. Koch, M. Kira, G. Khitrova, and H. M. Gibbs. *Semiconductor excitons in new light*. Nature Mat. **5**(2006), 523
- [90] H. Priller, J. Brückner, Th. Gruber, C. Klingshirn, H. Kalt, A. Waag, H. J. Ko, and T. Yao. *Comparison of linear and nonlinear optical spectra of various ZnO epitaxial layers and of bulk material obtained by different experimental techniques*. Phys. Stat. Sol. (b) **241**(2004), 587
- [91] D. M. Bagnall, Y. F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, S. Koyama, M. Y. Shen, and T. Goto. *Optically pumped lasing of ZnO at room temperature*. Appl. Phys. Lett. **70**(1997), 2230
- [92] Y. Chen, N. T. Tuan, Y. Segawa, H. Ko, S. Hong, and T. Yao,. *Stimulated emission and optical gain in ZnO epilayers grown by plasma-assisted molecular-beam epitaxy with buffers*. Appl. Phys. Lett. **78**(2001), 1469
- [93] C. Klingshirn, R. Hauschild, J. Fallert, and H. Kalt. *Room-temperature stimulated emission of ZnO: Alternatives to excitonic lasing*. Phys. Rev. B **75**(2007), 115203
- [94] J. M. Hvam. *Exciton interaction in Photoluminescence from ZnO*. Phys. Stat. Sol. (b) **63**(1974), 511
- [95] S. W. Koch, H. Haug, G. Schmieder, W. Bohnert, and C. Klingshirn. *Stimulated intrinsic recombination processes in II-VI compounds*. Phys. Stat. Sol. (b) **89**(1978), 431
- [96] P. Vashishta, and R. K. Kalia. *Universal behaviour of exchange-correlation energy in electron-hole liquid*. Phys. Rev. B **15**(1982), 6492
- [97] R. Zimmermann. *Nonlinear optics and the Mott transition in semiconductors*. Phys. Stat. Sol. (b) **146**(1988), 371
- [98] H.-E. Swoboda, M. Sence, F. A. Majumder, M. Rinker, J.-Y. Bigot, J. B. Grun, and C. Klingshirn. *Properties of the electron-hole plasma in II-VI compounds as a function of temperature*. Phys. Rev. B **39**(1989), 11019

- [99] K. Bohnert, G. Schmieder, and C. Klingshirn. *Gain and reflection spectroscopy and the present understanding of the electron-hole plasma*. Phys. Stat. Sol. (b) **98**(1980), 175
- [100] R. Menzel. *Photonics, 2. Auflage* (Springer, Heidelberg, 2007)
- [101] H. Yoshikawa, and S. Adachi. *Optical constants of ZnO*. Jpn. J. Appl. Phys. **36**(1997), 6237
- [102] Massachusetts Institute of Technology (MIT). *Freie numerische Software Meep*. <http://ab-initio.mit.edu/wiki/index.php/Meep>, 2008
- [103] A. Farjadpour, D. Roundy, A. Rodriguez, M. Ibanescu, P. Bermel, J. D. Joannopoulos, S. G. Johnson, and G. Burr. *Improving accuracy by subpixel smoothing in the finite-difference time-domain*. Opt. Lett. **31**(2006), 2972
- [104] E. Hecht. *Optik, 4. Auflage* (Oldenburg Wissenschaftsverlag, München, 2005)
- [105] L. Bauer, and E. L. Reiss. *Cutoff wavenumbers and modes of hexagonal waveguides*. SIAM J. Appl. Math. **35**(1978), 508
- [106] COMSOL Multiphysics GmbH. *Kommerzielle Software COMSOL MULTI-PHYSICS ®*. <http://www.comsol.de>, 2008
- [107] R. Hauschild. *ZnO-Nanosäulen als Laseremitter* (Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 2006)
- [108] J. Hecht. *Understanding fiber optics, 5. Auflage* (Pearson Education Inc., New Jersey, 2006)
- [109] T. Nobis, E. M. Kaidashev, A. Rahm, M. Lorenz, and M. Grundmann. *Whispering gallery modes in nanosized dielectric resonators with hexagonal cross section*. Phys. Rev. Lett. **93**(2004), 103903
- [110] L. Sun, Z. Chen, Q. Ren, K. Yu, L. Bai, W. Zhou, H. Xiong, Z. Q. Zhu, and X. Shen. *Direct observation of whispering gallery mode polaritons and their dispersion in a ZnO tapered microcavity*. Phys. Rev. Lett. **100**(2008), 156403
- [111] D. Wang, H. W. Seo, C.-C. Tin, M. J. Bozack, J. R. Williams, M. Parka, and Y. Tzeng. *Lasing in whispering gallery mode in ZnO nanonails*. J. Appl. Phys. **99**(2006), 093112
- [112] C. Czekalla, C. Sturm, R. Schmidt-Grund, B. Cao, M. Lorenz, and M. Grundmann. *Whispering gallery mode lasing in zinc oxide microwires*. Appl. Phys. Lett. **92**(2008), 241102

- [113] L. K. van Vugt, S. Rühle, and D. Vanmaekelbergh. *Phase correlated nondirectional emission from the end facets of a ZnO nanowire*. Nano Lett. **6**(2006), 2707
- [114] J. C. Johnson, H. Yan, P. Yang, and R. J. Saykally. *Optical cavity effects in ZnO nanowire lasers and waveguides*. J. Phys. Chem. B **107**(2003), 8816
- [115] J. Fallert, R. J. B. Dietz, H. Zhou, J. Sartor, C. Klingshirn, and H. Kalt. *Lasing in single ZnO nanorods after fs- and ns-pulsed excitation*. Phys. Stat. Sol. (c) **6**(2009), 449
- [116] H. Haug, and S. Schmitt-Rink. *Basic mechanisms of the optical nonlinearities of semiconductors near the band edge*. J. Opt. Soc. Am. B **2**(1985), 1135
- [117] M. Hauser. *Messungen zur Lumineszenzausbeute an Zinkoxid* (Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH), 2007)
- [118] T. Someya, R. Werner, A. Forchel, M. Catalano, R. Cingolani, and Y. Arakawa. *Room temperature lasing at blue wavelengths in gallium nitride microcavities*. Science **285**(1999), 1905
- [119] A. Gearba, and G. Cone. *Numerical analysis of laser mode competition and stability*. Phys. Lett. A **269**(2000), 112
- [120] G. M. Prinz, A. Reiser, T. Röder, M. Schirra, M. Feneberg, U. Röder, R. Sauer, K. Thonke, S. Gsell, M. Schreck, and B. Stritzker. *Growth of zinc oxide nanopillars on an iridium/yttria-stabilized zirconia/silicon substrate*. Appl. Phys. Lett. **90**(2007), 233115
- [121] J. Fallert, F. Stelzl, H. Zhou, A. Reiser, K. Thonke, R. Sauer, C. Klingshirn, and H. Kalt. *Lasing dynamics in single ZnO nanorods*. Opt. Express **16**(2008), 1125
- [122] J. Fallert, F. Stelzl, H. Zhou, M. Wissinger, M. Hauser, C. Klingshirn, H. Kalt, D. S. Kim, M. Zacharias, Anton Reiser, Klaus Thonke, and Rolf Sauer. *Dynamics of stimulated emission in single ZnO nanorod resonators*. J. Kor. Phys. Soc. **53**(2008), 2840
- [123] L. Wischmeier, C. Bekeny, T. Voss, S. Börner, and W. Schade. *Optical properties of single ZnO nanowires*. Phys. Stat. Sol. (b) **243**(2006), 919
- [124] H. I. Smith, F. J. Bachner, and N. Efremow. *A high-yield photolithographic technique for surface wave devices*. J. Electrochem. Soc. **118**(1971), 821

- [125] R. Kitamura, L. Pilon, and M. Jonasz. *Optical constants of silica glass from extreme ultraviolet to far infrared at near room temperature*. Appl. Optics **46**(2007), 8118
- [126] Y. S. Park, and J. R. Schneider. *Index of refraction of ZnO*. J. Appl. Phys **39**(1968), 3049
- [127] F. M. Weber, M. Karl, J. Lupaca-Schomber, W. Löffler, S. Li, T. Passow, J. Hawecker, D. Gerthsen, H. Kalt, and M. Hetterich. *Optical modes in pyramidal GaAs microcavities*. Appl. Phys. Lett. **90**(2007), 161104
- [128] D. G. Cahill, and R. O. Pohl. *Thermal conductivity of amorphous solids above the plateau*. Phys. Rev. B **35**(1987), 4067
- [129] A. J. Ramponi, and J. A. Caird. *Fluorescence quantum efficiency and optical heating efficiency in laser crystals and glasses by laser calorimetry*. J. Appl. Phys. **63**(1988), 5476
- [130] K. Thonke, A. Reiser, M. Schirra, M. Feneberg, G. M. Prinz, T. Röder, R. Sauer, J. Fallert, F. Stelzl, H. Kalt, S. Gsell, M. Schreck, and B. Stritzker. *ZnO nanostructures: optical resonators and lasing*. Adv. Sol. Stat. Phys. - im Druck
- [131] K. Nakanishi, I. Suemune, Y. Fujii, Y. Kuroda, and M. Yamanishi. *Extremely-low-threshold and high-temperature operation in a photopumped ZnSe/ZnSSe blue laser*. Appl. Phys. Lett. **59**(1991), 1401
- [132] Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg (LUBW). *Anwendung von Nanopartikeln*. <http://www.lubw.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/29564/>, 2007
- [133] F. Stelzl. *Nanolaser aus ZnO* (Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH), 2007)
- [134] D. Pfisterer, J. Sann, D. M. Hofmann, M. Plana, A. Neumann, M. Lerch, and B. K. Meyer. *Incorporation of Nitrogen acceptors in ZnO powder*. Phys. Stat. Sol. (b) **243**(2006), R1
- [135] J.-P. Richters, T. Voss, L. Wischmeier, I. Rückmann, and J. Gutowski. *Influence of polymer coating on the low-temperature photoluminescence properties of ZnO nanowires*. Appl. Phys. Lett. **92**(2008), 011103
- [136] J. Grabowska, A. Meaney, K. K. Nanda, J.-P. Mosnier, M. O. Henry, J.-R. Duclère, and E. McGlynn. *Surface excitonic emission and quenching effects*



- in ZnO nanowire/nanowall systems: Limiting effects on device potentia.* Phys. Rev. B **71**(2005), 115439
- [137] B. Guo, Z. R. Qiu, and K. S. Wonga. *Intensity dependence and transient dynamics of donor-acceptor pair recombination in ZnO thin films grown on (001) silicon.* Appl. Phys. Lett. **82**(2003), 2290
- [138] V. V. Ursaki, I. M. Tiginyanu, V. V. Zalamai, V. M. Masalov, E. N. Samarov, G. A. Emelchenko, and F. Briones. *Photoluminescence and resonant Raman scattering from ZnO-opal structures.* J. Appl. Phys. **96**(2004), 1001
- [139] A. Zeuner, H. Alves, D. M. Hofmann, B. K. Meyer, A. Hoffmann, U. Haboek, M. Strassburg, and M. Dworzak. *Optical properties of the Nitrogen acceptor in epitaxial ZnO.* Phys. Stat. Sol. (b) **234**(2002), R7
- [140] É. I. Rashba, and G. É. Gurgenishvili. *Edge absorption theory in semiconductors.* Sov. Phys. Sol. Stat. **4**(1962), 759
- [141] A. N. Starukhin, and B. S. Razbirin. *Effect of binding energy on the kinetics of radiative and nonradiative recombination of bound excitons.* Journal of Experimental and Theoretical Physics **96**(2003), 78
- [142] Y. Zhang, G. Du, X. Yang, B. Zhao, Y. Ma, T. Yang, H. C. Ong, D. Liu, and S. Yang. *Effect of annealing on ZnO thin films grown on (001) silicon substrate by low-pressure metalorganic chemical vapour deposition.* Semicond. Sci. Technol. **19**(2004), 755
- [143] D. W. Hamby, D.A. Lucca, J.-K. Lee, M. Nastasi, H. S. Kang, and S. Y. Lee. *Effects of hydrogen implantation on the photoluminescence and carrier mobility of ZnO films.* Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B **249**(2006), 196
- [144] P. W. Anderson. *The question of classical localization A theory of white paint?* Philosophical Magazine B **52**(1985), 505
- [145] S. John. *Electromagnetic absorption in a disordered medium near a photon mobility edge.* Phys. Rev. Lett. **53**(1984), 2169
- [146] H. Cao. *Lasing in Random Media.* Waves Random Media **13**(2003), R1
- [147] N. M. Lawandy, R. M. Balachandran, A. S. L. Gomes, and E. Sauvain. *Laser action in strongly scattering media.* Nature **368**(1994), 436
- [148] D. Anglos, A. Stassinopoulos, R. N. Das, G. Zacharakis, M. Psyllaki, R. Jakubiak, R. A. Vaia, E. P. Giannelis, and S. H. Anastasiadis. *Random laser action in organic inorganic nanocomposites.* J. Opt. Soc. Am. B **21**(2004), 208

- [149] J. C. Dainty. *Laser speckle and related phenomena* (Springer, Heidelberg, 1984)
- [150] P.-E. Wolf, and G. Maret. *Weak localization and coherent backscattering of photons in disordered media*. Phys. Rev. Lett. **55**(1985), 2696
- [151] S. John. *Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices*. Phys. Rev. Lett. **58**(1987), 2486
- [152] D. S. Wiersma, P. Bartolini, A. Lagendijk, and R. Righini. *Localization of light in a disordered media*. Nature **390**(1997), 671
- [153] P. W. Anderson. *Absence of diffusion in certain random lattices*. Phys. Rev. **109**(1958), 1492
- [154] D. Dragoman, and M. Dragoman. *Quantum-classical analogies* (Springer, Heidelberg, 2004)
- [155] V. M. Apalkov, M. E. Raikh, and B. Shapiro. *Random resonators and prelocalized modes in disordered dielectric films*. Phys. Rev. Lett. **89**(2002), 016802
- [156] H. E. Türeci, L. Ge, S. Rotter, and A. D. Stone. *Strong interaction in multi-mode random lasers*. Science **320**(2008), 643
- [157] Y. Ling, H. Cao, A. L. Burin, M. A. Ratner, X. Liu, and R. P. H. Chang. *Investigation of random lasers with resonant feedback*. Phys. Rev. A **64**(2001), 063808
- [158] V. M. Markushev, M. V. Ryzhkov, and C. M. Briskina. *Characteristic properties of ZnO random laser pumped by nanosecond pulses*. Appl. Phys. B **84**(2006), 333
- [159] R. J. B. Dietz. *Random Lasing in nanokristallinen Pulvern aus Zinkoxid* (Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH), 2008)
- [160] M. A. Noginov, N. E. Noginova, H. J. Caulfield, P. Venkateswarlu, T. Thompson, M. Mahdi, and V. Ostroumov. *Short-pulsed stimulated emission in the powders of  $NdAl_3(BO_3)_4$ ,  $NdSc_3(BO_3)_4$ , and  $Nd:Sr_5(PO_4)_3F$  laser crystals*. J. Opt. Soc. Am. B **13**(1996), 2024
- [161] X. H. Wu, A. Yamilov, H. Noh, H. Cao, E. W. Seelig, and R. P. H. Chang. *Random lasing in closely packed resonant scatterers*. J. Opt. Soc. Am. B **21**(2004), 159

## LITERATURVERZEICHNIS

---

- [162] K. L. van der Molen, R. W. Tjerkstra, A. P. Mosk, and A. Lagendijk. *Spatial extent of random laser modes*. Phys. Rev. Lett. **98**(2007), 143901
- [163] C. M. Aegerter, M. Störzer, S. Fiebig, W. Bührer, and G. Maret. *Observation of Anderson localization of light in three dimensions*. J. Opt. Soc. Am. A **24**(2007), A23

# Abbildungsverzeichnis

2.1	ZnO Kristallstruktur in der Wurtzitphase . . . . .	8
2.2	Bandstruktur von ZnO um den $\Gamma$ -Punkt . . . . .	9
2.3	Dispersionsrelation von Exzitonen . . . . .	11
2.4	Photolumineszenz einer ZnO-Volumenprobe . . . . .	13
3.1	Aufbauskizze zum ZnO-Wachstum . . . . .	19
3.2	Wachstumsprozesse von ZnO-Nanosäulen . . . . .	20
3.3	Strukturierung des Katalysators . . . . .	22
3.4	Photolumineszenz Indium-dotierter Nanosäulen . . . . .	24
3.5	Photolumineszenz Phosphor-dotierter Nanosäulen . . . . .	26
4.1	Vergleich eines resonatorlosen Superstrahlers und eines Lasers mit Resonator . . . . .	31
4.2	Schematische Übersicht optischer Emissionsbanden in Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration . . . . .	34
4.3	Optische Emission in einem invertierten Elektron-Loch-Plasma . . . . .	36
4.4	Bandkantenrenormierung in Abhängigkeit der Ladungsträgerdichte . . . . .	38
4.5	Verstärkungskurven eines Elektron-Loch-Plasmas . . . . .	40
4.6	Strahlungsverluste einer ZnO-Nanosäule . . . . .	43
4.7	Numerische Berechnung geführter Wellenleitermoden in ZnO-Nanosäulen . . . . .	46

## ABBILDUNGSVERZEICHNIS

---

5.1	Schema des experimentellen Aufbaus zur zeitaufgelösten Lumineszenzmessung einzelner ZnO-Nanosäulen . . . . .	50
5.2	Zeitaufgelöste Messung der Laseremission . . . . .	53
5.3	Multimodale Laseremission einer einzelnen Nanosäule . . . . .	55
5.4	Multimodale Laseremission einer einzelnen Nanosäule . . . . .	56
5.5	Messung einer einzelnen Nanosäulen . . . . .	57
5.6	Emissionsdynamik einer einzelnen Nanosäule . . . . .	58
5.7	Zeitliche Verschiebung der Lasermoden . . . . .	60
5.8	Vergleich der Emissionsdynamik ähnlicher Nanosäulen . . . . .	61
5.9	Vergleich der Emissionsdynamik verschiedener Nanosäulen . . . . .	62
5.10	Numerische Simulation zur Verschiebung der Modenpositionen . . . . .	64
5.11	Temperaturabhängigkeit der Laseremission unter fs-Anregung. . . . .	67
6.1	Schema des experimentellen Aufbaus zur quasistationären Messung von ZnO-Nanosäulen. . . . .	70
6.2	Probenpräparation zur Messung einzelner Nanosäulen . . . . .	72
6.3	Laseremission einer abgelösten Nanosäulen . . . . .	74
6.4	Einzelpulsspektren . . . . .	76
6.5	Abschätzung der Erhitzung in einer Nanosäule nach ns-Anregung . . . . .	79
6.6	Räumliche Abstrahlung einer abgelösten Nanosäulen . . . . .	80
6.7	Vergleich der Laserschwelen von Nanosäulen verschiedener Länge . . . . .	81
6.8	Temperaturabhängigkeit der Laserschwelle und der spektralen Modenposition . . . . .	83
6.9	Verlauf der intensitätsabhängigen PL mit der Temperatur . . . . .	85
7.1	Elektronenmikroskopische Aufnahmen der nanokristallinen ZnO-Pulver . . . . .	88
7.2	Photolumineszenz der verschiedenen ZnO-Pulver . . . . .	90
7.3	Temperaturabhängige Quanteneffizienz der verschiedenen Pulver . . . . .	92

7.4	Verhältnis zwischen der A und BEC-Bande in der Photolumineszenzintensität . . . . .	93
7.5	Temperaturabhängigkeit der Photolumineszenz verschiedener Pulver .	95
7.6	Variation der optischen Anregungsstärke im Bereich linearer Optik . .	96
7.7	Vergleich der Zerfallszeiten von A-Bande und flacher BEC-Rekombination . . . . .	97
7.8	Thermischer Behandlung der ZnO-Pulver . . . . .	99
8.1	Schematische Darstellung zur Lichtausbreitung in stark streuenden Medien . . . . .	103
8.2	Schematische Darstellung der Anderson Lokalisierung . . . . .	105
8.3	Fluktuation des Random Lasing unter Einzelpulsanregung . . . . .	109
8.4	Kriterien zur Bestimmung der Laserschwelle . . . . .	110
8.5	Räumliche Fluktuation des Random Lasing . . . . .	111
8.6	Vergleich der relativen Häufigkeit für das Auftreten von Random Lasing	113
8.7	Random Lasing Emission nach Annealing . . . . .	116
8.8	Laseremission bis zu tiefen Temperaturen . . . . .	118
8.9	Reduktion der Emissionsfluktuationen in mikroskopischen Feldern . .	120
8.10	Mikroskopisch definierte Felder aus ZnO-Pulver . . . . .	121
8.11	Räumliche Modenausdehnung in strukturierten Feldern . . . . .	123
8.12	Zweidimensionale Ausdehnung einzelner Moden . . . . .	124



# Danksagung

Das letzte Kapitel widme ich all denen, die mich bei meiner Arbeit unterstützt haben:

Mein Dank gilt Prof. Dr. Heinz Kalt für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die Betreuung dieser Arbeit. Insbesondere für sein Interesse an und Vertrauen in meine Arbeit, sowie die von ihm geschaffenen Möglichkeiten zum Besuch einer Vielzahl von Konferenzen und Tagungen.

Bei Prof. Dr. Claus Klingshirn möchte ich mich für die freundliche Übernahme des Korreferats und die mir angebotene Stelle bedanken. Ebenso für die gute Zusammenarbeit und die stete Möglichkeit zu Diskussionen rund um Zinkoxid.

Für die äußerst produktive Zusammenarbeit und das hervorragende Arbeitsklima will ich sämtlichen Mitarbeitern in den Arbeitsgruppen Kalt und Klingshirn danken. Insbesondere bei jenen, die sich während dieser Zeit ebenfalls mit Zinkoxid beschäftigten: Huijuan Zhou, Robert Hauschild, Mario Hauser, Janos Sartor, Markus Wissiger und Viktor Zalamai, sowie den von mir betreuten Diplomanden Felix Stelzl, Roman Dietz, Florian Maier-Flaig und Daniel Schneider. Ebenso bei Alexander Hepting, der stets mit viel Einsatz alle erdenklichen Laborprobleme lösen konnte.

Bedanken möchte ich mich außerdem bei:

Den Mitarbeitern der Elektronikwerkstatt für die Wartung sämtlicher Computer und anderer Geräte, sowie der feinmechanischen Werkstatt für die Herstellung zahlreicher erforderlicher Bauteile.

Dem Sekretariat für die Hilfe bei verwaltungstechnischen Problemen.

Matthias Karl, Janos Sartor, Daniel Schneider und Martina Rapp für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) und dem Kompetenznetz für Funktionelle Nanostrukturen des Landes Baden-Württemberg (KFN) durch deren finan-



## Danksagung

---

zielle Förderung diese Arbeit erst entstehen konnte.

Der Karlsruhe School of Optics and Photonics (KSOP) für weitere finanzielle Unterstützung und den zahlreichen Angeboten zur ergänzenden Weiterbildung während der Promotion.

Meinen Eltern, meiner ganzen Familie und meinen Freunden, die alle stets für mich da waren und die nötige Wurzel bildeten aus der man stabil wachsen kann.

Und natürlich ganz besonderen Dank an meine Frau Nicole, für ihre Liebe und unser gemeinsames Leben.