

ZnO-Nanosäulen als Laseremitter

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

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Phys. Robert Hauschild
aus Tegernsee

Tag der mündlichen Prüfung : 28.07.2006
Referent : Prof. Dr. H. Kalt
Korreferent : Prof. Dr. C. F. Klingshirn

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Wachstum und Charakterisierung von ZnO-Nanostrukturen	5
2.1	Kristallsymmetrie	7
2.2	ZnO-Nanosäulen	9
2.3	VLS-Mechanismus	12
2.4	Vorstrukturierungstechniken	14
2.5	Optische Eigenschaften	20
3	Präparation und Strukturierung einzelner Nanosäulen	23
3.1	Herauspräparation individueller Nanosäulen	23
3.2	Vorstrukturierung von Substraten für das VLS- und ECD-Wachstum	28
4	Defekte und Dotierung	31
4.1	Absättigung von Defekten	31
4.2	P-Dotierung	33
5	Optische Verstärkung und stimulierte Emission	37
5.1	Exzitonische Verstärkungsprozesse	37
5.2	Stimulierte Band-Band-Übergänge	44
5.3	Laseremission	48
6	Random Lasing	51
7	Experimentelle Beobachtung von Laseremission	57
7.1	Experimenteller Aufbau	57
7.2	Intensität der Photolumineszenz	60
7.3	Zeitverhalten der PL	63
7.4	Spektrale Position der Laseremission	65
7.5	Abbau der Inversion durch Diffusion	67

8	Nanosäulen als Resonatoren	71
8.1	Nanosäulen als Fabry-Pérot-Resonatoren	71
8.2	3D-Modell eines Nanosäulen-Resonators	75
8.3	Ratengleichungsmodell der Laseremission	79
8.4	Whispering Gallery Modes	81
8.5	Fazit	84
9	Nanosäulen als Wellenleiter	85
9.1	Zahl der Wellenleitermoden	90
9.2	Dispersion	92
9.3	Multimode Lasing	93
9.4	Modale Verstärkung	97
9.5	Kopplung von Nanosäulen	103
9.6	Unterdrückung der P-Bande	107
9.7	Fazit	109
10	Zusammenfassung	111
A	Energietransfer in künstlichen Lichtsammel­molekülen	115
B	Probenverzeichnis und ZnO-Materialkonstanten	125
	Publikationen	127
	Literaturverzeichnis	131
	Danksagung	143

Kapitel 1

Einleitung

Als Halbleiter mit direkter Bandlücke im nahen UV steht Zinkoxid (ZnO) in unmittelbarer Konkurrenz zum wesentlich etablierteren Galliumnitrid (GaN). Der zur Zeit technologisch und wirtschaftlich wichtigste Einsatzbereich von GaN liegt in Leuchtdioden („light emitting diode“= LED). Durch die Kombination mit einem Fluoreszenzfarbstoff lässt sich das Licht einer UV-LED in die gewünschte Wellenlänge konvertieren. Bei der Verwendung mehrerer Farbstoffe kann durch additive Farbmischung weißes Licht erzeugt werden. Leuchtdioden weisen gegenüber Glühfadenlampen eine Vielzahl von Vorteilen auf: Sie sind mechanisch stabiler, haben eine längere Lebensdauer und produzieren dank ihres höheren Wirkungsgrades weniger Abwärme. Mittelfristig werden so weiße Leuchtdioden aufgrund ihrer überlegenen Eigenschaften herkömmliche Glühfadenlampen aus vielen Anwendungsbereichen verdrängen. Im umsatzstarken Marktbereich der Beleuchtungstechnik kommt somit Leuchtdioden eine steigende Bedeutung zu.

Gerade im Bereich der Weißlichtdioden aber begünstigen die schwierige technologische Handhabbarkeit von GaN sowie die komplizierte patentrechtliche Situation ein wissenschaftliches und wirtschaftliches Engagement in auf ZnO basierenden Bauelemente. Schlüsselpatente auf weiße GaN-LEDs werden vor allem von den Firmen Nichia, Osram, Toyoda Gosei, Cree und Lumileds gehalten, die untereinander ihre Patentstreitigkeiten beigelegt und wechselseitige Lizenzierungsabkommen geschlossen haben [1]. Dadurch, dass diese Firmen Patente halten, die sich zum Teil überschneiden und deren Gültigkeit gerichtlich nicht bewertet wurde, ist nicht klar, welche Technologie von wem lizenziert werden muss. Durch die Verwendung von ZnO statt GaN ergibt sich ein Unterscheidungsmerkmal zu bereits patentierten Technologien. Die intensiven Forschungsbemühungen ZnO zu einem Alternativmaterial zu GaN aufzubauen können bereits wichtige Erfolge aufweisen. Lange Zeit scheiterte der Einsatz von ZnO daran, dass keine zuverlässige Methode existierte, um

dauerhaft p-dotiertes ZnO herzustellen. Dies ist im wesentlichen darauf zurückzuführen, dass beim Einbau des Akzeptors immer auch Wasserstoff, der als Donator wirkt, eingebaut wird, was effektiv zu einer Kompensation führt. Dieses Problem kann aber durch eine Modulation der Wachstumstemperatur behoben werden [2]. Auf Grundlage dieser Technik konnten so erste, bei Raumtemperatur funktionsfähige Leuchtdioden hergestellt werden [3].

Im Hinblick auf andere Anwendungen ist entweder GaN oder ZnO besser geeignet, abhängig von den geforderten physikalischen Eigenschaften. GaN ist z. B. härter und damit leichter zu handhaben als ZnO. Die geringere Härte von ZnO ist aber in anderer Hinsicht von Vorteil, da Punktdefekte schon bei Raumtemperatur von selbst ausheilen, was den Einsatz von ZnO als Strahlungssensor ermöglicht und es als Material für Weltraumanwendungen interessant macht [4, 5]. Die thermische Leitfähigkeit von ZnO ist im Vergleich zu GaN bei Raumtemperatur nur etwa halb so groß [6]. Für LED-Anwendungen ist bei ZnO günstig, dass die Ionisierungsenergie des Akzeptors nur etwa 100 meV beträgt gegenüber 160 meV bei GaN [7]. Ein weiterer Vorteil von ZnO ist, dass es nasschemisch geätzt werden kann. Andere Halbleiter dagegen können nur mit aufwendigeren Ätzverfahren wie z. B. Plasmaätzen strukturiert werden.

Es gibt noch eine Vielzahl weiterer Anwendungsmöglichkeiten von ZnO: Aluminium-dotiertes ZnO (ZAO) ein elektrisch leitfähiges, transparentes Oxid, ist eine mögliche preisgünstigere Alternative zu Indium-Zinn-Oxid (ITO), das als elektrischer Kontakt in Solarzellen, in Flüssigkristall-Anzeigen (LCDs) und in Wärmeschutzfenstern Verwendung findet. Aufgrund des rapide steigenden Indiumbedarfs und damit einhergehend des Weltmarktpreises ist hier das industrielle Interesse an Alternativen groß. Die ZnO-bezogene Materialforschung hat deshalb mittelfristig gute Aussichten auf wirtschaftlichen Erfolg.

Eine Perspektive, die vor allem langfristig weit über die des Volumenmaterials hinausgeht, bieten ZnO-Nanostrukturen.

ZnO besitzt eine starke Tendenz zum selbstorganisierten Wachstum in Nanostrukturen. Durch Variation der Wachstumsbedingungen lassen sich ZnO-Kristalle in einer Vielzahl verschiedener Formen herstellen. In der Literatur finden sich Untersuchungen zu Nanosäulen, -drähten, -bändern, -ringen, -bögen, -spiralen, -röhren, -donuts, -propellern, -bürsten, -dreibeinen, -kämmen, -nägeln und vielem mehr [8, 9].

Allen Nanostrukturen gemein ist, dass sie eine im Vergleich zum Volumenmaterial vergrößerte Oberfläche aufweisen, was deren Einsatz als Wasserstoffsensoren ermöglicht. Besonders dendritische Strukturen können auch als Substratmaterial für farbstoffsensibilisierte Solarzellen verwendet werden [10].

Die im Bezug auf mögliche Anwendungen interessantesten Nanostrukturen der obigen Liste sind Nanosäulen. Das sind hochkristalline, hexagonale Säulen, die mit

einem Durchmesser von 30 nm - 1 μ m und einer Länge von einigen Mikrometern senkrecht auf der Substratoberfläche aufwachsen. Die geringe Kontaktfläche mit dem Substrat sorgt dafür, dass Verspannungen schnell abgebaut werden und die kristalline Qualität die von Epitaxieschichten übertrifft. Deshalb ist es naheliegend Quantentrogstrukturen in Nanosäulen einzubauen [11]. Für Nanosäulen gibt es einen kritischen Durchmesser, unterhalb dessen epitaktisches Wachstum zweier Schichten mit unterschiedlicher Gitterkonstante garantiert ist [12]. Für den Fall einer Gitterfehlانpassung von 0,4% von ZnO/Zn_{0,9}Mg_{0,1}O ergibt sich so ein kritischer Durchmesser von mindestens 130 nm, was Quantentrogstrukturen höchster Qualität möglich macht [13].

Galliumdotierte Nanosäulen laufen nicht nur spitz zu, sondern sind auch gut leitfähig [14]. Daraus ergeben sich Einsatzmöglichkeiten als Feldemitter [15, 16]. Von Vorteil gegenüber Kohlenstoffnanoröhren ist hier, dass ZnO nicht mit dem allgegenwärtigen Sauerstoff reagieren kann. Da ZnO piezoelektrisch ist, ist sowohl der Einsatz von Nanosäulen als Sensor, Aktuator oder auch als piezoelektrischer Generator denkbar [17]. Auch die Eignung als Wellenleiter wurde bereits demonstriert [18].

Ein regelrechter Forschungsboom im Gebiet der ZnO-Nanostrukturen wurde ausgelöst durch die Beobachtung von Laseremission in Nanosäulen bei Raumtemperatur [19]. Zur Laseremission kommt es, da die ZnO-Nanosäulen sowohl die Rolle des Verstärkungsmediums als auch die eines Laserresonators übernehmen. ZnO-Nanosäulen als Laseremitter eröffnen eine Reihe von Möglichkeiten:

Die hohe Exzitonenbindungsenergie von 60 meV weckt die Hoffnung, dass exzitoni-sche Effekte auch noch bei Raumtemperatur eine Rolle spielen könnten. Damit verbunden wären Laserprozesse, bei denen bereits bei einer sehr geringen Ladungsträgerdichte eine Besetzungsinversion erreicht wird. Elektrisch gepumpte Nanosäulen könnten durch das einfache, ortsspezifische Wachstumsverfahren leicht in elektrische Schaltkreise integriert werden. Mit der geringen Größe verknüpft ist eine kleine Kapazität und ein kleiner Schwellstrom, was eine schnelle Regelung erlaubt. Als vertikal emittierende Laser besitzen Nanosäulen ein besseres Modenprofil als Halbleiterstreifenlaser, was die Einkopplung in Glasfasern vereinfacht.

Gliederung der Arbeit

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich in diesem Kontext mit den Lasereigenschaften von ZnO-Nanosäulen.

Zunächst wird in Kap. 2 ein Überblick über verschiedene Herstellungstechniken von Nanosäulen, wie z. B. das VLS-Wachstum, gegeben. Es wird diskutiert, welchen Einfluss das Substrat und einzelne Wachstumsparameter auf die Morphologie und die kristalline Qualität der Nanosäulen haben und wie sich geordnete Arrays

von Nanosäulen erzeugen lassen (Kap. 2). In einem ZnO-Nanosäulen-Laser übernimmt die ZnO-Nanosäule sowohl die Rolle des Verstärkungsmediums (Kap. 4, 5) als auch die des Resonators (Kap. 8, 9). Daher werden in Kap. 5 verschiedene Verstärkungsprozesse in ZnO und die Grundlagen der stimulierten Emission behandelt. Die Resonator- (Kap. 8) bzw. Wellenleitereigenschaften (Kap. 9) werden durch numerische Modelle beschrieben und mit dem Experiment verglichen. Der experimentelle Aufbau, der es möglich macht einzelne Nanosäulen mit spektroskopischen Methoden zu untersuchen, wird in Kap. 7 vorgestellt.

Parallel zu den in das Kompetenznetz „Funktionelle Nanostrukturen“ des Landes Baden-Württemberg eingebunden Untersuchungen an ZnO-Nanosäulen wird auch ein Projekt im Rahmen des Forschungsbereiches C3.5 des CFN (Center for Functional Nanostructures) bearbeitet. Im Anhang findet sich hierzu eine kurze Beschreibung der Arbeiten zum Thema des Energietransfers in künstlichen Lichtsammelstrukturen.

Kapitel 2

Wachstum und Charakterisierung von ZnO-Nanostrukturen

Viele herkömmliche Nanostrukturen, wie z. B. gegenwärtig kommerziell eingesetzte integrierte Schaltkreise, werden durch Strukturierung von Volumenmaterialien erzeugt. Der dabei am häufigsten eingesetzte Prozess ist Photolithographie. Hierbei bestimmt die Wellenlänge des verwendeten Lichts die Strukturgröße. Zur Zeit sind Strukturen mit einer Größe von 65 nm Stand der Technik, die mit einem Lithographieprozess, der eine Wellenlänge von 193 nm einsetzt, erzeugt werden. Diese Strukturgröße entspricht in etwa dem Durchmesser von 600 Atomen. In den nächsten Jahren ist eine Umstellung auf eine Wellenlänge von 13,5 nm zu erwarten [20]. Da für diese Wellenlänge keine refraktiven Optiken mehr existieren, müssen hierbei Spiegeloptiken eingesetzt werden. Allerdings sind die dabei auftretenden technologischen Schwierigkeiten so hoch, dass erst 2011 mit der Erzeugung von Strukturen mit 22 nm Größe zu rechnen ist. Mit einer erreichbaren minimalen Strukturgröße in der Größenordnung von 10 nm rückt somit das Ende einer seit 1965 andauernden Entwicklung näher. Der berühmte, von G. Moore und D. Engelbart zuerst beobachtete Trend, dass es etwa alle 24 Monate zu einer Verdopplung der Transistorendichte kommt, findet so sein Ende.

Mit Photolithographie ist es im Gegensatz zur Holographie nur durch Wiederholen der Bearbeitungsschritte (Belichten, Ätzen, Materialauftrag wie z. B. Epitaxie) möglich dreidimensionale Strukturen zu erzeugen. Die Ausfallrate des fertigen Bauteils potenziert sich so jedoch mit jedem zusätzlichen Arbeitsschritt. Eine in der Natur vielfach realisierte Alternative zu diesem abtragenden Prozess („top-down approach“), sind aufbauende Prozesse, wobei funktionale Strukturen aus kleinsten Einheiten zusammengesetzt werden („bottom-up approach“). Um wie bei der Photolithographie in 2D viele Millionen Bauelemente auch in 3D parallel strukturieren

zu können, gibt es zwei mögliche Wege:

Eine Idee, die auf R. Feynman zurückgeht und von E. Drexler konkretisiert wurde, ist das Prinzip des nanotechnologischen Assemblers. Dies ist eine hypothetischen Maschine, die in der Lage ist einzelne Atome und Moleküle zu manipulieren und auf Grundlage eines von außen vorgegebenen Bauplans zusammenzusetzen [21]. Sequentielles Arbeiten steht hier außer Frage, deshalb ist es notwendig, dass ein solcher Assembler auch Kopien seiner selbst herstellen kann („self-replicating assembler“). So kann in einem ersten Arbeitsschritt zuerst eine große Anzahl von Assemblern erzeugt werden, die dann in einem zweiten Schritt die eigentlich gewünschte Struktur erzeugen. Auch wenn dieser Ansatz bereits seit Milliarden von Jahren in der Natur verwirklicht wird und jede einfache Bakterie dessen physikalische Machbarkeit demonstriert, steht eine technische Umsetzung noch aus. Am weitesten fortgeschritten ist hier der Ansatz bestehende natürliche Systeme gentechnisch zu verändern.

Ein zweiter, einfacherer Ansatz besteht darin, durch funktionale Gruppen inter- und intramolekulare Wechselwirkungen so zu verändern, dass sich die gewünschte Struktur von selbst aus den Ausgangsmaterialien zusammensetzt („self-assembly systems“). Es entsteht so aus den Ausgangsstoffen eine thermodynamisch günstigere Struktur, die dann die gewünschte Funktion erfüllt. Hierzu können intramolekulare Wechselwirkungen ausgenutzt werden wie z. B. bei der Proteinfaltung oder aber auch intermolekulare Wechselwirkungen wie z. B. bei Mizellen, Kristallwachstum, oder den Lichtsammelkomplexen, die im Anhang dieser Arbeit behandelt werden.

Im einfachsten Fall bietet bereits die Veränderung der äußeren Parameter, unter denen das Wachstum abläuft, genügend Möglichkeiten die Struktur festzulegen. Ein Beispiel hierfür sind Schneeflocken. Das Wachstum von Eis hängt entscheidend von den zwei Parametern Temperatur der Luft und Übersättigung des Wasserdampfes ab. Ist sowohl die Temperatur als auch die Übersättigung sehr niedrig, entstehen hexagonale Plättchen oder Säulen. Bei höherer Übersättigung kommt es aber zu Instabilitäten und damit verbunden zur Ausbildung von Dendriten. Da sich die Wachstumsbedingungen während des Flugs des Eiskristalls ständig ändern, durchläuft dieser viele Wachstumsmodi, was zu einer faszinierenden Vielfalt von Strukturen führt. Lokal, auf der Größenordnung der Schneeflocke selbst, sind die Bedingungen allerdings isotrop, so dass die hexagonale Symmetrie der Elementarzelle erhalten bleibt.

Neben thermodynamischen Argumenten beeinflusst auch die Wachstumskinetik entscheidend die Endprodukte. D. h., die thermodynamisch beste Konfiguration muss

nicht unbedingt auch kinetisch zugänglich sein. Sehr gut untersucht ist dies im Fall von Mizellen. Mizellen sind Assoziationskolloide, also Aggregate aus amphiphilen Molekülen, die sich in Wasser zusammenlagern. Dabei hängt es nicht nur sehr sensibel von der Stoffkonzentration, sondern auch von der Wachstumskinetik ab, ob Doppelschichten, Mizellen oder Liposome gebildet werden [22].

Bei ZnO-Nanostrukturen hat zudem neben der Oberflächenspannung, der Formationsenthalpie und der mit der Phasentrennung verbundenen Entropie auch die Oberflächenladung Einfluss auf deren Wachstum.

2.1 Kristallsymmetrie

Dass ZnO vielfältige Nanostrukturen auszubilden vermag, ist im wesentlichen durch die niedrige Symmetrie der Elementarzelle begründet. ZnO kristallisiert am häufigsten in der Wurzit-Struktur aus, deren Bravaisgitter hexagonal ist und zur Punktgruppe C_{6V} gehört [23]. Wie in Abb. 2.1 gezeigt, bilden immer vier Zn^{2+} -Ionen ein Tetraeder, in dessen Mitte sich ein O^{2-} -Ion befindet. Dies ist typisch für eine sp^3 -kovalente Bindung. Gleichzeitig weist ZnO auch Eigenschaften ionischer Kristalle auf. Durch Inversion werden die Tetraeder auf die Spitze gestellt, d. h. diese Kristallstruktur ist nicht inversionssymmetrisch und der Kristall somit piezoelektrisch. Die Gitterkonstanten betragen $b_1 = b_2 = 0,325 \text{ nm}$ in der xy-Ebene respektive $c = 0,521 \text{ nm}$ in der z-Richtung.

Außer in der gezeigten Wurzit-Struktur, die die bei Raumtemperatur stabilste Phase ist, kann der II-VI-Halbleiter ZnO auch in der Zinkblende- oder der NaCl-Struktur kristallisieren, die jedoch bei Raumtemperatur weniger stabil sind.

Im Vergleich zu Eis gibt es bei ZnO mit der Temperatur und den Partialdrücken der beiden Edukte zusätzliche Parameter. Daher ist es nicht überraschend, dass die sprichwörtliche Formenvielfalt der Schneeflocken von ZnO-Nanostrukturen noch übertroffen wird. So finden sich in der Literatur Untersuchungen zu Nanodrähten, -säulen, -bändern, -ringen, -bögen, -spiralen, -röhren, -donuts, -propellern, -bürsten, -dreibeinen, -kämmen und vielem mehr [8, 9]. Bei Nanoringen, -bögen und ähnlichem spielt offensichtlich die Wachstumskinetik eine wesentliche Rolle [24, 25]. Da Oberflächen eines ZnO-Bandes, die aus Zn^{2+}/O^{2-} -Ionen aufgebaut sind, geladen sind, ziehen sich diese gegenseitig an, was im Wechselspiel mit der Deformationsenergie des Bandes zu geschlossenen Ringstrukturen führt.

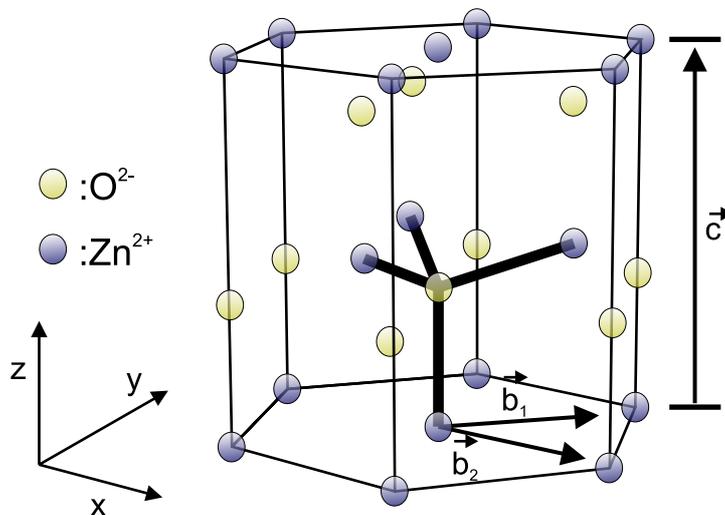


Abbildung 2.1: Die Wurzitkristallstruktur besitzt eine Basis aus vier Atomen, wobei sich die Kationen an den Positionen $(0, 0, 0)$ und $(1/2, 1/2, 1/2)$ und die Anionen an $(0, 0, 3/8)$ und $(1/2, 1/2, 7/8)$ befinden.

Der Vorteil von ZnO ist, dass sich in der Menge an Formen, für die bereits Wachstumsmethoden existieren, auch Strukturen finden lassen, die als funktionales Element eingesetzt werden können. Trotzdem hat diese Variabilität im Wachstum, aus der diese Vielfalt resultiert, auch Nachteile. Um eine bestimmte Nanostruktur zu erzeugen, müssen die Wachstumsbedingungen, die Beschaffenheit der Ausgangsmaterialien und des Substrats äußerst konstant gehalten werden. Leichte Abweichungen können bereits zu völlig anderen Strukturen führen was sich auch in Abb. 2.2 zeigt. Selbst unter gut kontrollierten Bedingungen war es nicht möglich atomar glatte epitaktisch gewachsene Schichten zu erzeugen. Ursache davon ist, wie beschrieben, die starke Tendenz von ZnO zum selbstorganisierten Wachstum in Nanostrukturen.

Als Substratmaterialien für das Wachstum von ZnO werden üblicherweise Saphir (Al_2O_3) oder GaN verwendet. Über die Eignung als Substratmaterial für epitaktisches Wachstum entscheidet vor allem die Gitterfehlpassung f . Diese ist definiert als der relative Unterschied der Gitterkonstanten a_{Substrat} des Substrats und der Gitterkonstante a_{ZnO} von ZnO:

$$f = \frac{a_{\text{Substrat}} - a_{\text{ZnO}}}{a_{\text{ZnO}}}. \quad (2.1)$$

Die Gitterfehlpassung beträgt 1,8% im Fall von GaN und 4% für Saphir. Das in dieser Hinsicht beste Material ist ScAlMgO_4 mit einer Fehlpassung von 0,09% [26]. Aber selbst dies reicht in der Regel nicht dafür aus, dass ZnO atomar glatt aufwächst. Dies wird auch in der linken Schicht in Abb. 2.2 deutlich, die auf einer Skala von

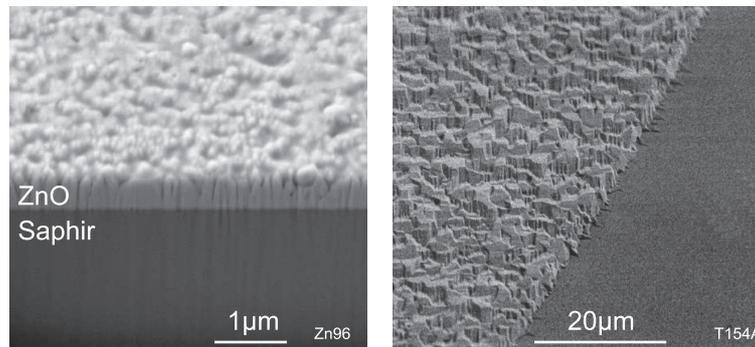


Abbildung 2.2: Links: SEM Aufnahme eines Schnittes durch eine ZnO Schicht. Wachstum: R. Kling (Universität Ulm). Rechts: Eine Polykristalline Schicht ZnO. Wachstum: A. Reiser (Universität Ulm)

Mikrometern rau ist und zudem in zwei Phasen separiert. Die rechte Schicht ist sogar auf einer noch größeren Skala polykristallin. Es handelt sich hierbei um zwei typische Proben, die sich in ihrer Qualität nicht grundsätzlich von anderen ZnO-Schichten unterscheiden, die mit anderen Verfahren gewachsen wurden. Erst seit kurzem ist es möglich auch atomar glatte Schichten für den Einsatz in konventionelle Halbleiterbauelemente zu wachsen [26].

2.2 ZnO-Nanosäulen

Eine in Hinsicht auf Anwendungen besonders interessante Nanostruktur sind ZnO-Nanosäulen. Deren Herstellungsprozess ist bereits weit entwickelt. So lassen sich Felder von ZnO-Nanosäulen von hoher kristalliner Qualität und scharfer Größenverteilung, oder auch einzelne Nanosäulen an definierten Positionen herstellen.

In Abb. 2.3 ist eine mit MOVPE („metal organic chemical vapor phase epitaxy“) hergestellte Nanosäulenprobe gezeigt. Aus den Ausgangsmaterialien Diethylzinc ($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}$) und einer Sauerstoffquelle wie z. B. H_2O entstehen so unter genau kontrollierten Bedingungen relativ einheitliche Säulen aus ZnO. Auch ohne Katalysator wächst das ZnO nicht flächig auf Saphir auf, denn dafür ist die Gitterfehlانpassung zu groß. Energetisch günstiger ist es die Kontaktfläche zwischen ZnO und Substrat zu minimieren, was zum Wachstum in Säulenform führt. Die kristallographische Orientierung der Säulen mit der c-Achse in Wachstumsrichtung führt zu einer Minimierung der Gitterfehlانpassung. Dadurch sind nicht nur die Säulen an den Kristallachsen des Substrates, sondern die Facetten der Säulen auch aneinander

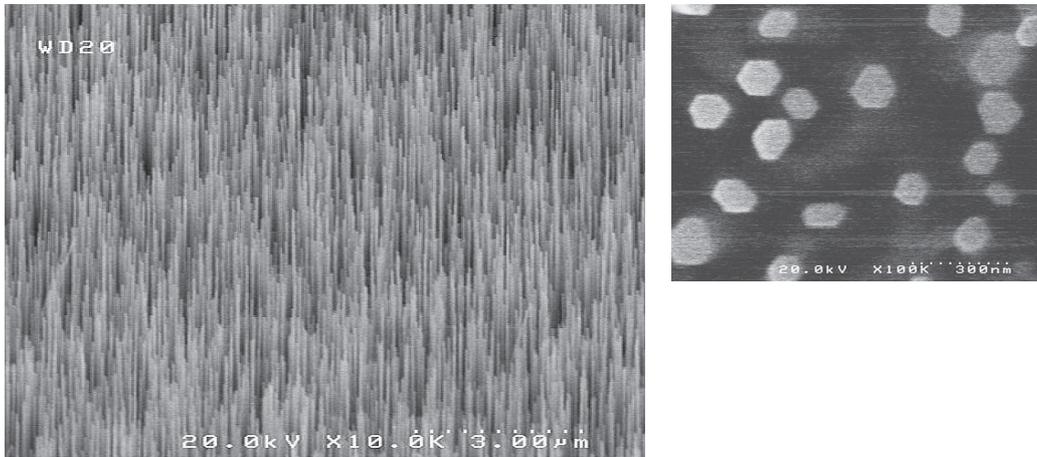


Abbildung 2.3: Links: SEM Aufnahme einer mit MOVPE gewachsene Probe (Zn229). Wachstum: R. Kling (Universität Ulm) [27]. Rechts: Die Facetten der auf a-Saphir gewachsenen Nanosäulen sind zueinander ausgerichtet.

ausgerichtet. Diese Nanosäulen haben einen mittleren Durchmesser von 50 nm und mit einer durchschnittlichen Länge von $5 \mu\text{m}$ ein Aspektverhältnis von 100.

Es gibt viele unterschiedliche Wachstumstechniken, mit denen sich Säulen wie die in Abb. 2.3 gezeigten erzeugen lassen. Je nach Methode ist es möglich den Durchmesser und die Höhe der Nanosäulen festzulegen und auch die Positionen zu definieren an denen die Säulen entstehen [28–31]. Zur Herstellung von Nanosäulen sind folgende Methoden gebräuchlich:

- Metalorganische Gasphasenepitaxie und CVD („chemical vapor deposition“) [32, 33].
- Molekularstrahlepitaxie („molecular beam epitaxy“ (MBE)) [34].
- Wachstum aus wässrigen Lösungen [35].
- Thermische Evaporation [36].
- Reduktion von ZnS [37].
- PLD („pulsed laser deposition“) [38].

In Abb. 2.4 ist ein möglicher Aufbau zum Wachstum von ZnO-Nanosäulen durch Abscheidung aus der Dampfphase gezeigt [39]. In einem Röhrenofen befindet sich in

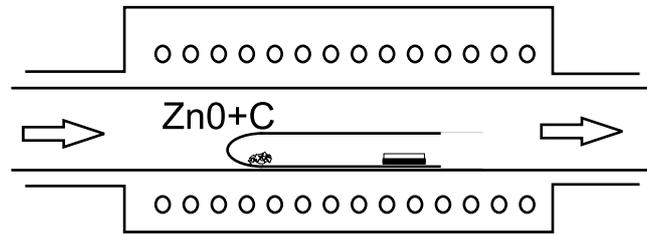


Abbildung 2.4: Apparatur zum Wachstum von ZnO Nanostrukturen. In einem Röhrenofen entsteht bei einer Temperatur von etwa 900°C aus der Reduktion der Precursor-Materialien Zinkdampf. Dieser schlägt sich auf dem Substrat nieder und reagiert dort mit dem im Trägergas enthaltenem Sauerstoff zu ZnO.

einem Quarzrohr sowohl die Ausgangsmaterialien ZnO und Kohlenstoff als auch das Substrat. Als Substratmaterial wird z. B. mit Goldinseln vorstrukturiertes GaN verwendet. Die Edukte werden auf etwa 900°C erhitzt wodurch ZnO durch Kohlenstoff reduziert wird. Aus ZnO und C entsteht so neben CO und CO_2 auch Zinkdampf. Zink diffundiert dann zum Substrat, wo es mit Hilfe von Gold als Katalysator mit dem in der äußeren Röhre vorhandenen Sauerstoff oxidiert. Durch den Röhrenofen verläuft ein Temperaturgradient, so dass durch die Positionierung der inneren Röhre und dem Abstand zwischen Ausgangsmaterialien und Substrat, sowohl der Zn-Partialdruck als auch die Substrattemperatur eingestellt werden können. Der Sauerstoff-Partialdruck wird durch das Mischungsverhältnis der Gase in der äußeren Röhre eingestellt. Als Trägergas kommt ein inertes Gas wie z. B. Argon zum Einsatz. Die innere Röhre dient zur Erhöhung des Zink-Partialdrucks.

Wichtig ist die Gitteranpassung des Substrates. Erst seit kurzem sind auch hochwertige ZnO Substrate kommerziell für die Homoepitaxie erhältlich. Das Wachstum in Säulenform ist beim heteroepitaktischem Wachstum vorteilhaft. Das Säulenwachstum minimiert den Kontakt mit dem Substrat wodurch Verspannungen mit zunehmendem Abstand zur Grenzfläche schnell abnehmen. Dadurch weisen Nanosäulen im Vergleich zu Volumenschichten eine höhere Kristallinität und weniger Defekte auf. Manche Punktdefekte sind zudem bereits bei Raumtemperatur mobil [4], so dass z. B. ein Zinkatom von einem Zwischengitterplatz an die Oberfläche migrieren kann, um dort mit einem Sauerstoffatom zu reagieren. Ein weiterer Vorteil beim Wachstum in Säulenform ist, dass es einen kritischen Durchmesser gibt unterhalb dessen epitaktisches Wachstum zweier Schichten mit unterschiedlicher Gitterkonstante garantiert ist [12]. Dies bewirkt auch, dass dünne Nanosäulen auch auf schlecht gitterangepassten Substraten wie Saphir und GaN versetzungsfrei aufwachsen. Bei dickeren Nanosäulen wird die Verspannung mit zunehmender Höhe schnell abgebaut. Die

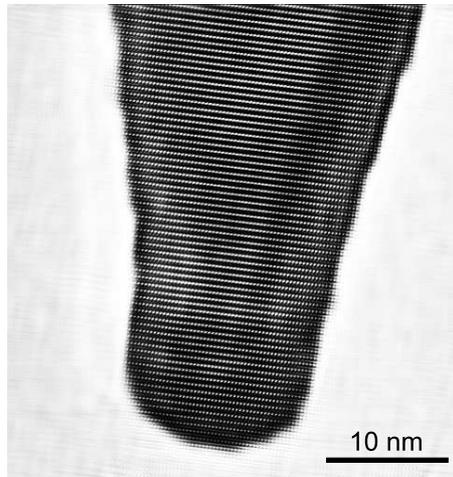


Abbildung 2.5: Hellfeld TEM-Aufnahme einer Zinkoxid-Nanosäule [40]. Man erkennt die fehlerfreie Anordnung der Kristallebenen.

Abb. 2.5 zeigt eine exemplarische TEM¹-Hellfeldaufnahme, die die hohe kristalline Qualität demonstriert.

2.3 VLS-Mechanismus

Der VLS-Prozess („vapor-liquid-solid“) nutzt die Eigenschaft aus, dass Zink und Gold eine eutektische Legierung bilden. Durch die hohe Affinität von Zink zu Gold ist es möglich den Ort des Wachstums von ZnO-Nanosäulen festzulegen. Zink in der Gasphase schlägt sich bevorzugt am flüssigem Gold nieder und nicht auf dem Substrat. Abb. 2.6 zeigt den VLS-Mechanismus im Überblick: Bei einer Temperatur von etwa 600°C schmilzt ein aufgedampfter Goldfilm auf und zerbricht in kleine Goldtröpfchen. Diese Goldtropfen stellen eine effektive Senke für Zinkdampf dar. Zink lagert sich bevorzugt an den Goldtropfen ab, wo es mit dem zugeführten Sauerstoff oxidiert. Dadurch, dass immer mehr Zink eindiffundiert entsteht ein übersättigtes Gemisch. Das Zn kondensiert aus, da dies das System näher zum thermodynamischen Gleichgewicht bringt. Unter dem Goldtropfen wächst so eine ZnO-Nanosäule heran. Der Durchmesser der Säule wird beim VLS-Wachstum von der Größe des Goldtropfens festgelegt. Das Aspektverhältnis hingegen ist so nur von der Dauer des Wachstums abhängig. Der Umbau eines Elektronenmikroskopes machte es möglich dieses Wachs-

¹„Transmission Electron Microscope“=TEM

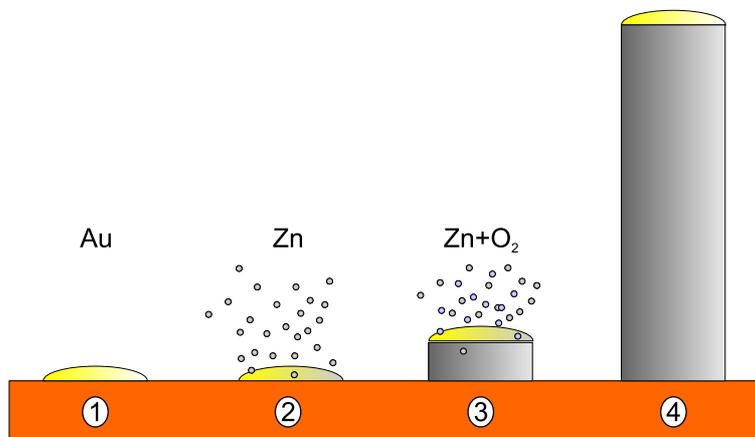


Abbildung 2.6: VLS-Mechanismus schematisch: Durch die hohe Affinität von Zink zu Gold fungieren die Goldinseln als Wachstumskeime (1). Zink lagert sich aus der Gasphase bevorzugt an diesen Goldinseln ab (2). Dort oxidiert das Zink mit dem in niedriger Konzentration vorhandenen Sauerstoff und es bildet sich eine ZnO-Nanosäule (3). Solange der Tropfen aus der Au/Zn-Legierung auf der Spitze der Säule verbleibt, wächst die Säule weiter (4).

tum im analogen Fall von Si-Nanosäulen direkt in situ zeitaufgelöst zu beobachten [41]. Der in Abb. 2.6 gezeigte Ablauf konnte dadurch bestätigt werden.

Zwei Probleme erschweren das Wachstum von einheitlichen Nanosäulen: Das erste Problem rührt von der Ostwald-Reifung der Goldinseln her. Dieser Prozess führt dazu, dass große Goldinseln auf Kosten kleinerer Goldinseln weiterwachsen, so dass sich anfängliche Inhomogenitäten verstärken. Hierzu müssen die Goldatome auf der Oberfläche des Substrats diffundieren, da der Dampfdruck von Gold zu niedrig ist, um einen Transport durch die Gasphase zu ermöglichen. Daraus ergibt sich die Möglichkeit diese Diffusion der Goldatome und somit die Ostwald-Reifung zu unterbinden, indem man die Löslichkeit der Goldatome auf der Substratoberfläche reduziert. [42]. Das zweite Problem ist, dass der Goldtropfen aufgrund von Instabilitäten während des Wachstums von der Spitze der Nanosäule fallen kann. Aus elektronenmikroskopischen Untersuchungen weiß man, dass dies häufig passiert. Anstatt an der Spitze befindet sich das Gold dann an der Seite, wurde in die Säule eingebaut oder fehlt komplett [43].

VLS-Wachstums ist nicht auf die Strukturierung mit Gold beschränkt, sondern es können auch andere Katalysatoren wie z. B. Zinn verwendet werden [44]. Für die Positionierung der Goldinseln, die dann zu Goldtropfen aufschmelzen, gibt es eine Vielzahl von Verfahren, die im Folgenden erläutert werden.

2.4 Vorstrukturierungstechniken

In der Literatur werden im Wesentlichen folgende Verfahren angewandt um gezielt geordnete Goldinseln auf ein Substrat aufzubringen [29]:

- **Photolithographie:** Ein photoempfindlicher Lack wird auf das Substrat aufgeschleudert. Dieser wird z. B. durch direktes Laserschreiben belichtet. Bei der Entwicklung wird je nach Lacktyp z. B. der belichtete Teil des Lacks aufgelöst und die verbleibende Lackstruktur dient als Schattenmaske beim Bedampfen mit Gold. Die erreichbaren Strukturgrößen liegen im Bereich der Wellenlänge des zur Belichtung verwendeten Lichtes. Der Vorteil dieser, bei Verwendung von Stepper-Masken hoch parallelen, Methode liegt darin, dass diese kommerziell etabliert ist und beliebige Strukturen erlaubt.
- **Interferenzlithographie:** Durch die Interferenz von drei oder mehr Laserstrahlen können 2D periodische Strukturen in Fotolack erzeugt werden. Dies ist großflächig bis hin zu einer Größe von Quadratmetern möglich.
- **Elektronenstrahlolithographie:** Zur Belichtung des Fotolackes wird ein Elektronenstrahl verwendet. Das Verfahren erlaubt beliebige Strukturen mit einer Größe bis hinab zu 20 nm, die allerdings sequentiell geschrieben werden müssen.
- **Polymerkügelchen:** Durch Aufschleudern („spin coating“) wird eine kolloidale Suspension aus Polystyrol-Kügelchen mit einem Durchmesser von einigen hundert Nanometern auf ein Substrat aufgebracht. Dabei entsteht bei geeigneter Wahl der Parameter eine Monolage dieser Kügelchen, die sich hexagonal in der dichtesten Kugelpackung anlagern. Diese bildet eine Schattenmaske und in die Dreieckslücken zwischen den Kügelchen gelangt Gold auf das Substrat wenn man die Probe bedampft. Danach werden die Polystyrol-Kügelchen aufgelöst und man erhält so eine regelmäßige Anordnung von Golddreiecken. Durch eine Veränderung des Durchmessers der Kügelchen kann der Abstand zwischen den Goldinseln variiert werden. Komplexere Muster können auch durch Mischen von Kügelchen unterschiedlicher Größe erzeugt werden.

Eine weitere Möglichkeit ist die Verwendung von Lochmembranen aus Aluminiumoxid (AAO) („anodic aluminum oxide“)[45–47]. Diese Methode wurde zur Herstellung von Proben verwendet, die in dieser Arbeit untersucht wurden. Auch damit lassen sich periodische angeordnete, einheitlich große Goldinseln auf einem beliebigen Substrat erzeugen.

Um eine Lochmembran herzustellen wird hochreines Aluminium unter Anlegen einer

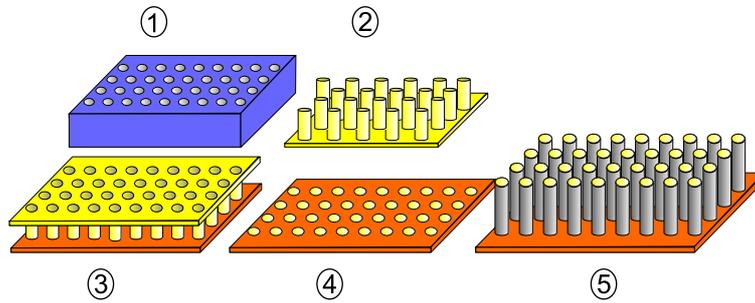


Abbildung 2.7: Herstellung von geordneten Feldern von ZnO-Nanosäulen unter Verwendung einer AAO-Membran im Überblick, nach [29]. Durch kontrolliertes Oxidieren von Aluminium wird in einem Selbstorganisationsprozess eine AAO-Membran mit periodischer Lochstruktur erzeugt (1). Diese Membran wird durch elektrolytische Abscheidung in Gold abgeformt (2). Durch diese Maske wird Gold auf ein Substrat aufgedampft (3). Nach Entfernen der Schattenmaske aus Gold liegt das vorstrukturierte Substrat vor (4). Im VLS-Prozess wachsen ZnO-Nanosäulen selektiv auf den Goldinseln auf (5).

Spannung in einer schwachen Säure wie z. B. Phosphorsäure oxidiert. Man würde jetzt erwarten, dass sich an der Oberfläche des Aluminiums eine nichtleitende Schicht Al_2O_3 bildet und der Oxidationsprozess zum Erliegen kommt. Wenn die Temperatur, die Konzentration der Säure und die angelegte Spannung richtig gewählt sind, ist dies aber nicht der Fall, sondern die Schicht reißt auf und bekommt Löcher, die mit der Zeit immer tiefer werden. Das verbleibende oxidierte Aluminium dehnt sich je nach angelegter Anodenspannung aus, was im gewünschten Fall zu einer langreichweitigen Ordnung der Löcher in der Membran führt. In einem zweiten Schritt kann das restliche, darunterliegende metallische Aluminium durch Ätzen entfernt werden und man erhält so die fertige Maske. Durch die angelegte Spannung kann der Abstand der Poren im Bereich von 50 nm bis 500 nm relativ frei gewählt werden, wobei der Lochdurchmesser durch den pH-Wert der Lösung bestimmt wird [47]. Dabei müssen allerdings der Innenradius r der Poren und deren Abstand D_{int} folgende Bedingung erfüllen [48]:

$$0,1 \approx \frac{2\pi}{\sqrt{3}} \left(\frac{r}{D_{int}} \right)^2 \quad (2.2)$$

Für Lochmasken mit langreichweitiger Ordnung im Millimeter-Maßstab reicht die Selbstorganisation aber nicht aus, sondern es müssen dem Aluminium durch einen Stempel zusätzlich periodisch Schwachstellen aufgeprägt werden [49].

Die so durch Oxidation entstandene Lochmembran kann prinzipiell als Schattenmaske benutzt werden, um durch diese hindurch Gold auf ein Substrat aufzudampfen.

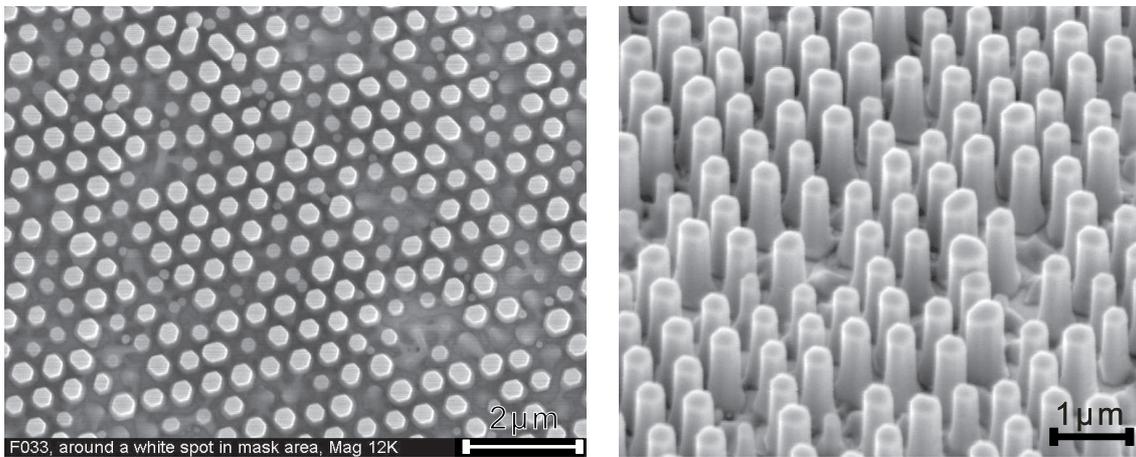


Abbildung 2.8: SEM Aufnahme eines ZnO-Nanosäulen-Feldes, das auf einem mit Hilfe von AAO-Lochmasken vorstrukturierten Substrat gewachsen wurde. Wachstum: H. J. Fan (MPI Halle) [51].

Allerdings ist die Membran sowohl sehr dünn und spröde als auch durchsichtig, was ihre Handhabung erschwert. Deshalb wird in einem nächsten Schritt die Maske in Gold abgeformt. Dazu wird auf die Membran zuerst eine Goldschicht aufgedampft und danach wird elektrolytisch Gold abgeschieden. Dies führt zu einer Ausbildung von Goldröhren innerhalb der Membranporen [46]. Durch diese elektrochemische Abscheidung ist es z. B. auch möglich geordnete Felder metallischer Nanodröhre zu erzeugen. Diese lassen sich mit spektroskopischen Methoden gut untersuchen, da AAO im sichtbaren Wellenlängenbereich transparent ist [50]. Da für die Anwendung als Schattenmaske aber Goldröhren erwünscht sind, wird die Abscheidung nach kurzer Zeit beendet und in einem letzten Schritt die Al_2O_3 -Membran in H_3PO_4 aufgelöst. Die Abbildung 2.7 fasst alle Prozessschritte schematisch zusammen.

Im Gegensatz zur direkten Verwendung der AAO-Membran als Schattenmaske hat die Goldmembran den Vorteil, dass diese mechanisch belastbarer und vor allem flexibler ist und sich so besser dem Substrat anpasst. Dies führt dazu, dass größere Felder von Nanosäulen mit langreichweitiger Ordnung möglich sind. Abb. 2.8 zeigt ein in der Praxis erreichbares Resultat des beschriebenen Strukturierungs- und Wachstumsprozesses. Wie in Abb. 2.8 zu erkennen, sind die Facetten der einzelnen Säulen zueinander orientiert und Durchmesser wie Abstand recht einheitlich. Die hexagonale Ordnung erstreckt sich über mehrere Quadratmillimeter, wie ein etwas größerer Ausschnitt in Abb. 2.9 zeigt. Am Ende aller Prozessschritte haben 60% der Nanosäulen einen Durchmesser zwischen 300 nm und 320 nm.

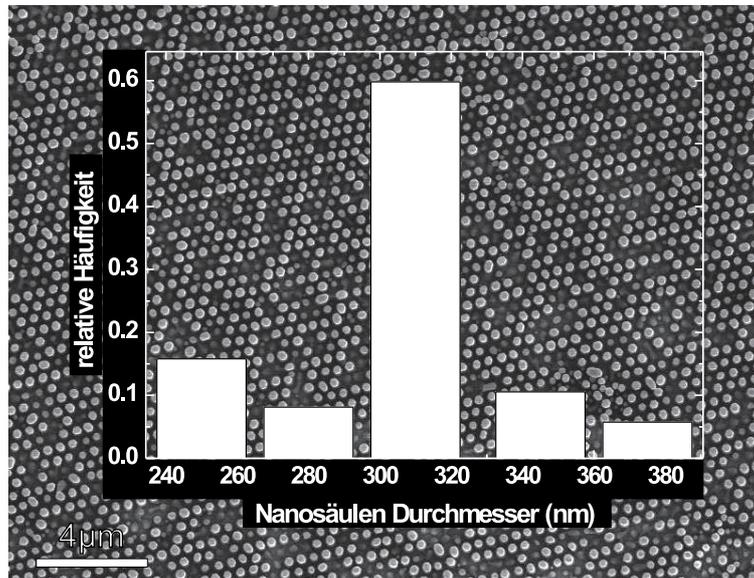


Abbildung 2.9: Durchmesser- und relative Häufigkeitsverteilung der Nanosäulen:

Im Vergleich zu den mit MOVPE gewachsenen, in Abb. 2.3 gezeigten Nanosäulen fällt zudem das niedrige Aspektverhältnis auf, zumal jene ohne die Verwendung eines Katalysators hergestellt wurden. Im VLS-Wachstum sollte aber das Aspektverhältnis sich nur aus dem Zusammenspiel aus der Größe der Goldinseln und der Wachstumsdauer ergeben. Denn solange der Goldtropfen sich auf der Spitze der wachsenden Säule befindet, solange lagert sich hinzukommendes Zink vorzugsweise daran an. Dies war offensichtlich bei dieser Probe nicht der Fall.

Eine TEM-Aufnahme der Probe F033 (Abb. 2.10) gibt Aufschluss über den Wachstumsprozess. Auf einem Si-Wafer wurde eine einige hundert Nanometer dicke Schicht aus p-dotiertem GaN mit Hilfen von MBE aufgewachsen. Dies erfolgte aus zwei Gründen: Zum einen besitzt, wie bereits erwähnt, GaN eine ähnliche Gitterkonstante wie ZnO, zum anderen soll so eine elektrische Injektion von Löchern in die n-leitende Nanosäule möglich gemacht werden. Das Röntgenbeugungsbild (c) des eingekreisten Teils der Säule in (a) zeigt, dass die Nanosäule monokristallin ist und die Wachstumsrichtung (Pfeil) der Säule mit der $[0001]$ -Richtung d. h. der kristallographischen c-Achse übereinstimmt. Im Ausschnitt (b) ist der Übergang GaN/Nanosäule vergrößert dargestellt. Wie weitergehende Untersuchungen gezeigt haben, handelt es sich bei den dunklen Bereichen um Goldpartikel. Offensichtlich schwamm beim Wachstum der Goldtropfen nicht wie im VLS-Prozess üblich an der Spitze der Säule, sondern wurde bereits im Anfangsstadium des Wachstums in eine Vielzahl kleiner,

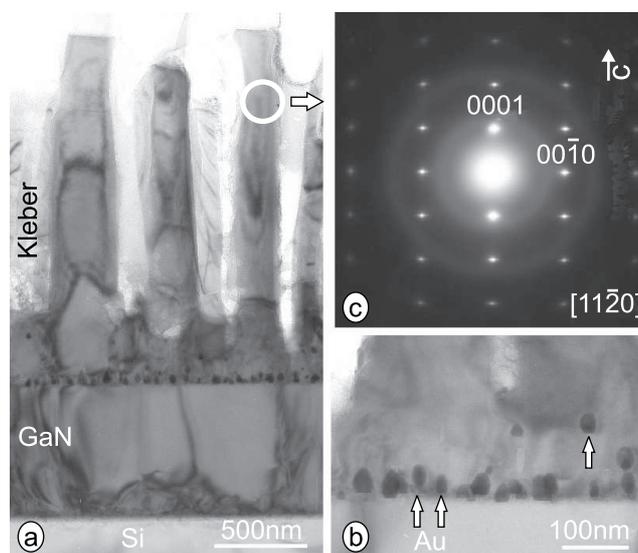


Abbildung 2.10: TEM-Aufnahme einer Probe, die unter gleichen Bedingungen wie die Probe F033 hergestellt wurde (a). Im Sockel der ZnO-Nanosäulen sind fein verteilte Goldtröpfchen als dunkle Flecken erkennbar (b). Röntgenbeugungsbild des markierten Teils der Nanosäule (c). Die Nanosäulen erscheinen gebogen, was auf den Kleber und die Probenpräparation zurückzuführen ist. Zudem sind dunkle Streifen in den Säulen zu sehen. Dies sind allerdings keine Defekte, sondern ein Artefakt der Aufnahme. [51].

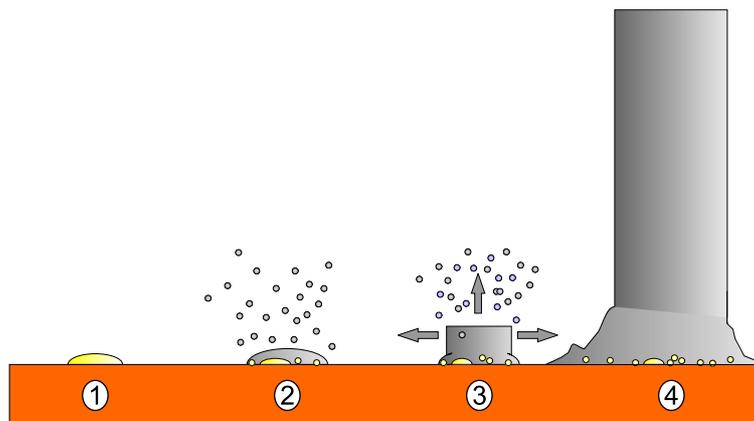


Abbildung 2.11: Bei höheren Temperaturen weicht das Wachstum von Nanosäulen vom VLS-Prozess ab: Die Goldinsel, die als Wachstumskeim dient (1), zerteilt sich bereits zu Beginn des Wachstum in feine Goldpartikel (2). Zink wird direkt aus der Gasphase angelagert; das Wachstum verläuft isotroper (3) und es entstehen dickere Säulen, in deren Sockel kleine Goldtröpfchen feinverteilt eingelagert sind (4).

etwa 20 nm großer, Goldtröpfchen zerlegt. Diese Schicht von feinverteilten Goldpartikeln erweist sich als wichtig in Bezug auf die Resonatoreigenschaften der Säulen (siehe Kapitel 8). Da der Goldtropfen schnell eingebaut wird und sich danach nicht mehr an der Oberfläche der wachsenden Nanosäule befindet, verläuft das Wachstum isotroper. Dieser Vorgang ist in Abb. 2.11 gezeigt und in [51] detailliert beschrieben.

Die Ursache für dieses vom VLS-Prozess abweichende Wachstum liegt in der höheren Substrattemperatur von 800 °C und im höheren Zn-Partialdruck, der durch das Heizen des Ausgangsmaterials auf 950 °C hervorgerufen wurde. Statt katalytischem Wachstum dominiert unter solchen Bedingungen die direkte Abscheidung von Zink aus der Gasphase. Die isotroperen Bedingungen führen zu einem niedrigen Aspektverhältnis, das nur von den unterschiedlichen Wachstumsgeschwindigkeiten der verschiedenen Kristallachsen herrührt. Das niedrige Aspektverhältnis von fünf ist so vergleichbar mit dem von ZnO-Volumenkristallen, die mit einer Gastransportmethode gezüchtet wurden [52].

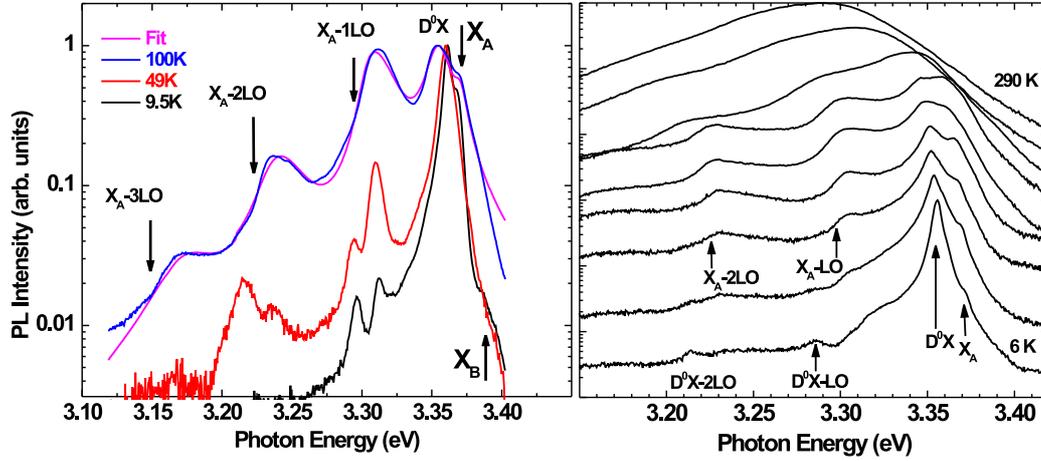


Abbildung 2.12: Links: Mikro-PL-Spektren einer einzelnen ZnO-Nanosäule der in Abb. 2.8 gezeigten Probe bei verschiedenen Temperaturen. $X_{A,B}$ und D^0X bezeichnen die Emission des freien Exzitons bzw. der gebundenen Exzitonen. Bei einer Temperatur von 100 K werden drei Phononwiederholer des A-Exzitons beobachtet. Die Pfeile deuten deren energetische Position an. Die Anpassung der theoretischen Linienform an das PL-Spektrum bei 100 K bestätigt, dass die Energie des X_A die gleiche ist, wie bei stressfreien ZnO-Volumenproben. Rechts: Mikro-PL-Spektren einiger weniger Nanosäulen der in Abb. 2.3 gezeigten Probe. Auch diese Säulen sind frei von Stress und von hoher optischer Qualität.

2.5 Optische Eigenschaften

Die Intensität der Photolumineszenz (PL) der mit MOVPE als auch der mit VLS gewachsenen Proben ist bis hin zu Raumtemperatur hoch und örtlich homogen, d. h. die Lumineszenz einer einzelnen Säule unterscheidet sich nicht von der über viele Säulen gemittelten PL. Die Spektren der beiden Proben ähneln sich, weshalb die auftretenden Strukturen anhand der Spektren der Probe F033 (Abb. 2.8) diskutiert werden. Abb. 2.12 (links) zeigt Mikro-PL-Spektren (experimentelle Methoden: siehe Kap. 7) einer einzelnen ZnO-Nanosäule bei verschiedenen Temperaturen. In den Spektren wird keine PL des Substratmaterials GaN beobachtet, weil die Anregungsenergie unterhalb der Bandlücke von GaN liegt. Die Emissionslinien im Bereich von 3,35-3,36 eV können der Rekombination von an Donatoren gebundenen Exzitonen (D^0X) zugeordnet werden. Aufgrund der begrenzten spektralen Auflösung sieht man im Spektrum nur die Einhüllende der Übergänge der einzelnen gebundenen Exzitonen. Auf der Hochenergieseite dieser Bande liegt das freie A-Exziton. Die

beiden energetisch tiefer liegenden Emissionslinien können nicht zweifelsfrei zugeordnet werden. Es handelt sich wahrscheinlich um die Phononwiederholer von X_B und D^0X . Wenn die Temperatur erhöht wird, verringert sich die Intensität von D^0X relativ zur Intensität von X_A und die PL erfährt eine Rotverschiebung. Bei 100 K werden gut ausgeprägte Phononenwiederholer von X_A sichtbar. Durch eine Anpassung mit der theoretischen Linienform (siehe Kap. 5) kann mit hoher Genauigkeit die energetische Position des A-Exzitons bestimmt werden. Diese stimmt innerhalb der Messgenauigkeit (<1 meV) mit der Energie des A-Exzitons in stressfreien Volumenmaterial überein (vgl. Tab. B.2). Dies zeigt, dass die Nanosäulen unverspannt gewachsen sind. Der Vergleich des berechneten Spektrums mit der gemessenen PL zeigt eine hohe Übereinstimmung. Die Anpassung ergibt, dass die optische Phononen eine genau definierte Energie besitzen, was die hohe kristalline Qualität der Säulen belegt [53].

In zeitaufgelösten Messungen zeigt sich ein Unterschied zwischen den beiden Proben: Die Zerfallszeit der PL für die Säulen der mit VLS gewachsenen Probe F033 beträgt etwa 200 ps und bleibt mit der Temperatur in etwa gleich. Im Gegensatz dazu ist die Zerfallszeit für Säulen der MOVPE-Probe Zn229 etwa 400 ps und nimmt mit der Temperatur zu (vgl. [54]).

Kapitel 3

Präparation und Strukturierung einzelner Nanosäulen

Die Ortsauflösung des konvokalen Mikroskopaufbaus (siehe Kap. 7) ist gut genug, um eine einzelne Nanosäule gezielt anzuregen und spektroskopisch zu untersuchen. Allerdings ist es in einem dichten Feld von Nanosäulen, wie in Abb. 2.8 gezeigt, nicht möglich eine bestimmte Säule zu identifizieren. Um einzelne Säulen anzusteuern, ist es möglich die Probe durch Piezos im Nanometerbereich zu verfahren. Allerdings haben die Proben eine Größe von mehreren Millimetern, so dass Mikrometerschrauben verwendet werden müssen, um verschiedene Probenstellen zu erreichen. Weiterhin gestaltet sich der Vergleich von SEM-Aufnahmen mit Lumineszenzlandkarten als schwierig, da die Felder sehr groß sind und nicht alle Säulen gleich hell leuchten. Zudem kommt es auch vor, dass es Beiträge zur Lumineszenz von zwischen den Säulen abgelagertem Material gibt. Um den Einfluss der Geometrie auf die Resonatoreigenschaften der Nanosäulen analysieren zu können, wäre es aber wünschenswert zuerst eine Nanosäule im SEM genau zu vermessen, um diese dann im optischen Aufbau wiederzufinden und deren PL zu messen. Da die Dichte der Nanosäulen mit 10^8cm^{-2} zu hoch ist, ist dies jedoch nicht ohne zusätzliche Maßnahmen möglich, die im Folgenden beschrieben werden.

3.1 Herauspräparation individueller Nanosäulen

Beim Beschuss mit einem fokussierten, hochenergetischen Ionenstrahl („focused ion beam“ = FIB) ist es möglich Material mit einer Genauigkeit in der Größenordnung von Nanometern abzutragen. Diese Methode wurde angewandt, um zwei einzelne

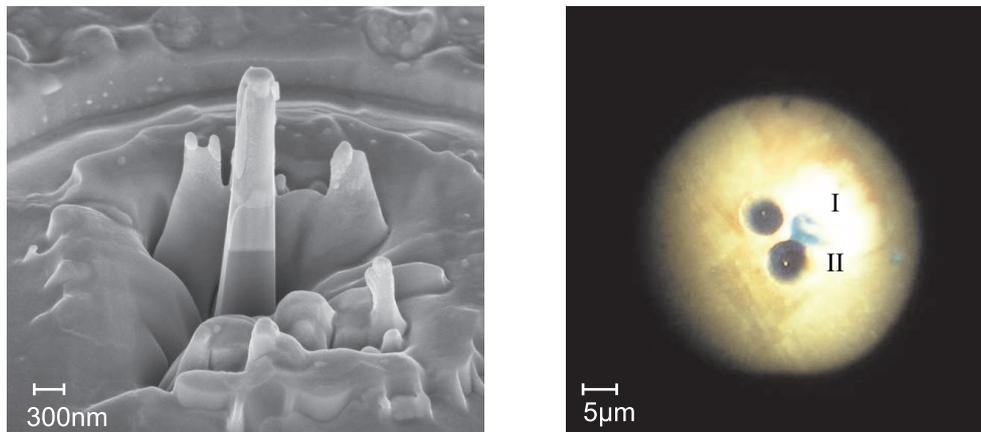


Abbildung 3.1: Links: SEM-Aufnahme der Nanosäule II. Aus dem geordneten Feld von Nanosäulen der Probe F033 wurde eine einzelne Säule durch Bearbeitung in der FIB-Anlage herauspräpariert. Der Probenaufbau Si-GaN-ZnO ist zu erkennen. Reste der angrenzenden Säulen haften der einzelnen Nanosäule an. Durch das Fokussieren des Ionenstrahls ist die obere Grenzfläche der Nanosäule abgerundet. Rechts: Photo der zwei isolierten Nanosäulen unter Beleuchtung mit UV.

Nanosäulen der Probe F033 herauszupräparieren und deren Umgebung zu markieren. Dazu wurden in einem Umkreis von $5 \mu\text{m}$ um eine ausgewählte Säule alle anderen Nanosäulen entfernt. Um Schäden zu minimieren wurde die Ätzrate, d. h. der Ionenstrom, umso niedriger gewählt, je näher an der Säule gearbeitet wurde. Bei Nanosäule I wurden alle Reste der benachbarten Säulen abgetragen, was mehr Bearbeitungsschritte und eine höhere Ionendosis im Vergleich zu Nanosäule II nötig machte. Nanosäule II hingegen wurde „vorsichtiger“ bearbeitet. Reste anderer Säulen, die sich aufgrund der elektrostatischen Aufladung durch den Ionenbeschuss zur Säule II hinbogen, wurden nicht entfernt. Eine SEM-Aufnahme der Säule II ist in Abb. 3.1 (links) gezeigt. Wie im rechten Teil der selben Abbildung zu sehen ist, lassen sich die beiden so herausgearbeiteten Nanosäulen auch im optischen Aufbau sehr leicht lokalisieren.

Wie aus dem Vergleich der Abbildungen 2.8 und 3.1 leicht ersichtlich ist, hat die Bearbeitung deutliche Spuren an den Nanosäulen hinterlassen. Es wurde aber nicht nur die Morphologie beeinflusst, sondern auch die PL lässt erkennen, dass die kristalline Struktur gelitten hat. In Abb. 3.2 wird die PL der beiden Nanosäulen mit der PL einer Nanosäule außerhalb des bearbeiteten Bereiches verglichen. Man sieht, dass die Defektlumineszenz der beiden Säulen durch die FIB-Strukturierung zugenommen hat. Im Spektrum der PL der Säule I ist dies ausgeprägter, was vermutlich auf die höhere Ionendosis zurückzuführen ist. Das Ionenätzen erfolgte mit Galliumionen.

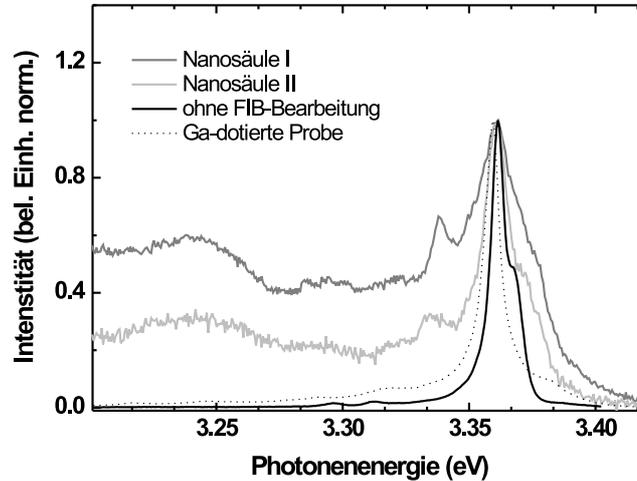


Abbildung 3.2: PL-Spektren der beiden isolierten Nanosäulen (siehe Abb. 3.1) im Vergleich zu einer unbehandelten Säule und einer vorsätzlich mit Gallium dotierten ZnO-Nanosäulen-Probe.

Daher ist es möglich, dass durch die FIB-Prozessierung zusätzlich Gallium in das ZnO der Säulen eingebaut wurde. Um dies zu beurteilen wurde ein Vergleich mit der PL von mit Gallium dotierten ZnO-Nanosäulen angestellt. Da die gebundenen Exzitonen der unbehandelten Nanosäule bereits nahe an der spektralen Position der an Gallium gebundenen Exzitonen liegen, lässt sich aber aus dieser Messung darüber keine Aussage machen.

Weder Nanosäule I noch Nanosäule II zeigen nach der FIB-Strukturierung Laseremission (Abb. 3.3). Die Intensität der PL nimmt nur quadratisch mit der Anreizungsleistung zu und es ist kein Schwellverhalten (siehe Kap. 7) mehr zu erkennen. Das ist darauf zurückzuführen, dass zum einen die Resonatorstruktur beeinflusst wurde und zum anderen die Quanteneffizienz stark zurückgegangen ist. Auch durch Tempern konnten die durch die FIB-Bearbeitung entstandenen Schäden nicht rückgängig gemacht werden und die PL verbesserte sich nicht entscheidend.

Deshalb wurde eine zweite Probe von Nanosäulen nach der gleichen Methode bearbeitet. Weil die Dichte der Säulen lokal geringer ist, hat diese Probe den Vorteil, dass es nicht nötig ist dicht an der ausgewählten Säule zu ätzen. Das Ergebnis ist in Abb. 3.4 gezeigt. Um diese Probe herzustellen wurde das Substrat vor dem Wachstum vorstrukturiert, indem durch ein TEM-Gitter Gold aufgedampft wurde. Beim

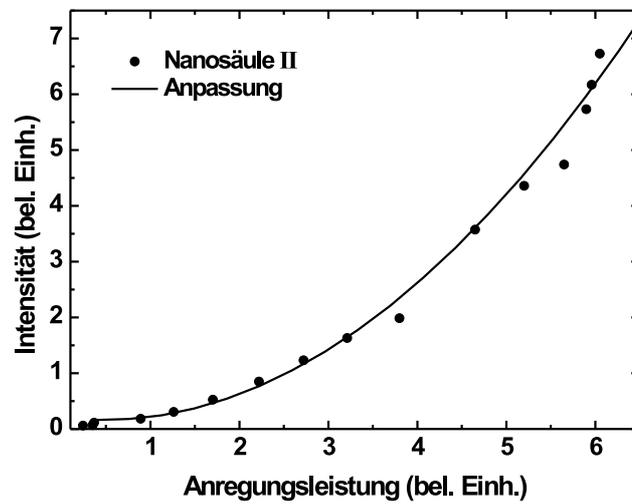


Abbildung 3.3: PL-Intensität der weniger beschädigten Nanosäule II als Funktion der Anregungsleistung. Ein Schwellenverhalten ist nicht zu beobachten, vielmehr nimmt die PL-Intensität quadratisch mit dem Anregungsleistung zu, wie die Anpassung (durchgezogene Kurve) zeigt.

3.1 Herauspräparieren individueller Nanosäulen

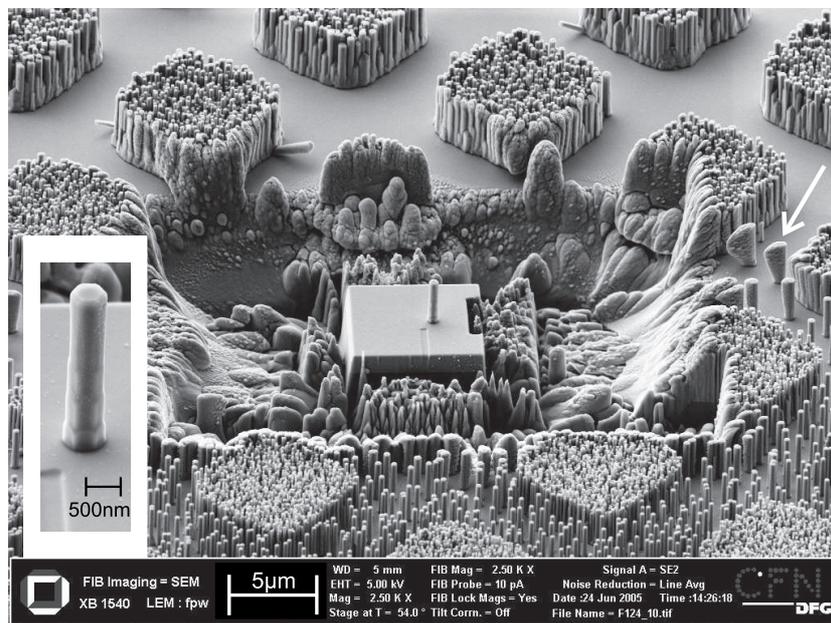


Abbildung 3.4: SEM-Aufnahme einer einzelnen ZnO Nanosäule, die kaum sichtbare Schäden durch FIB-Bearbeitung aufweist. Wachstum: H. J. Fan (MPI Halle)

Wachstum schmolzen die so entstandenen Goldfelder auf und zerbrachen in kleine Goldtropfen, die als Nukleationskeime für Nanosäulen wirkten. Dies führte zu den dicht bewachsenen Feldern. Einige Goldtropfen aber diffundierten zu Beginn des Wachstums in die Bereiche zwischen den einzelnen Feldern. Das führte dazu, dass sich auch dort vereinzelt Nanosäulen finden. Eine Nanosäule mit glatter Stirnfläche und gut definierter hexagonaler Kristallstruktur wurde ausgewählt. In einem Umkreis von $5 \mu\text{m}$ wurden die benachbarten Säulen abgetragen. Bis auf ein einmaliges Fokussieren des Ionenstrahls wurde diese Säule nicht direkt vom Ionenstrahl getroffen. Trotzdem lassen sich auch an dieser Säule Spuren des Ätzprozesses erkennen. An der mit einem Pfeil markierten Säule rechts im Bild erkennt man, dass das Material vom Ionenstrahl nicht einfach abgetragen wird, sondern in alle Richtungen ballistisch wegfliegt. Deshalb finden sich auch an den Seitenwänden der isolierten Nanosäule kleinste Tropfen Fremdmaterial (siehe Abb. 3.4 links). Da auch an dieser Nanosäule keine stimulierte Emission beobachtet werden konnte und die Präparation mit FIB mehrere Stunden pro Säule in Anspruch nimmt, wurde entschieden einen anderen Weg zu gehen.

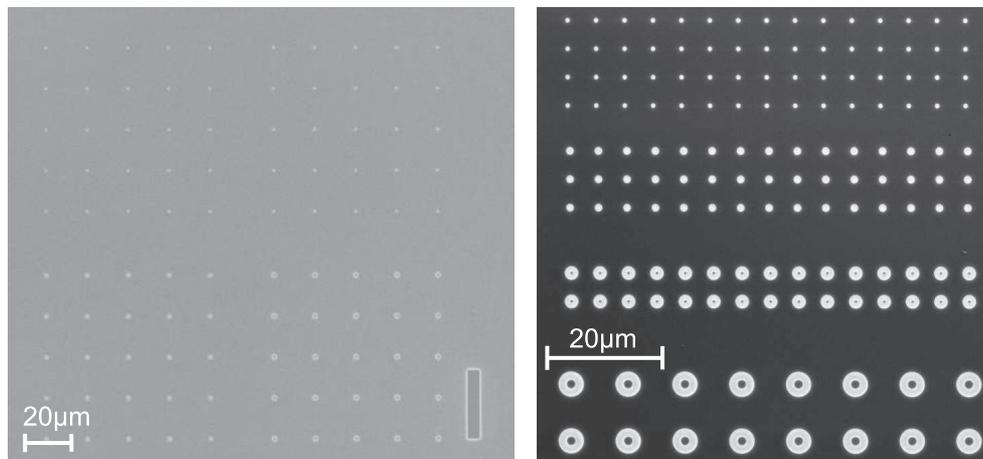


Abbildung 3.5: SEM-Aufnahme einer durch Elektronenstrahlolithographie erzeugten Struktur von weit separierten Goldinseln zum VLS-Wachstum von ZnO-Nanosäulen (links). Teststrukturen in PMMA für ZnO-Wachstum durch ECD (rechts).

3.2 Vorstrukturierung von Substraten für das VLS- und ECD-Wachstum

Statt Nanosäulenfelder im Nachhinein auszudünnen erscheint es geschickter gleich wohlseparierte Säulen herzustellen. Die Idee hierbei ist weite Felder von Goldinseln unterschiedlichen Durchmessers und mit großen Abstand der Inseln untereinander (Abb. 3.5 (links)) herzustellen. Die dann im VLS-Prozess gewachsenen Nanosäulen werden im SEM charakterisiert. Da der Abstand zwischen den Nanosäulen $20 \mu\text{m}$ beträgt, lassen sich diese leicht im optischen Aufbau durch Abzählen wiederfinden lassen.

Das Wachstum der Säulen lief allerdings auf allen sechs auf diese Weise vorstrukturierten Substraten nur wenig selektiv ab. D. h., die Substrate waren nach dem Wachstum annähernd homogen von Nanosäulen bedeckt.

Es gelang nicht geeignete Parameter (Precursor-, Substrattemperatur etc.) zu finden unter denen Nanosäulen nur an den vordefinierten Positionen wachsen. Die Schwierigkeit besteht darin, dass es im Vergleich zum Wachstum von Feldern mit hoher Säulendichte nur sehr wenige Nukleationskeime gibt und der Zinkdampf sich daher auch unselektiv auf dem Substrat niederschlägt.

Eine in dieser Hinsicht potentiell vielversprechende Methode ist die elektrochemische Abscheidung („electro-chemical deposition“= ECD). Aus einer Salzlösung wird hierbei bei einer Temperatur von nur $70 \text{ }^\circ\text{C}$ ZnO elektrolytisch auf ein leitfähiges Substrat

abgeschieden. Als Ausgangsmaterialien werden z. B. ZnCl_2 und H_2O_2 verwendet. An der Kathode bildet sich dann nach $\text{Zn}^{++} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}$ Zinkoxid. Diese Methode wird für andere Materialien bereits industriell eingesetzt, ist gut skalierbar und benötigt wenig Energie. Ein möglicher Nachteil dieses Prozesses ist jedoch, dass die ZnO-Strukturen auf einem amorphen Material bei niedrigen Temperaturen aufwachsen, was sich negativ auf die Defektdichte auswirken kann. Kontrolle über die Morphologie der Strukturen erhält man zum einen über die Wachstumsparameter (Strom, pH-Wert, etc.), zum anderen über die Vorstrukturierung des Substrates [55, 56].

Da sich nur dort, wo ein elektrischer Kontakt besteht, ZnO bildet, kann durch eine Isolationsschicht vordefiniert werden, wo Nanosäulen entstehen. In einem laufenden Projekt wird deshalb folgendermaßen vorgegangen: Auf einem Siliziumsubstrat wird eine leitfähige Schicht Gold aufgedampft. Diese wird mit einem Standardlack für Elektronenstrahlolithographie (Polymethylmethacrylat = PMMA) beschichtet. Mittels Elektronenstrahlolithographie und anschließendem Entwickeln des Lacks werden so Löcher in die PMMA-Schicht strukturiert. Durch die isolierende PMMA-Schicht hindurch besteht nur in den Löchern ein elektrischer Kontakt, an dem so Nanosäulen entstehen werden. D. h., immer nur dort wo ein Loch im Lack ist, kann eine Nanosäule heranwachsen. Einige Teststrukturen für ECD sind in Abb. 3.5 (rechts) zu sehen.

Kapitel 4

Defekte und Dotierung

Für die elektrische Injektion von Ladungsträgern, die im Hinblick auf einen elektrisch gepumpten Nanosäulen-Laser wichtig ist, ist ein p-(i)-n-Übergang nötig. In ZnO n-Leitung zu erreichen ist einfach. Mit den Gruppe-III-Elementen Al, Ga, In am Zn-Platz oder mit dem Gruppe-VII-Elementen Cl und I anstelle des Sauerstoff erhält man ein überzähliges Elektron und damit n-Leitung. Für mit Ga dotiertes ZnO konnte so eine Leitfähigkeit von $1,2 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ erreicht werden [57]. Wie im letzten Kapitel beschrieben erreichen ZnO-Nanosäulen durch die kleine Kontaktfläche zum Substrat eine hohe kristalline Qualität. Bedingt durch die begrenzte Reinheit der Ausgangsmaterialien und durch intrinsische Defekte kommt es allerdings immer zur unbeabsichtigten n-Leitung, was wiederum eine p-Dotierung von ZnO schwierig macht. Wie dennoch eine p-Dotierung von ZnO erreicht werden kann wird in diesem Kapitel diskutiert.

Eine notwendige Voraussetzung für Laseremission ist das Erreichen einer Besetzungsinversion. Dazu ist neben einer hohen Pumprate eine große Lebensdauer der Ladungsträger wichtig. Aufgrund der relativ zum Volumen großen Oberfläche sind bei Nanosäulen Oberflächendefekte ein bedeutender Rekombinations- und Verlustkanal.

4.1 Absättigung von Defekten

Aus Kathodolumineszenz-Untersuchungen ist bekannt, dass Defekte nicht homogen in Nanosäulen inkorporiert werden [58]. Im Zentrum von Nanosäulen dominiert die bandkanten nahe Rekombination, wohingegen am Rand viel Lumineszenz im grünen Spektralbereich beobachtet wird, welche auf Punktdefekte hinweist. In Abb. 4.1a ist die PL-Intensität des spektralen Maximums einiger weniger Nanosäu-

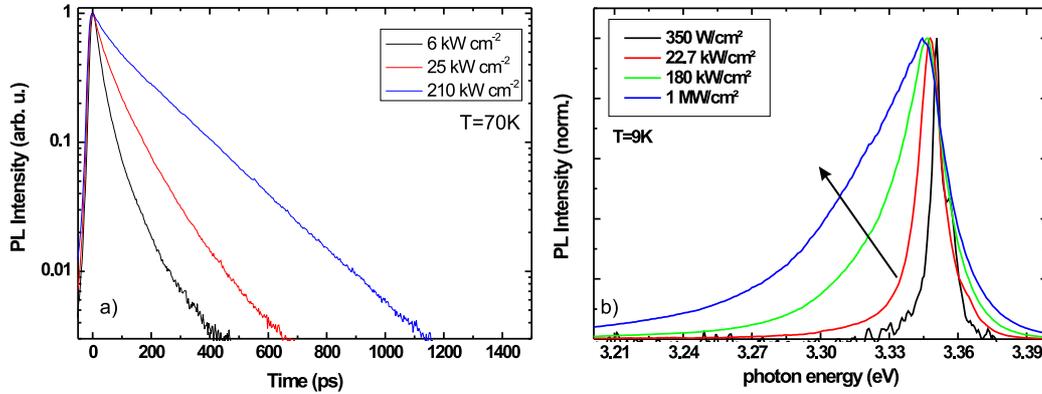


Abbildung 4.1: PL der Probe Zn229 (siehe Abb. 2.3). a) Mit steigender Anregungsintensität kommt es zu einer Absättigung von langlebigen Defektzuständen was zu einem Anwachsen der Zerfallszeit der PL führt. b) Dadurch ist es möglich hohe Ladungsträgerdichten zu erreichen, was zur Bildung eines Elektron-Loch-Plasma (siehe Kap. 5)(Pfeil) führt.

len der Probe Zn229 als Funktion der Zeit für verschiedene Anregungsintensitäten gezeigt. Man erkennt in der logarithmischen Auftragung, dass die PL-Intensität nicht monoexponentiell abnimmt. Dies lässt auf einen Einfang von Exzitonen schließen. Für eine geringe Defektdichte kann prinzipiell durch eine Anpassung mit einem gedehnt-exponentiellem Zerfall $\exp\left[-(t/\tau)^\beta\right]$ („stretched exponential decay“) auf die Dimensionalität d der Defektverteilung geschlossen werden [59]. Für β gilt dann $\beta = d/(d+2)$. Allerdings ergibt die Anpassung ein β von ungefähr 0,7 was keinen direkten Rückschluss auf die Defektverteilung zulässt und zeigt, dass dieses einfache Modell der Diffusion mit zufällig verteilten Fallen hier nicht anwendbar ist. Aufschluss über die tatsächliche Fallenverteilung ist sowohl durch ein detaillierteres theoretisches Modell als auch durch den experimentellen Vergleich der Intensitäten der Lumineszenz für einzelne Nanosäulen mit unterschiedlichen Durchmesser (siehe Kap. 7) möglich. Wie in Abb. 4.1a gezeigt, nimmt die Lebensdauer scheinbar mit der Anregungsintensität zu, bis bei der höchsten gezeigten Anregungsintensität ein monoexponentieller Zerfall erreicht wird. Es muss sich daher um einen Einfang in absättigbare und damit langlebige Zustände handeln, welche strahlungslos rekombinieren. Dies sind allerdings keine an der Oberfläche gebundenen Exzitonen, da diese aufgrund von Oberflächenladungen zu niedrigen Energien hin verschoben sind und strahlend zerfallen [60]. Dies wird im Spektrum nicht beobachtet. Durch die Absättigung von Defekten ist es möglich eine große Ladungsträgerdich-

te zu erreichen. Bei kontinuierlicher Anregung stellt sich eine Gleichgewichtskonzentration N der Ladungsträger ein, die sich aus der Generationsrate G und der Lebensdauer τ ergibt:

$$N = G\tau \quad (4.1)$$

Dass im Experiment hohe Ladungsträgerkonzentrationen erreicht werden, zeigt sich in den in Abb. 4.1 dargestellten Spektren. Eine breite Emissionsbande tritt auf bei der es sich um Rekombination aus dem Elektron-Loch-Plasma handelt (siehe Kap. 5). Diese Bande verschiebt sich aufgrund der Bandkantenrenormierung mit steigender Anregungsintensität zu niedrigeren Energien [61].

4.2 P-Dotierung

Nominell undotiertes ZnO ist immer n-leitend. Eine mögliche Ursache dafür ist, dass der intrinsische Defekt eines Zn-Atoms auf einem Zwischengitterplatz einen flachen Donator bildet. Auch eine Sauerstoffleerstelle fungiert als Donator, allerdings mit hoher Aktivierungsenergie [62]. Deshalb tragen Sauerstoffleerstellen kaum zur Elektronenkonzentration von typisch 10^{17} bei. Die Bildungsenthalpie der intrinsischen Defekte ist allerdings hoch, so dass ihre Konzentration beim Wachstum im thermodynamischen Gleichgewicht klein ist. Im Fall von ZnO, das bei niedrigen Temperaturen, d. h. unterhalb von 600°C , gewachsen wurde, ist Wasserstoff der wichtigste Donator [63].

Im Gegensatz zu anderen Halbleitern, in denen Wasserstoff sowohl als H^+ als auch als H^- auftritt, kommt Wasserstoff in ZnO nur als H^+ vor; es verhält sich also immer als Donator [8]. Im ZnO geht Wasserstoff eine Bindung mit einem Sauerstoffatom ein. Die Bindungsenergie dieser OH-Bindung ist in p-dotiertem ZnO höher als in n-dotiertem. Dies führt dazu, dass Wasserstoff eine ambivalente Rolle spielt. Zum einen kompensieren sich Wasserstoff und Akzeptoren gegenseitig, zum anderen aber kann der Einbau von Akzeptoren begünstigt werden wie dies z. B. im Konkurrenzmaterial GaN beim Dotieren mit Mg der Fall ist. Allerdings ist die Diffusionskonstante von Wasserstoff in ZnO groß, so dass der Wasserstoff durch Tempern bei Temperaturen über 600°C beseitigt werden kann. In diesem Fall ist die hohe Elektronenkonzentration effektiv durch die unbeabsichtigte Dotierung mit Atomen der Elemente der III. Hauptgruppe und hier besonders Ga und Al verursacht [64].

Für eine p-Dotierung kommen grundsätzlich die Elemente der I. Hauptgruppe auf den Plätzen der Zinkatome und die Elemente der V. Hauptgruppe auf Sauerstoffplätzen in Frage. Berechnungen zufolge bildet Stickstoff nicht nur den günstigen flachen Akzeptor [62] sondern der Atomdurchmesser von Stickstoff liegt auch näher

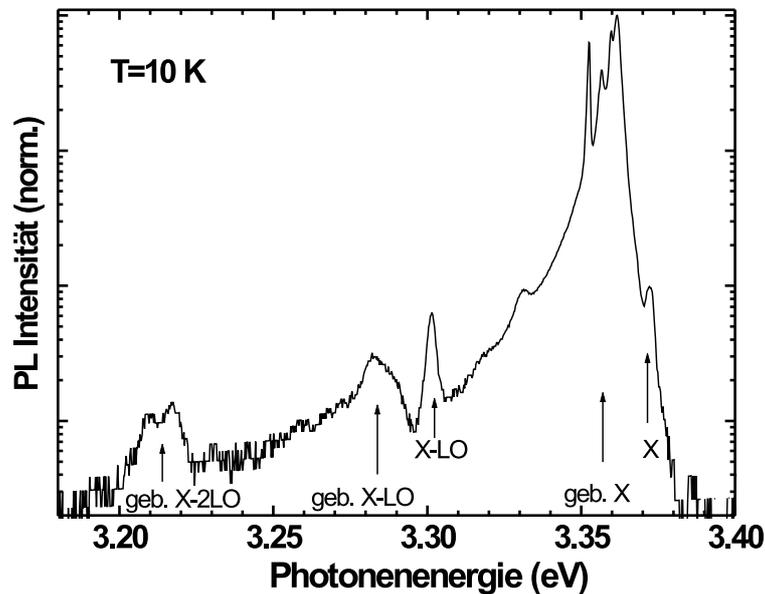


Abbildung 4.2: PL Spektrum einer ZnO-Volumenprobe. Bei niedrigen Temperaturen wird das Spektrum durch die Rekombination von Exzitonen, die an Donatoren gebunden sind, dominiert.

an dem von Sauerstoff als z. B. Phosphor oder Arsen. Wichtig für eine erfolgreiche p-Dotierung ist auch die Löslichkeit des Akzeptors. Hier gibt es im Falle von Stickstoff verschiedene erfolgversprechende Ansätze zur Kodotierung mit z. B. Gallium [65].

Die Aktivierungsenergie von Stickstoff ist zwar mit 100 meV hoch, liegt aber deutlich unter dem für GaN relevanten Wert von 160 meV und ist damit günstiger [2, 66]. Die p-Dotierung durch Stickstoff wird dadurch erschwert, dass N₂ einen doppelten, flachen Donator bildet. Zusätzlich wird Stickstoff bei hohen Temperaturen kaum in das Kristallgitter eingebaut. Bei niedrigen Temperaturen jedoch wird immer auch Wasserstoff inkorporiert, was wie oben beschrieben, zur Kompensation führt. Zudem leidet auch die Kristallinität bei tiefen Temperaturen.

Da die p-Dotierung sich als so schwierig herausstellt, wurde stattdessen auch der alternative Ansatz von Halbleiterheterostrukturen verfolgt. Erste Erfolge sind hier die Elektrolumineszenz einer GaN/Zn-Heterostruktur [67] oder auch die Herstellung einer LED basierend auf einer dreifachen Heterostruktur [68]. In beiden Fällen konnten aus p-dotiertem GaN Löcher in ZnO injiziert werden und Lumineszenz im UV bei RT oder im letzteren Fall sogar bis zu einer Temperatur von 370 °C Licht nachgewiesen werden. Dieser Ansatz (n-ZnO auf p-GaN) konnte bereits auf Nanosäulen übertragen werden [69].

Eine Lösung der Probleme, die sich bei der Dotierung mit Stickstoff ergeben, wurde von Tsukazaki et al. erarbeitet [2]:

Auf ScAlMgO_4 wird mit MBE Stickstoff dotiertes ZnO gewachsen. Dazu wird in einem ersten Schritt bei einer niedrigen Temperatur T_L von 450°C eine 15 nm dicke Schicht deponiert. Im zweiten Schritt wird die Substrat-Temperatur durch einen Halbleiterlaser innerhalb von Sekunden auf 950°C (T_H) erhöht und es wird eine 1 nm dicke Lage ZnO abgeschieden. Diese beiden Schritte werden solange wiederholt, bis die gewünschte Schichtdicke erreicht ist.

Die bei T_L gebildete raue Schicht wird in der Hochtemperatur-Phase geglättet und der Wasserstoff diffundiert aus der Schicht heraus. Auf diese Weise konnte eine Loch-Konzentration von etwa 10^{17} cm^{-3} erreicht werden, was die Realisierung einer p-i-n-LED möglich machte [2, 3].

Kapitel 5

Optische Verstärkung und stimulierte Emission

Trifft ein Photon mit ausreichender Energie auf einen Halbleiter, so kann es absorbiert werden und ein Elektron-Loch-Paar erzeugen. Ein weiterer möglicher Prozess ist die stimulierte Emission eines zweiten Photons durch die induzierte Rekombination eines bereits vorhandenen Elektron-Loch-Paares. Welcher von beiden Prozessen wahrscheinlicher ist, hängt davon ab, ob eine Besetzungsinversion vorliegt oder nicht. Bei einer thermischen Besetzung überwiegt die Absorption und das einfallende Photon wird absorbiert. Besteht eine Besetzungsinversion, so dominiert die stimulierte Emission und der invertierte Halbleiter wirkt als kohärenter optischer Verstärker. Entscheidend für die Eignung eines Halbleiters als Verstärkungsmedium in einem Laser ist, ab welcher Pumprate bei einem Prozess eine Besetzungsinversion erreicht werden kann. Im diesen Kontext werden zwei relevante Rekombinationsmechanismen, nämlich die inelastische Streuung von Exzitonen und der direkte Band-Band-Übergang, diskutiert.

5.1 Exzitonische Verstärkungsprozesse

Ein Grund für die Eignung von ZnO als Verstärkungsmedium ist die hohe Exzitonbindungsenergie von 60 meV [70]. Da diese groß gegenüber der thermischen Energie (25 meV bei Raumtemperatur) ist, wird erwartet, dass exzitonische Effekte bei Raumtemperatur und weit darüber hinaus eine wichtige Rolle spielen [71, 72]. Ein besonders interessanter Prozess, der zumindest bei tiefen Temperaturen schon bei geringen Anregungsintensitäten zur stimulierten Emission führen kann, ist die inelastische Exziton-Exziton Streuung (siehe Abb. 5.1).

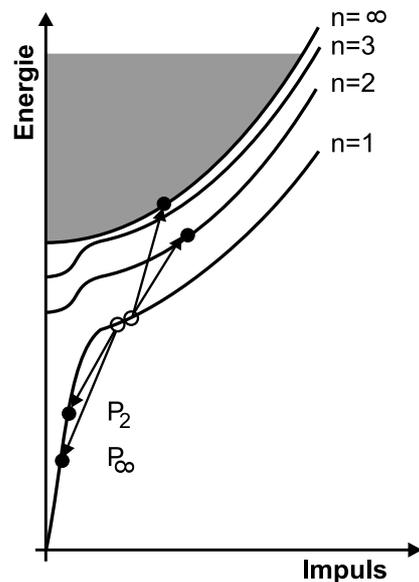


Abbildung 5.1: Zwei Exzitonen im Grundzustand (leere Kreise) stoßen aneinander. Ein Exziton wird auf den lichtartigen Teil der Dispersionskurve gestreut und rekombiniert. Der andere Partner wird in ein angeregtes Niveau angehoben. Aus Gründen der Energieerhaltung liegt die Emission deshalb niedriger als die des freien Exzitons. Volle Kreise markieren zwei der möglichen Endzustände, die zu einer Emission im Bereich der P-Bande führen.

Welchen Anteil exzitonische Prozesse bei Raumtemperatur tatsächlich an der Verstärkung haben, ist aufgrund der starken Kopplung von Exzitonen und Phononen schwierig zu entscheiden. Betrachtet man die PL von ZnO bei Raumtemperatur so erkennt man, dass durch diese Kopplung die scharfen Emissionslinien der freien und gebundenen Exzitonen, die bei tiefen Temperaturen das Spektrum dominierten, in ein strukturloses breites Emissionsband mit einer vollen Halbwertsbreite von etwa 95 meV übergegangen sind. Hier stellt sich die Frage inwieweit Exzitonen bei Raumtemperatur noch im Grundzustand vorliegen oder sich in einem angeregten Zustand befinden bzw. sogar bereits dissoziiert sind.

Nimmt mit der Anregungsdichte die Zahl der Exzitonen zu, so wächst die Wahrscheinlichkeit für Kollisionen zwischen Exzitonen quadratisch an. Streuen zwei Exzitonen im $n = 1$ -Zustand inelastisch miteinander, so wird ein Exziton in einen höheren Zustand angehoben, während das andere auf den lichtartigen Teil der Exziton-Polariton-Dispersionskurve gestreut wird. Dort ist die Gruppengeschwindigkeit hoch, so dass es so sofort den Kristall als Photon verlässt. Je nachdem, in welchen höheren Zustand n der eine Partner gestreut wird, bezeichnet man die PL des ande-

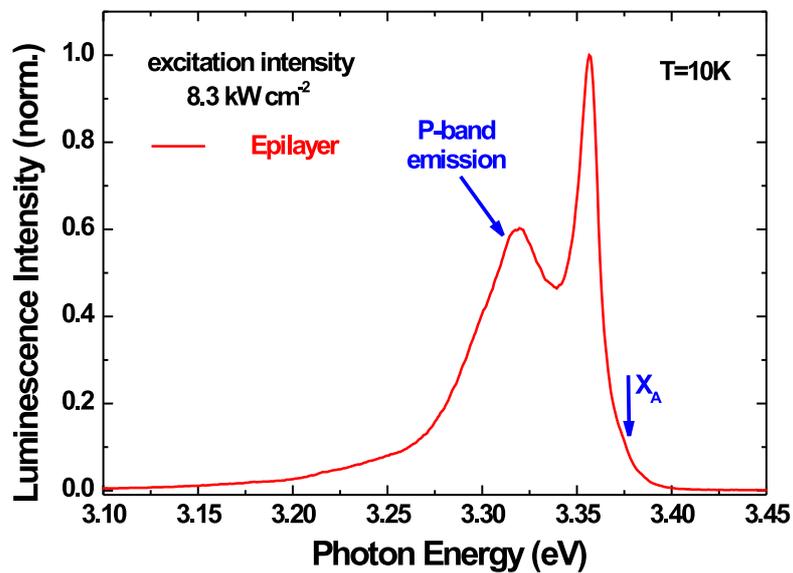


Abbildung 5.2: PL-Spektrum einer ZnO-Epitaxieschicht bei einer Anregungsintensität von $8,3 \text{ kW cm}^{-2}$. Aufgrund von inelastischer Exziton-Exziton-Streuung (siehe Abb. 5.1) ergibt sich im PL-Spektrum eine Emissionbande mit einer Photonenenergie im Bereich von 3,31 eV bis 3,33 eV. Kennzeichnend ist neben der spektralen Position auch eine quadratische Abhängigkeit der PL-Intensität von der Anregungsintensität.

ren als $P_2, P_3 \dots P_\infty$ -Bande. Die Energie des Photons ist so um die Anregungsenergie $E_{bind} \left(1 - \frac{1}{n^2}\right)$ des Streupartners im Bezug zum freien Exziton rotverschoben. Da die Anregungsenergie höherer Zustände groß gegenüber $k_B T$ ist, sollten diese bei RT normalerweise nur gering besetzt bzw. unbesetzt sein. Es ergibt sich so ein vier-Zustands-Schema: Zwei Elektronen und Löcher werden erzeugt (IV), welche unter Emission von Phononen zu Exzitonen im $n=1$ -Zustand relaxieren (III). Diese Exzitonen streuen unter Erzeugung eines Photons, wobei eines der beiden Exzitonen in einen Zustand $n \neq 1$ gestreut wird (II). Das angeregte Exziton geht nun in den $n = 1$ -Zustand über (I), von wo aus es wieder mit einem weiteren Exziton streuen kann. Da der Grundzustand (II) thermisch nicht besetzt wird, erreicht man bereits mit zwei Exzitonen eine Inversion. Daraus ergibt sich die Möglichkeit eines Verstärkungsprozesses basierend auf Exziton-Exziton-Streuung, der eine sehr niedrige Schwelle besitzt [73].

Ist die Exzitonenresonanz durch die Wechselwirkung mit Phononen stark verbreitert, so wirkt sich dies negativ auf die Materialverstärkung aus. Zum einen nimmt die maximale Verstärkung mit der spektralen Breite des Übergangs ab, zum anderen überlappt der $n = 1$ -Zustand mit dem $n = 2$ -Zustand, so dass dieser thermisch besetzt wird und eine Inversion schwieriger zu erreichen ist. Wie stark die Kopplung zwischen Exzitonen und Phononen in Abhängigkeit von der Temperatur ist, wird im Folgenden untersucht.

Bei tiefen Temperaturen wird das bandkannennahe PL-Spektrum von ZnO durch die scharfen Linien gebundener Exzitonen („bound exciton complexes“=BECs) dominiert. Erst bei höheren Temperaturen, ab etwa 70 K, ist die thermische Energie ausreichend groß um BECs zu dissoziieren. Ab dieser Temperatur treten freie Exzitonen und deren Phononenwiederholer verstärkt auf. Da die thermische Besetzung proportional zu $\exp\left(-\frac{E_{kin}}{k_B T}\right)$ ist und die Zustandsdichte mit $\sqrt{E_{kin}}$ zunimmt, hat die PL des n -ten Phononwiederholers folgende Form [74]:

$$I_n^{PL}(\hbar\omega) \propto \sqrt{E_{kin}} \exp\left(-\frac{E_{kin}}{k_B T}\right) \cdot W_n(E_{kin}). \quad (5.1)$$

Die Photonenenergie ergibt sich aus der Bandlückenenergie E_g , der Exzitonenbindungsenergie E_{bind} , der kinetischen Energie E_{kin} des Exzitons und der Energie $\hbar\omega_{LO}$ der longitudinal-optischen-Phononen zu:

$$\hbar\omega = E_g - E_{bind} - n \cdot \hbar\omega_{LO} + E_{kin}. \quad (5.2)$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit W_1 für die Emission eines Photons unter gleichzeitiger Erzeugung eines LO-Phonons ist proportional zur kinetischen Energie des Exzitons, wohingegen W_2 konstant ist. Das gesamte PL-Spektrum setzt sich dann

aus der exzitonischen PL (I_{AX}, I_{BX}) und den ersten beiden Phononwiederholern (I_1^{PL} und I_2^{PL}) zusammen:

$$I(\hbar\omega) \propto \left(I_{AX}(\hbar\omega) + I_{BX}(\hbar\omega) + \sum_{n=1,2} I_n^{PL}(\hbar\omega) \right) * L. \quad (5.3)$$

Dazu wurden die Emissionslinien des A- und des B-Exzitons (I_{AX} und I_{BX}) als Lorentz-Funktionen angenommen und die Verbreiterung aufgrund der Kopplung der Exzitonen an Phononen durch eine Faltung mit einer Lorentz-Funktion L modelliert:

$$L(x) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma(T)}{(x - x_0)^2 + \Gamma(T)^2}. \quad (5.4)$$

Zwei Beiträge zum Spektrum bleiben hierbei unberücksichtigt. Dies ist zum einen die Lumineszenz der gebunden Exzitonen und zum anderen die Reabsorption der freien Exzitonen. Dadurch ergeben sich geringfügige Abweichungen des gemessenen vom modellierten Spektrum. Um Gl. 5.3 an die Messdaten anzupassen wurde ein ASA-Algorithmus („Adaptive Simulated Annealing“) verwendet [75]. Insgesamt gibt Gl. 5.3 das PL-Spektrum wie in Fig. 5.3 dargestellt hervorragend wieder.

Die so ermittelte temperaturabhängige Halbwertsbreite (HWHM) $\Gamma(T)$ ist in Abb. 5.4 dargestellt. Neben der Stärke der homogenen Linienverbreiterung lässt sich aus der gleichen Anpassung auch der temperaturabhängige Verlauf der Bandlücke mit hoher Genauigkeit bestimmen. Eine Beschreibung dieser gemeinsamen Arbeit findet sich in [76, 77]. An die experimentell ermittelte homogene Linienbreite wurde der folgende theoretische Verlauf angepasst [78]:

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 + \gamma_{ph}T + \Gamma_{LO} \left[\frac{1}{\exp\left(\frac{E_{LO}}{k_B T}\right) - 1} \right]. \quad (5.5)$$

Die intrinsische inhomogene Linienbreite der Exziton-Exziton-Streuung wird durch den Parameter Γ_0 beschrieben. Die Ankopplung an akustische Phononen ist durch γ_{ph} und die Ankopplung an optische Phononen durch Γ_{LO} gegeben. In einer Einstein-Approximation wird die Ankopplung der Exzitonen an viele Phononen unterschiedlicher Energie durch die Ankopplung an Phononen einer bestimmten, mittleren Energie E_{LO} genähert. Die auf diese Weise erhaltenen Werte sind in der Tabelle 5.1 zusammengefasst.

Vor allem wegen der starken Wechselwirkung von Exzitonen mit LO-Phononen trägt die volle Linienbreite bei RT etwa 40 meV. Da die Linienbreite schon vergleichbar mit der Exzitonienbindungsenergie ist, liegt ein signifikanter Anteil der Exzitonen

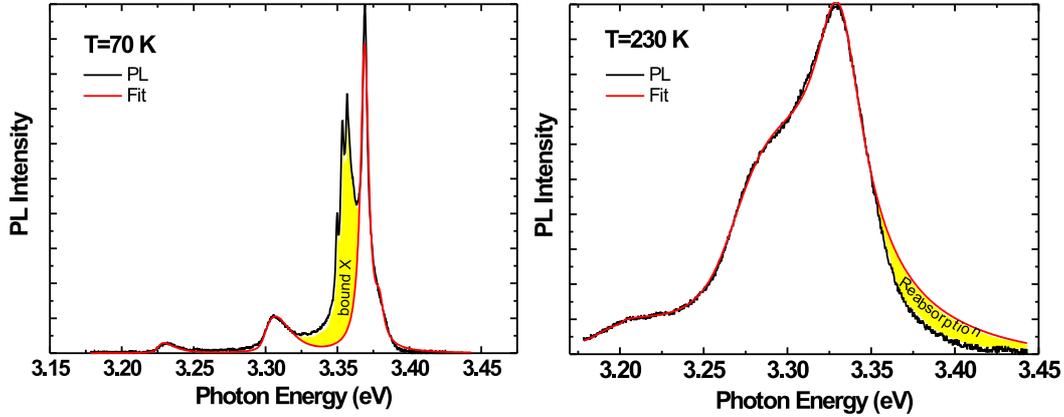


Abbildung 5.3: PL-Spektren einer ZnO-Volumenprobe bei zwei verschiedenen Temperaturen. Aus der Anpassung (rote Kurven) an die experimentellen Daten lässt sich die homogene Linienverbreiterung durch Phononen bestimmen. Abweichungen zwischen dem Modell und der gemessenen PL ergeben sich durch gebundene Exzitonen (links: bei etwa 3,36 eV) und durch Reabsorption (rechts: 3,4 eV).

in höheren Zuständen oder sogar dissoziiert vor. Der dissoziierte Anteil ist auch deshalb hoch, weil bereits die Energie eines einzigen LO-Phonons (72 meV) ausreichend ist, um die Bindung von Elektron und Loch im Exziton zu lösen. Dies führt aus den oben erläuterten Gründen zu einer deutlich erhöhten Laserschwelle. Das gleiche Argument trifft auch auf andere exzitonische Prozesse wie Exziton-Elektron Streuung zu [79]. Um trotzdem eine Verstärkung zu erreichen muss deshalb die Pumprate erhöht werden, wodurch man das Anregungsregime verlässt, bei dem ein Gas von-einander unabhängiger Exzitonen existiert.

	Wert	Fehler
Γ_0	0.65 meV	$\pm 0.6 \text{ meV}$
γ_{ph}	0.016 meV	$\pm 0.013 \text{ meV}$
Γ_{LO}	47 meV	$\pm 12 \text{ meV}$
E_{LO}	33.0 meV	$\pm 7.4 \text{ meV}$

Tabelle 5.1: Experimentell ermittelte Parameter für den Verlauf der temperaturabhängigen Linienbreite nach Gl. 5.5.

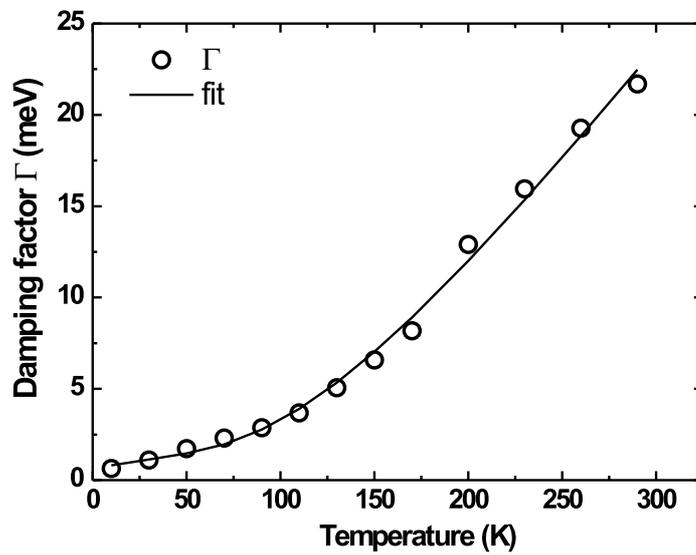


Abbildung 5.4: Gezeigt ist die homogene Linienverbreiterung der Exzitonolumineszenz durch die temperaturabhängige Kopplung an Phononen. Die durchgezogene Kurve ist eine Anpassung der Messdaten an ein analytisches Modell aus [78].

5.2 Stimulierte Band-Band-Übergänge

Bei einer niedrigen Pumprate entstehen nur wenige Exzitonen, die als voneinander isoliert betrachtet werden können. Erhöht man die Pumprate und steigt die Dichte der Exzitonen, so kommt es zur Wechselwirkung zwischen diesen bzw. zur Wechselwirkung von Exzitonen mit freien Ladungsträgern [80]. Ist die Ladungsträgerdichte so hoch, dass der Abstand der Exzitonen vergleichbar mit dem Exzitonen-Bohr-Radius a_B (siehe Tab. B.2) wird, so bildet sich ein Elektron-Loch-Plasma („electron hole plasma“=EHP) aus [74]. Zur Entstehung eines EHP kommt es, weil freie Elektronen das Feld der Löcher abschirmen und umgekehrt. Das abgeschirmte Coulomb-Potential kann durch ein Yukawa-Potential mit einer gewissen Abschirmlänge beschrieben werden. Im Yukawa-Potential gibt es ab einer bestimmten Ladungsträgerdichte keine gebundenen Zustände mehr. Die kritische Dichte, bei der dieser Übergang stattfindet, ist die Motttdichte. Für hohe Temperaturen können die Ladungsträger als Gas behandelt werden, das der Boltzmann-Statistik genügt. Dies führt auf die Debye-Hückel-Abschirmlänge. Die Motttdichte mit der Debye-Hückel-Abschirmlänge (Gl. 5.6) ergibt sich bei RT zu etwa $3,7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ [81].

$$n_m = (1,19)^2 \frac{k_B T}{2a_B^3 E_{bind}} \quad (5.6)$$

Für eine Temperatur von 10 K liegt neueren Berechnungen zufolge die Motttdichte bei etwa $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ [82]. Dies stimmt größenordnungsmäßig mit der in [61] experimentell ermittelten Motttdichte von $2,9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ überein und entspricht fast der Dichte von $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, bei welcher in eigenen Messungen bei vergleichbaren Temperaturen das Auftreten eines EHP in ZnO-Nanosäulen beobachtet wurde.

Das EHP ist durch zwei grundlegende Phänomene gekennzeichnet: Die Coulomb-Wechselwirkung verursacht eine Abschirmung der Ladungsträger und es treten kollektive Moden, sog. Plasma Oszillationen oder Plasmonen auf [83].

Vernachlässigt man zunächst die Wechselwirkungen der Ladungsträger und betrachtet diese stattdessen als isolierte Teilchen und nimmt einen parabolischen Verlauf der Bänder an, so kann man das Spektrum der Materialverstärkung g_0 folgendermaßen berechnen [84]:

$$g_0(\nu) = \frac{\lambda^2}{8\pi\tau_r} \rho(\nu) f_g(\nu). \quad (5.7)$$

Dabei sind τ_r die strahlende Lebensdauer der Elektron-Loch-Paare und λ und ν Wellenlänge und Frequenz des Lichts. Die gemeinsame Zustandsdichte ρ für Elektronen und Löcher

$$\rho(\nu) = \frac{(2m_r)^{3/2}}{\pi\hbar^2} (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (5.8)$$

hängt von der reduzierten Masse m_r ab und steigt ab der Bandkante E_g wurzelförmig an. Der Fermi-Inversionsfaktor

$$f_g(\nu) = f_c(E_2) - f_v(E_1) \quad (5.9)$$

ist die Differenz der Wahrscheinlichkeiten, im Leitungsband ein Elektron der Energie E_2 und im Valenzband ein Loch der Energie E_1 vorzufinden. Wenn man den Γ -Punkt des Valenzbandes als Energienullpunkt wählt, so ergeben sich die Energien E_1 und E_2 aufgrund der Energie- und Impulserhaltung zu:

$$E_2 = E_g + \frac{m_r}{m_c} (h\nu - E_g) \quad (5.10)$$

$$E_1 = -\frac{m_r}{m_v} (h\nu - E_g) = E_2 - h\nu. \quad (5.11)$$

Dabei ist die m_c die Masse des Elektrons und m_v die Lochmasse ($m_r^{-1} = m_c^{-1} + m_v^{-1}$). Die Überschussladungsträgerdichte Δn , die sich im Gleichgewicht einstellt, ist das Produkt aus der Pumprate R und der Lebensdauer der Ladungsträger τ . Je höher die Dichte der Ladungsträger ist, desto weiter sind die Quasiferminienenergien der Elektronen E_{fc} und der Löcher E_{fv} verschoben:

$$f_{c/v}(E) = \frac{1}{\exp[(E - E_{fc/v})/k_B T] + 1}. \quad (5.12)$$

Man kann nun numerisch die Quasiferminienenergien bestimmen, da die Zahl der Elektronen durch

$$\int_{E_g}^{\infty} \rho_c(E) f_c(E) dE = \Delta n \quad (5.13)$$

und

$$\rho_c(E) = \frac{(2m_c)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} (E - E_g)^{1/2} \quad (5.14)$$

festgelegt ist. Für die Zahl der Löcher gilt hingegen:

$$\int_{-\infty}^0 \rho_v(E) [1 - f_v(E)] dE = \Delta n \quad (5.15)$$

Dabei ist die Zustandsdichte im Valenzband gegeben durch:

$$\rho_v(E) = \frac{(2m_v)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} (-E)^{1/2}. \quad (5.16)$$

Das Ergebnis dieser Berechnung ist in Abb. 5.5 gezeigt. Solange der Fermi-Inversionsfaktor positiv ist, liegt Verstärkung vor. Bei größerer Pumprate, d. h. höherer

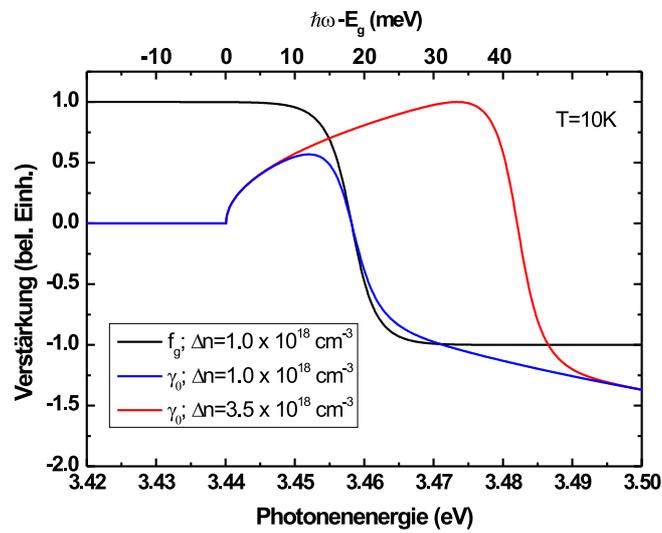


Abbildung 5.5: Nach Gl. 5.7 berechnete Verstärkungsspektren für ZnO. Das Produkt aus der gemeinsamen Zustandsdichte und dem Fermi-Inversionsfaktor (schwarze Kurve) bestimmt den Verlauf der Materialverstärkung (blaue Kurve). Bei einer Erhöhung der Ladungsträgerdichte verschieben sich die Quasiferminiveaus weiter in die Bänder, was zu einer Verschiebung des Fermi-Inversionsfaktors und damit des Verstärkungsspektrums (rote Kurve) führt.

Ladungsträgerdichte, wird die Verstärkung ebenfalls größer und das spektrale Maximum verschiebt sich zu höheren Energien. Experimentell beobachtet wird allerdings eine Verschiebung hin zu niedrigeren Energien. Dies ist auf die nicht berücksichtigte Wechselwirkung der Ladungsträger miteinander zurückzuführen, welche eine Renormierung der Bandkante zur Folge hat. Die Bandkantenrenormierung ist auf die Korrelationswechselwirkung und auf die Austauschwechselwirkung zurückzuführen. Durch die gegenseitige Anziehung von Elektronen und Löchern führt die Korrelationswechselwirkung dazu, dass die Wahrscheinlichkeit erhöht ist um ein Loch herum ein Elektron anzutreffen. Das gleiche gilt auch für die Austauschwechselwirkung. Hier verhindert der fermionische Charakter der Elektronen, dass sich diese zusammenlagern. Diese beiden Wechselwirkungen bewirken zusammen eine Verringerung der Bandlücke. Die Bandkantenrenormierung kann durch

$$\Delta E_g = \frac{a + br}{c + dr + r^2} E_X^{\text{Ryd}} \quad (5.17)$$

näherungsweise berechnet werden [85]. Hierbei ist r die renormierte Dichte, E_X^{Ryd} die exzitonische Rydbergenergie und a, b, c und d sind universelle Konstanten. Die renormierte Dichte ist gegeben durch:

$$r = \left(\frac{4\pi a_B^3}{3} n \right)^{-1/3} \quad (5.18)$$

Mit zunehmender Anregungsdichte verschiebt sich so das Verstärkungsspektrum hin zu niedrigeren Energien, in Übereinstimmung mit dem Experiment [61].

Dieses einfache Modell der Materialverstärkung vernachlässigt einige Effekte: Wenn ein Elektron im Leitungsband mit einem Loch aus dem Valenzband rekombiniert, so entstehen im invertierten Halbleiter ein unbesetzter Zustand im Leitungsband und ein besetzter im Valenzband. Der unbesetzte Zustand im Leitungsband wird dadurch aufgefüllt, dass Elektronen zum Leitungsbandminimum hin relaxieren. Gleichermaßen relaxieren im Valenzband die Löcher zum Bandminimum. Diese schnelle Relaxation (vgl. Kap. 8) in den Grundzustand führt zu einer energieabhängigen Verbreiterung („final state damping“). Aus diesem Grund muss das Verstärkungsspektrum (Abb. 5.5) mit einer Lorentzkurve gefaltet werden. Die Verbreiterung ist minimal bei den Quasifermienergien und nimmt ungefähr linear mit der Energie zu. Dieser Verbreiterungsmechanismus ist zusammen mit der Streuung an anderen Quasiteilchen wie Plasmonen die Ursache dafür, dass es bereits unterhalb der Bandlücke zur Absorption bzw. Materialverstärkung kommt [74].

Des weiteren gibt es auch im EHP eine Erhöhung der Verstärkung im Bereich des chemischen Potentials aufgrund exzitonischer Effekte [83]. Im Bereich um die Quasifermienergien gibt es freie Zustände, so dass die Coulombwechselwirkung dazu führt,

dass sich Elektronen und Löcher annähern können. Dies führt zu einer Vergrößerung der Oszillatorstärke und damit der Verstärkung. Diese exzitonische Erhöhung erreicht in ZnO bei tiefen Temperaturen in etwa einen Wert von 2, wohingegen der Effekt bei RT vernachlässigbar ist [86].

Einen kohärenten Rahmen zur Beschreibung von der linearen und nichtlinearen optischen Eigenschaften eines Halbleiters bieten die Halbleiter-Blochgleichungen. Diese ermöglichen es, die Dynamik der Besetzungsfunktion und der Übergangsamplituden zu berechnen. Der Halbleiter wird hierbei als quantenmechanisches System betrachtet, das an ein klassisches Lichtfeld koppelt. Da die Coulombwechselwirkung der Ladungsträger berücksichtigt wird, beinhalten die Halbleiter-Blochgleichung bereits die oben diskutierten Vielteilcheneffekte wie z.B. die Bandkantenrenormierung und die Verbreiterung des Verstärkungsspektrums. Eine umfassende Darstellung dieses Zugangs findet sich z.B. in [87].

5.3 Laseremission

Zwei Bedingungen müssen für Laseremission, also Lichtverstärkung mit kohärenter Rückkopplung, erfüllt sein: Die optische Verstärkung muss größer als die Umlaufverluste sein und die Phasendifferenz bei einem Umlauf im Resonator muss ein Vielfaches von 2π betragen. Sind beide Bedingungen erfüllt, so wächst die Zahl identischer Photonen in einer Resonatormode an, bis die Inversion abgebaut ist. Die Abhängigkeit der Zahl der Photonen in der Resonatormode als Funktion der Pumprate ist schematisch in Abb. 5.6 dargestellt.

Mit einer gewissen Pumprate wird die Population im angeregten Niveau erhöht. Der Übergang in den energetisch tieferliegenden Zustand erfolgt über spontane Emission in eine Resonatormode, stimulierte Emission in eine Resonatormode, sonstige spontane Emission oder auch nichtstrahlend. Weit unterhalb der Schwelle zur Laseremission dominieren spontane Emission und nichtstrahlende Rekombination. Die Zahl der Photonen in der Resonatormode steigt linear mit der Zahl der angeregten Zustände und damit mit der Pumprate an. Wie viele Photonen entstehen, hängt vom Verhältnis der Übergangsraten für strahlende und nichtstrahlende Rekombination ab. Die Wahrscheinlichkeit für stimulierte Emission (und Absorption) W_i ist proportional zur Anzahl der Photonen in der Resonatormode. Wird die Pumprate erhöht, wird die Population im angeregten Niveau erhöht. Damit nimmt die Verstärkung und durch die spontane Emission auch die Zahl der Photonen in der Resonatormode zu und die stimulierte Emission eines Photons wird wahrscheinlicher. An der Laserschwelle ist die Pumprate gerade so hoch, dass die Schwellinversion erreicht wird. Für jedes Photon, das den Resonator verlässt, entsteht nun im Mittel ein neues. Die Verstärkung pro Umlauf und die Verluste kompensieren sich also gerade.

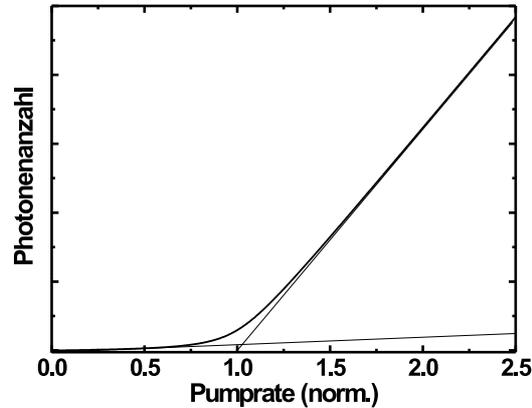


Abbildung 5.6: Zahl der Photonen in einer Resonatormode als Funktion der Pumprate. Unterhalb der Laserschwelle gibt es einen langsamen linearen Anstieg der Photonenzahl mit der Pumprate. Im Bereich um die Schwellinversion (Pumprate=1,0) steigt die Photonenzahl dann zunächst exponentiell an um in einen linearen Anstieg mit größerer Steigung überzugehen.

Mit Erhöhung der Pumprate steigt nun die Photonenzahl stark an, die stimulierte Emission gewinnt gegenüber den anderen Rekombinationskanälen immer mehr an Bedeutung. Weit oberhalb der Laserschwelle findet die Rekombination dann nur noch über stimulierte Emission statt. Die Zahl der Photonen im Resonator stellt sich dann so ein, dass die Rekombinationsrate gleich der Pumprate ist. Da W_i proportional zur Zahl der Photonen in der Resonatormode ist, steigt deren Zahl linear mit der Pumprate an, denn je größer die Pumprate ist, desto größer kann auch die Rate für den stimulierten Übergang sein. Da nun nichtstrahlende Rekombination keine Rolle mehr spielt, ist die Steigung der Geraden größer als unterhalb der Laserschwelle. Gibt es keine nichtstrahlende Rekombinationskanäle, so ist die größere Steigung oberhalb der Laserschwelle nur auf die höhere Direktionalität der Laseremission zurückzuführen.

Der genaue Verlauf, Schwellinversion, Dynamik, Wirkungsgrad und andere Parameter hängen von der spezifischen Realisierung des Lasers ab. Als allgemeine Einführung wird hier deshalb auf [88] verwiesen. Für den für diese Arbeit relevanten Fall des optisch gepumpten Nanosäulen-Lasers mit Verstärkung durch stimulierte Band-Band-Emission, wird in Kap. 8 ein Ratengleichungsmodell entwickelt.

Die kohärente Rückkopplung des Lichts in einem Laser erfolgt in den meisten Fällen

durch einen genau definierten Resonator, dessen Eigenmoden die Frequenz des Laserlichts und das Emissionsprofil festlegen (siehe Kap. 8). Aber auch Rückkopplung durch zufällig verteilte Streuzentren kann zur Emission von Laserstrahlung führen. Dies wird im nächsten Kapitel diskutiert.

Kapitel 6

Random Lasing

Bei einem gewöhnlichen Laser, der aus einem Verstärkungsmedium und einer Kavität aus Spiegeln besteht, werden spezifische Anforderungen an das Verstärkungsmedium gestellt. Neben hoher Verstärkung, guter Wärmeleitfähigkeit und ähnlichen Eigenschaften ist auch eine hohe Transparenz des Mediums wünschenswert. Eine Streuung der Photonen im Verstärkungsmedium bewirkt schließlich, dass diese aus der Resonatormode herausgestreut werden und die Verstärkung pro Umlauf in der Resonatormode reduziert wird. Diesen unerwünschten Effekt gilt es zu vermeiden. Andererseits ist Streuung nicht nur nachteilig, denn schließlich vergrößert Streuung auch die Strecke, die ein Photon zurücklegt, bis es das verstärkende Medium wieder verlässt. Dieser Effekt wird bei Zufallslasern ausgenutzt („random lasing“ = RL). Statt durch eine sorgfältig justierte Kavität erfolgt die Rückkopplung durch statistisch verteilte (elastische) Streuzentren. Dies bedeutet, dass es keine durch die Resonatorgeometrie bestimmten Resonanzen gibt. Es gibt daher auch keine Richtionalität der emittierten Strahlung, was RL für Beleuchtungsanwendungen interessant macht. Durch die Möglichkeit die Streulänge durch äußere Parameter zu verändern ergeben sich wie später beschrieben weitere Anwendungsfelder.

Der Diffusionsprozess eines Photons in einem streuenden Verstärkungsmedium wird prinzipiell durch zwei Längenskalen charakterisiert: Die Wegstrecke, die ein Photon im Verstärkungsmedium zurücklegen muss, damit im Mittel ein zweites stimuliert emittiert wird (Verstärkungslänge) und die Strecke, die es im Schnitt im Medium zurücklegt, bis es das Medium verlässt (Weglänge). Ist die Verstärkungslänge gleich der Weglänge, dann ist die Situation analog zu einem kritischen Reaktor, bei dem im statistischen Mittel für jedes Neutron, das der Kernspaltung verloren geht, ein neues erzeugt wird. Ist die Verstärkungslänge kleiner, spricht man von RL mit inkohärenter Rückkopplung. In diesem Fall divergiert die Lösung der Diffusi-

ongleichung, wenn die Verstärkung durch einen linearen Term beschrieben wird. Allerdings wird bei der Photonendiffusion die Inversion abgebaut, so dass die Zahl der Photonen begrenzt bleibt. Es handelt sich hierbei im wesentlichen um verstärkte spontane Emission („amplified spontaneous emission“= ASE) entlang langer, offener Wege [89]. Die Laserschwelle von RL mit inkohärenter Rückkopplung hängt davon ab, welcher Bereich des Verstärkungsmediums angeregt wurde. Die Wegstrecke, die ein Photon im Medium zurücklegt, steigt mit der Größe des angeregten Volumens, wenn alle anderen Parameter konstant gehalten werden.

Wenn die Dichte der Streuzentren vergrößert wird, wird ein spontan emittiertes Photon stärker gestreut und es ergibt sich die Möglichkeit, dass es auf vielen unterschiedlichen Wegen zum Ursprungsort zurückgestreut wird. Falls nun die Verstärkung entlang dieser Wege größer wird als die auftretenden Verluste, so kommt es zur stimulierten Emission mit kohärenter Rückkopplung. Analog zu einem Laser mit fixem Resonator wird die Emissionsfrequenz durch die Selbstkonsistenzbedingung festgelegt, die besagt, dass der Phasenunterschied entlang dieser Wege ein Vielfaches von 2π sein muss. Im Gegensatz zu Lasern mit räumlich verteilter Rückkopplung („distributed feedback laser“) erfolgt die Rückstreuung zum Ursprungsort nicht an periodisch positionierten Streuern sondern an zufällig positionierten Streuzentren. Ähnlich wie z. B. bei einer λ -Kavität, die durch zwei Bragg-Spiegel realisiert wird, kommt es durch die verteilte kohärente Rückkopplung zu einer schwachen Lokalisierung des Lichts („weak localization“). Der analoge Effekt für Elektronen ist aus der Halbleiterphysik als Anderson-Lokalisierung bekannt. Die diffusive Bewegung der Elektronen friert ein, wenn das Maß der Unordnung einen bestimmten Grenzwert überschreitet, was mit einem Übergang vom Leiter zum Nichtleiter einhergeht. Da ein geschlossener Weg im und gegen den Uhrzeigersinn durchlaufen werden kann, interferiert die Rückstreuung konstruktiv und ist somit überhöht. Es kommt zu einer Lokalisierung des Wellenpakets, das dann in alle Raumrichtungen abfällt. Der Unterschied zu RL mit kohärenter Rückkopplung liegt darin, dass die Zahl der Photonen im Gegensatz zu der Anzahl der Elektronen keine Erhaltungsgröße ist [90]. Kennzeichen für das Auftreten von RL mit kohärenter Rückkopplung sind [91]:

- Starke Streuung wird beobachtet.
- Schmale Emissionslinien, deren Linienbreite geringer ist als bei ASE, treten oberhalb der Laserschwelle auf.
- Die spektrale Lage der Emissionslinien ändert sich mit der Beobachtungsrichtung.
- Die Zahl der Emissionslinien steigt mit höherer Verstärkung und größerem Anregungsvolumen.

-
- Für ein gegebenes Anregungsvolumen gibt es unabhängig von der Verstärkung eine Maximalzahl von Moden.

Kohärente Rückkopplung ist in zwei Dimensionen leichter zu realisieren als in drei Dimensionen. Da der Phasenraum kleiner ist, bilden sich hier immer geschlossene Kurven und auch wenn das System nicht perfekt zweidimensional ist, können Verluste durch Verstärkung ausgeglichen werden. D. h., es kommt auch dann zur Lokalisierung, wenn die freie Weglänge größer ist als die Wellenlänge. Die Interferenz, die zu kohärenter Rückstreuung führt, wird durch Absorption zerstört, durch Interferenz dagegen erhöht. Daher kann Lokalisierung durch eine genügend hohe Verstärkung immer erreicht werden.

Der erste Nachweis von schwacher Lokalisierung gelang in ZnO-Pulvern [92]. Die Schwierigkeit der Realisierung von schwacher Lokalisierung besteht darin, gleichzeitig hohe Verstärkung und viel Streuung zu erzeugen. Im einen System, das z. B. aus einem Laserfarbstoff als Verstärkungsmedium und ZnO-Partikel als Streuzentren besteht, ist dies nicht zu verwirklichen, da mit der Erhöhung der Streuung auch eine Erhöhung der Streuung des Anregungspulses einhergeht, die Streuung also auf Kosten der Verstärkung anwächst. Der Nachweis wurde durch den Einsatz von ZnO sowohl als Verstärkungsmedium als auch als Streuer möglich. Dazu wurde ZnO-Pulver mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 100 nm in einer wenige μm dicken Schicht auf einem Substrat deponiert. Unter optischer Anregung konnte so ab einer Schwelle von 800 kWcm^{-2} RL beobachtet werden.

Das Auftreten von „Resonanz“-Linien allein ist jedoch kein hinreichendes Kriterium dafür, dass Lokalisierung und geschlossene Pfade vorliegen. Vielmehr treten unabhängig von der Dichte der Streuzentren auch durch Photonen, die ungewöhnlich lange durch das Verstärkungsmedium diffundieren, scharfe Linien im Spektrum auf [93]. Ein Nachweis für schwache Lokalisierung von Licht ist vielmehr das Vorhandensein einer kohärenten Rückstreuung [94]. Auch die Photonstatistik gibt Aufschluss darüber inwieweit RL vorliegt. Während die Photonenzahl thermischen Lichts der Bose-Einstein-Statistik gehorcht, liegt bei Laserlicht, weit oberhalb der Laserschwelle, Poisson-Statistik vor. RL liegt zwischen diesen beiden Extremfällen [95]. Damit einhergehend weisen Zufallslaser gegenüber Lasern mit Fabry-Pérot-Resonatoren eine Linienverbreiterung auf. Dies hängt damit zusammen, dass die Moden in einem Streumedium nicht zueinander orthogonal sind. Als Folge davon ist die Linienbreite im Vergleich zum Shawlow-Townes-Limit (Gl. 6.1) um den Peterman-Faktor $K \propto \sqrt{N}$ erhöht [96]. Hierbei gibt N die Zahl der Streukanäle an.

Das Shawlow-Townes-Limit

$$\Delta\nu_{Laser} = \frac{\pi h\nu (\Delta\nu_c)^2}{P_{out}} \quad (6.1)$$

bestimmt die fundamentale Linienbreite $\Delta\nu_{Laser}$ eines Lasers, wird aber in der Praxis nie erreicht [97]. In diesem Limit wird die Linienbreite durch die Bandbreite des Resonators $\Delta\nu_c$ und durch die Pumpleistung, zu der die ausgekoppelte Leistung P_{out} proportional ist, bestimmt. Nach Gl. 6.1 ist die Linienbreite umso geringer je besser der Resonator und je höher die Pumpleistung ist.

Im Gegensatz zum verbreiteten Einsatz von ZnO-Pulvern als Streuzentren gibt es bislang nur wenige Arbeiten, die sich mit RL in ZnO-Nanostrukturen auseinandersetzen [98, 99]:

In eine, wie in Kapitel 2 beschrieben, hergestellte AAO-Membran wurde aus der Gasphase ZnO abgeschieden. Dadurch bildeten sich ZnO-Nanosäulen, die in die Membran eingebettet sind. Unter optischer Anregung traten bei hohen Intensitäten scharfe Linien im Spektrum auf. Aufgrund des Schwellwertverhaltens der PL wurde dies als Laserprozess identifiziert. Die polykristalline Struktur der Nanosäulen wird von den Autoren als möglicher Rückkopplungsmechanismus angegeben, was aber der Tatsache widerspricht, dass nur in der Richtung senkrecht zur langen Achse der Nanosäulen Laseremission beobachtet wurde. Vielmehr ist es wahrscheinlich, dass im diesen Fall Defekte in der AAO-Membran als Streuzentren dienten. Dies wird auch durch eine ähnliche Untersuchung bestätigt, in der eine ZnO Schicht auf ein ZnO-Nanosäulenfeld aufgewachsen wurde [100]. Auch hier wird in der gleichen Richtung Laseremission beobachtet und die Nanosäulen selbst werden als Streuzentren identifiziert.

In eigenen Experimenten wurde versucht RL in polykristalline Schichten (Abb. 2.2 (rechts)) nachzuweisen. Allerdings konnte unter großflächiger Anregung nur eine leichte Verschmälerung der PL, aber kein Auftreten von scharfen Emissionslinien beobachtet werden. Die Mikrokristallite in der Schicht sind zu groß und die Reflektion an den Korngrenzen möglicherweise zu klein, um eine ausreichende Rückkopplung zu erreichen. Diese Experimente werden an ähnlichen, mit VLS gewachsenen Schichten fortgesetzt. Durch die hohe Selektivität erfolgt das Wachstum der ZnO-Schicht nur auf Gold, was diese Strukturen direkt für Display-Anwendungen interessant macht. RL könnte hier ausgenutzt werden um die Lumineszenzausbeute zu erhöhen.

Neben der gegenüber spontaner Emission erhöhten Quantenausbeute ergeben sich weitere Anwendungsmöglichkeiten durch die Steuerung der Rückstreuung. Durch

externe Parameter wie z. B. Temperatur lässt sich direkt das Emissionsspektrum verändern [101]. In ersten Experimenten wurde ein Flüssigkristall als Streumaterial eingesetzt, der bei Temperaturerhöhung in verschiedenen teilgeordneten Phasen mit unterschiedlichen Brechungsindizes vorliegt. Dadurch lässt sich die Streuung regeln und die Laserschwelle des ZufallsLasers ändern. Oberhalb der Schwelle ist die Emissionbande schmaler und das Farbspektrum ändert sich. Durch den Einsatz von verschiedenen Farbstoffen lässt sich so die Farbe des Lichts durchstimmen.

Kapitel 7

Experimentelle Beobachtung von Laseremission

In diesem Kapitel wird der konfokale Mikroskop-Aufbau zur zeitaufgelösten Messung der Photolumineszenz vorgestellt.

Ein Teil der Nanosäulen der Probe F033 zeigt bei optischer Anregung und bei hohen Anregungsintensitäten einen Übergang von spontaner zu stimulierter Emission. Der Nachweis, dass es sich hierbei um Laseremission handelt, wird geführt. Im Gegensatz zu anderen Experimenten, in denen entweder ein Ensemble von Nanosäulen oder vom Substrat abgelöste Nanosäulen untersucht wurden, werden hier einzelne, auf dem Substrat stehende Säulen spektroskopisch charakterisiert [19, 102–105]. Dies macht es möglich eine einzelne Nanosäule als Laser-Resonator zu identifizieren und andere Rückkopplungsmechanismen wie Streuung zwischen Nanosäulen auszuschließen [99].

7.1 Experimenteller Aufbau

Der im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Aufbau zur zeitaufgelösten Photolumineszenzmessung von ZnO ist schematisch in Abb. 7.1 dargestellt. Als Anregungsquelle dient ein Ti:Saphir-Laser, der von einem Nd:YVO₄ Laser gepumpt wird, der wiederum durch Halbleiterlaserdioden gepumpt wird. Dieser Ti:Saphir-Laser liefert etwa 150 fs kurze Pulse mit einer Rate von 76 MHz und einer durchstimmbaren Photonenergie von circa 1,4 eV bis zu 1,75 eV. Die mittlere Leistung beträgt etwa 1,7 W bei 1,4 eV und 400 mW bei 1,75 eV. Die Pulsenergie beträgt folglich circa 5 nJ bei 712 nm. Da die fundamentale Bandlücke von ZnO 3,44 eV beträgt, reicht die Photonenergie des Ti:Saphir-Lasers nicht aus um direkt Elektron-Loch-Paare zu er-

zeugen. In einem nichtlinearen Kristall (Beta-Barium-Borat = BBO) wird deshalb die Frequenz der Laserstrahlung verdoppelt. Durch wellenlängenselektive Spiegel wird dann die erste Harmonische von der Fundamentalen abgetrennt. Ein Paar von Zylinderlinsen komprimiert den Strahl in einer Richtung um den Strahlversatz im doppelbrechenden BBO zu kompensieren. Für die Spektroskopie von ZnO stehen nach diesen Schritten dann maximal 100 mW mittlere Leistung zu Verfügung. Unter Berücksichtigung von Reflektionsverlusten können so pro Puls etwa 10^9 Elektron-Loch-Paare erzeugt werden. Durch die, im Vergleich zur Mott-Dichte sehr großen, möglichen Anregungsdichten, lassen sich Hochanregungseffekte, wie das Auftreten eines Elektron-Loch-Plasmas, problemlos untersuchen.

Bei kontinuierlicher Anregung oder Anregung mit Pulsen, deren Pulsdauer viel größer als die Lebensdauer der Ladungsträger ist, stellt sich eine zeitlich konstante Ladungsträgerkonzentration ein. Die Gleichgewichtskonzentration ergibt sich aus der Bedingung, dass die Generationsrate und die Rekombinationsrate gleich groß sind. Bei kurzen (fs-) Pulsen ist dies nicht der Fall. Außer von der Energie bzw. der Leistung des Pulses hängt die erzeugte Dichte der Ladungsträger auch von vielen Faktoren, wie z. B. der Pulsform und dem Spektrum des Pulses ab. Ladungsträgerkonzentrationen können deshalb immer nur näherungsweise bestimmt werden. Als Maß für die erzeugte Ladungsträgerkonzentration werden in dieser Arbeit die Größen Fluenz, Anregungsintensität und Anregungsleistung verwendet. Werden nur relative Größen verglichen, so sind alle drei Größen äquivalent. Spielt hingegen die absolute Ladungsträgerkonzentration eine Rolle so wird ausschließlich die Fluenz angegeben. Die Fluenz ist die in einem gegebenen Zeitintervall pro Fläche deponierte Energie. In diesem Fall ist dies die Energie des Laserpulses, die im Anregungsgebiet deponiert wird, bezogen auf dessen Größe. Eine Erhöhung der Fluenz wird im Experiment immer durch eine Erhöhung der Photonendichte und nicht durch Erhöhung der Energie der Photonen erreicht. Das gleiche gilt auch für die relativen Angaben der Intensität und der mittleren Leistung. Parameter wie Größe des Anregungsgebietes, Photonenenergie und Pulsfrequenz werden konstant gehalten und nur die Zahl der Photonen pro Puls wird verändert.

Um die Anregungsleistung stufenlos regulieren zu können, ohne dabei den Laserstrahl zu verschieben, wird eine Pockelszelle verwendet. Die Polarisation wird durch eine $\lambda/2$ -Platte festgelegt und der Strahl wird zur besseren Fokussierbarkeit durch ein Linsenpaar aufgeweitet. Ein UV-Mikroskopobjektiv mit einer numerischen Apertur von 0,4 wird verwendet um sowohl den Anregungslaser auf der Probe zu konzentrieren als auch die Probenoberfläche konfokal abzubilden. Über einen Strahlteiler wird der Anregungslaser auf die Probe fokussiert, die sich in einem He-Durchflusskryostaten befindet. Mit diesem kann die Temperatur der Probe im Bereich von 6 K bis 300 K reguliert werden. Die PL der Probe wird durch das Mikroskopobjektiv und das Okular auf eine Ebene abgebildet, in der sich eine Lochblende („pin hole“) befindet. Mit der Lochblende ist es möglich einen kleinen Teil

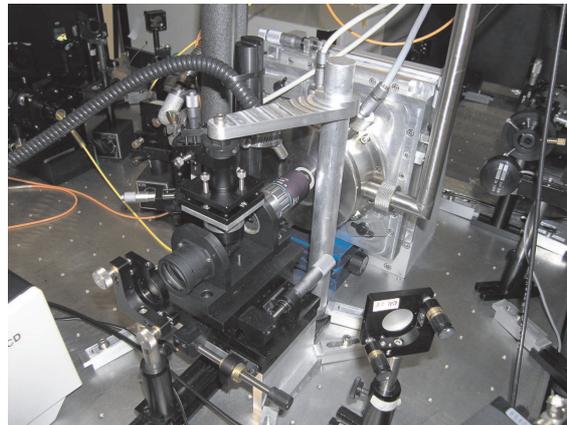
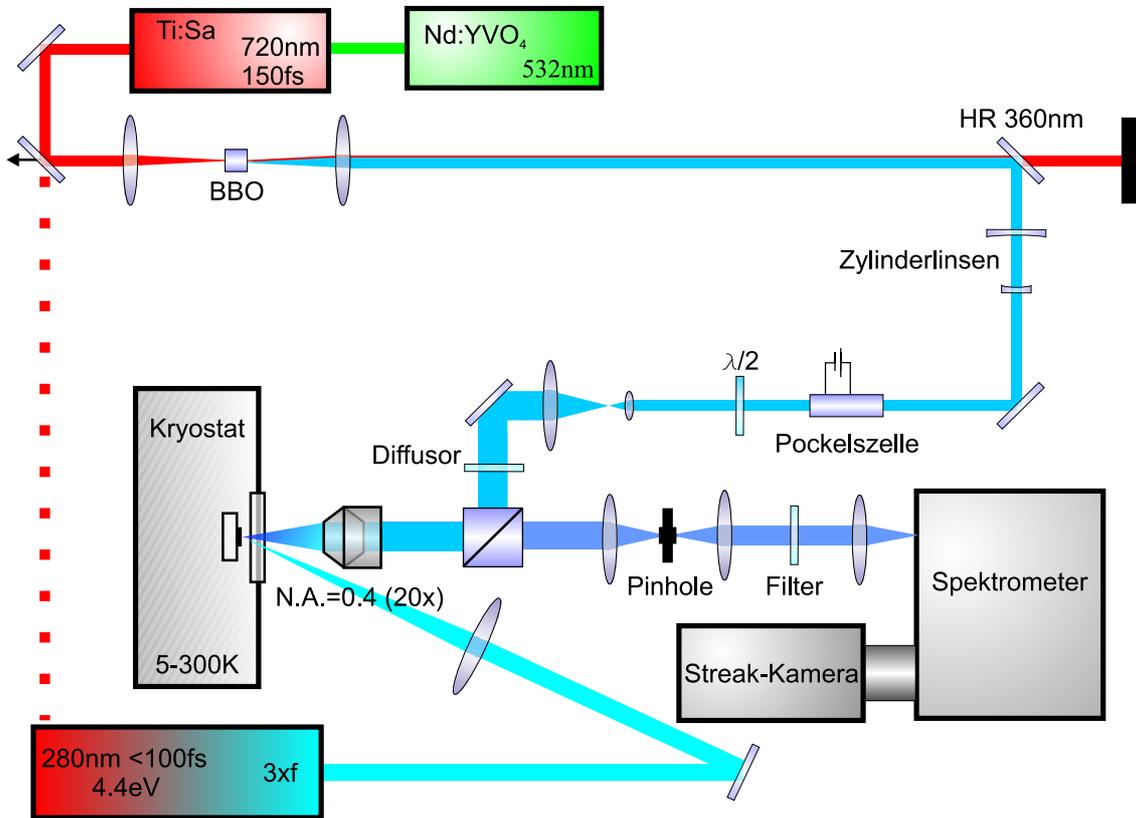


Abbildung 7.1: Schematischer Aufbau zur zeitaufgelösten Photolumineszenzmessung (oben). Das Photo zeigt den Mikroskopaufbau und den Durchflusskryostaten. Beschreibung siehe Text.

des Bildes der Probenoberfläche auszuschneiden. Da die Lochblende auf den Eingangspalt des Spektrometers abgebildet wird, wird nur die PL dieses Ausschnitts detektiert. Die Ortsauflösung des Gesamtsystems ist mit ≤ 500 nm (FWHM) gut genug um einzelne Nanosäulen eines geordneten Feldes spektroskopisch untersuchen zu können, da der mittlere Säulenabstand etwa 600 nm beträgt.

Als Anregungsquelle mit höherer Photonenergie wurde ein Frequenzverdreifacher aufgebaut. Durch Frequenzverdopplung und anschließender Erzeugung der Summenfrequenz aus Ober- und Grundwelle wird so eine Photonenenergie von etwa 4,4 eV erreicht. Damit ist dann Spektroskopie von Halbleitern mit größerer Bandlücke, wie z. B. mit Mg dotiertes ZnO, möglich. Der Nachteil des Frequenzverdreifachers ist, dass kein konfokaler Aufbau mehr möglich ist, da Licht mit einer Wellenlänge ≤ 320 nm vom Mikroskopobjektiv nicht mehr transmittiert wird.

Die PL der Probe wird in einem Spektrometer spektral aufgespalten und auf den Eingangspalt einer Streackamera abgebildet. In dieser lösen die eintreffenden Photonen Photoelektronen aus einer Kathode heraus. Diese Elektronen werden sodann durch eine mit den Laserpulsen synchronisierte Sägezahnspannung abgelenkt. Die Photoelektronen lösen dann in einer Vielkanalverstärkerplatte („multi-channel plate“= MCP) eine Vielzahl von Sekundärelektronen heraus, die dann auf einen Phosphorschirm treffen. Auf dem Schirm entsteht so ein zweidimensional transformiertes Bild der PL. Von links nach rechts nimmt die Wellenlänge der Photonen zu und von unten nach oben die Zeit. Die Helligkeit eines jeden Bildpunktes ergibt sich aus der Intensität der PL einer bestimmten Wellenlänge zu einem bestimmten Zeitpunkt. Dieses Bild wird von einer CCD-Kamera aufgenommen.

Je nach verwendetem Gitter beträgt die spektrale Auflösung des Gesamtsystems 100 μ eV - 1 meV. Die Zeitauflösung liegt, abhängig von der Ablenkspannung, im Bereich von 2 ps bis 12 ps.

7.2 Intensität der Photolumineszenz

In Abb. 7.2 ist das zeitaufgelöste PL-Spektrum einer einzelnen Nanosäule unterhalb und oberhalb der Schwelle zur stimulierten Emission gegenübergestellt. Im Bereich mittlerer Elektron-Loch-Dichte (Abb. 7.2 links) treten bereits auch nicht-lineare Effekte auf. So wird die PL bei 3,32 eV durch inelastische Exziton-Exziton-Streuung hervorgerufen und die Lumineszenz mit einer Photonenenergie von 3,35 eV entstammt der Wechselwirkung mit freien Ladungsträgern. Es kann sich hierbei um Exziton-Elektron-Streuung oder auch um direkte Rekombination aus dem Elektron-Loch-Plasma handeln. Die PL-Intensität für diesen Energiebereich nimmt mit der Zeit deutlich schneller ab als die Intensität der exzitonischen PL, was auf EHP-Rekombination hinweist. Nach wie vor ist aber auch die PL von an Donator ge-

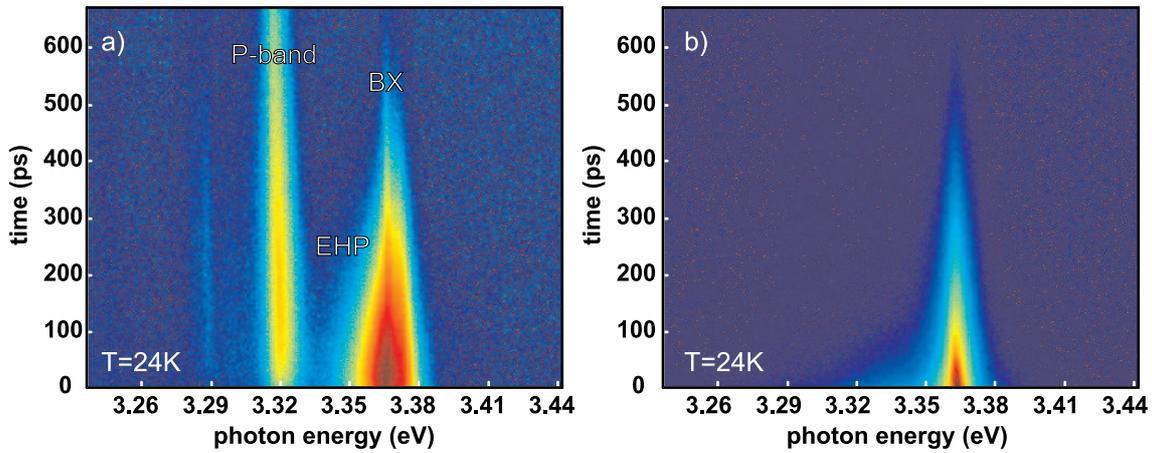


Abbildung 7.2: Vergleich der zeitaufgelösten PL einer einzelnen Nanosäule bei unterschiedlichen Anregungsintensitäten. Farbkodiert ist der Logarithmus der Intensität. Links: Im Bereich mittlerer Elektron-Loch-Dichte setzt sich das PL-Spektrum hauptsächlich aus den verschiedenen Zerfallskanälen der Exzitonen zusammen. Neben gebundenen Exzitonen (BX) werden bereits auch nichtlineare Effekte wie Exziton-Exziton-Streuung (P-band) und die Rekombination freier Ladungsträger (EHP) beobachtet. Die PL-Intensität aus der EHP-Rekombination nimmt auf der gleichen Zeitskala ab, wie die PL-Intensität in der P-Bande zunimmt. Dies bestätigt neben der spektralen Position die Interpretation der einzelnen Emissionsbanden. Rechts: Bei hoher Anregungsintensität wird das PL-Spektrum von einer schmalen Emissionslinie mit kurzer Zerfallszeit dominiert.

bundener Exzitonen (3,365 eV), sowie deren Phononenwiederholer (3,29 eV) im PL-Spektrum vertreten.

Bei höherer Anregungsintensität ändert sich das Spektrum drastisch. Eine scharfe Emissionsbande tritt auf, deren Intensität mit der Anregung stark zunimmt und die einen sehr schnellen Zerfall aufweist. Das Auftreten von scharfen Linien allein ist noch kein hinreichendes Kriterium für das Vorliegen von Laseremission. Bei gepulsten Lasern kann auch dann Laseremission vorliegen, wenn keine scharfe Modenstruktur im Spektrum erkennbar ist [106]. Welche experimentelle Hinweise auf Laseremission es bei den hier untersuchten Nanosäulen gibt, wird im Folgenden diskutiert.

Die Veränderungen im Spektrum mit Erhöhung der Pulsenergie sind in Abb. 7.3 verdeutlicht. Während die Intensität des Maximums zwischen der schwarzen und der blauen Kurve linear mit der Anregung anwächst, steigt sie sprunghaft bei Überschreiten eines Schwellwertes, also beim Übergang zwischen blauer und roter Kurve. Ursache davon ist der Übergang von spontaner zu stimulierter Emission.

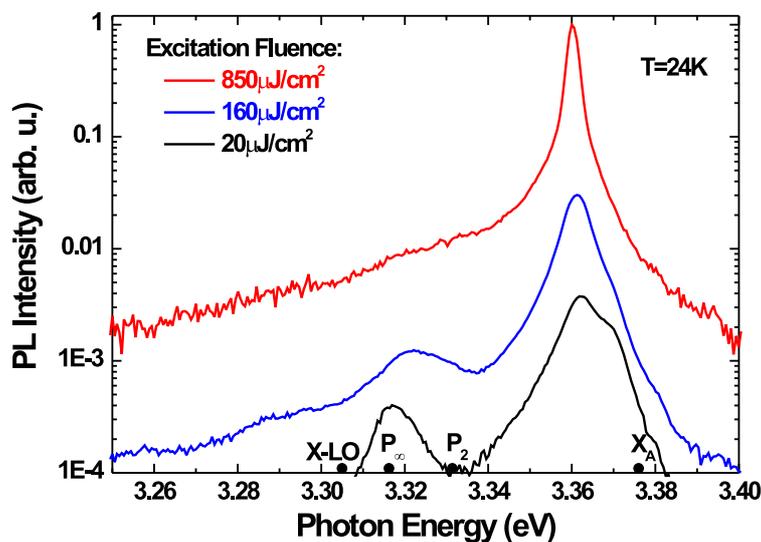


Abbildung 7.3: PL einer einzelnen Nanosäule bei unterschiedlichen Anregungsintensitäten. Bei Erhöhung der Anregungsintensität kommt es zur Ausbildung einer schmalen Emissionslinie. PL aufgrund exzitonerischer Effekte wird nicht mehr beobachtet.

Bei direkten Halbleitern gibt es neben der strahlenden Rekombination von Elektronen und Löchern auch konkurrierende nichtstrahlende Rekombinationskanäle wie z. B. Auger-Prozesse. Die Quantenausbeute wird durch das Verhältnis von strahlender zu nichtstrahlender Rekombination festgelegt. Kommt es zu stimulierter Emission, nimmt die Wahrscheinlichkeit für strahlende Rekombination proportional zur Zahl der bereits vorhandenen Photonen zu. Die Lebensdauer eines Elektrons im Leitungsband wird reduziert, die Wahrscheinlichkeit für nichtstrahlende Übergänge nimmt ab und die Quantenausbeute zu.

Prinzipiell wird das Auftreten einer schmalen Emissionsbande und das sprunghafte Anwachsen der Intensität immer beobachtet, unabhängig davon, ob kohärente Rückkopplung vorliegt oder nicht. Allerdings steigt die Intensität stärker an, als es bei ASE zu erwarten wäre. Es muss daher eine Rückkopplung für das Licht geben.

Um entscheiden zu können, ob ASE oder Laseremission vorliegt, wird das Verhältnis der Intensitäten des Lichts nach einem Durchgang durch die Nanosäule für die Fälle mit und ohne Verstärkung miteinander verglichen. Dieses beträgt

$$\frac{I_{\text{ASE}}}{I_0} = \frac{\exp(gh) - 1}{gh} = k. \quad (7.1)$$

Dabei ist I_0 die durch spontane Emission verursachte Intensität und I_{ASE} diejenige

Intensität, die nach einem Durchgang durch ein Medium mit der Verstärkung g und der Höhe h gemessen wird. Mögliche Rückkopplungsmechanismen sind an dieser Stelle noch nicht berücksichtigt. Üblicherweise liegt die Materialverstärkung in ZnO bei etwa 500 cm^{-1} [8, 61]. Um die obere Grenze für das Verhältnis von stimulierter zu spontaner PL abzuschätzen, wird eine extrem hohe Materialverstärkung von $g_{\text{max}} = 10^4 \text{ cm}^{-1}$ angenommen. Als Verhältnis von stimulierter zu spontaner PL erhält man so mit $g_{\text{max}} = 10^4 \text{ cm}^{-1}$ und $h \approx 1,5 \mu\text{m}$ ein k von nur ungefähr zwei. Dies liegt an der geringen Höhe der Nanosäule, denn bei einer Höhe von $10 \mu\text{m}$ betrüge dieses Verhältnis bereits $\approx 2 \times 10^3$. Der Wert g_{max} wird allerdings im Experiment sicher nicht erreicht, denn hierzu muss man annehmen, dass entlang der gesamten Nanosäule eine Besetzungsinversion vorliegt und die Materialverstärkung g_{max} beiträgt. Bei einer Erhöhung der Pumpintensität kann die Intensität der gemessenen PL ohne Rückkopplung nur proportional zur Pumpintensität zunehmen, multipliziert mit dem Faktor k , der den Einfluss der stimulierten Emission beschreibt. Für die maximalen Intensitäten der roten und der blauen Kurve I_r und I_b in Abb. 7.3 würde in diesem Fall mit der Fluenz F_r von $850 \mu\text{Jcm}^{-2}$ und F_b von $160 \mu\text{Jcm}^{-2}$

$$\frac{I_r}{I_b} = k \frac{F_r}{F_b} \approx 11 \quad (7.2)$$

gelten. Experimentell gemessen wurde aber ein dreimal größeres Verhältnis. ASE alleine kann also das schnelle Anwachsen der PL-Intensität mit steigender Anregung nicht erklären.

7.3 Zeitverhalten der PL

Der Übergang zur stimulierten Emission zeigt sich nicht nur in den Intensitäten sondern auch im Abklingverhalten der PL. In Abb. 7.4 ist der zeitliche Verlauf der PL-Intensität des spektralen Maximums dargestellt. Unterhalb der Schwelle zerfällt die PL-Intensität annähernd monoexponentiell mit einer Zeitkonstante τ von 135 ps. Erhöht man die Anregungsintensität, so kommt zu Beginn ein schneller Zerfallsprozess hinzu. Dies wird als Signatur von stimulierter Emission identifiziert. Nach kurzer Zeit (etwa 50 ps) ist die Inversion abgebaut und die PL-Intensität nimmt mit der selben Zeitkonstanten ab, wie dies auch unterhalb der Schwelle der Fall ist.

Ein Hinweis für Rückkopplung ist das Verhalten der Intensität der PL am spektralen Maximum der roten Kurve aus Abb. 7.3. Diese Intensität ist in Abb. 7.5 als Funktion der Anregungsintensität gezeigt. Liegt ASE vor, so sollte die Intensität ab einer bestimmten Schwelle mit zunehmender Anregungsintensität exponentiell ansteigen. Liegt hingegen Laseremission vor, so steigt die Intensität bis zur Laserschwelle zuerst linear, dann in einem kleinen Bereich exponentiell und danach wieder linear

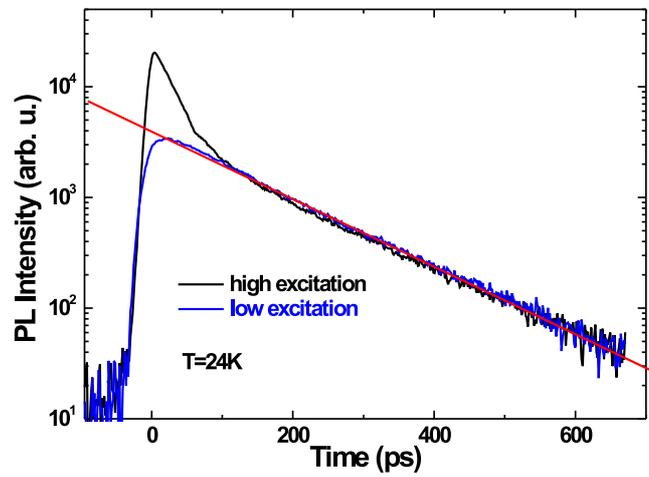


Abbildung 7.4: Zeitaufgelöste PL-Intensität an der spektralen Position der Laserwellenlänge (siehe Abb. 7.3). Unterhalb der Laserschwelle (blaue Kurve) zerfällt die PL annähernd monoexponentiell (rote Gerade). Oberhalb der Laserschwelle fällt die Intensität zuerst sehr schnell ab, um dann nach kurzer Zeit in einen Zerfall mit der gleichen Zeitkonstanten wie unterhalb der Schwellintensität zu münden.

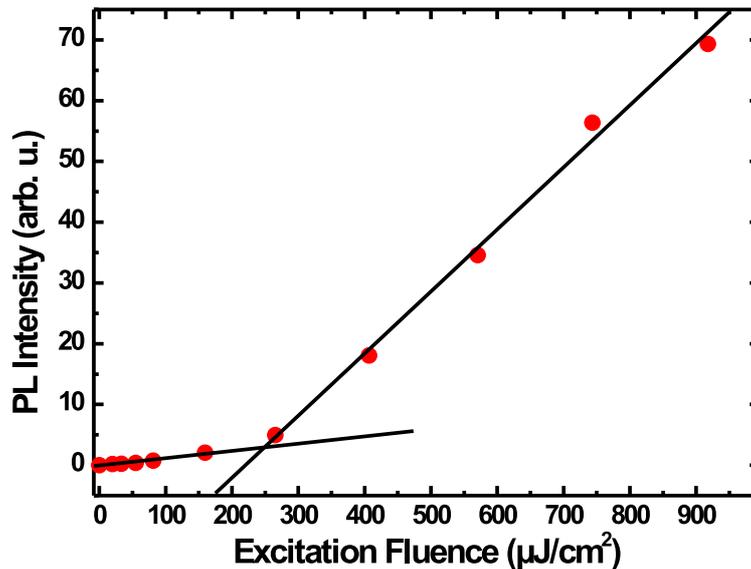


Abbildung 7.5: Intensität der PL bei der Laserwellenlänge (siehe Abb. 7.3) als Funktion der Anregungsfluenz (Kreise). Ein Schwellwertverhalten ist erkennbar. Die Intensität steigt zuerst langsam und ab einer Fluenz von $\approx 250 \mu\text{Jcm}^{-2}$ stärker linear an.

an. Das Verhalten des in Abb. 7.5 gezeigten Intensitätsverlaufs, sowie die Intensitätsverläufe anderer Nanosäulen, weisen einen Übergang von linearem Anstieg mit kleinerer Steigung zu linearem Anstieg mit größerer Steigung auf. Die zweifelsfreie Unterscheidung beider Fälle am Intensitätsverlauf allein ist allerdings schwierig, weil experimentell nur ein begrenzter Intensitätsbereich zugänglich ist. Für das Vorhandensein einer Rückkopplung spricht weiterhin, dass nicht alle Nanosäulen stimulierte Emission zeigen und bei hohen Anregungsintensitäten eine schmale Emissionsbande ausbilden. Da aber anzunehmen ist, dass alle Nanosäulen aus ZnO gleicher Qualität bestehen, ist dies ein deutlicher Hinweis darauf, dass auch die Kristallmorphologie der Säulen eine Rolle spielt.

7.4 Spektrale Position der Laseremission

An welcher spektralen Position eine Emissionslinie auftritt, ist auch bei gleichen Anregungsbedingungen von Nanosäule zu Nanosäule verschieden. In Abb. 7.6 sind für 12 zufällig ausgewählte Nanosäulen, die bei hohen Anregungsintensitäten eine schmale Emissionslinie aufweisen, die spektralen Positionen dieser Linien markiert (Sterne). Zu erkennen ist, dass die Laseremission in einem breiten Spektralbereich

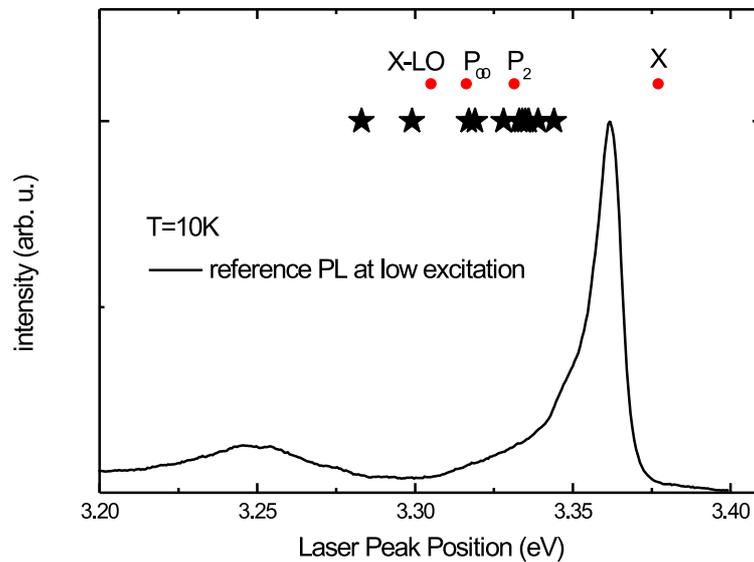


Abbildung 7.6: Sterne markieren die spektrale Position, an der Laseremission für unterschiedliche Nanosäulen beobachtet wurde. Zum Vergleich ist ein Spektrum einer Säule bei niedrigen Anregungsintensitäten gezeigt.

auftritt. Nicht nur an denjenigen Stellen im Spektrum, die eine besonders hohe Materialverstärkung aufweisen könnten, wird Laseremission beobachtet. Im Fall von ASE hingegen fällt das Emissionsmaximum immer mit dem Maximum der Materialverstärkung zusammen. Die breite Streuung der PL-Maxima wird daher als weiterer Hinweis auf Rückkopplung gewertet: Aufgrund der Rückkopplung tritt Laseremission an der spektralen Position auf, die die größte Nettoverstärkung pro Umlauf aufweist. Diese Position fällt nicht notwendigerweise mit dem Maximum der Materialverstärkung zusammen. Zusammenfassend eine Auflistung der Argumente, die auf stimulierte Emission und zusätzlich auf das Vorhandensein einer Rückkopplung und damit auf Laseremission hinweisen:

- Stimulierte Emission
 - Schmalbandige Emission
 - Überlineares Anwachsen der PL-Intensität
 - Zusätzlicher schneller Zerfallskanal für hohe Anregungsdichten
- Laseremission

- Stärkerer Anstieg der PL-Intensität, als durch ASE möglich wäre
- Laserschwelwertverhalten
- Variation der Schwelle von Nanosäule zu Nanosäule
- Stimulierte Emission nicht bei allen Nanosäulen
- Variation der Laserwellenlänge von Nanosäule zu Nanosäule

7.5 Abbau der Inversion durch Diffusion

In Abb. 7.7 ist, statt der Intensität des spektralen Maximums wie in Abb. 7.5, die über das gesamte Spektrum integrierte PL in Abhängigkeit von der Anregungsfluenz dargestellt. In diesem Fall wächst die Intensität oberhalb der Laserschwelle schwächer an als in Abb. 7.5.

Stimulierte Emission wird im Vergleich zu nichtstrahlender Rekombination umso dominierender, je höher die Photonenzahl im Resonator ist. Die Zahl der Photonen im Resonator nimmt mit der Lebensdauer der Photonen, also der Güte des Resonators, und mit der Verstärkung zu. Die Steigung der Geraden oberhalb der Laserschwelle („slope efficiency“), hängt in guter Näherung nur von der Güte des Resonators ab. Nimmt diese wie in Abb. 7.7 nur leicht zu, so ist dies ein Hinweis darauf, dass neben stimulierter Emission auch nichtstrahlende Rekombination stattfindet. Die Photonenzahl im Resonator ist also gering, was auf eine geringe Materialverstärkung oder eine niedrige Güte des Resonators hinweist. Die geringe Photonenzahl zeigt sich auch im relativ langsamen Zerfall der PL (Abb. 7.4). Pro Puls werden bei der Schwellfluenz etwa 10^5 Elektronen vom Valenzband ins Leitungsband angehoben. Nimmt man an, dass der Resonator sehr gut ist und kaum Photonen den Resonator verlassen, so ist bei einer Verstärkung von 500 cm^{-1} bereits nach einer Zeit von unter einer Pikosekunde die komplette Inversion durch stimulierte Emission abgebaut. Je schlechter der Resonator, desto länger dauert es, bis die stimulierte Emission zum Erliegen kommt. Experimentell ergibt sich eine Dauer von etwa 50 ps, so dass neben der stimulierten Emission auch die Diffusion der Ladungsträger beim Abbau der Emission eine Rolle spielen muss. Je stärker aber die Absorption durch die hohen Anregungsintensitäten ausbleicht, desto homogener ist die Nanosäule angeregt und desto kleiner ist der Einfluss der Diffusion. Da die Quantenausbeute oberhalb der Laserschwelle im Vergleich zur Quantenausbeute unterhalb der Schwelle nur wenig zunimmt (Abb. 7.7), ist anzunehmen, dass die Diffusion den Abbau der Inversion sogar dominiert, falls die Güte des Resonators hoch ist.

Um die zeitliche Entwicklung der Elektron-Loch-Konzentration zu berechnen, wird die Diffusionsgleichung für die Geometrie einer Nanosäule numerisch gelöst (vgl.

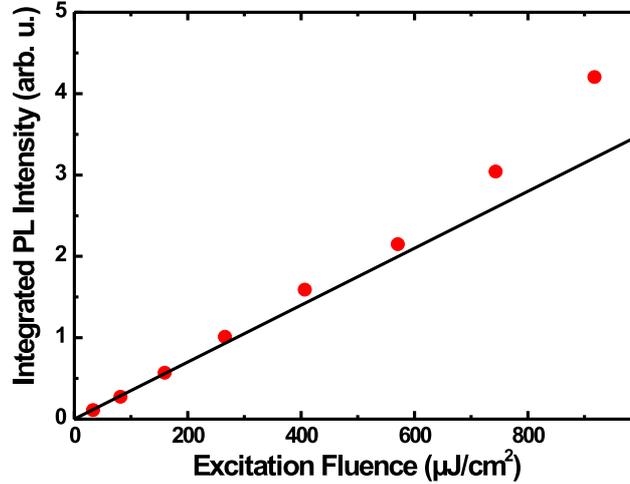


Abbildung 7.7: Spektral und zeitlich integrierte Photolumineszenz als Funktion der Anregungsfluenz. Mit zunehmender Anregungsfluenz nimmt die Quantenausbeute zu und die integrierte PL steigt leicht überlinear an.

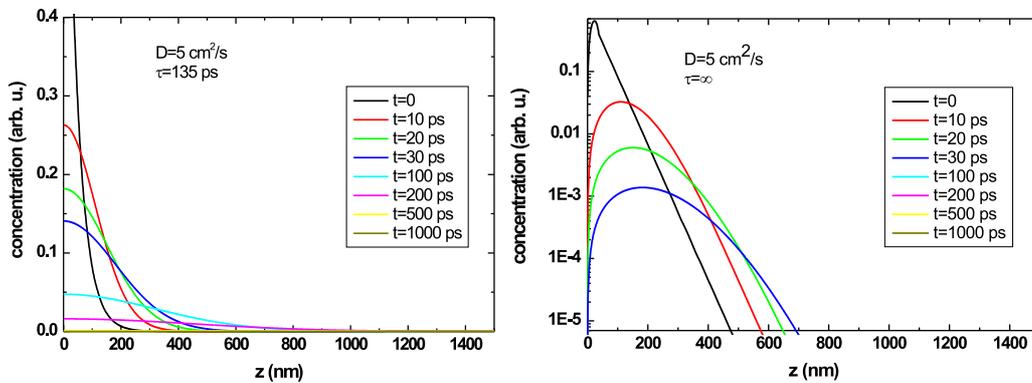


Abbildung 7.8: Ladungsträgerkonzentration in der Mitte der Nanosäule als Funktion des Abstandes von der Oberfläche zu verschiedenen Zeiten. Für isolierende Randbedingungen (links) hat die Konzentration der Ladungsträger nach 30 ps nur etwa um einen Faktor 6 abgenommen. Für die Randbedingung $c = 0$ (rechts) ist die Konzentration zum selben Zeitpunkt bereits um drei Größenordnungen abgesunken, was der experimentellen Beobachtung widerspricht.

FEM-Rechnung Kap. 8). Zwei unterschiedliche Annahmen für die Randbedingungen werden verglichen: Die erste Möglichkeit sind isolierende Randbedingungen, d. h. der Fluss der Ladungsträger durch die Randflächen verschwindet. Die zweite Möglichkeit ist, dass die Ladungsträger beim Erreichen des Randes instantan rekombinieren, die Konzentration am Rand also immer null ist. In Abb. 7.8 sind die zeitlichen Entwicklungen der Ladungsträgerkonzentration für diese beiden Randbedingungen gegenübergestellt. Selbst wenn man eine unendliche Lebensdauer der Ladungsträger annimmt, sinkt die Ladungsträgerkonzentration im zweiten Fall viel schneller, als dies experimentell beobachtet wird. Bei einer angenommenen Diffusionskonstanten von $5 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ kann dieser Fall daher ausgeschlossen werden. Für isolierende Randbedingungen und der aus Abb. 7.4 entnommenen Zerfallszeit $\tau = 135 \text{ ps}$ ergibt sich hingegen ein Konzentrationsverlauf, der mit dem experimentell ermittelten Zerfall der PL (Abb. 7.4) gut übereinstimmt. Die Ladungsträgerkonzentration hat nach etwa 50 ps um eine Größenordnung abgenommen. Dies ist auch die Zeitskala, auf der die stimulierte Emission zum Erliegen kommt. Entscheidend für diese Zeitskala ist die anfängliche Ladungsträgerkonzentration im Bezug zur Konzentration bei der Schwellfluenz. Aus Abb. 7.5 lässt sich nur folgern, dass unter den gegebenen experimentellen Bedingungen eine Reduktion der Anregungsfluenz um eine Größenordnung ausreichend ist, um die Laserschwelle zu unterschreiten. Es lässt sich nicht schließen, dass die Reduktion der Ladungsträgerkonzentration durch Diffusion allein ausreicht, um unter die Laserschwelle zu fallen. Um die Rolle der Diffusion beurteilen zu können, ist die absolute Ladungsträgerkonzentration wichtig. Aus der experimentell ermittelten Größe des Anregungsgebietes und der Zahl der Photonen des Anregungspulses kann diese berechnet werden, wenn die Absorption bekannt ist. Zur Berechnung der anfänglichen Konzentration wurde ein Absorptionkoeffizient von $2,5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ verwendet. Daraus ergibt sich eine Ladungsträgerkonzentration für die Schwellfluenz von etwa $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Ein Abfall um eine Größenordnung reicht also aus, um unter die Mottdichte zu kommen, unterhalb derer keine Lichtverstärkung durch das Elektron-Loch-Plasma mehr möglich ist. D. h. die Diffusion allein reicht aus, um auf dieser Zeitskala die stimulierte Emission zum Erliegen zu bringen. Die hier angenommenen Diffusions- und Absorptionskonstanten dienen nur der Abschätzung der Größenskala. Der genaue temperaturabhängige Verlauf des Absorptionkoeffizienten und der Diffusionskonstanten wurde in unabhängigen Messungen an ZnO-Volumen-Proben ermittelt. Die Auswertung dieser Experimente ist noch nicht abgeschlossen. Bei den in der obigen Abschätzung verwendeten Werten handelt es sich um vorläufige Ergebnisse. Es ist möglich, dass aufgrund der hohen Anregungsintensität die Absorption im oberen Teil der Probe durch Ausbleichen herabgesetzt wird, was die Analyse erschwert. Dies würde dazu führen, dass die Elektronen und Löcher in einem größeren Volumen erzeugt werden. In diesem Fall erhöht sich zum einen die Zeit, bis die Konzentration durch Diffusion unter den Schwellwert absinkt, zum anderen ist aber die Anfangskonzentration geringer.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass bis etwa 150 K die ZnO-Nanosäulen der Probe F033 Laseremission zeigen. Hierbei kommen den Nanosäulen zwei verschiedene Rollen zu. Zum einen sind sie das Verstärkungsmedium, zum anderen auch Resonatoren für Licht. Die Simulation der Diffusion zeigt, dass die Inversion im wesentlichen durch Diffusion abgebaut wird, falls die Absorption nicht durch die Anregung ausbleicht. Die relative Quanteneffizienz und das Zeitverhalten der PL deuten darauf hin, dass diese Resonatoren zwar genügend Rückkopplung für Laseremission bewirken, der Einschluss des Lichts aber nicht gut ist. Der Rückkopplungsmechanismus und die prinzipielle Eignung von ZnO-Nanosäulen als Laserresonatoren werden im nächsten Kapitel behandelt.

Kapitel 8

Nanosäulen als Resonatoren

In diesem Kapitel wird die Rückkopplung des Lichts durch die Reflexion an den Kristallflächen einer Nanosäule diskutiert.

In Abb. 8.1 sind die drei verschiedenen Fälle des Lichtschlusses in ZnO-Nanosäulen im Bild der geometrischen Optik skizziert. Aufgrund des Brechungsindexunterschiedes zwischen ZnO und dem Außenraum bzw. dem Substrat wird das Licht an allen Grenzflächen reflektiert. Abhängig vom Winkel handelt es sich dabei entweder um Totalreflektion, oder ein Teil des Lichts wird transmittiert. Im letzteren Fall erhält man Eigenmoden, deren Feldverteilung zeitlich konstant bleibt, deren Amplitude aber mit der Zeit abnimmt. Dies trifft auf die in Abb. 8.1a und Abb. 8.1c skizzierten Situationen zu. Der Lichteinschluss nach Abb. 8.1c wird im Abschnitt 8.4 besprochen. In Abb. 8.1b wird die Lichtpropagation entlang der c -Achse der Nanosäule dargestellt, die als unendlich lang angenommen wird. In diesen Fall wird das Licht an den Seitenwänden der Säule totalreflektiert, was im Fall verschwindender Absorption zu Wellenleitermoden mit reellen Eigenwerten führt. Nanosäulen als Wellenleiter werden ausführlich im Kapitel 9 analysiert.

8.1 Nanosäulen als Fabry-Pérot-Resonatoren

Ein Resonator speichert Licht bestimmter Frequenzen und mit bestimmten, zeitlich konstanten Feldverteilungen. Diese Eigenfrequenzen und Eigenmoden werden durch die Geometrie des Resonators bedingt. Im einfachsten Fall besteht ein Resonator aus zwei planparallelen Spiegeln. Sind die Spiegel unendlich ausgedehnt, so sind die Eigenmoden dieses Resonators ebene Wellen. In diesem Fall spricht man von einem Fabry-Pérot-Resonator [84]. Dieses Modell wird häufig zur Erklärung der Laserei-

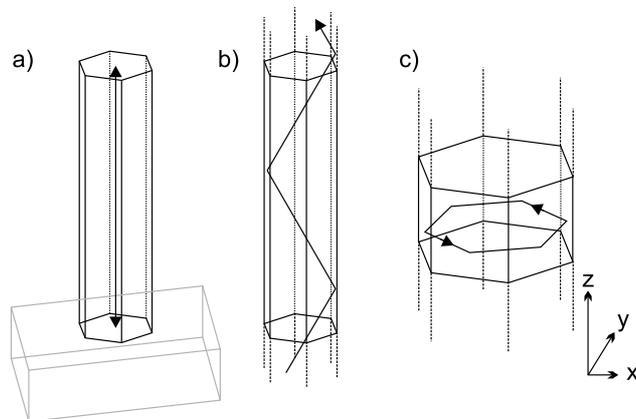


Abbildung 8.1: Lichteinschluss in ZnO-Nanosäulen schematisch: a) Reflexion an den Endflächen: „Fabry-Pérot-Resonator“. b) Reflexion an den Seitenflächen, Lichtpropagation in z-Richtung: „Wellenleiter“. c) Reflexion an den Seitenflächen, Lichtpropagation senkrecht zur z-Richtung: „Whispering Gallery Modes“.

igenschaften von Nanosäulen und herangezogen und wird im Folgenden diskutiert. [18, 104, 107–110].

Im Fall einer Nanosäule bilden die Endflächen der Säule die Spiegel des Resonators. Der Abstand d der Spiegel ist in diesem Fall die optische Weglänge $d = nh$. Wobei n der Brechungsindex im Medium und h die Höhe der Säule ist. Ist die Reflektivität der Spiegel kleiner eins, so gibt es bei jeder Reflexion des Photons eine gewisse Wahrscheinlichkeit, dass das Photon den Resonator verlässt. Je kleiner diese Wahrscheinlichkeit ist, desto höher ist die Güte des Resonators. Durch die endliche Lebensdauer eines Photons im Resonator besitzen im diesen Fall die Resonanzfrequenzen eine endliche Breite. Die Wahrscheinlichkeit für die stimulierte Emission eines Photons in eine Resonatormode ist proportional zur Zahl der bereits vorhandenen Photonen. Die Intensität I_R innerhalb eines Resonators ist im Vergleich zur Intensität I_0 außerhalb durch

$$I_R = \frac{I_{\max}}{1 + \left(\frac{2\mathcal{F}}{\pi}\right)^2 \sin^2\left(\frac{2d\pi}{\lambda}\right)} \quad (8.1)$$

gegeben. Die Intensität innerhalb des Resonators ist abhängig von der Wellenlänge λ und der Finesse \mathcal{F} . Ein Beispiel für die Abhängigkeit der Intensität von der Wellenlänge ist in Abb. 8.3 gezeigt. Die maximale Intensität ist umso größer je höher

die Reflektivitäten r_1 und r_2 der Spiegel sind:

$$I_{\max} = \frac{I_0}{(1 - r_1 r_2)^2}. \quad (8.2)$$

Der Abstand der Resonanzen beträgt $\Delta\nu = \frac{c}{2d}$. Ihre Breite wird durch die Finesse \mathcal{F} festgelegt, die allein durch die Reflektivität der Spiegel bestimmt wird:

$$\mathcal{F} = \frac{\pi\sqrt{r_1 r_2}}{1 - r_1 r_2} \quad (8.3)$$

Gibt es außer den Verlusten durch die Endspiegel noch andere Verlustkanäle für Photonen wie z. B. Absorption und Streuung so wird die Finesse durch den Verlustkoeffizienten α_r bestimmt:

$$\mathcal{F} = \frac{\pi e^{(-\alpha_r d/2)}}{1 - e^{(-\alpha_r d)}}. \quad (8.4)$$

Dies vereinfacht sich für $\mathcal{F} \gg 1$ zu

$$\mathcal{F} = \frac{\pi}{\alpha_r d}. \quad (8.5)$$

Da wie in Kap. 9 diskutiert, ZnO-Nanosäulen sehr gute Wellenleiter sind, werden im folgenden nur die Verluste durch den Endspiegel diskutiert. Die mittlere Zeit, die ein Photon im passiven Resonator (d. h., im Resonator ohne Verstärkung) verbleibt, ist durch

$$\tau_{pl} = \frac{1}{c_n \alpha_r} \quad (8.6)$$

gegeben. Hierbei ist τ_{pl} die Lebenszeit des Photons. Im Fall von Laseremission werden die Verluste eines Umlauf gerade durch die optische Verstärkung kompensiert und τ_{pl} strebt gegen unendlich.

Neben der Finesse gibt es auch andere Maßzahlen, wie z. B. den Q-Faktor, um die Güte eines Resonators anzugeben. Der Q-Faktor ist (2π mal) das Verhältnis der im Resonator gespeicherten Energie zum Energieverlust pro Schwingung. Aus der Unschärferelation $\delta\nu\tau_{pl} = \frac{1}{2\pi}$ und Gl. 8.6 folgen $Q = \frac{\nu_0}{\delta\nu}$ und $Q = 2\pi\nu_0\tau_{pl}$, da der Verlust pro Schwingung gerade $c_n\alpha_r/\nu_0$ ist. Hierbei sind ν_0 die Resonanzfrequenz und $\delta\nu$ die Breite der Resonanz. Für $\mathcal{F} \gg 1$ gilt außerdem auch $Q = \frac{\nu_0}{\Delta\nu}\mathcal{F}$. Als Maß für die Güte eines Nanosäulen-Resonators wird im folgenden die Finesse verwendet, da diese im Gegensatz zum Q-Faktor weder von der Länge der Säule noch von der Resonanzfrequenz abhängig ist.

Die Reflektivitäten r_1 und r_2 der beiden Spiegel des Resonators werden im Fall einer Nanosäule durch den Sprung im Brechungsindex von ZnO zum Außenraum bzw. von ZnO zum Substratmaterial bestimmt:

$$r_1 = \frac{n_{\text{ZnO}} - 1}{n_{\text{ZnO}} + 1} \quad (8.7)$$

$$r_2 = \frac{n_{\text{ZnO}} - n_{\text{sub}}}{n_{\text{ZnO}} + n_{\text{sub}}} \quad (8.8)$$

Dabei sind n_{ZnO} und n_{sub} die Brechzahlen von ZnO und des Substratmaterials, wie z. B. Saphir oder GaN. Für den Übergang ZnO-Luft ergibt sich $r_1 \approx 0,4$ und für den Übergang ZnO-Substrat $r_2 \approx 0,09$. Der Resonator weist somit eine Finesse von etwa 0,6 auf. Das elektrische Feld im Resonator ist nach Gl. 8.2 nur etwa 10% größer als außerhalb des Resonators. Die stimulierte Emission eines Photons ist damit in der Nanosäule nur geringfügig gegenüber dem Volumenmaterial erhöht. Ein in Richtung des Substrats laufendes Photon koppelt mit einer Wahrscheinlichkeit von nahezu eins aus und die Emission des Lichts erfolgt bevorzugt in Richtung Substrats.

Die Resonatoreigenschaften verbessern sich wesentlich, wenn man in die Berechnung der Resonatorgüte miteinbezieht, dass sich beim Wachstum der hier betrachteten Nanosäulen die Goldnukleationskeime auflösen und sich eine Schicht feinverteilter Goldpartikel in den Füßen der Säulen bildete. Um die Reflektivität der Goldpartikel zu bestimmen, wird ein mittlere Brechungsindex angenommen, der mit Hilfe eines einfachen Drude-Modells bestimmt wird:

$$n_{\text{Au}} = \sqrt{1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\omega_c)}} \quad (8.9)$$

Dabei wird für die Plasmafrequenz $\omega_p = 2\pi \times 2,2 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ und die Dämpfung $\omega_c = 2\pi \times 6,5 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ angenommen [111]. Aufgrund der geringen Größe der Goldpartikel ist ω_c etwa doppelt so groß wie beim Volumenmaterial. Für eine Nanosäule mit Gold an der Grenzfläche zum Substrat ergibt die Rechnung eine im Vergleich zu einer Säule ohne Gold deutlich erhöhte Finesse von etwa 4. In diesem Fall ist die Reflektivität der oberen Endfläche geringer und Licht koppelt bevorzugt durch diese aus.

Bei einem kleineren Durchmesser als etwa 120 nm wird ein Teil der Resonator-Mode in der x-y-Ebene außerhalb der Nanosäule geführt (siehe Kap. 9). Wenn man vereinfachend annimmt, dass das Feld außerhalb der Säule am offenen Ende (Grenzfläche Nanosäule-Substrat) nicht reflektiert wird, so verringert sich an der oberen Endfläche die Reflektivität. An der Grenzschicht ZnO-Substrat nimmt die Reflektivität hingegen zu, da für Licht außerhalb der Nanosäule der Brechungsindexsprung zum Substrat größer ist. Die Reflektivität am offenen Ende ist also umso kleiner und die Reflektivität der Grenzfläche zum Substrat ist umso größer, je kleiner der Durchmesser der Nanosäule ist. Für ZnO-Nanosäulen auf einem typischen Substratmaterial wie Saphir oder GaN gibt es deshalb einen optimalen Durchmesser bei dem $r_1 r_2$ größer ist, als dies im Grenzfall einer Säule mit unendlichem Durchmesser der Fall wäre. Im Beispiel von Wellenleitermoden im kreisförmigen Wellenleiter beträgt der optimale Durchmesser, der zur höchsten Reflektivität führt, etwa 60 nm [112]. In

diesem Fall ist $r_1 r_2$ abhängig von der Polarisierung etwa acht mal größer als in einer Säule mit sehr großem Durchmesser. Im Fall der hier betrachteten Nanosäulen ist am Substratende die Reflektivität innerhalb der Säule höher als außerhalb, da sich im Fuß der Säule Goldpartikel finden. Die Reflektivität beider Enden der Säule nimmt solange mit dem Säulendurchmesser zu, bis die Mode nicht mehr seitlich aus dem Resonator in den Außenraum ragt. Wie in Kap. 9 diskutiert ist dies ab einem Durchmesser von etwa 120 nm der Fall.

Weil die laterale Ausdehnung, die hier eine wichtige Rolle spielt, überhaupt nicht in die Berechnung der Güte eines Fabry-Pérot-Resonator einfließt, wurde ein detaillierteres dreidimensionales Modell entwickelt.

8.2 3D-Modell eines Nanosäulen-Resonators

VCSELs („vertical cavity surface emitting laser“) sind ähnlich wie ZnO-Nanosäulen vertikal emittierende Laser. Die Designgrundlage beider Systeme ist aber eine andere [113]. Im Gegensatz zu anderen Halbleiterlasern und Nanosäulen wird bei VCSELs der Resonator durch DBR-Spiegel („distributed Bragg-reflector“) gebildet. Die sehr hohe Güte dieses Resonators kompensiert das kleine Verstärkungsvolumen. Bei Halbleiterlasern mit Spaltkanten („cleaved facets“) ist dies umgekehrt: Hohe Verstärkung und großes Verstärkungsvolumen kompensieren die geringe Resonatorgüte. VCSELs weisen von der Geometrie und der Strukturgröße her Ähnlichkeiten zu ZnO-Nanosäulen auf. Deshalb wird zur Berechnung des elektrischen Feldes von Nanosäulen in analoger Weise vorgegangen [114, 115].

Es wird angenommen, dass das Licht linear in der x-y-Ebene polarisiert ist und sich in die z-Richtung ausbreitet. Im Fall von ZnO ist diese Näherung dadurch motiviert, dass optische Übergänge vom Leitungsband in die oberen beiden Valenzbänder nur für $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ erlaubt sind (siehe Kap. 9). Trennt man die periodischen Zeitabhängigkeit ($e^{i\omega t}$) ab, so genügt es die skalare Helmholtz-Gleichung

$$(\Delta + k^2 n^2) E = 0 \tag{8.10}$$

zu lösen, um das elektrische Feld E zu berechnen. Hierbei werden alle Materialien als nicht magnetisch (d. h. $\mu_r = 1$) angenommen. Zudem wird der Resonator als passiver Resonator behandelt, d. h., Absorption und stimulierte Emission werden vernachlässigt. Der Brechungsindex n ist somit reell und sowohl vom Ort als auch der Wellenlänge $2\pi/k$ des Lichts abhängig.

Für die in Abb. 8.2a dargestellte Geometrie kann diese elliptische partielle Differentialgleichung nicht analytisch gelöst werden. Deshalb wird diese Gleichung numerisch mit Hilfe der Finite-Elemente-Methode gelöst. Das in Abb. 8.2a gezeigte

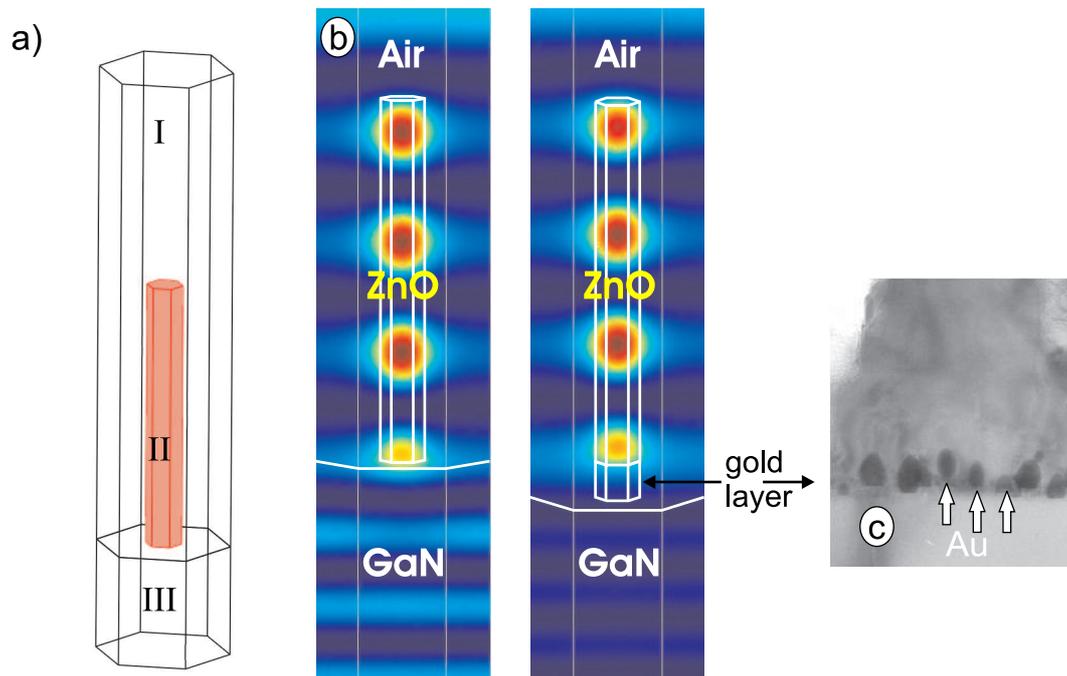


Abbildung 8.2: a) Simulierte Geometrie : Außenraum (I), Nanosäule (II) und Substrat (III). b) Einfluss von Gold auf die Feldüberhöhung in Nanosäulen und auf die Emissionsrichtung: Vergleich der Intensität ohne Goldpartikel am Fuß der Nanosäule (links) und mit Gold (rechts). Mit Gold dringt das Feld kaum in das Substrat ein und wird nach oben ausgekoppelt. c) TEM-Aufnahme des Fußes einer Nanosäule.

Berechnungsgebiet wird dazu in eine große Zahl kleiner, aber endlich vieler Elemente unterteilt.

Um den Außenraum physikalisch korrekt zu modellieren, müsste dieser unendlich ausgedehnt und das elektrische Feld am Rand dieses Außenraums Null sein. Da das numerisch nicht möglich ist, wird ein endlich großer Außenraum verwendet. An der Begrenzungsfläche des Außenraums wird als schwächere Randbedingung gefordert, dass die Divergenz verschwindet. Ausgenommen hiervon ist die Fläche, die den Außenraum nach oben abschließt. Hier wird ein konstantes Feld vorgegeben, um eine nichttriviale Lösung zu erhalten. Auf den Teilbereichen werden Linearkombinationen parametrisierter Ansatzfunktionen festgelegt. Diese Ansatzfunktionen sind so gewählt, dass sie nur auf wenigen Elementen ungleich Null sind. Dadurch entsteht ein dünn besetztes Gleichungssystem für das effektive Lösungsverfahren existieren. Der Außenraum ist hexagonal, weil für parallele Flächen weniger Elemente benötigt werden, da das Volumen effizienter aufgeteilt werden kann. Zur Minimierung des Speicherbedarf und der Rechenzeit wird die vierzählige Symmetrie des Berechnungsgebietes ausgenutzt, da sich für diese Symmetrie die Randbedingungen einfacher formulieren lassen als für die sechszählige Symmetrie. Die Lösung wird so nur für ein Viertel der Geometrie berechnet. In Abb. 8.2 ist die gesamte Geometrie gezeigt. Zum Erstellen der Geometrie und des Gitternetzes sowie zur Lösung des linearen Gleichungssystems wird kommerzielle Software (COMSOL Multiphysics™) eingesetzt. Mit einem iterativen Algorithmus wird hierbei das Gleichungssystem auf einem Unterbereich gelöst und die Größe der Teilelemente, die überproportional zum Fehler beitragen, wird verringert. Die maximale Größe, die ein Element aufweisen darf um eine physikalisch sinnvolle Lösung zu erhalten, ist durch die halbe Wellenlänge des Lichts im Medium gegeben. Diese Bedingung resultiert in einem hohen Speicherbedarf von etwa 1 GB.

In Abb. 8.2 werden die so berechneten Intensitäten der elektrischen Felder für den Fall einer Nanosäule mit und ohne Gold verglichen. In keinem der beiden Fälle hat das Feld an den Endflächen eine Nullstelle. Ohne Gold dringt das Feld am Übergang ZnO/GaN weit in das Substrat ein und das Licht koppelt nach unten aus. Mit Gold ist der Einschluss des Lichts in der Säule besser, das Feld dringt kaum in das Substrat ein und die Auskopplung nach unten ist deutlich reduziert.

Die Feldüberhöhung (I_{\max}/I_0) als Funktion der Geometrie der Nanosäule und der Wellenlänge lässt sich nicht systematischer untersuchen, da der Einfluss des Außenraumes zu groß ist und die Lösung selten konvergiert. Mit Gold wird das Feld im Simulationsvolumen vom Resonator bestimmt und die Lösung konvergiert besser. Für den Fall, dass das Außenraumvolumen klein gegenüber dem Säulenvolumen ist, ist die numerische Lösung für Nanosäulen, deren Dicke größer als die Wellenlänge im Medium ist, robust, so dass die Abhängigkeit der Feldüberhöhung von der Wellenlänge und damit die Finesse systematisch untersucht werden kann. Die Intensität des elektrischen Feldes entlang der z-Achse des Simulationsvolumens ist für diesen

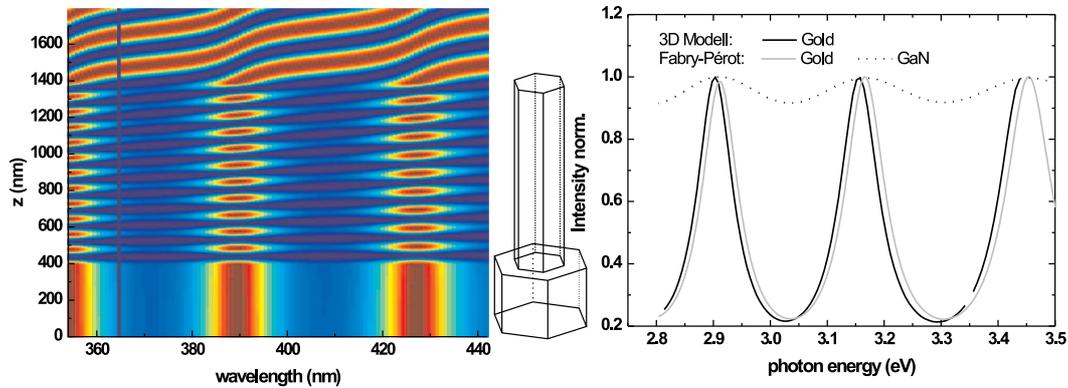


Abbildung 8.3: Intensität des elektrischen Feldes entlang der z-Achse einer Nanosäule wie in der Mitte skizziert. Die Intensität ist für jede Wellenlänge auf die maximale Intensität normiert (links). Die maximale Intensität als Funktion der Photonenenergie ist rechts gezeigt. Für Nanosäulen mit einem Durchmesser $\gg \lambda$ stimmen das Ergebnis der 3D Simulation und des Fabry-Pérot Modells überein. Mit Gold an der Grenzschicht Säule-Substrat ergibt sich in diesem Fall einer Finesse von etwa 4. Ohne Gold (gestrichelte Linie rechts) beträgt die Finesse circa 0,6.

Fall in Abb. 8.3 (links) gezeigt. Je nach Wellenlänge koppelt das Licht besser in den Resonator ein und die Intensität ist im Resonator nach Gl. 8.1 überhöht. In Abb. 8.3 (rechts) ist das Verhältnis der Intensitäten über die Photonenenergie aufgetragen. Wie zu erwarten, stimmt die in der 3D-Simulation berechnete Feldüberhöhung sehr gut mit der eines Fabry-Pérot-Resonators überein.

Ist der Durchmesser der Säule klein gegenüber der Wellenlänge des Lichts, so wird das Feld am Ende der Säule gebeugt. Dies wird durch die skalare Helmholtz-Gleichung nicht richtig beschrieben. In der oben diskutierten Form des Modells ist der numerische Aufwand allerdings bereits sehr hoch. Für eine vektorielle Berechnung des Feldes und eine bessere Modellierung des Außenraumes z. B. durch Implementierung nichtreflektierender Randbedingungen („perfectly matched layers“) reicht die zur Verfügung stehende Rechenkapazität nicht aus. Der weitergehende Einfluss der Geometrie wird daher im Rahmen der Wellenleitereigenschaften von Nanosäulen im Kapitel 9 diskutiert.

8.3 Ratengleichungsmodell der Laseremission

Bei vielen technologisch relevanten Lasern, wie z. B. Exzimer-Lasern, wird das Verstärkungsmedium durch eine elektrische Entladung angeregt. Üblicherweise ist die Dauer des Pumpimpulses groß gegenüber den im Verstärkungsmedium auftretenden Relaxationsprozessen [84, 116]. Die Anregung kann daher als stationär angenommen werden. Dies ist, wenn wie hier mit fs-Pulsen gepumpt wird, nicht der Fall. Um die Laserdynamik zu beschreiben, werden deshalb folgende Ratengleichungen verwendet:

$$\frac{dN}{dt} = -N \frac{1}{\tau_{sp}} - ng_0 c_n (N - N_{th}) - N \frac{1}{\tau_l} + N_0 \frac{1}{\tau_r} e^{-t/\tau_r} \quad (8.11)$$

$$\frac{dn}{dt} = N \frac{1}{\tau_{sp}} + ng_0 c_n (N - N_{th}) - n \frac{1}{\tau_{pl}} \quad (8.12)$$

Gl. 8.11 beschreibt die zeitliche Änderung der Dichte N der Ladungsträger an der Bandkante. Elektronen und Löcher können mit einer Rate τ_{sp}^{-1} spontan rekombinieren und dabei ein Photon in die Lasermode emittieren. Andere Verlustmechanismen wie der Zerfall in Photonen in anderer Moden, Diffusion und nichtstrahlende Rekombination werden durch die Zeitkonstante τ_l beschrieben. Übersteigt die Ladungsträgerkonzentration einen Schwellwert N_{th} , so kommt es zu stimulierten Emission. Hierbei ist g_0 die modale Verstärkung und c_n die Lichtgeschwindigkeit im Medium. Da die Anregung im Experiment mit Laserpulsen erfolgt, deren Dauer (etwa 150 fs) kurz im Vergleich zu τ_l und τ_{sp} ist, wird der zeitliche Verlauf der Anregung als deltaförmig angenommen. Zum Zeitpunkt $t = 0$ wird eine Dichte von Elektronen und Löcher N_0 erzeugt, die mit einer Rate von τ_r^{-1} zur Bandkante relaxieren. Gl. 8.12 beschreibt wie sich die Photonendichte n in der Lasermode mit der Zeit entwickelt. Diese wächst durch spontane und stimulierte Emission an. Die Verluste werden durch die Lebenszeit τ_{pl} der Photonen im Resonator beschrieben. Mit der oben berechneten Güte des Resonators für den Fall mit Gold ($\tau_{pl}=30$ fs) und den realistischen Parametern $g_0=1000 \text{ cm}^{-1}$, $\tau_{sp}=1 \text{ ns}$, $\tau_l=100 \text{ ps}$, $\tau_r=1 \text{ ps}$ lässt sich der im Experiment beobachtete zeitliche Verlauf der PL gut reproduzieren. Dies zeigt der Vergleich der numerischen Lösung der gekoppelten Ratengleichungen 8.11 und 8.12 (Abb. 8.4) mit dem Experiment (Abb. 7.4). Beim Vergleich ist zu beachten, dass aufgrund der im Experiment begrenzten Zeitaufösung von etwa 8 ps, der numerisch berechnete Zerfall noch mit der zeitlichen Antwortfunktion der Messapparatur gefaltet werden muss.

Wie in Abb. 8.4 gezeigt, steigt die PL-Intensität in allen Fällen nach dem Anregungspuls zum Zeitpunkt $t = 0$ zunächst schnell an. Für das weitere Zeitverhalten ist entscheidend ob die Anregung die Dichte N_{th} überschreitet. Bei Anregungsdichten unterhalb der Laserschwelle sinkt die PL-Intensität mit einer Zeitkonstanten, die der

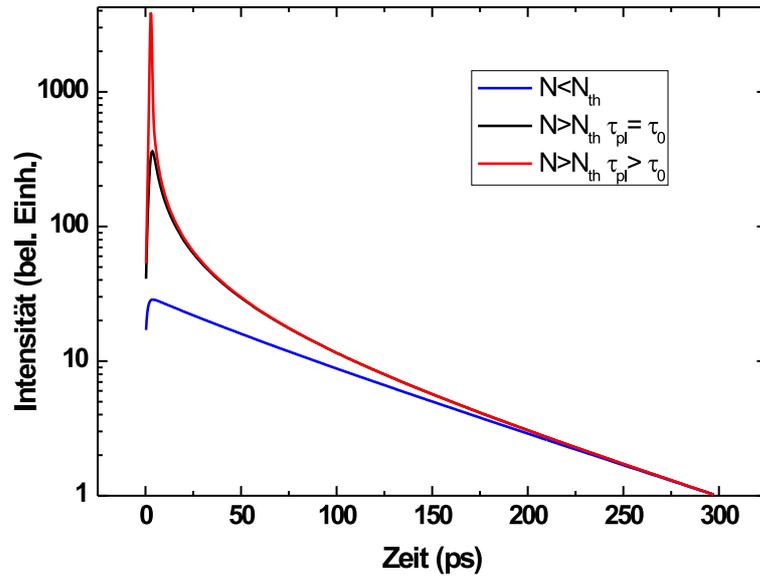


Abbildung 8.4: Lösungen der Ratengleichungen 8.11 und 8.12. Hierbei ist N die Ladungsträgerdichte, N_{th} die Ladungsträgerdichte an der Schwelle zur stimulierten Emission, τ_{pl} die Lebensdauer eines Photons im passiven Resonator und τ_0 , die im Fabry-Pérot-Modell berechnete Lebensdauer. Bei Anregungspulsen, die zu keiner Inversion führen, verläuft der Zerfall monoexponentiell (blaue Kurve). Oberhalb der Laserschwelle kommt es zu Beginn zu stimulierter Emission (schwarze Kurve). Der zeitliche Verlauf der PL-Intensität des Experiments (Vgl. Abb. 7.4) lässt sich reproduzieren. Ist die τ_{pl} größer, d. h., der Resonator besitzt eine höhere Güte, so erfolgt die Emission schneller und die Spitzenintensität ist höher (rote Kurve).

Summe der Raten τ_{sp}^{-1} und τ_l^{-1} entspricht. Diese Raten wurde so gewählt, dass sie mit den experimentell beobachteten übereinstimmen. Steigert man die Anregungsintensität, so kommt es zu Beginn zu einem schnellen Abfall, der durch die stimulierte Emission verursacht wird. Ist die Resonatorgüte größer, so nimmt aufgrund der sehr hohen Verstärkung die Photonenzahl rapide zu, was zu einer Emission von sehr vielen Photonen innerhalb weniger Picosekunden führt (Abb. 8.4 rote Kurve).

Für den Fall einer Nanosäule auf blankem Substrat müsste eine Verstärkung von über 10^4 cm^{-1} erreicht werden, um stimulierte Emission zu zeigen. Daher kann davon ausgegangen werden, dass bei den hier untersuchten Nanosäulen nur durch die Goldpartikel an der Grenzschicht Nanosäule-Substrat die Finesse hoch genug ist, um unter den gegebenen experimentellen Bedingungen Laseremission zu erreichen.

8.4 Whispering Gallery Modes

Optische Flüstergalerie-Moden („Whispering Gallery Modes“=WGM) gehören zur größeren Familie der Mie-Resonanzen, die bei der Streuung von Licht an dielektrischen Kugeln beobachtet werden. Diese Resonanzen können durch das Lösen der Maxwell-Gleichungen unter Wahl geeigneter Randbedingungen berechnet werden. Sie können auch als gebundene Zustände einer Gleichung verstanden werden, die Ähnlichkeiten zur Schrödingergleichung aufweist [117]. In dieser Analogie beschreibt die Gleichung ein Teilchen mit komplexem Drehimpuls in einem effektiven Potential, das durch die Diskontinuität des Brechungsindex an der Oberfläche der Kugel verursacht wird. Diese Betrachtungsweise bietet die Möglichkeit, Mie-Moden mit atomaren Wellenfunktionen zu vergleichen. Wie bei den gebundenen Zuständen von Elektronen werden die Moden durch drei Quantenzahlen n, m, l beschrieben. Die Zahl der Nullstellen wird in radialer Richtung durch die Hauptquantenzahl n , in tangentialer Richtung durch l und in azimuthaler Richtung durch m festgelegt. Für eine perfekte Kugel sind Moden mit gleichem l , aber unterschiedlichen m entartet. Es gibt zwei Polarisationsrichtungen, die als TE (elektrisches Feld in der x-y Ebene) und TM (elektrisches Feld parallel zur z-Achse) bezeichnet werden. Ringförmige WGM entsprechen Mie-Resonanzen, die sich entlang des Äquators konzentrieren und hohe Werte von l und kleine Werte von n aufweisen. Der maximale Wert von l entspricht ungefähr $n_D \pi d / \lambda$, wobei n_D der Brechungsindex des Dielektrikums, d der Durchmesser der Kugel und λ die Vakuumwellenlänge ist. Moden mit maximalem l haben eine einfache klassische Interpretation. Eine solche Mode entspricht im Bild der geometrischen Optik einem Lichtstrahl, der in der Äquatorialebene der Kugel umläuft und dabei l -mal reflektiert wird (Abb. 8.5 oben).

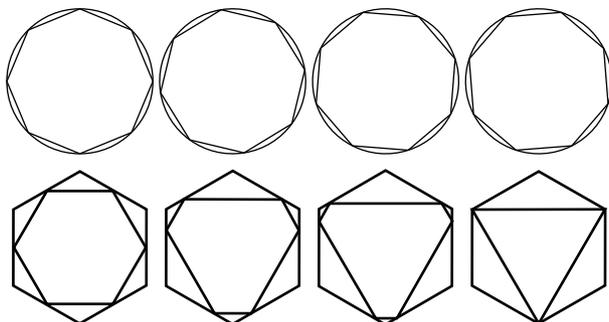


Abbildung 8.5: Vergleich von WGM in kreisrunden und hexagonalen Resonatoren im Bild der geometrischen Optik nach [118]. In jedem System sind die eingezeichneten Wege alle gleich lang und treffen immer im gleichen Einfallswinkel auf. Im Gegensatz zum kreisrunden Resonator gibt es im hexagonalen Resonator Strahlen, die nicht die Bedingung für Totalreflexion erfüllen, da diese Strahlen auf die Ecken treffen.

Der Q-Faktor von WGM wird durch mehrere Verlustmechanismen bestimmt:

$$Q^{-1} = Q_{\text{rad}}^{-1} + Q_{\text{sca}}^{-1} + Q_{\text{abs}}^{-1} \quad (8.13)$$

Wichtig für Kugeln mit einem Durchmesser im Mikrometerbereich sind nur die Verluste durch Streuung an Oberflächeninhomogenitäten Q_{sca}^{-1} und vor allem durch Absorption Q_{abs}^{-1} . Strahlungsverluste Q_{rad}^{-1} , die sich aus der Krümmung ergeben, spielen erst bei einem kleineren Durchmesser eine Rolle. Die besten dielektrischen Resonatoren werden hergestellt, indem man das Ende einer Glasfaser aufschmilzt. Durch die Oberflächenspannung bildet sich aus der Glasschmelze eine Kugel („fused silica microsphere“=MS) mit einem Durchmesser von einigen zehn Mikrometern. Aufgrund der geringen Absorption α ($\approx 0,2 \text{ dBkm}^{-1}$) erreichen MS-Resonatoren eine Güte von $Q_{\text{abs}} = 2\pi n_D / \alpha \lambda \approx 10^9$ [119]. Die hohe Güte und das geringe Modenvolumen machen MS zu einem interessanten System, um Effekte der Licht-Materie-Wechselwirkung zu untersuchen.

WGM kommen auch in ZnO-Nanosäulen vor, wobei eine typische Nanosäule einen viel kleineren Durchmesser hat, so dass nur WGM niedriger Ordnung auftreten. In Abb. 8.1c ist skizziert, wie Licht an den Seitenflächen einer Nanosäule reflektiert und dadurch in der x-y-Ebene eingeschlossen wird. Im Vergleich von MS mit ZnO-Nanosäulen als Resonatoren für WGM ergeben sich einige Unterschiede: In Nanosäulen gibt es keinen Einschluss in z-Richtung, so dass man 2D-WGM erhält. Diese weichen aber nicht wesentlich von den WGM in MS ab, da auch diese stark in der Äquatorialebene konzentriert sind. Große Differenzen ergeben sich hingegen aus den Ecken der Nanosäulen.

Aus Gründen, die in Abb. 8.5 (unten) skizziert sind, wirken sich die Ecken der Säule nachteilig auf die Güte der WGM aus: Alle Strahlwege besitzen die gleiche Länge, deshalb ist anzunehmen, dass diese auch alle zur Resonator-Mode beitragen. Strahlen, die auf eine Ecke der Säule treffen, stellen deshalb ein Problem dar, da für diese die Bedingung für Totalreflexion nicht erfüllt ist. Statt einer gekrümmten Begrenzungsfläche hat eine Nanosäule gerade Kanten. Diese wirken weder als fokussierende noch als defokussierende Elemente, deshalb ist a priori nicht klar, welche Strahlen zur Mode beitragen. Aus diesem Grund müssen zur Berechnung der Feldverteilung die vollen Maxwellgleichungen gelöst werden. Obwohl der Lichtstrahl nur in höchstens drei verschiedenen Winkeln auf die Seitenflächen trifft, gibt es kein Koordinatensystem in dem die Variablen separieren, was eine numerische Lösung der Maxwell-Gleichungen nötig macht. Solche numerische Berechnungen der Feldverteilung der Moden bestätigen, dass Licht aus den Ecken emittiert wird [118]. Folglich ist die Güte der WGM in hexagonalen Resonatoren immer deutlich geringer als in kugelsymmetrischen.

Dies bestätigt eine Untersuchung an ZnO-Nanosäulen mit einem Durchmesser von etwa $1\ \mu\text{m}$, in der ein Q-Faktor von circa 50 für WGM niedriger Ordnung ermittelt wurde [120]. Dazu wurde die Defektlumineszenz im grünen Spektralbereich mit Kathodolumineszenz untersucht. Die Modenstruktur der WGM niedriger Ordnung wurde numerisch modelliert. Einzelnen Emissionslinien im Spektrum konnten so konkreten Moden zugeordnet werden [121, 122].

Es zeigt sich, dass auch die Güte größerer hexagonale Resonatoren nicht an die Güte von MS-Resonatoren heranreicht. So konnte für einen hexagonalen SiN-Kristall mit einem Durchmesser von $50\ \mu\text{m}$ nur ein Q-Faktor von 1300 erzielt werden [123], wohingegen bei gleichgroßen MS eine Güte von über 10^9 erreichbar ist [119].

WGM in hexagonalen Resonatoren sind auch in anderen Systemen von Interesse. So spielen diese in der Atmosphärenphysik bei Lichtstreuung an Eiskristallen eine Rolle, da in der oberen Atmosphäre Eis häufig in Gestalt hexagonaler Plättchen vorkommt. Zu den technologisch relevanteren Materialsystemen gehören Zeolith-Mikrokristallite, die mit Laserfarbstoff dotiert werden [118]. Diese hexagonalen Kristallplättchen haben einen Durchmesser von etwa $10\ \mu\text{m}$ und zeigen unter optische Anregung Laseremission. Dieses Emissionsprofil lässt sich auf WGM zurückführen [124].

Aufgrund des geringen Durchmessers spielen WGM bei den in dieser Arbeit betrachteten Nanosäulen keine Rolle.

8.5 Fazit

In ZnO-Nanosäulen erfolgt der Einschluss von Lichts durch den Brechungsindexkontrast zum umgebenen Medium. Wie bei Halbleiterlasern ist aufgrund der geringen Reflektivität der Spalt- bzw. Kristallflächen eine hohe Verstärkung nötig, um Laseremission zu erreichen. An der Grenzschicht Nanosäule-Substrat ist der Brechungsindexkontrast so gering, dass durch die Endflächen der Nanosäule effektiv kein Resonator gebildet wird und keine Laseremission zu erwarten ist. Erst wenn die Reflektivität wie bei den hier betrachteten Nanosäulen durch Gold erhöht wird, kommt es zu Laseremission. Die emittierte Strahlung koppelt in diesem Fall durch das offene Ende der Nanosäule aus. Nanosäulen-Resonatoren mit Gold weisen sowohl im Fabry-Perot- als auch im 3D-Modell eine Finesse von 4 auf. Das experimentelle gemessene Abklingverhalten wird durch Ratengleichungen (Gln. 8.11, 8.12) gut beschrieben. Dies zeigt, dass die angenommene Lebensdauer der Photonen in der Resonatormode in etwa so groß ist, wie durch die Modelle berechnet.

Da der Brechungsindexkontrast allein nur zu einem schlechten Resonator führt, ist es wichtig die Reflektivität der Endflächen zusätzlich zu erhöhen. Im Fall der hier diskutierten Säulen kam es, wie in Kapitel 2 beschrieben, zur Bildung einer Schicht von Goldpartikeln an der Grenzschicht zwischen Nanosäule und Substrat. Diese erhöht die Reflektivität und ermöglicht Laseremission. Auch die Reflektivität der Grenzfläche Nanosäule/Außenraum kann z. B. durch einfaches Aufdampfen einer Metallschicht erhöht werden.

Kapitel 9

Nanosäulen als Wellenleiter

Wellenleiter, wie sie in der Telekommunikation eingesetzt werden, bestehen aus einem dünnen, zylindrischen Kern mit einem Brechungsindex n_1 , der von einem Mantel aus Glas mit niedrigerem Brechungsindex n_2 umgeben ist. Bei einer typischen Single-Mode-Glasfaser, die im Bereich der Telekommunikationswellenlänge von $1,550 \mu\text{m}$ eingesetzt wird, hat der Kern („core“) einen Durchmesser von $5 \mu\text{m}$ und der Mantel („cladding“) einen Durchmesser von $125 \mu\text{m}$. Der Brechungsindexunterschied $n_2 - n_1$ wird auch Brechzahlhub genannt. Standardmäßig wird ein Brechzahlhub durch Dotieren des Kerns erreicht und ist mit etwa 0,003 sehr gering [125]. Neben einem Stufenprofil im Brechungsindex („step-index fiber“) gibt es je nach Anwendung Fasern mit unterschiedlichsten Brechzahlverläufen wie z. B. einem graduellen Übergang von n_1 nach n_2 („graded-index-fiber“).

Physikalische Ursache für den Einschluss und die Führung des Lichts in der Faser ist im Bild der Strahlenoptik, unabhängig vom genauen Aufbau der Faser, die Totalreflexion des Lichts beim Übergang vom optisch dichteren zum optisch dünneren Medium.

Strahlen unter einem Winkel zur optischen Achse, der kleiner ist als der Grenzwinkel ($\pi/2 - \arcsin(n_2/n_1)$), werden totalreflektiert. Für eine typische Telekommunikationsfaser beträgt dieser Winkel nur etwa 1° . Zwei Teilstrahlen, von denen der eine nach oben und der andere nach unten läuft, interferieren nach einer Reflexion miteinander. Diese Konstruktion kann an jedem Ort entlang der gesamten optischen Achse durchgeführt werden, weshalb das so entstehende Interferenzmuster unabhängig vom Ort z sein muss. Die Selbstkonsistenzbedingung, dass die zweimal reflektierte Welle wieder in sich selbst übergeführt werden muss, schränkt die Winkel zur optischen Achse ein und führt so in Abhängigkeit von der Geometrie der Faser zu einer bestimmten Zahl von höheren Moden. Sind die Brechungsindizes in erster Näherung unabhängig von der Wellenlänge, so wird die Glasfaser durch die „Normalized Fre-

quency“ V charakterisiert:

$$V = \frac{\pi d}{\lambda} NA = \frac{\pi d}{\lambda} \sqrt{n_1^2 - n_2^2} \quad (9.1)$$

Für eine gegebene Vakuumwellenlänge λ ist V umso größer, je größer der Durchmesser d und die numerische Apertur NA der Faser sind. Die numerische Apertur einer Faser gibt hierbei den Sinus des Grenzwinkels an, unter dem Strahlen auf die Endfläche der Faser treffen dürfen, um noch geführt zu werden. Die Zahl der geführten Moden M ist für $V \gg 1$ durch

$$M \approx \frac{4}{\pi^2} V^2 \quad (9.2)$$

gegeben.

Eine Multi-Mode-Step-Index-Glasfaser wird für Wellenlängen, die zu $V < 2,4$ führen, zur Single-Mode-Faser, d. h. es gibt dann nur noch eine einzige geführte Mode. Für Single-Mode-Fasern kann jedoch obige Erklärung nicht mehr herangezogen werden, da die Näherungen der geometrischen Optik nicht mehr gültig sind. Der Kerndurchmesser ist nicht mehr groß gegenüber der Wellenlänge des Lichts, daher muss die Führung des Lichts entlang der Glasfaser im Rahmen der Wellenoptik behandelt werden [125]:

Schränkt man eine ebene Welle in transversaler Richtung ein, etwa indem man Licht auf eine kleine Öffnung fallen lässt, so kommt es zur Beugung. Jeder anfänglich parallele Strahl mit endlichem Durchmesser wird deshalb divergieren. Im Grenzfall einer punktförmigen Öffnung erhält man eine Kugelwelle. Energie fließt also von der Mitte des Strahls nach außen. Da der Energiefluss (Poynting-Vektor) normal zu den Wellenfronten steht, nimmt in einem (Gauß'schen) Strahl die Phasengeschwindigkeit in Faserrichtung zur Mitte des Strahls hin zu. Aufgabe einer Glasfaser ist es, diese Divergenz zu kompensieren, indem die Phasengeschwindigkeit in der Mitte herabgesetzt wird. Der Kern einer Glasfaser wirkt so als Linse, die die Divergenz des Strahls gerade kompensiert. So entstehen elektromagnetische Moden, die entlang der Faser in z -Richtung propagieren, deren Intensitätsverteilung in x - y -Richtung sich aber nicht ändert. Kommt es zu einer Überkompensation, so würde der Strahl in der geometrischen Optik nun um die Ausbreitungsachse oszillieren. In der Wellenoptik nimmt der Betrag von $k_{x,y}$ zu und das Interferenzmuster der höheren lateralen Moden bekommt mehr Nullstellen.

Zur Diskussion der Wellenleitereigenschaften von ZnO-Nanosäulen werden diese, wie in Abb. 9.1 gezeigt, als unendlich lange Step-Index-Fasern behandelt. Der Kern dieser Fasern besteht aus ZnO, der Mantel aus Luft. Die Querschnittsfläche ist nicht mehr wie im Fall der Glasfaser für die Telekommunikation kreisförmig, sondern nunmehr hexagonal. Der Hauptunterschied zwischen beiden liegt aber im tausendfach

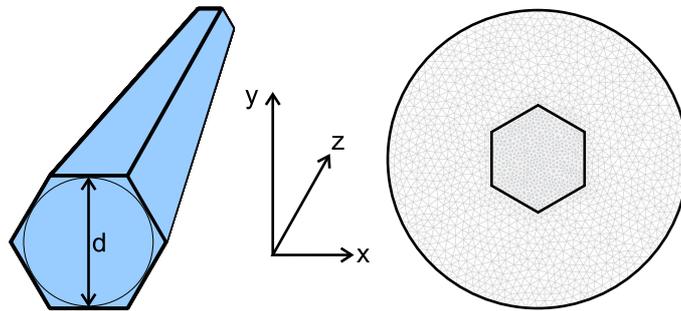


Abbildung 9.1: Nanosäule als ein in z-Richtung unendlich ausgedehnter Wellenleiter (links). Der Durchmesser d des Wellenleiters wird durch den Inkreis des Hexagons definiert. Modellierte Geometrie (rechts):

höheren Brechzahlhub.

Um den Brechungsindex $n(\lambda)$ in die Berechnung der Wellenleitermoden einzubeziehen, wird dieser durch Sellmeier-Gleichungen erster Ordnung beschrieben.

$$n(\lambda^2) = A + \frac{B\lambda^2}{\lambda^2 - C} \quad (9.3)$$

Aufgrund der Kristallsymmetrie ist der Brechungsindex für die Polarisationsrichtungen senkrecht und parallel zur c -Achse unterschiedlich. Für $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ werden die Parameter $A = 2,84$, $B = 0,84$ und $C = 0,101 \mu\text{m}^2$ und für $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ $A = 2,85$, $B = 0,87$ und $C = 0,096 \mu\text{m}^2$ verwendet [126]. Diese Parameter der Sellmeier-Gleichung sind durch spektroskopische Ellipsometrie bei Raumtemperatur (RT) bestimmt worden. Der Brechungsindex bei RT wird zum einen deshalb verwendet, weil die Dispersion bei tiefen Temperaturen sehr viel größer ist, und zum anderen, weil dies der relevante Bereich für Anwendungen ist. Die Schwierigkeit der Berechnung der Wellenleitermoden liegt nicht nur darin, dass der Brechungsindex anisotrop ist, oder in der hexagonalen Symmetrie, sondern vor allem darin, dass man den Grenzfall einer Glasfaser mit schwacher Lichtleitung („weak index-guiding“) verlässt. Ist der Grenzwinkel für Totalreflexion im Fall der Glasfaser nur 1° , so beträgt dieser für die ZnO-Faser ungefähr 60° . Das bedeutet, dass bereits eine sehr dünne ZnO-Nanosäule eine Multi-Mode-Faser ist. Die longitudinalen Komponenten des elektrischen und des magnetischen Feldes sind nicht mehr klein gegenüber den transversalen Feldern. Die Wellenleitermoden sind also nicht mehr annähernd transversal elektromagnetisch (TEM). Aus diesen Gründen werden wie in Kapitel 8 numerische Berechnungen mit Hilfe der Methode der finiten Elemente durchgeführt. Im Unterschied dazu wird jetzt die vektorielle Helmholtzgleichung gelöst und nicht die skalare. Da das System periodisch in Richtung der optischen Achse ist, separiert die Lösung in eine in z-Richtung laufende Welle und in ein zweidimensionales Problem (x,y -Ebene $\perp c$),

das numerisch gelöst werden muss.

Aus der Wellengleichung für das Magnetfeld \mathbf{H}

$$\nabla \times (n^{-2} \nabla \times \mathbf{H}) + c^{-2} \frac{\partial^2 \mathbf{H}}{\partial t^2} = 0 \quad (9.4)$$

erhält man mit dem Ansatz $\mathbf{H}(x, y, z, t) = \mathbf{H}(x, y) e^{i(\beta z - \omega t)}$ eine Helmholtz-Gleichung

$$\nabla \times (n^{-2} \nabla \times \mathbf{H}) - k_0^2 \mathbf{H} = 0 \quad (9.5)$$

für jeden Teil (Kern und Mantel) der Geometrie. Die Eigenwertgleichung für die gesamte Geometrie wird dann von den Gl. 9.5 für die einzelnen Teilbereiche abgeleitet. Die Eigenwerte $\lambda = -\beta^2 = -k_z^2$ dieser Gleichung und die Wellenleitermoden, d. h. die Eigenfunktionen $\mathbf{H}(x, y)$, werden numerisch bestimmt. Zwischen dem effektiven Brechungsindex n_{eff} , der Propagationskonstante β und dem Vakuumwellenvektor k_0 besteht der in Gl. 9.6 angegebene Zusammenhang.

$$n_{\text{eff}} = \frac{\beta}{k_0} \quad (9.6)$$

Der effektive Brechungsindex muss zwischen dem Brechungsindex n_1 des Kerns und dem Brechungsindex n_2 des Mantels liegen.

Der Brechungsindex n_{k_0} von ZnO wird für einen bestimmten Vakuumwellenvektor k_0 nach Gl. 9.3 berechnet und in Form von

$$n_{k_0} = \begin{pmatrix} n_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & n_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & n_{\parallel} \end{pmatrix} \quad (9.7)$$

in Gl. 9.5 eingesetzt.

Die Einhüllenden der geführter Moden fallen mit dem Abstand von der optischen Achse in x-y-Richtung ab. Bei Glasfasern für die Telekommunikation beträgt der Durchmesser des Mantels deshalb $125 \mu\text{m}$, um die Dämpfung soweit wie möglich zu minimieren. Im Fall von ZnO als Wellenleiter ist die Lichtführung durch den großen Brechungsindexsprung viel besser, so dass ein Außenraum von $1 \mu\text{m}$ wie in Abb. 9.1 ausreichend ist. Als Randbedingung an der äußeren Begrenzung des Außenraums wird das Verschwinden von \mathbf{H} gewählt. Die Geometrie wird durch ein Gitternetz von etwa 1×10^5 Dreiecken abgedeckt und ist innerhalb der zu Verfügung stehenden Rechenleistung die bestmögliche Repräsentation. Numerisch ist die Lösung stabil und weitgehend unabhängig von der Größe des Außenraumes und der Dichte des Gitternetzes.

Man erhält so die Eigenwerte und die Eigenfunktionen $\mathbf{H}(x, y)$. Für eine typische

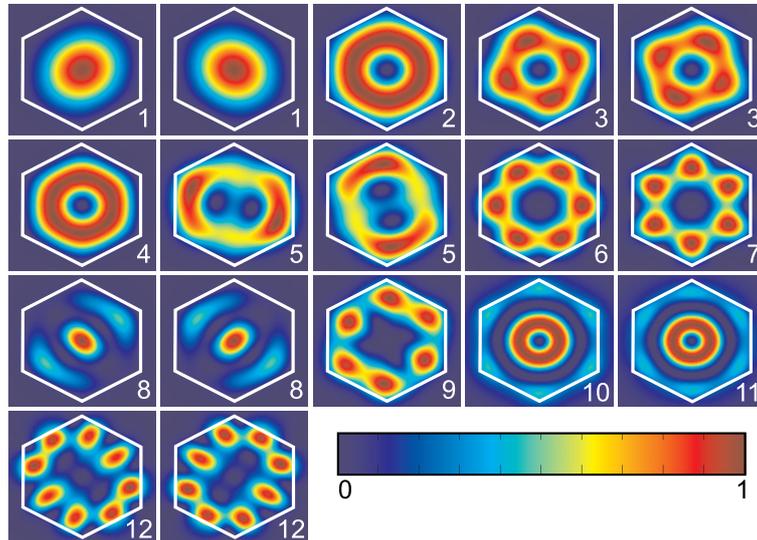


Abbildung 9.2: Als konkretes Beispiel für Wellenleitermoden in ZnO-Nanosäulen ist die Intensitätsverteilung aller geführten Moden für eine typische Nanosäule der Probe F033 (vgl. Abb. 2.8) gezeigt. Der Durchmesser des Wellenleiters beträgt 300 nm. Als Vakuumwellenlänge wurde 370 nm verwendet. Moden mit derselben Nummer sind entartet, d. h. sie besitzen denselben effektiven Brechungsindex n_{eff} . Die Farbskala gibt die Intensität von $|\mathbf{H}|^2$ wieder.

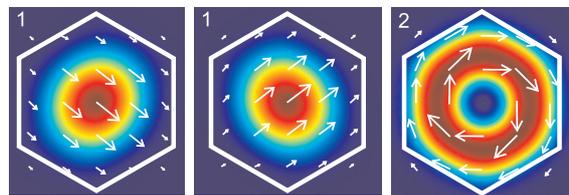


Abbildung 9.3: Richtung und Betrag des elektrischen Feldes \mathbf{E} in der x-y-Ebene für die fundamentale und erste höhere Wellenleitermode aus Abb. 9.2

Nanosäule der Probe F033 ist in Abb. 9.2 die transversale Intensitätsverteilung aller geführten Moden dargestellt. Gewählt wurden eine Vakuumwellenlänge von 370 nm und ein Durchmesser von 300 nm. Spiegelt die Eigenmode nicht die hexagonale Symmetrie der Geometrie wider, so ist diese entartet und für denselben Eigenwert gibt es noch eine weitere Mode. Durch Linearkombination dieser beiden Eigenmoden kann eine Lösung mit hexagonaler Symmetrie konstruiert werden. Abb. 9.3 zeigt die Polarisation der ersten beiden Wellenleitermoden. Wie zu erwarten ist in einer Nanosäule mit so großem Durchmesser die Grundmode annähernd transversal polarisiert, d. h. $H_z \approx 0$ und $E_z \approx 0$.

9.1 Zahl der Wellenleitermoden

Die Zahl der Moden im hexagonalen Wellenleiter ist vergleichbar mit der einer zylindrischen Step-Index-Glasfaser aus dem gleichen Material (siehe Abb. 9.4). Aufgrund der Definition des Durchmessers über den Inkreis des Hexagons ist die Zahl der Moden im hexagonalen Wellenleiter etwas höher als im runden. Letzterer müsste einen etwa 5% größeren Durchmesser besitzen, um die gleiche Anzahl von Moden zu unterstützen. Für eine Step-Index-Glasfaser ist die Zahl der Moden durch

$$M(r) = \frac{1}{2} r^2 k_0^2 (n_{\text{ZnO}}^2 - 1). \quad (9.8)$$

gegeben [84]. In Gl. 9.8 ist $\hbar k_0 c$ die Energie der Photonen, r der Radius des zylindrischen Wellenleiters und n_{ZnO} das Mittel aus dem transversalen und longitudinalen Brechungsindex. Wie in Abb. 9.4 zu sehen ist eine ZnO-Nanosäule für Licht der Wellenlänge $\lambda = 370$ nm bis zu einem Durchmesser von etwa 125 nm eine Single-Mode-Faser. Somit erfährt Licht in einem Wellenleiter mit einem relativ zur Wellenlänge kleinen Durchmesser einen Einschluss in zwei Raumrichtungen. Damit ist ein solcher Wellenleiter für das Licht eine eindimensionale Struktur. Erst mit zunehmendem Durchmesser entwickelt sich der Wellenleiter aufgrund der steigenden Modenzahl zum dreidimensionalen Objekt. Die Zustandsdichte verhält sich analog und geht von der konstanten 1D-Zustandsdichte in die 3D-Zustandsdichte ($M(\lambda) = 8\pi/c \cdot \lambda^{-2}$) über. Die Zahl der Wellenleitermoden für eine bestimmte Wellenlänge nimmt daher quadratisch mit dem Durchmesser zu.

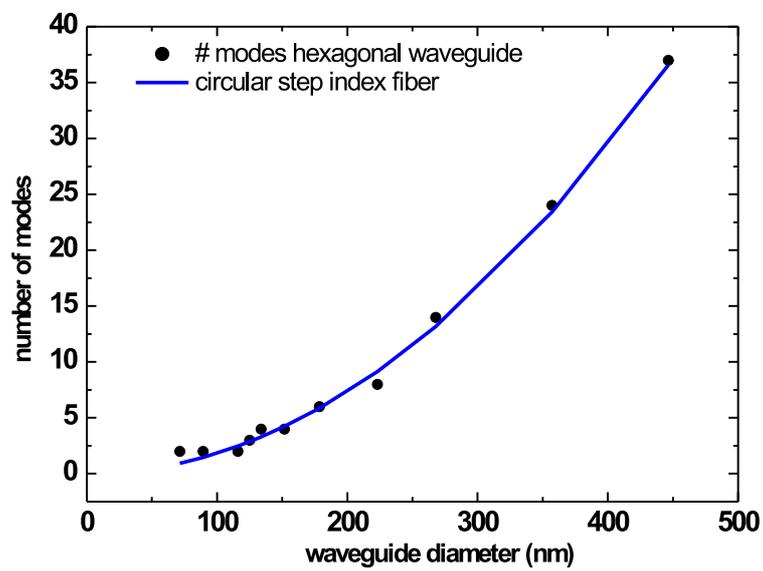


Abbildung 9.4: Die Anzahl aller geführten Moden für eine Vakuumwellenlänge von 370 nm als Funktion des Durchmessers einer Nanosäule. Die durchgezogene Kurve gibt die Anzahl aller geführten Moden in einer Step-Index-Faser mit kreisförmiger Querschnittsfläche an.

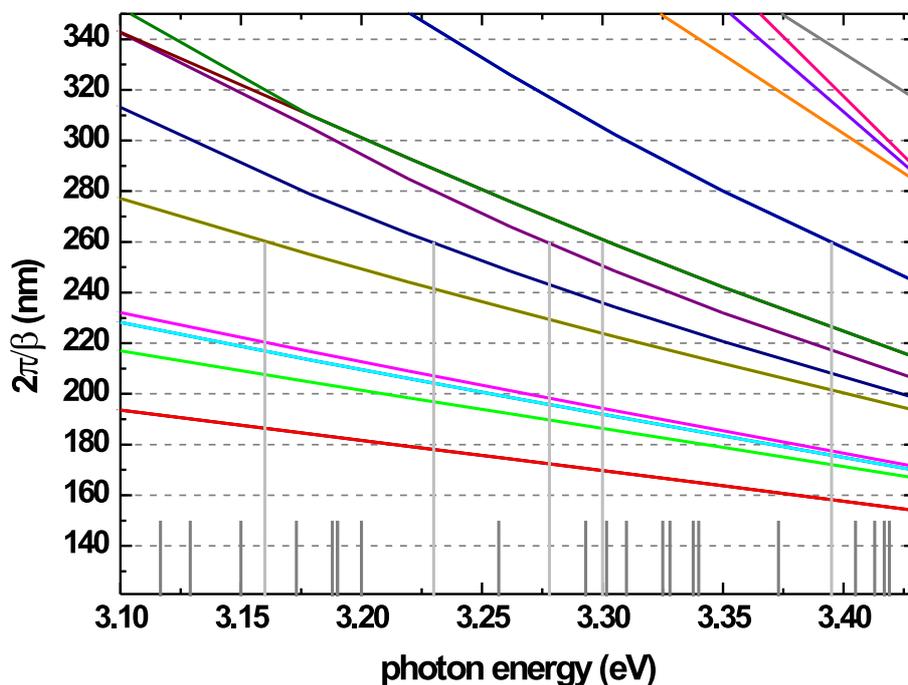


Abbildung 9.5: Die Periodizität $2\pi/\beta$ aller Wellenleitermoden einer Nanosäule mit einem Durchmesser von 300 nm als Funktion der Photonenergie. Weiter oben liegende Moden habe eine höhere Ordnung und damit einen kleineren effektiven Brechungsindex n_{eff} . Die vertikalen Linien vergleichen das Modenspektrum einer sehr kurzen Säule mit einer Länge von 260 nm mit dem dichteren Modenspektrum einer $1,5\ \mu\text{m}$ langen Säule (kurze Linien).

9.2 Dispersion

Alle Wellenleitermoden weisen ein Intensitätsprofil in der x-y-Ebene auf, das je nach Mode verschieden ist, sich aber entlang der optischen Achse nicht ändert. In dieser Richtung sind diese Funktionen periodisch mit einer Periodizität von $2\pi/\beta$. Der Winkel zwischen dem k-Vektor der Mode im Wellenleiter und der optischen Achse nimmt für höhere Moden zu; k_z wird so für höhere Moden (Moden höherer Ordnungszahl) kleiner. Die Periodizität für eine gegebene Photonenergie nimmt zu. In Abb. 9.5 ist diese Dispersionsrelation $E(k_z)$ für eine Nanosäule mit 300 nm Durchmesser in Form von $\beta(\hbar k_0 c)$ gezeigt. Da der Brechungsindex zur Bandlückenenergie (etwa 3,3 eV bei RT) hin ansteigt, verlaufen die Kurven flacher als ohne Brechungsindexdispersion.

Kürzt man den Wellenleiter auf eine bestimmte Länge wie z. B. 260 nm und versieht die Enden mit einer metallischen Spiegelschicht, so schränkt man zusätzlich zum

2D-Einschluss die dritte Dimension ein und erhält einen 3D-Resonator. Das Modenspektrum dieses Resonators ist in Abb. 9.5 durch die langen, vertikalen Striche angedeutet. Durch die Wahl der Länge der Nanosäule können aus den Wellenleitermoden bestimmte Moden als Resonatormoden ausgewählt werden. Wie im Kapitel 8 beschrieben hat die Resonatormode an den Enden der Säule keine Nullstelle, sondern erstreckt sich geringfügig in den Außenraum. Deshalb kann nicht wie im Fall von metallischen Endspiegeln direkt von der geometrischen Länge auf die unterstützten Wellenleitermoden geschlossen werden. Da es wegen der niedrigen Reflektivität der Endflächen kaum Lichteinschluss in z-Richtung gibt, ist die Bandbreite des Resonators hoch und es kann allein durch die Wahl der Länge nur schlecht eine einzelne Resonatormode selektiert werden.

Gleichzeitig lässt sich die energetische Position der Resonatormoden auch durch eine Variation des Durchmessers verschieben. Damit kann eine gewünschte Mode zum Maximum der Materialverstärkung hin verschoben werden. Ist die Zahl der geführten Moden im Wellenleiter hoch, ist es allerdings fraglich, ob durch die Geometrie alleine eine bestimmte Lasermode ausgewählt werden kann.

9.3 Multimode Lasing

Nanosäulen mit realistischer Länge besitzen ein viel dichteres Modenspektrum, wie in Abb. 9.5 für eine Länge von $1,5\ \mu\text{m}$ dargestellt ist. Die Dispersionskurven für diesen Fall sind in Abb. 9.6 gezeigt. In einen solchen Resonator bestimmter Länge passen z. B. sechs Perioden der fundamentalen Wellenleitermode und gleichzeitig vier Perioden einer höheren Mode, so dass die Modendichte im Vergleich zur kurzen Nanosäule erhöht ist.

Lichtverstärkung durch Rekombination von Elektronen und Löchern in einem invertierten Elektron-Loch-Plasma ist in ZnO je nach Elektron-Loch-Dichte über einem breiten Spektralbereich von bis zu 150 meV, möglich. Aufgrund der schnellen Relaxation der Ladungsträger durch Phononen ist das Verstärkungsprofil auch homogen verbreitert. Ist die Länge der Nanosäule zufällig so, dass im energetischen Bereich der Materialverstärkung mehrere Moden liegen, so konkurrieren diese um die Verstärkung. Ist die Güte der Resonatormoden in etwa gleich, so kommt es vor, dass Laserstrahlung auf mehreren Moden gleichzeitig emittiert wird („Multi-Mode-Laser“), was experimentell auch beobachtet wird.

Bei einigen Nanosäulen der Probe F033 steigt die PL-Intensität mit einer Erhöhung der Anregungsintensität nicht nur an, sondern es ändert sich auch die spektrale Position des Emissionsmaximums. Abb. 9.8 zeigt für verschiedene Anregungsintensitäten jeweils einen spektralen Schnitt durch die zeitliche Entwicklung des PL-Spektrums (Abb. 9.7) zum Zeitpunkt der maximalen Emission. Durch die Bandkantenrenor-

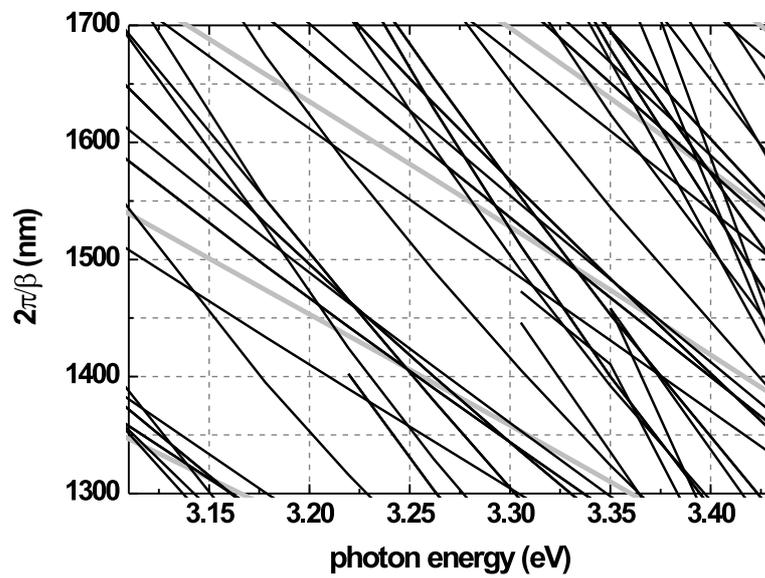


Abbildung 9.6: Die Periodizität $2\pi/\beta$ aller Wellenleitermoden einer Nanosäule mit einem Durchmesser von 300 nm als Funktion der Photonenenergie. Für eine Nanosäule mit $1,5 \mu\text{m}$ Länge ergibt sich ein dichtes Modenspektrum. Die grauen Kurven zeigen die Dispersion der fundamentalen Wellenleitermode.

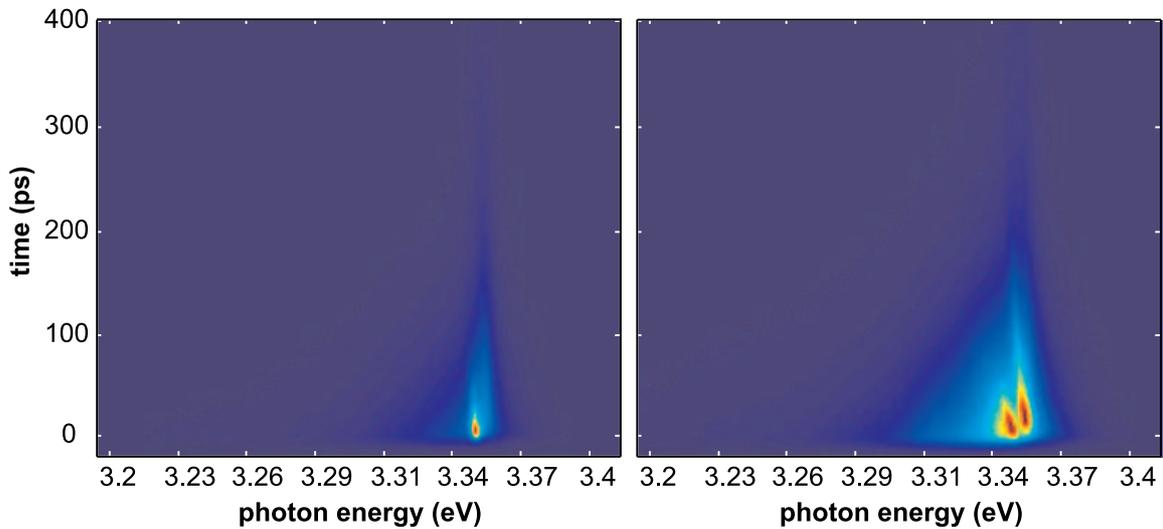


Abbildung 9.7: Zeitaufgelöste PL-Spektren einer einzelnen Nanosäule der Probe F033 bei verschiedenen Anregungsintensitäten. Bei niedriger Anregung (links) wird stimulierte Emission in eine Resonatormode beobachtet (Single-Mode-Lasing). Erhöht man die Anregungsintensität, springt die Emissionswellenlänge. Unter bestimmten Anregungsbedingungen kommt es zur stimulierten Emission in zwei oder mehr Moden (rechts).

mierung verschiebt die Materialverstärkung mit höheren Anregungsintensitäten hin zu niedrigeren Energien. Es ändert sich dabei auch die Brechzahl geringfügig. Liegt nur ASE vor, so ist zu erwarten, dass sich die Wellenlänge des Emissionsmaximums kontinuierlich mit der Anregungsintensität verschiebt. Dies wird aber in diesem Fall nicht beobachtet. Stattdessen springt die spektrale Position des Emissionsmaximums mit Erhöhung der Anregungsintensität. Tendenziell liegt das Emissionsmaximum für höhere Anregungsintensitäten wie zu erwarten niedriger und folgt damit dem Maximum der Materialverstärkung. Die stimulierte Emission springt zu der Resonatormode, die unter den gegebenen Bedingungen die größte Nettoverstärkung liefert. Entscheidend ist, wo das Maximum des Produkts aus Feldüberhöhung durch die Resonatormode und der Materialverstärkung liegt. Die maximale Materialverstärkung verschiebt sich zu niedrigeren Energien und immer, wenn diese mit der energetischen Position einer Wellenleiter/Resonatormode zusammenfällt, tritt stimulierte Emission mit Rückkopplung auf. Innerhalb von etwa 12 meV liegen, wie aus Abb. 9.8 ersichtlich, mindestens drei Wellenleitermoden. Der Vergleich mit Abb. 9.6 zeigt, dass eine so hohe Modendichte durchaus möglich ist. Da allerdings die genaue Geometrie der untersuchten Nanosäule unbekannt ist, kann nicht ermittelt werden, um welche Moden es sich dabei handelt.

In Abb. 9.7 werden zeitaufgelöste PL-Spektren für die Fälle Single/Multi-Mode-

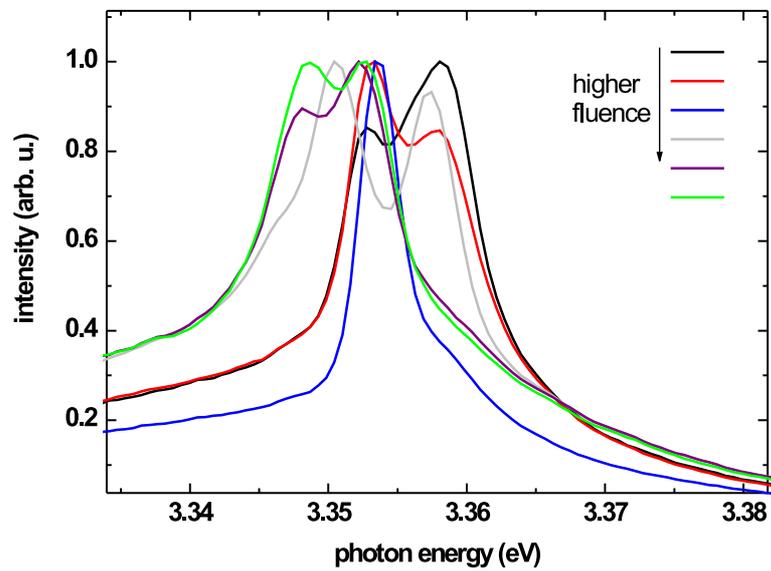


Abbildung 9.8: PL-Spektren einer einzelnen Nanosäule für ansteigende Anregungsintensitäten zum Zeitpunkt maximaler Emission. Mit Erhöhung der Anregungsintensität verschiebt sich das Emissionsmaximum mit der Materialverstärkung hin zu niedrigeren Energien. Dies geschieht nicht kontinuierlich, sondern die Emissionslinie springt von Mode zu Mode. Je nach Anregungsintensität werden auch mehrere Emissionslinien gleichzeitig beobachtet.

Laser verglichen. Da alle Resonatormoden aufgrund der homogenen Verbreiterung des Band-Band-Übergangs miteinander in Konkurrenz stehen, war die Laserschwelle für diese Säule sehr hoch.

9.4 Modale Verstärkung

Die Charakteristika eines Lasers wie Emissionswellenlänge und Strahlprofil werden durch die Eigenmoden des Resonators festgelegt. Bei welcher Resonatormode der Laser emittiert, entscheidet die Nettoverstärkung, die ein Photon einer Resonatormode beim Umlauf in der Säule erfährt. Dazu gibt es zwei Beiträge: Zum einen verlassen in jedem Umlauf Photonen den Resonator, weil sie an den Endspiegeln nicht reflektiert werden, zum anderen erfahren verschiedene Moden eine unterschiedliche Verstärkung, weil deren Ankopplung an die Materialverstärkung variiert.

Für den Fall von zylindrischen Wellenleitern wird die Reflektivität der ersten drei Wellenleitermoden bereits in der Literatur behandelt [112]. Der zweite Aspekt, die modale Verstärkung einzelner Wellenleitermoden, wird im folgenden untersucht.

Das elektrische Feld \mathbf{E} einer ebenen Welle, die sich in einem Medium mit dem Brechungsindex n und der Materialverstärkung g_0 ausbreitet, ist durch

$$\mathbf{E}(z) = \mathbf{E}_0 \exp\left(i\frac{2\pi}{\lambda}nz + g_0z\right) \quad (9.9)$$

gegeben. Indem man den komplexen Brechungsindex $\tilde{n} = n - i\frac{\lambda}{2\pi}g_0$ einführt, kann man dies zu

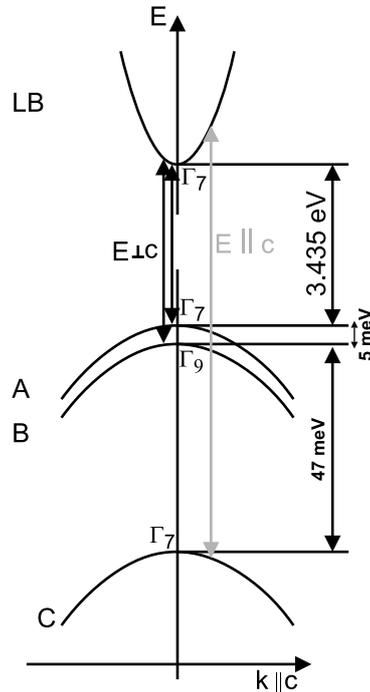
$$\mathbf{E}(z) = \mathbf{E}_0 \exp\left(i\frac{2\pi}{\lambda}\tilde{n}z\right) \quad (9.10)$$

umformen. Die „Normalized Frequency“ V aus Gl. 9.1 wird so für eine ZnO Nano-säule zu

$$V = \frac{\pi d}{\lambda} \sqrt{\left(n_{\text{ZnO}} - i\frac{\lambda}{2\pi}g_0\right)^2 - 1}. \quad (9.11)$$

Da λ sehr klein ist, ist der Imaginärteil von \tilde{n} klein gegenüber dem Realteil. Für eine Amplitudenverstärkung von 10^3 cm^{-1} (= Intensitätsverstärkung von $2 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$) beträgt das Verhältnis $\text{Re}(\tilde{n}) / \text{Im}(\tilde{n})$ für eine ZnO-Nanosäule etwa 300. Die Führung des Lichts im Wellenleiter wird für ZnO-Nanosäulen durch den Brechungsindexkontrast zwischen ZnO und Luft dominiert („Indexführung“, „index guiding“=IG). Lichtleitung durch Materialverstärkung („Gewinnführung“, „gain guiding“=GG) spielt

Abbildung 9.9: Symmetrie des Leitungsbandes (LB) und der Valenzbänder (VB) nach [127, 128]. Aufgrund der Auswahlregeln sind für $\mathbf{k} \approx 0$ nur Übergänge mit $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ zwischen dem A/B-Valenzband und dem Leitungsband erlaubt. Energetische Aufspaltung der Valenzbänder nach [6] und eigenen Messungen.



für dieses System keine Rolle.

Aufgrund der Auswahlregeln für optische Übergänge vom Leitungsband ins Valenzband wird Licht in ZnO je nach Polarisation des elektrischen Feldes unterschiedlich stark verstärkt.

Abb. 9.9 zeigt schematisch die Bandstruktur von ZnO im Zentrum der Brillouin-Zone. Das Leitungsband von ZnO wird überwiegend von den 4s-Zuständen der Zn^{2+} -Ionen gebildet. Da diese Zustände kugelsymmetrisch ($l = 0$) sind, besitzt das Leitungsband die Symmetrie Γ_7 . Die A/B-Valenzbänder werden vorwiegend aus den 2p-Zuständen der O^{2-} -Ionen gebildet und haben einen Gesamtdrehimpuls von $J = 3/2$. Das C-Valenzband mit Gesamtdrehimpuls $J = 1/2$ ist aufgrund der Spinbahnkoppelung von den anderen beiden Valenzbändern abgespalten. Wegen der großen Aufspaltung von 47 meV werden bei einer Anregungsenergie von 3,45 eV keine Übergänge vom C-Valenzband ins Leitungsband angeregt. Daher spielt das C-Valenzband im Folgenden keine Rolle. Für $k = 0$ sind optische Dipolübergänge zwischen dem Γ_7 -Leitungsband und den Valenzbändern A- Γ_7 und B- Γ_9 in Dipolnäherung und ohne Spin-Flip nur für $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ erlaubt.

Ist $k \neq 0$ ist diese Bedingung nicht mehr streng gültig. Trotzdem ist zu erwarten, dass sich die Materialverstärkung für die beiden Polarisationsrichtungen deutlich unterscheidet. Die isotrope Materialverstärkung g_0 wird deshalb durch $g_0^{\perp c}$ und $g_0^{\parallel c}$ ersetzt. Hierbei ist $g_0^{\perp c}$ die Materialverstärkung für $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ und $g_0^{\parallel c}$ die für $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$.

Um die Auswirkungen dieser Anisotropie auf die modale Verstärkung zu diskutieren, werden die beiden Extremfälle $g_0^{\perp c} = g_0^{\parallel c}$ und $g_0^{\parallel c} = 0$ betrachtet.

Um nun die modale Verstärkung zu berechnen, wird in Gl. 9.5 der reelle Brechungsindex n durch den komplexwertigen Brechungsindex \tilde{n} ersetzt:

$$\tilde{n}_{k_0} = \begin{pmatrix} n_{\perp} - i\frac{\lambda}{2\pi}g_0^{\perp c} & 0 & 0 \\ 0 & n_{\perp} - i\frac{\lambda}{2\pi}g_0^{\perp c} & 0 \\ 0 & 0 & n_{\parallel} - i\frac{\lambda}{2\pi}g_0^{\parallel c} \end{pmatrix} \quad (9.12)$$

Da IG im Vergleich zu GG so stark ist, verändert sich weder das Intensitätsprofil noch der Realteil von n_{eff} durch die Ersetzung $n \rightarrow \tilde{n}$. Selbst wenn eine unrealistisch hohe Materialverstärkung von 10^4 cm^{-1} angenommen wird, beträgt die relative Änderung der Eigenwerte weniger als 1%. Dies ermöglicht es, allgemeine Aussagen über die Verstärkung einer bestimmten Wellenleitermode im Verhältnis zur Materialverstärkung zu machen.

Die Amplitude des elektrischen Feldes wächst im Wellenleiter (mit Verstärkung) in z-Richtung mit $\exp(Gz)$ an. Hierbei ist G die Modale Verstärkung („modal gain“) die sich aus dem Einschluss („confinement“, „Füllfaktor“) Γ und der Materialverstärkung g_0 ergibt: [129]:

$$G = \Gamma g_0. \quad (9.13)$$

In Systemen wie z. B. Quantentrogasern wird das Verhältnis von modaler Verstärkung G und Materialverstärkung g_0 durch den Überlapp der Wellenleitermode mit der nur wenige Nanometer dicken Verstärkungsschicht bestimmt. Bei ZnO-Nanosäulen ist dieser Überlapp fast immer eins. Da IG in Nanosäulen viel stärker ist als bei Quantentrogasern, ist die Bezeichnung Einschluss („confinement“) für das Verhältnis G/g_0 irreführend. Hier wird stattdessen einfach der Begriff modale Verstärkung verwendet. Diese ist im Folgenden immer auf die Materialverstärkung g_0 bezogen („normalized gain“).

Als Maß für den Überlapp O („overlap“) der geführten Mode mit dem Wellenleiter wird das Verhältnis der Leistung, die im Wellenleiter geführt wird, zur gesamten Leistung verwendet:

$$O = \frac{\int_{\text{innen}} |\mathbf{H}|^2}{\int_{\text{innen}} |\mathbf{H}|^2 + \int_{\text{außen}} |\mathbf{H}|^2} \quad (9.14)$$

Abb. 9.10 zeigt, wie sich die modale Verstärkung der Grundmode beim Übergang von dünnen Nanosäulen ($d < 100 \text{ nm}$) zu Nanosäulen mit großem Durchmesser ändert. Es fällt auf, dass für polarisationsunabhängige Materialverstärkung Γ („confinement“) Werte größer eins erreicht werden. In diesem Fall wächst die Intensität in der Wellenleitermode der Nanosäule in z-Richtung schneller an, als dies im Volumenmaterial der Fall wäre. Im Bild der geometrischen Optik kommt dies dadurch

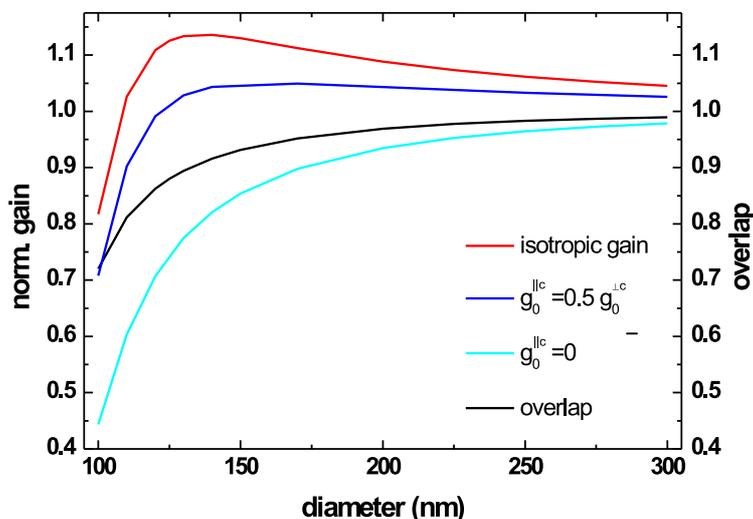


Abbildung 9.10: Überlapp der fundamentalen Mode mit der Nanosäule als Funktion des Durchmessers (schwarze Kurve). Verstärkung der Grundmode für verschiedene Werte der Ankopplung von E_z an die Materialverstärkung: Rot: Ankopplung wie $E_{x/y}$. Blau: Halbe Kopplungsstärke. Zyan: Keine Ankopplung.

zustande, dass Licht im Wellenleiter eine größere Wegstrecke zurücklegt, da es nicht nur in z -Richtung propagiert, sondern dabei auch zick-zack-förmig an den Wänden des Wellenleiters reflektiert wird. Da k_z umso kleiner wird, je dünner die Nanosäule ist, erwartet man, dass die modale Verstärkung der Grundmode mit abnehmenden Säulendurchmesser größer wird. Je höher die Mode, desto kleiner ist k_z , und desto größer sollte damit die modale Verstärkung sein. Im Grenzfall für $d \rightarrow 0$ muss die modale Verstärkung allerdings auch gegen Null gehen, denn ohne Verstärkungsmedium kann die Mode nicht verstärkt werden. Je mehr die geführte Mode aus dem ZnO hinausragt, desto kleiner wird daher die modale Verstärkung. Die schwarze Kurve in Abb. 9.10 zeigt diesen Überlapp, wie er in Gl. 9.14 definiert wurde. Man sieht, dass es durch diese beiden gegenläufigen Effekte zur Ausbildung eines Maximums bei einem Durchmesser von etwa 130 nm kommt (rote Kurve).

Zusätzlich ändert sich mit dem Durchmesser auch die z -Komponente des elektrischen Feldes E der Mode. Man sieht, dass für die Grundmode bereits dann keine modale Verstärkung größer eins mehr erreicht wird, wenn $g_0^{\perp c}$ doppelt so groß ist wie $g_0^{\parallel c}$.

In Abb. 9.11 ist die Abhängigkeit der modalen Verstärkung vom Durchmesser der Nanosäule für alle Moden gezeigt. Man erkennt, wie die Zahl der Wellenleitermo-

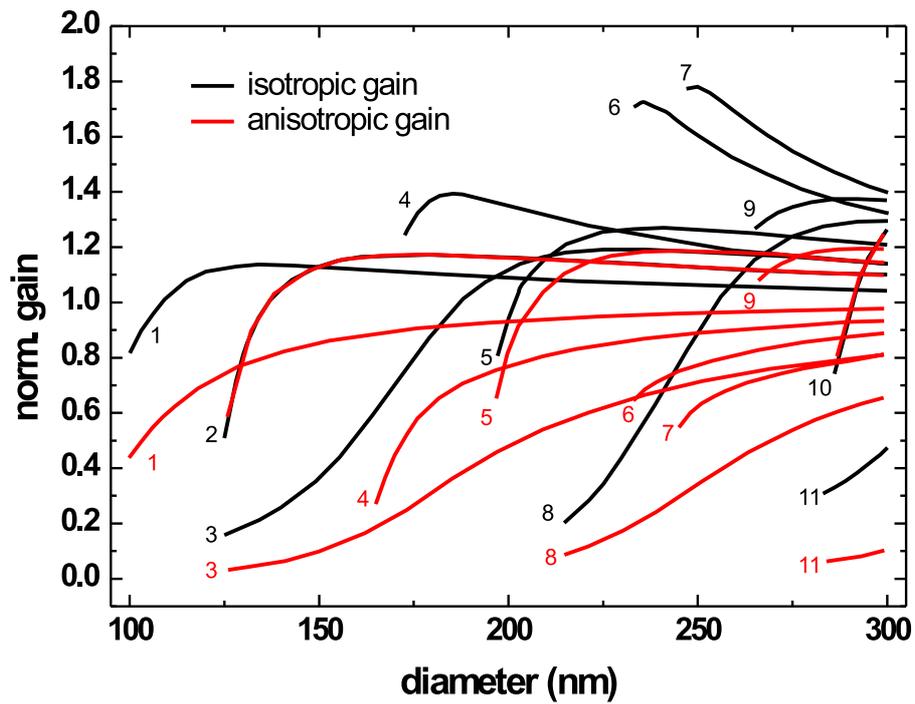


Abbildung 9.11: Verstärkung aller geführten Moden eines Wellenleiters als Funktion des Durchmessers. Die Zahlen zu den einzelnen Kurven geben die Zuordnung zur Modennummer, wie in Abb. 9.2 gezeigt, an. Vergleich der beiden Grenzfälle der Ankopplung des elektrischen Feldes: Isotrope Verstärkung (schwarze Kurven) wird verglichen mit dem Fall, dass die z-Komponente des elektrischen Feldes überhaupt nicht ankoppelt (rote Kurven).

den mit dem Durchmesser zunimmt. Tritt mit steigendem Durchmesser eine neue Mode auf, so wird die modale Verstärkung größer, weil zunächst der Überlapp O mit der Nanosäule ansteigt. Wie auch in Abb. 9.12 zu sehen ist, ist dieser Überlapp allerdings fast in allen Fällen perfekt. Der Überlapp spielt nur im Extremfall beim Übergang von ungeführter Mode zu geführter Mode eine Rolle. Im Fall einer anisotropen Materialverstärkung ist die modale Verstärkung umso kleiner, je größer $|E_z|$ ist. Da E_z nicht koppelt, ist die modale Verstärkung im isotropen Fall immer größer als im anisotropen. Die reale Verstärkung einer Wellenleitermode liegt zwischen den beiden berechneten Extremfällen. Lediglich bei zwei Moden (Mode Nr. 2 und Mode Nr. 10) ist die modale Verstärkung für beide Fälle gleich groß, denn für diese Moden ist $E_z = 0$. Die Nummern der Moden verweisen auf deren Intensitätsprofile, wie sie in Abb. 9.2 für einen Durchmesser von 300 nm dargestellt sind.

Mit Hinblick auf den Einfluss der Wellenleitermoden auf die Laseremission lassen sich aus Abb. 9.11 folgende Punkte ableiten:

- Höhere Moden haben im Vergleich zur Grundmode keine wesentlich größere modale Verstärkung im realistischeren Fall polarisationsabhängiger Materialverstärkung.
- Nanosäulen mit großem Durchmesser unterstützen viele Wellenleitermoden, die zudem alle in etwa die gleiche modale Verstärkung besitzen.
- Für Nanosäulen mit einem Durchmesser von 150 nm bis etwa 200 nm hat Mode Nr. 2 eine deutlich größere Verstärkung als die anderen Wellenleitermoden. Zudem hängt deren Verstärkung kaum vom Durchmesser ab.

Um ZnO-Nanosäulen als Laser mit definierter Emissionscharakteristik betreiben zu können, muss aus den Wellenleitermoden eine einzige ausgewählt und alle andere Moden unterdrückt werden. Ist der Durchmesser der Säule groß, so unterstützt die Nanosäule in ihrer Eigenschaft als Wellenleiter eine Vielzahl an Moden. Da sich in der modalen Verstärkung keine Mode wesentlich von den anderen unterscheidet, bleibt als einzige Selektionsmöglichkeit nur die Länge der Säule. Diese muss so gewählt werden, dass sie auf die Periodizität genau einer Mode abgestimmt ist. Das bedeutet allerdings, dass man den Wachstumsprozess sehr genau kontrollieren muss. Sinnvoller erscheint es, höhere Moden zu vermeiden, indem man Nanosäulen mit kleinem Durchmesser verwendet. Bereits bei einem Durchmesser von etwa 120 nm überlappt die geführte Wellenleitermode fast vollständig mit der Nanosäule, und die Grundmode ist die einzige geführte Mode. Allerdings beträgt die modale Verstärkung in diesem Fall nur etwa 70% von g_0 . Bei einem Durchmesser von ungefähr 175 nm hingegen erreicht Mode Nr. 2 eine Verstärkung, die fast 50% höher ist als die der anderen Moden. Zudem hängt die Verstärkung in diesem Bereich kaum

vom Durchmesser ab. Die Anforderung an die Kontrolle des Wachstumsprozesses sind hier geringer.

Bis jetzt wurde nur der Fall räumlich isotroper Verstärkung betrachtet. Im Folgenden wird deshalb diskutiert, ob und in welchem Maß sich die modale Verstärkung ändert, wenn diese Bedingung aufgehoben wird.

Für Elektrolumineszenz-Experimente, die das Ziel verfolgen elektrisch gepumpte Nanosäulenlaser zu entwickeln, werden ZnO-Nanosäulen auf p-dotiertem GaN hergestellt [69]. In dieser Konfiguration werden Löcher durch die Grenzfläche zum Substrat in die Säule injiziert. Dies führt zu einer lateral homogenen Konzentration von Elektronen und Löchern. Könnte man in dieser Geometrie genügend Ladungsträger injizieren um eine Inversion zu erreichen, so wäre die Materialverstärkung in der x-y-Ebene räumlich isotrop. Dies entspricht dem oben betrachteten Fall. Diese Geometrie hat den Nachteil, dass die Löcher weit diffundieren müssen, wenn die Länge der Nanosäulen groß ist. Vielversprechender ist deshalb ein radialer p-n-Übergang, wie er bereits für Solarzellen eingesetzt wird [130]. In diesem Fall ergibt sich eine räumlich inhomogene Materialverstärkung. Das Ergebnis der numerischen Simulation für diese Geometrie ist, dass sich für einen angenommenen Verlauf der Materialverstärkung Unterschiede in der modalen Verstärkung einzelner Moden ergeben. Der Intensitätsverlauf der Eigenmoden selbst ändert sich allerdings nicht, da wie bereits oben diskutiert IG über GG dominiert. Überlappt das Intensitätsmaximum einer Wellenleitermode räumlich mit dem Maximum der Materialverstärkung, so ist die modale Verstärkung groß. Gleichmaßen ist die modale Verstärkung klein, wenn ein Knoten im elektrischen Feld mit dem Maximum der Materialverstärkung zusammenfällt. Allerdings sind die Unterschiede in der modalen Verstärkung für realistische Parameter zu klein, um als Kriterium zur Selektion bestimmter Moden dienen zu können. Ist sowohl die Konzentration der Donatoren als auch die der Akzeptoren in den jeweiligen Gebieten größer als 10^{16} cm^{-3} , so sind die Konzentrationen der Elektronen und Löcher über den Querschnitt der Nanosäule weitgehend homogen. Der Vorteil, den einzelne Moden durch einen besseren Überlapp haben, wird so nivelliert.

Auch in der Konfiguration mit einem radialen p-n-Übergang müssen zusätzliche Maßnahmen ergriffen werden, um einen Single-Mode-Laser zu erhalten.

9.5 Kopplung von Nanosäulen

Ein weiterer Aspekt der Wellenleitereigenschaften von ZnO-Nanosäulen ist die Möglichkeit, einzelne Nanosäulenlaser durch die evaneszenten Felder der Wellenleitermoden lateral miteinander zu koppeln.

Die Leistung von Halbleiterlasern, VCSELs und auch ZnO-Nanosäulenlasern skaliert schlecht mit der Größe, denn eine Vergrößerung beeinflusst das Strahlprofil und die Kohärenz negativ. Im Fall von Nanosäulen ist es so, dass es mit größerem Durchmesser immer mehr geführte Mode gibt und somit das Modenspektrum immer dichter wird. Das führt dazu, dass der Laser instabil wird, von Mode zu Mode springt, was die Kohärenz herabsetzt, und das Fernfeld ändert.

Ein möglicher Weg, die Ausgangsleistung von Halbleiterlasern zu erhöhen, ist, viele kleine Laser phasenstarr aneinander zu koppeln, um so eine einzige kohärente Lichtquelle zu erhalten. Für eindimensionale Gitter aus Streifenwellenleitern ist dies schon gut untersucht [131] und wird auch bereits bei VCSELs eingesetzt [132].

Der Mechanismus, der dieser Kopplung zugrunde liegt, ist folgender: Das evaneszente elektrische Feld einer Säule I reicht in eine benachbarte Säule II hinein und interferiert dort mit dem Feld der Säule II. Hierdurch entsteht allerdings ein hochkomplexes System, da die Felder nicht nur linear miteinander wechselwirken, sondern auch nichtlinear die Ladungsträgerkonzentrationen der beiden Säulen koppeln. Eine Auswirkung dieser Wechselwirkung ist, dass die Resonatormoden beider Säulen aufspalten [133]. Des Weiteren kann das Feld von Säule I in Säule II auch zur stimulierten Emission eines Photons führen. Dadurch gibt es die zusätzliche (nichtlineare) Kopplung zwischen dem Feld der Säule I und der Konzentration der Ladungsträger in Säule II [134].

Aus den Eigenmoden der Nanosäulen entstehen durch die Kopplung neue Eigenmoden des Gesamtsystems („supermodes“). Für den Fall schwacher Kopplung ist entscheidend, ob IG oder GG dominiert. Ist die Gewinnführung größer, so entsteht durch die Kopplung von m Nanosäulen eine Eigenmode des Arrays, die m -fach entartet ist. Überwiegt aber die Lichtführung durch den Brechungsindexkontrast wie bei ZnO-Nanosäulen, so bildet sich keine entartete Eigenmode des gekoppelten Arrays und der Array-Laser ist ein Multimode-Laser [87]. Je stärker die Kopplung mit steigender Anregungsintensität wird, desto größer wird die Aufspaltung der Eigenmoden der individuellen Wellenleiter. Dies führt zu einer Verbreiterung der Emission des Arrays.

Die laterale Kopplung von ZnO-Nanosäulen ist nicht einfach, da die Wellenleitermoden, wie in Abb. 9.12 gezeigt, kaum in den Außenraum der Säule hineinragen. Am besten ist der Überlapp des elektrischen Feldes mit der Nanosäule für die Grundmode, aber auch der Überlapp höherer Moden ist im allgemeinen sehr gut. Lediglich wenn der Durchmesser so abgestimmt ist, dass gerade eine neue Mode hinzukommt, die bei einem etwas kleineren Durchmesser nicht geführt wird, ragt diese Mode außergewöhnlich weit in den Außenraum hinein. In diesem Fall ist allerdings der Überlapp, der Mode mit der Säule und damit auch die Kopplung der Säulen untereinander, sehr empfindlich was Durchmesservariationen betrifft. Ein Array aus

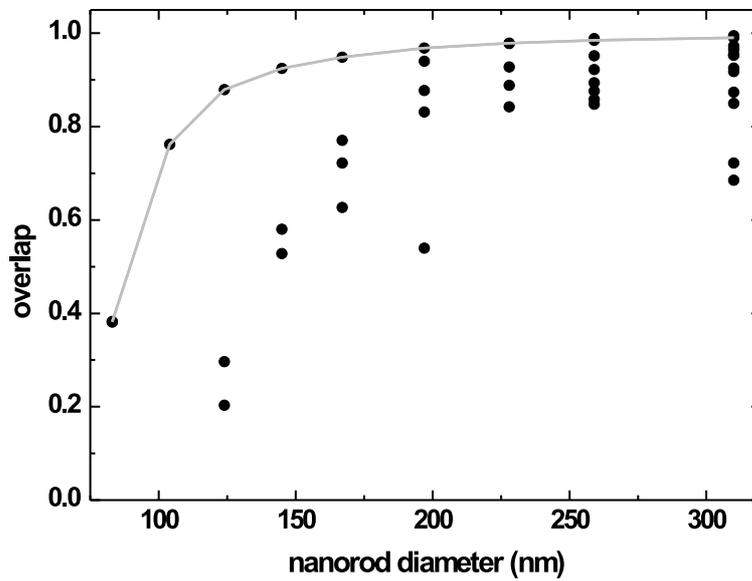


Abbildung 9.12: Überlapp der Wellenleitermoden mit der Nanosäule für verschiedene Durchmesser. Die durchgezogene Kurve gibt den Überlapp der fundamentalen Mode an (Vgl. Abb. 9.10).

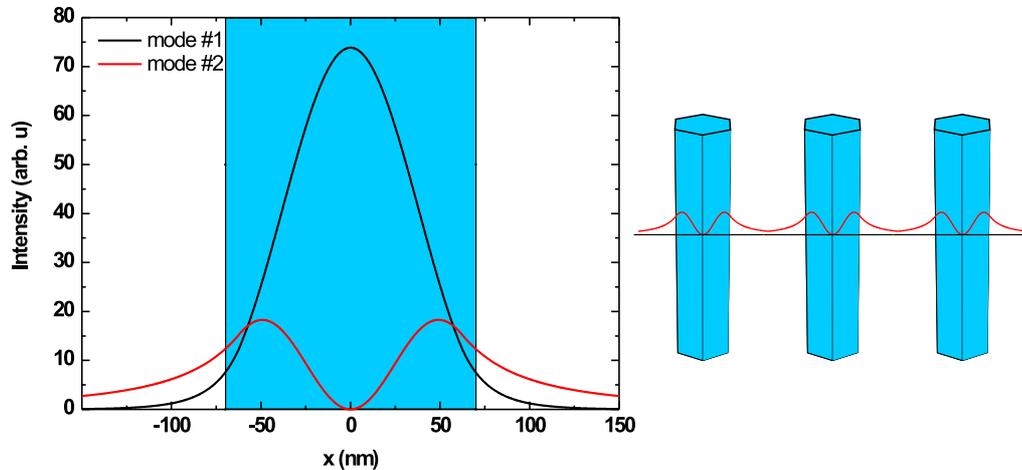


Abbildung 9.13: Links: Laterales Intensitätsprofil der ersten beiden Moden für eine Nanosäule mit 140 nm Durchmesser. Das blaue Rechteck gibt den Durchmesser der Nanosäule an. Rechts: Maßstäbliche Skizze eines gekoppelten Nanosäulen-Arrays mit dem berechneten Intensitätsverlauf der Mode.

solchen Säulen hätte aufgrund unvermeidbarer Fertigungstoleranzen das Problem einer stark variierenden Kopplung zwischen den einzelnen Säulen.

Am leichtesten lässt sich eine Kopplung von Nanosäulen mit der ersten höheren Wellenleitermode realisieren. Wie in Abb. 9.13 dargestellt, fällt diese Mode weniger schnell mit dem Abstand von der optischen Achse ab als die fundamentale Mode. Im Vergleich zu noch höheren Moden besteht der Vorteil, dass der Überlapp am schwächsten vom Durchmesser abhängt. Die Kopplungsstärke bleibt daher weitgehend gleich, auch wenn der Durchmesser von Säule zu Säule variiert. In dieser Hinsicht scheint ein Säulendurchmesser von etwa 140 nm, wie in Abb. 9.13 gezeigt, ideal. Solche Nanosäulen lassen sich aufgrund der „porosity rule“ (Gl. 2.2) durch AAO-Lochmasken nur mit einem Säulenabstand von circa 280 nm realisieren. Da die Wellenleitermoden in lateraler Richtung schnell abfallen ist dieser Abstand etwas groß und erlaubt nur eine geringe Kopplung zwischen den Nanosäulen. Mit anderen Vorstrukturierungstechniken ist es allerdings kein Problem, Arrays mit geringeren Säulenabstand zu erzeugen, in denen eine laterale Kopplung von Nanosäulen mit größerer Kopplungsstärke möglich ist.

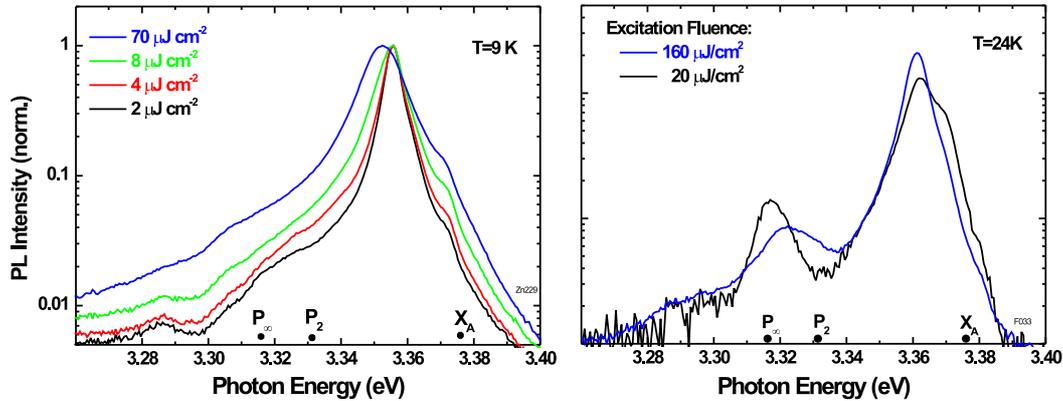


Abbildung 9.14: Unabhängig von der Anregungsintensität fehlt bei dünnen Nanosäulen die Lumineszenz, die von der inelastischen Exziton-Exziton-Streuung (P-Bande) stammt, fast völlig. Als Beispiel für dieses Verhalten ist links die bandkantennahe PL der in Abb. 2.3 gezeigten Nanosäulen mit einem Durchmesser von 50 nm dargestellt. Die Emission in der P-Bande ist fast vollständig unterdrückt. Im Vergleich dazu wird in den Nanosäulen der Probe F033 (Abb. 2.8), die einen Durchmesser von 300 nm besitzen, unter ähnlichen Anrengungsbedingungen Emission aufgrund inelastischer Exziton-Exziton-Streuung, beobachtet. Rechts ist als Beispiel die PL einer einzelnen Säule dieser Probe gezeigt.

9.6 Unterdrückung der P-Bande

Dass ZnO-Nanosäulen exzellente Wellenleiter sind, zeigt sich im PL-Spektrum immer dort, wo Interferenzeffekte eine Rolle spielen können, d. h. wo es keine Absorption gibt. Im spektralen Bereich der Rekombination aus dem Elektron-Loch-Plasma oder der Exziton-Elektronstreuung ist der Einfluss der Modenstruktur am größten. Dies liegt daran, dass hier der optische Gewinn die Absorption übertrifft und es somit durch Interferenzeffekte zur Ausbildung einer Modenstruktur kommt. Ist die ZnO-Nanosäule für Licht einer Wellenlänge undurchsichtig wie z. B. für die Photonen, die durch die Rekombination von Exzitonen entstehen, so hat die Wellenleiterstruktur keinen Einfluss.

In Kapitel 5 wurde bereits die inelastische Exziton-Exziton-Streuung als ein möglicher vier Niveau-Laserprozess mit niedriger Laserschwelle diskutiert. Bei einer mittleren Anregungsdichte, die zu einer hohen Exzitonendichte, aber noch nicht zum Übergang ins EHP führt, besteht die Möglichkeit, dass freie Exzitonen in-

elastisch miteinander streuen. Hierbei wird ein Exziton in einen höheren Zustand ($n = 2, n = 3, n = \infty$) angehoben, während das andere auf den photonähnlichen Teil der Exziton-Polariton-Dispersionskurve gestreut wird, wo die Gruppengeschwindigkeit hoch ist. Dieser Prozess, der schematisch in Abb. 5.1 dargestellt ist, führt im PL-Spektrum im Bereich von 3,31 eV - 3,33 eV zu einer oder mehreren Linien, der P-Bande.

Wie in Abb. 5.2 zu sehen, ist dies besonders bei tiefen Temperaturen ein wichtiger Rekombinationskanal für freie Exzitonen in ZnO hinreichender kristalliner Qualität. In Volumen- und Epitaxieproben wird das Auftreten der P-Bande leicht beobachtet. In Nanosäulen hingegen ist dies anders, wie in Abb. 9.14 erkennbar ist.

Für Nanosäulen mit großem Durchmesser (rechts) ist zwar P-Banden-PL sichtbar, allerdings deutlich weniger, als dies bei Epitaxieschichten üblicherweise der Fall ist. Man beachte hierbei, dass die PL-Intensität in Abb. 5.2 auf einer linearen Skala, die PL, der beiden Nanosäulenproben in Abb. 9.14 aber auf einer logarithmischen Skala aufgetragen ist. Im Vergleich dazu fehlt die P-Bande im Spektrum der Nanosäulen mit nur 50 nm Durchmesser fast ganz (links). Diese annähernd vollständige Unterdrückung der inelastischen Exziton-Exziton-Streuung ist keine Besonderheit dieser speziellen Probe, sondern wurde an einer Reihe von Proben bestätigt. In keiner Nanosäulen mit einem Durchmesser kleiner als 150 nm konnte eine nennenswerte P-Banden-PL festgestellt werden. Die kristalline Qualität der Nanosäulen ist eher besser als die der Epitaxieschichten, da wie in Kapitel 2 beschrieben durch die geringere Kontaktfläche zum Substrat deren Defektdichte geringer ist.

Da ZnO im Bereich der P-Banden-PL transparent ist, hat die Wellenleiterstruktur von ZnO-Nanosäulen Einfluss auf den photonähnlichen Teil der Exziton-Polariton-Dispersionrelation. Dies führt zu einer effektiven Unterdrückung der P-Bande in dünnen Nanosäulen.

ZnO-Nanosäulen bis zu einem Durchmesser von 130 nm sind für Licht mit einer Photonenenergie von 3,32 eV ein Single-Mode-Wellenleiter. Für eine gegebene Länge der Säule ergibt sich so eine bestimmte Eigenmode des resultierenden Resonators. Diese Mode hat genau festgelegte Werte von k_z und damit über die Dispersionsrelation (Abb. 9.5) definierte Photonenenergien. Nur wenn diese Energie zufällig mit $P_2, P_3, \dots, P_\infty$ zusammenfällt, kann ein Photon durch inelastische X-X-Streuung erzeugt und in die Resonatormode emittiert werden. Da der freie Spektralbereich typischerweise 100 meV beträgt, ist die Wahrscheinlichkeit dafür sehr klein. Mit dem Durchmesser der Nanosäule nimmt auch die Zahl der Wellenleitermoden quadratisch zu. Das Modenspektrum wird somit dichter und die Wahrscheinlichkeit, dass eine Resonatormode energetisch mit der P-Bande zusammen trifft, nimmt zu. Aber auch ohne einen perfekten Einschluss in z-Richtung wird die Emission für Exziton-Exziton-Streuung alleine durch die Wellenleiterstruktur beeinflusst.

Die Streurrate ist proportional zum Betragsquadrat des Übergangsmatrixelements und der Zustandsdichte im Endzustand. Existiert nur eine Wellenleitermode, so ist

die Zustandsdichte für das Exziton auf dem Photon-ähnlichen Ast geringer als in einem Wellenleiter mit einer Vielzahl von Eigenmoden. Deshalb verläuft die Elektron-Loch-Rekombination dann eher über einen alternativen Kanal wie den direkten Zerfall des Exzitons, der nicht von der Wellenleiterstruktur der Nanosäule beeinflusst wird. Somit wird die PL-Intensität für dünne Nanosäulen im Bereich der P-Bande reduziert.

In diesem Effekt macht sich bemerkbar, dass der Durchmesser der Nanosäulen viel größer als der Exziton-Bohrradius, aber vergleichbar zur Wellenlänge der PL ist. Die Nanostruktur hat daher Auswirkungen auf das Licht, nicht aber auf die Teilchen.

9.7 Fazit

Wegen des großen Brechzahlhubs sind ZnO-Nanosäulen hervorragende Wellenleiter. In Hinsicht auf den Einsatz von Nanosäulen als Laseremitter ist diese Eigenschaft wünschenswert, da ein starker Einschluss des Lichts vorliegt. Andererseits aber steigt die Zahl der geführten Moden mit dem Durchmesser schnell an, was es schwierig macht eine einzelne Mode zu selektieren. Dies ist gerade deshalb ein Problem, da im Allgemeinen die modale Verstärkung für alle Moden in etwa gleich und der Einschluss in z-Richtung gering ist.

Die Kopplung von Nanosäulen zu einem Array vertikal emittierender Lasern scheint prinzipiell mit bestehenden Vorstrukturierungstechniken möglich zu sein. Allerdings führt dies nicht zur Emission auf einer einzigen entarteten Mode des Arrays, da das IG gegen über dem GG dominiert.

Einen Vorteil, den die große Anzahl von möglichen Wellenleitermoden in Hinblick auf mögliche Anwendungen bietet, besteht darin, dass man durch die Wahl der Mode die Möglichkeit hat, das Strahlprofil festzulegen. Z. B. ergibt sich hieraus für Display-Anwendungen die Möglichkeit, die Geometrie der Nanosäulen so abzustimmen, dass die Emission auf einer Mode erfolgt, die zu einer isotropen Abstrahlung führt. Zur Analyse des Fernfelds gibt es für den Fall von zylindrischen Wellenleitern bereits erste Berechnungen [135].

Nanosäulen mit großem Durchmesser besitzen eine Vielzahl von Wellenleitermoden, von denen hinsichtlich einer niedrigen Laserschwelle eine einzige selektiert werden muss. Dies erfordert ein sehr kontrolliertes Wachstum, das Nanosäulen mit einer genau definierten Geometrie ermöglicht. Leichter ist es, mit dünnen Nanosäulen mit weniger Wellenleitermoden zu arbeiten, da hier die Anforderungen an das Wachstum der Säulen nicht so restriktiv sind.

Für Single-Mode-Laser erscheinen daher Nanosäulen mit einem Durchmesser von 175 nm optimal. Zwar ist ein Wellenleiter mit diesem Durchmesser kein Single-Mode-Wellenleiter mehr, sondern unterstützt bereits drei weitere Moden. Allerdings kön-

nen diese leicht durch die viel geringere modale Verstärkung und durch die Wahl der Länge der Nanosäule unterdrückt werden. Der Überlapp der geführten Mode mit dem Verstärkungsmedium ist fast perfekt und die modale Verstärkung hängt nur schwach vom Durchmesser ab. Die Anforderung bezüglich der Homogenität des Wachstums sind daher gering.

Kapitel 10

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigte sich mit den Lasereigenschaften von ZnO-Nanosäulen. Im diesen Rahmen wurde zunächst ein Aufbau für zeitaufgelöste Photolumineszenzmessungen von einzelnen ZnO-Nanosäulen geplant und realisiert. In enger Zusammenarbeit mit den Kooperationspartnern am MPI in Halle und an der Universität Ulm, letztere im Rahmen des Kompetenznetzes Baden-Württemberg, konnte so das Wachstum der Nanosäulen optimiert werden. Es stellte sich heraus, dass ZnO-Nanosäulen in ihren Materialeigenschaften ZnO-Epitaxieschichten überlegen sind, was die Defektdichte und die Kristallinität betrifft. Unter hoher optischer Anregung zeigte sich, dass Nanosäulen Laseremitter sein können.

Das Schwellwertverhalten und die zeitliche Dynamik der Laseremission einzelner Säulen wurde experimentell sowie theoretisch untersucht und die Resonatoreigenschaften von Nanosäulen wurden im Rahmen verschiedener numerischer Modelle analysiert. Der dreidimensionale Einschluss des Lichts wird bei Nanosäulen durch den Brechungsindexkontrast zur Umgebung verursacht. An der Grenzschicht Nanosäule-Substrat ist der Brechungsindexkontrast so gering, dass durch die Endflächen der Nanosäule nur ein Resonator von sehr geringer Güte gebildet wird und keine Laseremission zu erwarten ist. Durch eine höhere Wachstumstemperatur ist es allerdings möglich die Reflektivität der Grenzschicht zum Substrat zu verbessern. Die höhere Substrattemperatur bewirkt, dass sich eine Schicht kleiner Goldpartikel an der Grenze zum Substrat bildet. Dies ist eine Abweichung vom VLS-Wachstum, bei dem der Goldnukleationskeim als Ganzes an der Spitze der Nanosäule verbleibt. In Übereinstimmung mit den Modellrechnungen zeigte sich, dass erst durch die höhere Reflektivität dieser Goldpartikel Laseremission möglich wird. Der Vergleich mit der zeitlichen Dynamik ergab, dass die angenommene Lebensdauer der Photonen in der Resonatormode in etwa so groß ist, wie durch die Modelle berechnet. Um Laseremission zu erzielen ist aufgrund der geringen Güte der Nanoresonatoren eine

hohe Materialverstärkung nötig. In Hinblick darauf wurde untersucht, ob exzitonische Verstärkungsprozesse bei Raumtemperatur eine Rolle spielen. Dazu wurde die Verbreiterung der exzitonischen Lumineszenz durch die Kopplung an Phononen experimentell bestimmt. Diese ist mit 40 meV so groß, dass dies zur Dissoziation der Exzitonen führt. Aus diesem Grund ist es naheliegend, dass exzitonische Verstärkungsprozesse nur eine untergeordnete Rolle spielen. In Übereinstimmung damit lässt die spektrale Position der Laseremission bei Nanosäulen darauf schließen, dass freie Ladungsträger für den Verstärkungsprozess verantwortlich sind.

Im letzten Teil der Arbeit wurden die Wellenleitereigenschaften von Nanosäulen analysiert. Dazu wurden die geführten Moden eines hexagonalen Wellenleiters aus ZnO numerisch berechnet. Aufgrund des starken Einschlusses in lateraler Richtung sind ZnO-Nanosäulen gute Wellenleiter. Der Einfluss der Wellenleiterstruktur auf die PL zeigt sich in einer Unterdrückung der P-Banden-Emission in dünnen Nanosäulen und auch in der stimulierten Emission. Ab einem Durchmesser von etwa 130 nm unterstützen Nanosäulen bereits mehrere geführte Moden. Deshalb ergibt sich für Nanosäulen mit 300 nm Durchmesser, wie sie in dieser Arbeit untersucht wurden, ein dichtes Modenspektrum, was Auswirkungen auf die Lasereigenschaften hat. Da das Verstärkungsspektrum breit und die Bandbreite des durch die Endflächen gebildeten Resonators groß ist, kommt es zur gleichzeitigen Emission von Laserstrahlung auf mehreren Moden. Um die damit verbundene Erhöhung der Laserschwelle zu vermeiden, ist es nötig eine Wellenleitermode zu selektieren. Neben der Intensitätsverteilung der Wellenleitermoden und dem Überlapp mit dem Verstärkungsmedium wurde auch die modale Verstärkung berechnet. Die Anisotropie der Materialverstärkung führt dazu, dass sich die modale Verstärkung verschiedener Wellenleitermoden im allgemeinen kaum unterscheidet. Aus diesen Überlegungen heraus erscheinen Nanosäulen mit einem Durchmesser von 175 nm optimal für einen Single-Mode-Laser.

Ausblick

Die in Kap. 3 beschriebenen Arbeiten werden fortgesetzt, um mit Hilfe von ECD („electro-chemical deposition“) weit voneinander entfernte Nanosäulen herzustellen. Damit ergibt sich im Experiment die Möglichkeit einer genaueren Zuordnung der Geometrie einer einzelnen Säule zu deren Lasereigenschaften. Eine direktere, langfristige vielversprechende Herangehensweise hierfür besteht darin, den in Kap. 7 beschriebenen Aufbau in ein SEM („scanning electron microscope“) zu integrieren. Neben der Optimierung der Geometrie der Säulen kann die Laserschwelle auch dadurch weiter gesenkt werden, dass man die Reflektivität der Endflächen der Säulen, z. B. durch Verwendung von AlInN/GaN Bragg-Spiegeln als Substratmaterial und das Aufdampfen einer Metallschicht, verbessert (siehe Kap. 8). Die numerischen Analyse sollte dahingehend ausgedehnt werden, die Reflexion der Wellenleitermoden an

den Endflächen der Säule und deren Fernfeld zu berechnen.

Der Weg zur Realisierung eines elektrisch gepumpten Lasers führt von der Injektion von Ladungsträgern durch einen p-GaN-n-ZnO-Heteroübergang hin zu p-i-n-Strukturen und in Nanosäulen integrierten ZnO-ZnMgO-Quantentrögen. In Zusammenarbeit mit dem Laboratorium für Elektronenmikroskopie ist zudem geplant, einzelne Nanosäulen mit Hilfe FIB-induzierter Abscheidung zu kontaktieren. Damit ist es möglich, neben der Elektrolumineszenz einzelner Säulen auch deren Eignung als Photodetektoren zu untersuchen.

Ein weiteres Ziel ist es, die beiden Themenkomplexe ZnO-Nanosäulen und die im Anhang vorgestellten supramolekularen Lichtsammelkomplexe zu vereinen. Hierzu sollen Hybridsolarzellen hergestellt werden, die anstatt auf den üblicherweise verwendeten TiO₂-Partikeln auf Arrays von ZnO-Nanostrukturen basieren. Die Photosensibilisierung der Nanostrukturen erfolgt dann mit selbstorganisierten Antennenstrukturen, die wie das natürliche Vorbild in der Lage sind, einen weiten Spektralbereich des Sonnenlichts zu nützen.

Anhang A

Energietransfer in künstlichen Lichtsammel-molekülen

Pflanzen und bestimmte Bakterien beziehen ihre Energie aus der Photosynthese, bei der Chlorophyll-Moleküle eine wichtige Rolle spielen. Damit jene auch in Lebensräumen, in die wenig Licht eindringt, existieren können, bilden sie Antennen aus Chlorophyll-Protein-Komplexen, die Licht effektiver als einzelne Chlorophyll-Moleküle absorbieren und dann an ein Reaktionszentrum weiterleiten. Dieser Energieübertrag besitzt in den natürlichen Lichtsammelkomplexen eine Effizienz von ca. 95% [136]. Der intramolekulare Energietransfer ist deshalb ein grundlegender Teilaspekt der Photosynthese. Als Modellsystem für Chlorophyll dienen in dieser Arbeit porphyrinbasierte, künstliche Lichtsammelkomplexe, da diese gut synthetisierbar und chemisch stabil sind. Diese Porphyrinverbindungen werden im Rahmen einer Kooperation im CFN in der Gruppe von S. Balaban synthetisiert und in der AG Kalt mit spektroskopischen Methoden untersucht. Der strahlungslose Energieübertrag eines Donors auf einen Akzeptor hängt im wesentlichen von deren Abstand ab. Deshalb hat sich dieser Prozess als Methode zur Abstandsmessung auf Nanometerskala („Fluorescence resonance energy transfer“=FRET) etabliert, insbesondere in der Biochemie und der Zellbiologie [137]. Die hierzu in der Praxis gemachten Annahmen, wie die Mittelung über alle Konfigurationen und die Vernachlässigung von Wechselwirkungen mit der Umgebung, können anhand des Modellsystems überprüft werden.

Eine ausführliche Darstellung der hier beschriebenen Arbeiten findet sich in [138].

Porphyrin-Modellsystem

Im Gegensatz zu einem natürlichen Lichtsammelkomplex besteht die hier betrach-

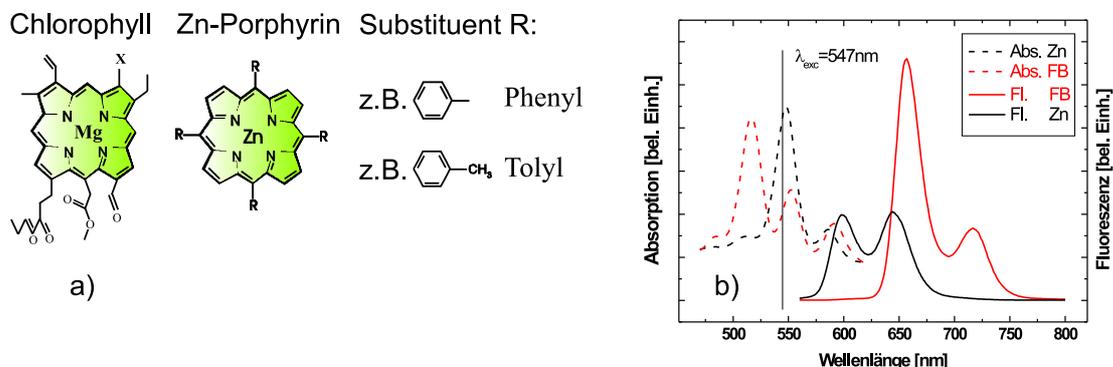


Abbildung A.1: a) Als Modellsystem für Chlorophyll werden Porphyrine verwendet. Ein mit Zink metallisiertes Porphyrin (Zn) dient als Donor und ein Porphyrin-Molekül ohne ein zentrales Metallatom (FB) bildet den Akzeptor. b) Absorption und Fluoreszenz von Donor und Akzeptor im sichtbaren Bereich. Die Fluoreszenz des Donors überlappt mit der Absorption des Akzeptors, so dass ein Förster-Energietransfer stattfinden kann.

tete Antennenstruktur nur aus einem Molekül. Es handelt sich hierbei um ein Zink-Tetra-Phenyl-Porphyrin (Zn-TPP), wie in Abb. A.1a gezeigt. Porphyrine ähneln Chlorophyll und bieten darüberhinaus den Vorteil, dass sie synthetisch besser zugänglich und photostabiler sind [136]. Porphyrine besitzen ein ausgedehntes System von π -Elektronen und haben Absorptions- und Emissionsbanden im sichtbaren Spektralbereich¹. Für Porphyrine spricht auch, dass sich je nach Wahl des zentralen Metallatoms andere Absorptionsbanden ergeben, wodurch ein großer Spektralbereich abgedeckt werden kann. Des weiteren kann durch die Substituenten die Löslichkeit angepasst werden.

Der Energietransfer, der im folgenden untersucht wird, findet vom Zn-Porphyrin zu einem Porphyrin ohne zentrales Metallatom, dem sog. Freie-Base-Porphyrin (hier: FB-TPP) statt. Das Zn-Porphyrin spielt hierbei die Rolle der Antenne, die das Licht absorbiert und dann als Donor an den Akzeptor (FB-TPP), eine energetische Falle, weitergibt. Um den Energietransfer zu untersuchen, werden Zn-Porphyrin und FB-Porphyrin über Ester-Brücken und ein Steroid, wie in Abb. A.2 gezeigt, miteinander verbunden. Die Ester-Bindungen verhindern zum einen den Ladungstransport, ändern aber andererseits nicht die Absorption, was für die spektroskopische Untersuchung des Energietransfers wichtig ist. Die kovalente Verbindung mit dem Steroid ist starr und Zn-TPP und FB-TPP bilden einen bestimmten Winkel mit der Ebene

¹Zudem gibt es noch eine Absorptionsbande im UV-Bereich, die sog. Soret-Bande. Die Absorption im Sichtbaren wird als Q-Bande bezeichnet.

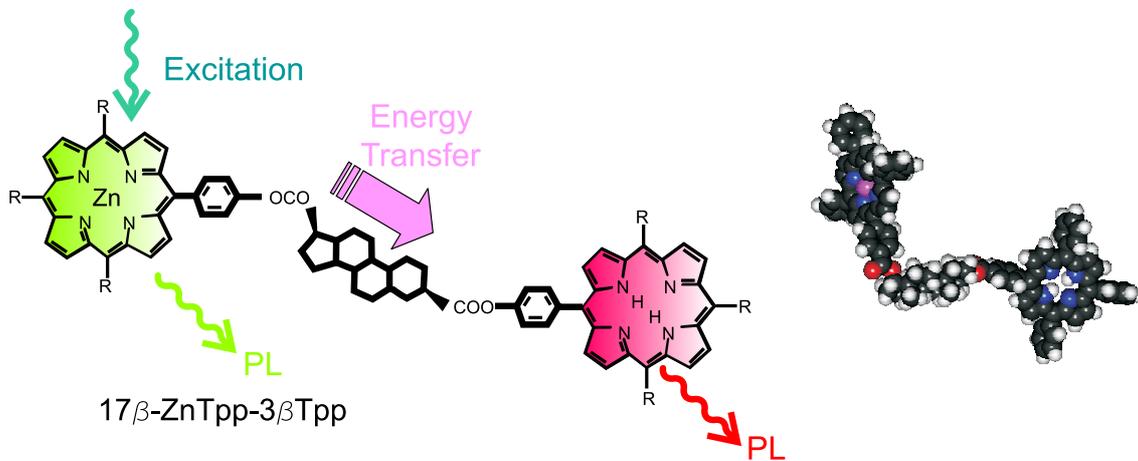


Abbildung A.2: Eine der drei untersuchten Verbindungen (17-β-Zn-TPP-3-β-H₂-TPP-5α-Androstane-3,17-Diol) und das dazugehörige Kalottenmodell (rechts). Zur Messung des Energietransfers wird der Donor (Zn-TPP) angeregt. Dieser gibt einen Teil der absorbierten Energie an den Akzeptor (FB-TPP) ab. Aus der energie- und zeitaufgelösten PL lässt sich der Energietransfer ermitteln.

des Steroids (siehe Abb. A.2). Im folgenden werde drei verschiedene Konfigurationen untersucht, die sich dadurch unterscheiden, ob ein Porphyrin aus der Ebene heraus (α-Konfiguration), oder in die Ebene hinein geneigt ist (β-Konfiguration).

Förster Transfer

Eine Möglichkeit des nicht-strahlenden intramolekularen Energietransfers ist der Förster-Mechanismus [139]. Dieser tritt vorwiegend bei schwach gekoppelten Molekülen auf und beruht auf der Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen Donor und Akzeptor. Die Transferrate k_{ET} für den Förster-Transfer ist gegeben durch:

$$k_{ET} = \frac{\kappa^2 \Phi_D}{\tau_D} \left(\frac{R_0}{R_{DA}} \right)^6. \quad (\text{A.1})$$

Dabei sind Φ_D, τ_D und κ^2 die Fluoreszenz-Quantenausbeute, die Lebensdauer des angeregten Singlett-Zustandes des Donors ohne Energieübertrag und der Orientierungsfaktor, der sich aus den Winkeln der Dipolmomente der Fluorophore zueinander ergibt. Bei einer statistischen Verteilung aller Winkel ergibt sich ein κ^2 von 2/3. R_{DA} ist der Abstand zwischen Donor und Akzeptor und R_0 ist der Förster-Radius,

eine für die Wechselwirkung charakteristische Länge:

$$R_0^6 = \frac{8,785 \cdot 10^{17}}{n^4} \int f_D(\nu) \epsilon_A(\nu) \frac{d\nu}{\nu^4} \quad (\text{in nm}^6) \quad (\text{A.2})$$

Der Förster-Radius ergibt sich aus dem Brechungsindex n des Lösungsmittels und dem Überlapp-Integral aus dem normierten Fluoreszenzspektrum f_D des Donors und dem molaren Extinktionskoeffizienten ϵ_A des Akzeptors. Die Absorption und PL der Fluophore sind Abb. A.1b gezeigt. Die Abstände von Donor und Akzeptor sowie die Orientierungsfaktoren (siehe [140]) für die einzelnen Verbindungen wurden von G. Pescitelli mit einem Programm zur molekularen Modellierung (MacroModel 7.1) berechnet und sind in Tabelle A.1 zusammengefasst.

Probe:	κ^2	R_{DA}	R_0
α - β	0,94	24,8	23,1
β - α	0,52	23,9	21,0
β - β	1,00	29,0	23,4

Tabelle A.1: Orientierungsfaktoren κ^2 , Donor-Akzeptor-Abstände R_{DA} sowie die Förster-Radien R_0 der untersuchten Verbindungen.

Wie effektiv der Energietransfer in den drei Verbindungen ist, wurde experimentell durch verschiedene Spektroskopiemethoden untersucht. Die Bestimmung der Energietransfer-Effizienz durch eine dieser Methoden wird im folgenden kurz erläutert. Im Gegensatz zu stationären PL-Messungen muss zur Bestimmung der Energietransfer-Effizienz durch zeitaufgelöste PL-Messungen die molare Konzentration nicht bekannt sein. Dies ist von Vorteil, da von den oben beschriebenen Verbindungen nur kleine Mengen zur Verfügung stehen.

Experimentelle Bestimmung der Energietransfer-Effizienz

Zur Anregung des Donors benötigt man ps-Anregungspulse im grünen Spektralbereich. Um diese zu erzeugen, wird ein optisch-parametrischer Oszillator (OPO) verwendet [141]. Die Frequenz der Signalwelle wird verdoppelt um so Anregungspulse im Wellenlängenbereich um 550 nm zu erhalten. Die Anregungswellenlänge wird so gewählt, dass bevorzugt der Donor angeregt wird (siehe Abb. A.1). Die Stoffkonzentration der in CHCl_3 gelösten Farbstoffe wird über das Molgewicht und die eingewogene Masse abgeschätzt und mit der Anzahldichte der Photonen im Fokus der Anregung verglichen. Zusammen mit der gemessene Absorption kann so

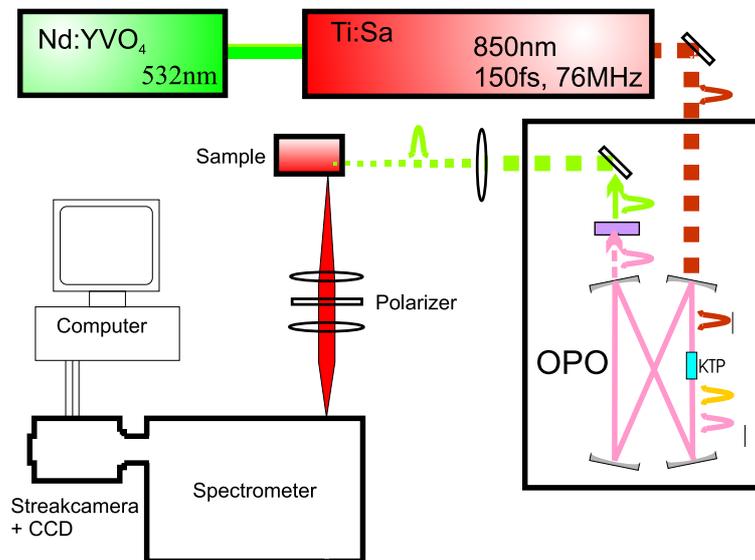


Abbildung A.3: Schematische Darstellung des Aufbaus zur Messung der Energietransferzeiten.

sichergestellt werden, dass die Anregungsleistungsdichte klein genug ist, dass bereits angeregte Moleküle kein weiteres Photon absorbieren. Letzteres würde zu einer Photodegradation des Farbstoffes führen. Dies ist notwendig, da bei einer Wiederholrate der Anregungspulse von 76 MHz die Durchflussgeschwindigkeit der Lösung durch die Messküvette nicht ausreichenden ist, um ein Farbstoffmolekül in der Zeit zwischen zwei Pulsen aus dem Anregungsfokus hinaus zu transportieren. Zeitaufgelöste PL-Spektren werden, wie in Kap. 7 beschrieben, aufgenommen. Der hierbei verwendete optische Aufbau ist in Abb. A.3 schematisch dargestellt. Da linear polarisiert angeregt wird, wird ein Polarisator in der sog. „magic angle“-Konfiguration verwendet, um den Einfluss der Molekülrotation auf den zeitlichen Verlauf der PL zu kompensieren [142].

Berechnung der Effizienz des Energietransfers

Aus den gemessenen Spektren lässt sich, wie in Abb. A.4 skizziert, die Transfereffizienz ermitteln. Die angeregten Donatoren können relaxieren, wie sie dies auch in Abwesenheit eines Akzeptor tun würden, oder aber sie transferieren ihre Energie auf den Akzeptor. Die Relaxation des Donators ist daher durch die Anwesenheit des Akzeptors beschleunigt. Das Zerfallsschema in A.4a ergibt das in Abb. A.4b gezeigten zeitabhängige PL-Spektrum. Um nun aus der spektral und zeitlich aufgelösten

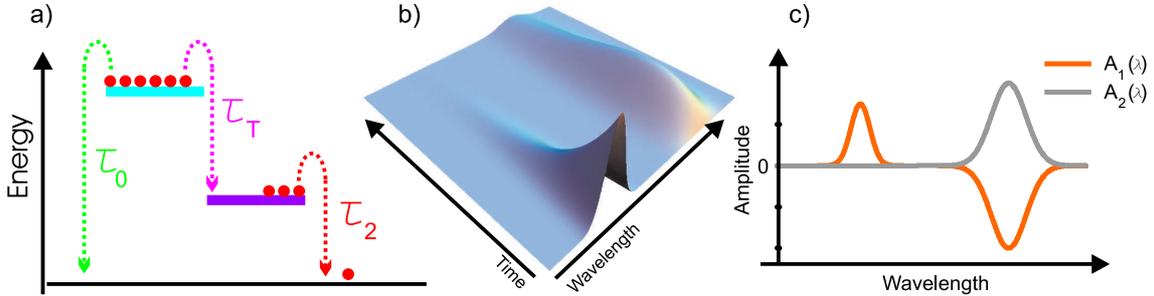


Abbildung A.4: a) Die Donatoren werden angeregt und können auf zwei Wegen relaxieren: Entweder durch Emission eines Photons mit der Zeitkonstanten τ_0 (grüner Pfeil) oder durch Energietransfer zum Akzeptor (τ_T , violetter Pfeil, vgl. Abb. A.2). Die PL der so angeregten Akzeptoren klingt mit der Zeitkonstanten τ_2 ab. Hierdurch ergibt sich das in b) gezeigte zeitaufgelöste Spektrum. c) die aus b) berechneten DAS. A_1 ist die Komponente des Energietransfers.

Intensität $I(\lambda, t)$ der PL die Transferzeit zu ermitteln werden sog. zerfallsassoziierte Spektren („decay associated spectra“=DAS) an die PL angepasst [143]:

$$I(\lambda, t) = A_1(\lambda)e^{-t/\tau_1} + A_2(\lambda)e^{-t/\tau_2} + \dots + A_n(\lambda)e^{-t/\tau_n} \quad (\text{A.3})$$

Durch eine Erweiterung der in [144] beschriebenen Methode gelingt es diese Anpassung dahingehend zu vereinfachen, dass nur die Zerfallszeiten τ_i angepasst werden müssen. Aus den Zerfallszeiten lassen sich dann die DAS (A_i) berechnen². Es zeigt sich, dass sich der zeitliche Verlauf der PL der hier untersuchten Verbindungen mit nur zwei Zeitkonstanten beschreiben lässt: Die Zeitkonstante τ_2 gibt den Intensitätsabfall der Akzeptorlumineszenz wieder. Die Zeitkonstante τ_1 hingegen ergibt sich aus der Summe der Raten für den Energietransfer τ_T^{-1} und der intrinsischen Zerfallsrate τ_0^{-1} . Aus einer Vergleichsmessung des Donors alleine (ohne Akzeptor) lässt sich τ_0 zu 1,6 ns ermitteln. Die Transfereffizienz ist dann durch $1 - \tau_1\tau_0^{-1}$ gegeben. Durch den Förster-Transfer kommt es zu einem schnelleren Zerfall der PL des Donors und zu einem Anstieg der Akzeptorlumineszenz mit der gleichen Zeitkonstanten τ_1 (Abb. A.4b). Ein Energietransfer zeigt sich in den DAS daher dadurch, dass das assoziierte Spektrum im zum Donor gehörigen Spektralbereich positiv ist (Zerfall) und im Bereich des Akzeptors negativ ist (Anstieg) (Abb. A.4c).

Die zeitabhängige PL-Intensität und die daraus berechneten DAS der in Abb. A.2

²Diese Methode konnte auch erfolgreich zur Bestimmung der temperaturabhängigen Lebensdauer von Exzitonen in ZnO angewendet werden [54]. Eine ausführlichere Beschreibung dieser gemeinsamen Arbeit findet sich in [61].

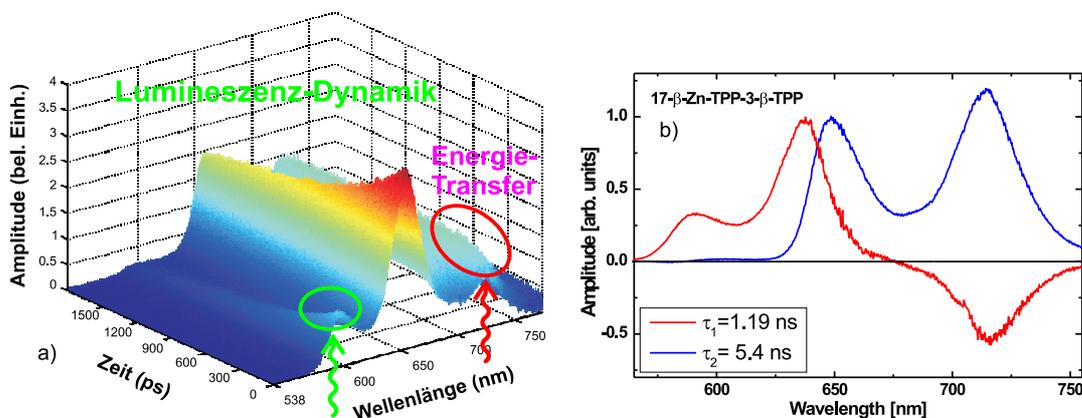


Abbildung A.5: a) zeitaufgelöstes PL-Spektrum der in Abb. A.2 gezeigten Verbindung. Die Charakteristika des Energietransfers im Spektrum sowie die Lumineszenz des Donors und des Akzeptors sind markiert (vgl. Abb. A.2). b) die aus der in a) gezeigten PL berechneten DAS sind dargestellt. Das zu τ_1 assoziierte Spektrum A_1 (rote Kurve) zeigt die Signatur eines Energietransfers (vgl. Abb. A.4c).

dargestellten Verbindung sind Abb. A.5 gezeigt. Diese Messungen wurden bei allen drei Verbindungen durchgeführt.

Neben der hier skizzierten Methode zur Bestimmung des Energietransfers aus zeitaufgelösten Messungen wurden zudem auch stationäre Fluoreszenzmessungen durchgeführt. Wie in Abb. A.6 gezeigt, stimmen die ermittelten Transfer-Effizienzen im Rahmen der jeweiligen Fehler miteinander überein. Aus der Kombination der verschiedenen Methoden ergeben sich Vorteile. Der Vergleich von Anregungsspektroskopie (PLE) und zeitaufgelösten Messungen erlaubt es z. B. im vorliegenden Fall nichtstrahlende Rekombinationskanäle auszuschließen. Damit sind die Grundlagen geschaffen, um auch die komplexeren, supramolekularen Verbindungen analysieren zu können, wie im folgenden beschrieben wird.

Supramolekulare Verbindungen

Wie in Abb. A.7 dargestellt, können Donor und Akzeptor anstelle kovalenter Bindungen auch durch Wasserstoffbrücken verbunden werden. Dies birgt eine Reihe von Vorteilen. Durch das Anbringen verschiedener Erkennungsgruppen besteht so die Möglichkeit komplizierte Antennenstrukturen nur durch Mischen der Edukte zu erzeugen, da sich die polaren Erkennungsgruppen in unpolaren Lösungsmitteln von selbst zusammenlagern. Durch die freie Wahl der Erkennungsgruppen ergibt sich so

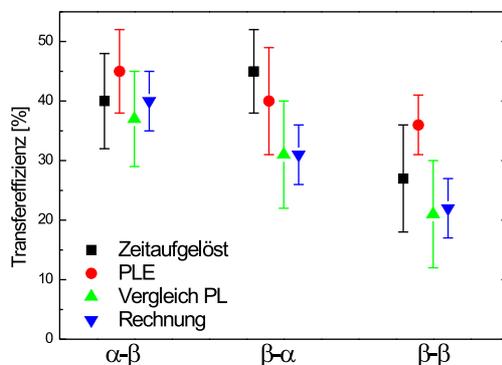


Abbildung A.6: Vergleich der durch verschiedene Methoden gewonnen Energietransferzeiten. Innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen sind die Ergebnisse miteinander vereinbar.

ein Baukastensystem, mit dem sich verschiedenste Verbindungen erzeugen lassen. Zudem sind diese supramolekularen Verbindungen weniger starr, was dazu führt, dass sich Donor und Akzeptor durch die Bewegung des Moleküls annähern können, was die Transfereffizienz erhöht. Ziel ist es, die Kollektions- und Transfereffizienz dieser Lichtsammelstrukturen zu optimieren, damit diese dann in Hybridsolarzellen (siehe [145]) eingesetzt werden können.

In ersten Experimenten wurde die in Abb. A.7 gezeigte Verbindung untersucht. Eine Schwierigkeit bestand darin, ein geeignetes Lösungsmittel zu finden. Einerseits muss das Lösungsmittel die Porphyrinverbindungen gut lösen, andererseits muss es unpolar sein, damit sich Wasserstoffbrücken zwischen den Porphyrinen ausbilden können. Mit Cyclohexan gelang es schließlich bei 50 °C im Ultraschallbad die Porphyrinverbindungen zu lösen. Die in Abb. A.8 gezeigten PL-Messungen bestätigen, dass es tatsächlich zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Donor und Akzeptor und damit zu einem Energietransfer kommt.

Dies zeigt sich darin, dass die Donor-Lumineszenz in Bereich von 625 nm sehr schnell abklingt. Im Spektralbereich um 730 nm nimmt die Lumineszenz hingegen mit der gleichen Zeitkonstanten zu (Abb. A.8 links). Gibt man nun ein polares Lösungsmittel wie Methanol hinzu, so lösen sich die supramolekularen Verbindungen auf. Donor und Akzeptor sind nicht länger miteinander verbunden und es gibt keinen Energietransfer mehr. Die Lumineszenzbande des Donators ist nun viel ausgeprägter und besitzt eine lange Lebensdauer. Die Lumineszenz des Akzeptors ist hingegen kaum sichtbar (Abb. A.8 rechts). Zudem verschiebt sich die gemeinsame Lumineszenzbande durch die Zugabe von Methanol etwas. Eine mögliche Erklärung für das

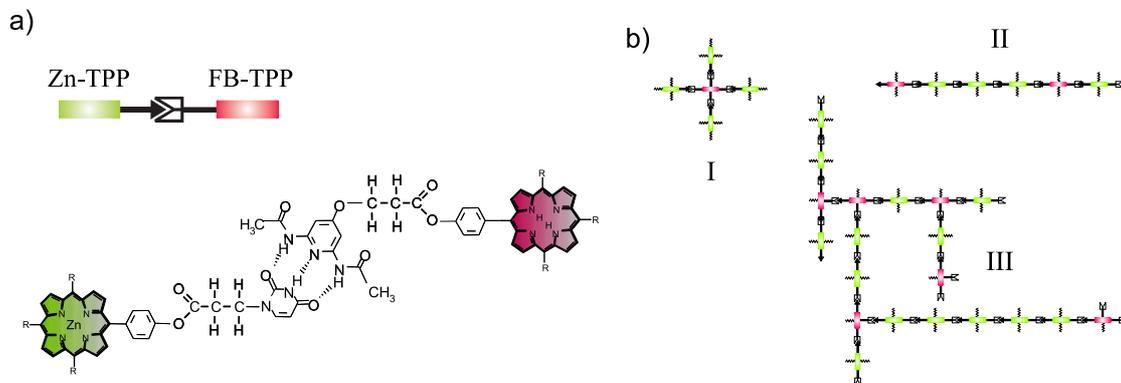


Abbildung A.7: a) Supramolekulare Verbindung von Donor und Akzeptor. Durch das Anbringen funktionaler Gruppen (in diesem Fall Uracyl - 2,6-Diacetamidopyridin) bilden Donor und Akzeptor im unpolaren Lösungsmittel Wasserstoffbrücken aus. b) Durch die Wahl der Erkennungsgruppen und der relativen Konzentration von Donatoren und Akzeptoren können nach dem Schlüssel-Schloss-Prinzip verschiedene Netzwerke entstehen.

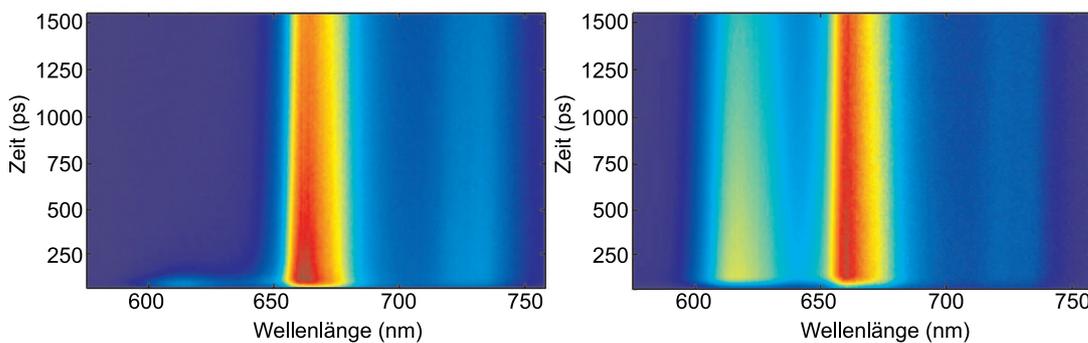


Abbildung A.8: Zeitaufgelöste PL der in Abb. A.7 gezeigten Verbindung. Die Intensität der PL ist farbkodiert. Im rein unpolaren Lösungsmittel (links) sind Donor und Akzeptor durch Wasserstoffbrückenbindungen verbunden. Durch die Zugabe eines polaren Lösungsmittels (Methanol) liegen Donor und Akzeptor voneinander getrennt vor (rechts).

schnelle Abklingen der Donator-Lumineszenz besteht darin, dass die Wasserstoffbrückenbindung so flexibel ist, dass der Donator zum Akzeptor klappen kann. Der energetische Unterschied zwischen dieser gefalteten und der in Abb. A.7 gezeigten, eher linearen Konfiguration beträgt nur etwa 1 kJ mol^{-1} (10 meV pro Molekül), so dass bei RT beide Konfigurationen vorkommen sollten. Der Abstand im gefalteten Zustand beträgt 0,7 nm, in der linearen Konfiguration aber 2,9 nm. Nach Gl. A.1 ist damit der Energietransfer rechnerisch um einen Faktor 5000 erhöht. Experimentell ergibt sich eine Transferzeit von etwa 20 ps im Vergleich zu einer Transferzeit von etwa 1 ns bei den kovalenten Verbindungen. Weitergehende Untersuchungen werden zeigen, ob dieser Klapp-Prozess die Ursache der höheren Transfereffizienz ist.

Anhang B

Probenverzeichnis und ZnO-Materialkonstanten

F033	Nanosäulen auf GaN, siehe Abb. 2.8 V(L)S: H.J. Fan Durchmesser: 300 nm, Länge: 1,5 μm
Zn229	Nanosäulen auf Saphir, siehe Abb. 2.3 MOVPE: R. Kling Durchmesser: 50 nm, Länge: 5 μm
VP	Volumenprobe, siehe Abb. 4.2, Abb. 5.3 Gastransport: R. Helbig
Zn96	Epitaxieschicht auf Saphir, siehe Abb. 2.2 (links), Abb. 5.2 MOVPE: R. Kling Dicke: 400 nm
T154A	ZnO-Schicht auf Saphir, siehe Abb. 2.2 (rechts) VLS: A. Reiser
F124	Nanosäulen auf GaN, siehe Abb. 3.4 V(L)S: H.J. Fan Durchmesser: 350 nm, Länge: 2 μm

Tabelle B.1: Liste der verwendeten Proben, interne Bezeichnung und Kurzbeschreibung.

Bandlückenenergie	$E_g(\text{A})$	3,435 eV	[6]
	$E_g(\text{B})$	3,440 eV	
	$E_g(\text{C})$	3,487 eV	
Exzitonenenergie	$E_X(\text{A})$	3,377 eV	
	$E_X(\text{B})$	3,383 eV	
	$E_X(\text{C})$	3,422 eV	
Exzitonenbindungsenergie	$E_X^b(\text{A})$	60,8 meV	
	$E_X^b(\text{B})$	59,1 meV	
	$E_X^b(\text{C})$	59,0 meV	
Exzitonbohrradius	$r_B(\text{A})$	1,80 nm	
	$r_B(\text{B})$	1,83 nm	
	$r_B(\text{C})$	1,96 nm	
LO-Phononenenergie	E_{ph}^{LO}	72,0 meV	
Gitterkonstante	c	0,521 nm	
	a	0,325 nm	

Tabelle B.2: Materialkonstanten von ZnO (Volumenmaterial).

Publikationen

Reguläre Artikel und Beiträge zu internationalen Konferenzen mit Tagungsband

1. **Porphyrins with Recognition Groups for Triple Hydrogen Bonding Syntheses, Self-Assembly and Energy Transfer in Comparison with Covalent Steroidal Models: Towards Artificial Light-Harvesting Devices by Self-Assembly** T.S. Balaban, N. Berova, C.M. Drain, R. Hauschild, H. Kalt, S. Lebedkin, J.-M. Lehn, X. Huang, F. Nifaitis, G. Pescitelli, G. Riedel, J. Zeller, and V. I. Prokhorenko *JACS*, in preparation.
2. **Guided modes in ZnO nanorods** R. Hauschild and H. Kalt *Appl. Phys. Lett.*, submitted.
3. **Processes of Stimulated Emission in ZnO** J. Fallert, R. Hauschild, H. Kalt, H. Priller and C. Klingshirn *ICPS 2006, Vienna, Austria, July 24-28 2006*, submitted.
4. **The Influence of Waveguide Modes on Stimulated Emission from ZnO Nanorods** R. Hauschild, H. Lange, A. Urban, H. Kalt and C. Klingshirn *EXCON-06, Winston-Salem, NC, USA, June 26-30, 2006*, to be published.
5. **Stimulated emission from ZnO Nanorod arrays** R. Hauschild, H. Lange, H. Priller, C. Klingshirn, R. Kling, A. Waag, H.J. Fan, M. Zacharias, and H. Kalt *NOEKS-8, Münster, February 20-24, 2006*, to be published.
6. **Stimulated emission from ZnO nanorods** R. Hauschild, H. Lange, H. Priller, C. Klingshirn, R. Kling, A. Waag, H. Fan, M. Zacharias and H. Kalt *phys. stat. sol. (b)* **243**, 853 (2006), (**Editor's Choice, cover picture**).
7. **Temperature dependent band gap and homogeneous line broadening of the exciton emission in ZnO** R. Hauschild, H. Priller, M. Decker, J. Brückner, H. Kalt, and C. Klingshirn *phys. stat. sol. (c)* **3**, 976 (2006).

8. **The exciton polariton model and the diffusion of excitons in ZnO analyzed by time-dependent photoluminescence spectroscopy**
R. Hauschild, H. Priller, M. Decker, H. Kalt, and C. Klingshirn *phys. stat. sol. (c)* **3**, 980 (2006).
9. **Template Assisted Large-Scale Ordered Arrays of ZnO Pillars for Optical and Piezoelectric Applications** H. Fan, W. Lee, R. Hauschild, M. Alexe, G. L. Rhun, R. Scholz, A. Dadgar, K. Nielsch, H. Kalt, A. Krost, M. Zacharias, and U. Gösele, *SMALL* **2**, 561 (2006).
10. **Macroscopic energy transport in ZnO monitored by spatio-temporally resolved luminescence** H. Priller, M. Decker, R. Hauschild, H. Kalt and C. Klingshirn *Appl. Phys. Lett.* **86**, 111909 (2005).
11. **ZnO rediscovered - once again !?** C. Klingshirn, R. Hauschild, H. Priller, M. Decker, J. Zeller *Superlattices and Microstructures* **38**, 209 (2005), (invited, EMRS).
12. **Excitonic Properties of ZnO** C. Klingshirn, H. Priller, M. Decker, J. Brückner, H. Kalt, R. Hauschild, J. Zeller, A. Waag, A. Bakin, H. Wehmann, K. Thonke, R. Sauer, R. Kling, F. Reuss, and Ch. Kirchner *Adv. in Solid State Phys.* **45**, 261 (2005), (invited, DPG).
13. **Temperature-dependent luminescence dynamics in ZnO nanorods** H. Priller, R. Hauschild, J. Zeller, C. Klingshirn, H. Kalt, R. Kling, F. Reuss, Ch. Kirchner and A. Waag *6th Internat. Conf. on Excitonic Processes in Condensed Matter, Krakow (Poland), (2004)* , *J. Luminescence* **112**, 173 (2005), (best poster award)
14. **Comparative study of energy-transfer processes in several porphyrin-based artificial light-harvesting molecules** R. Hauschild, G. Riedel, J. Zeller, T. Balaban, V. Prokhorenko, H. Kalt, N. Berova, X. Huang, G. Pescitelli, K. Nakanishi *6th Internat. Conf. on Excitonic Processes in Condensed Matter, Krakow (Poland), (2004)*, *J. Luminescence* **112**, 454 (2005)
15. **Temperature dependent dynamics of the excitonic photoluminescence in ZnO nanorods** H. Priller, R. Hauschild, J. Zeller, C. Klingshirn, H. Kalt, F. Reuss, R. Kling, Ch. Kirchner and A. Waag *27th Internat. Conf. Physics Semicond. Flagstaff (2004)* J. Menéndez and Ch. G. Van de Walle eds., p. 896 (2005)
16. **Luminescence Dynamics in ZnO Nanorods** H. Priller, R. Hauschild, J. Zeller, C. Klingshirn, H. Kalt, R. Kling, F. Reuss, Ch. Kirchner and A. Waag *Int. Symp. Karlsruhe Nanofair 2004, VDI-Berichte* **1839**, 147 (2004).

-
17. **Study of Energy-Transfer Processes in Artificial Light-Harvesting Molecules** R. Hauschild, G. Riedel, J. Zeller and H. Kalt *Int. Symp. Karlsruhe Nanofair 2004, VDI-Berichte* **1839**, (2004).
 18. **Optical investigation of spin injection into optically active nanostructures** D. Tröndle, R. Hauschild, H. Burger and H. Kalt *Proceedings of the NATO Advanced Study Institute on Frontiers of Optical Spectroscopy, Erice (Italien), 2003 Series II* **168,743** (2003).

Beiträge zu Konferenzen ohne Tagungsband

1. **ZnO nanorods as laser emitters** R. Hauschild, H. Lange, A. Urban, H. Fan, M. Zacharias, C. Klingshirn and H. Kalt *Verhandlungen der DPG 2006*
2. **Excitonic processes and lasing in ZnO nanorods** R. Hauschild, H. Lange, H. Priller, C. Klingshirn, R. Kling, A. Waag, H. Fan, M. Zacharias and H. Kalt *OECS-9, Southampton UK, Sep. 2005*
3. **Eignung von ZnO-Nanosäulen als Laseremitter** H. Lange, R. Hauschild, Th. Gruber, C. Kirchner, A. Waag, C. Klingshirn and H. Kalt *Verhandlungen der DPG 2005*
4. **Study of Energy-Transfer Processes in Artificial Light-Harvesting Molecules** R. Hauschild, G. Riedel, J. Zeller, T. Balaban and H. Kalt *Verhandlungen der DPG 2005*
5. **Untersuchung makroskopischer Lumineszenzausbreitung in ZnO** M. Decker, H. Priller, R. Hauschild, H. Kalt und C. Klingshirn *Verhandlungen der DPG 2005*
6. **Zeitaufgelöste Spektroskopie von ZnO-Epitaxieschichten und ZnO-Nanostrukturen** R. Hauschild, H. Priller, Th. Gruber, Ch. Kirchner, A. Waag, C. Klingshirn und H. Kalt *Verhandlungen der DPG 2004*
7. **Macroscopic energy transport in ZnO monitored by spatio-temporally resolved luminescence** H. Priller, M. Decker, R. Hauschild, H. Kalt and C. Klingshirn *Contribution to the 3th Intern. Workshop on ZnO and related materials, Sendai Japan, Sep. 2004*
8. **Resonante Rayleighstreuung, PLE und Hochanregung an ZnO Epitaxieschichten** H. Priller, R. Hauschild, Th. Gruber, Ch. Kirchner, A. Waag, C. Klingshirn und H. Kalt *Verhandlungen der DPG 2003*

Literaturverzeichnis

- [1] A. Phillips, "Small companies fight for a foothold in white LED sector," *ledsmagazine.com* **10**, 15 (2005).
- [2] A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S. 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 Materials* **4**, 42 (2005).
- [3] A. Tsukazaki, M. Kubota, A. Ohtomo, T. Onuma, K. Ohtani, H. Ohno, S. Chichibu, and M. Kawasaki, "Blue light-emitting diode based on ZnO," *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 643 (2005).
- [4] F. Tuomisto, K. Saarinen, D. Look, and G. Farlow, "Introduction and recovery of point defects in electron-irradiated ZnO," *Phys. Rev. B* **72**, 085,206 (2005).
- [5] K. Arshak, O. Korostynska, and J. Corcoran, "Gamma radiation sensing properties of TiO₂, ZnO, CuO and CdO thick film pn-junctions," *Sensors and Actuators A (Physical)* **123-124**, 194 (2005).
- [6] U. Rössler, "ZnO ," in *II-VI and I-VII Compounds; Semimagnetic Compounds*, vol. 41B of *New Series III, Landolt-Börnstein* (Springer, Heidelberg, 1999).
- [7] C. Klingshirn, M. Grundmann, A. Hoffmann, B. Meyer, and A. Waag, "Zinkoxid—ein alter, neuer Halbleiter," *Physik Journal* **5**, 33 (2006).
- [8] Ü. Özgür and Y. Alivov and C. Liu and A. Teke and M. Reshchikov and S. Dogan and V. Avrutin and S.Cho and H. Morkoc, "A comprehensive review of ZnO materials and devices," *J. Appl. Phys.* **98**, 041,301 (2005).
- [9] J. Lao, J. Huang, D. Wang, and Z. Ren, "ZnO Nanobridges and Nanonails," *Nano Letters* **3**, 235 (2003).
- [10] J. Baxtera and E. Aydil, "Dye-sensitized solar cells based on semiconductor morphologies with ZnO nanowires," *Solar Energy Materials & Solar Cells* **90**, 607 (2006).

- [11] W. Park, G. Yi, M., Kim, and S. Pennycook, "Quantum Confinement Observed in ZnO/ZnMgO Nanorod Heterostructures," *Adv. Mater.* **15**, 526 (2003).
- [12] G. Kästner and U. Gösele, "Stress and dislocations at cross-sectional heterojunctions in a cylindrical nanowire," *Philos. Mag.* **84**, 3803 (2004).
- [13] S. Sadofev, S. Blumstengel, J. Cui, J. Puls, S. Rogaschewski, P. Schäfer, Y. Sadofyev, and F. Henneberger, "Growth of high-quality ZnMgO epilayers and ZnO/ZnMgO quantum well structures by radical-source molecular-beam epitaxy on sapphire," *Appl. Phys. Lett.* **87**, 091,903 (2005).
- [14] R. Kling, *Herstellung und Charakterisierung von ZnO basierenden Nanosäulen*, Dissertation (Universität Ulm, 2005).
- [15] C. Lee, T. Lee, S.Lyu, Y. Zhang, H. Ruh, and H. Lee, "Field emission from well-aligned zinc oxide nanowires grown at low temperature," *Appl. Phys. Lett.* **81**, 3648 (2002).
- [16] L. Dong, J. Jiao, D. Tuggle, J. Petty, S.Elliff, and M. Coulter, "ZnO nanowires formed on tungsten substrates and their electron field emission properties," *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1096 (2003).
- [17] Z. Wang and J. Song, "Piezoelectric Nanogenerators Based on Zinc Oxide Nanowire Arrays," *Science* **312**, 242 (2006).
- [18] D. Sirbuly, M. Law, P. Pauzauskie, H. Yan, A. Maslov, K. Knutsen, C. Ning, R. Saykally, and P. Yang, "Optical routing and sensing with nanowire assemblies," *PNAS* **102**, 7800 (2005).
- [19] M. 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**, 1897 (2001).
- [20] F. Lo and M. Shell, "Intel Passes Milestones Toward Production-Level EUV Lithography," *Technology@Intel Magazine* **9**, 1 (2004).
- [21] W. Drexler, *Nanosystems: molecular machinery, manufacturing, and computation* (Wiley Interscience, 1992).
- [22] J. Leng, S. Egelhaaf, and M. Cates, "Kinetics of the Micelle-to-Vesicle Transition: Aqueous Lecithin-Bile Salt Mixtures," *Biophys. J.* **85**, 1624 (2003).
- [23] I. Milosevic, V. Stevanovic, P. Tronc, and M. Damnjanovic, "Symmetry of zinc oxide nanostructures," *J. Phys.: Cond. Mat.* **18**, 1939 (2006).

- [24] X. Kong, Y. Ding, R. Yang, and Z. Wang, "Single-Crystal Nanorings Formed by Epitaxial Self-Coiling of Polar Nanobelts," *Science* **303**, 1348 (2004).
- [25] W. Hughes and Z. Wang, "Formation of Piezoelectric Single-Crystal Nanorings and Nanobows," *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 6703 (2004).
- [26] A. Tsukazaki, A. Ohtomo, S. Yoshida, M. Kawasaki, C. Chia, T. Makino, Y. Segawa, T. Koida, S. Chichibu, and H. Koinuma, "Layer-by-layer growth of high-optical-quality ZnO film on atomically smooth and lattice relaxed ZnO buffer layer," *Appl. Phys. Lett.* **83**, 2784 (2003).
- [27] R. Kling, C. Kirchner, T. Gruber, F. Reuss, and A. Waag, "Analysis of ZnO and ZnMgO nanopillars grown by self-organization," *Nanotechnology* **15**, 1043 (2004).
- [28] G. Yi, C. Wang, and W. Park, "ZnO nanorods: synthesis, characterization and applications," *Semicond. Sci. Technol.* **20**, 22 (2005).
- [29] H. Fan, P. Werner, and M. Zacharias, "Semiconductor Nanowires: From Self-Organization to Patterned Growth," *SMALL* **2**, 2 (2006).
- [30] H. Fan, R. Scholz, A. Dadgar, A. Krost, and M. Zacharias, "A low-temperature evaporation route for ZnO nanoneedles and nanosaws," *Appl. Phys. A* **80**, 457 (2005).
- [31] H. Fan, W. Lee, R. Scholz, A. Dadgar, A. Krost, K. Nielsch, and M. Zacharias, "Arrays of vertically aligned and hexagonally arranged ZnO nanowires: a new template-directed approach," *Nanotechnology* **16**, 913 (2005).
- [32] W. Park, D. Kim, S. Jung, and G. Yi, "Metalorganic vapor-phase epitaxial growth of vertically well-aligned ZnO nanorods," *Appl. Phys. Lett.* **80**, 4232 (2002).
- [33] J. Wu and S. Liu, "Low-Temperature Growth of Well-Aligned ZnO Nanorods by Chemical Vapor Deposition," *Adv. Mater.* **14**, 215 (2002).
- [34] Y. Heo, V. Varadarajan, M. Kaufman, K. Kim, D. Nortona, F. Ren, and P. Fleming, "Site-specific growth of ZnO nanorods using catalysis-driven molecularbeam epitaxy," *Appl. Phys. Lett.* **81**, 3046 (2002).
- [35] L. Vayssieres, "Growth of Arrayed Nanorods and Nanowires of ZnO from Aqueous Solutions," *Adv. Mater.* **15**, 464 (2003).
- [36] B. Yao, Y. Chan, and N. Wang, "Formation of ZnO nanostructures by a simple way of thermal evaporation," *Appl. Phys. Lett.* **81**, 757 (2002).

- [37] J. Hu, Q. Li, X. Meng, C. Lee, and S. Lee, "Thermal Reduction Route to the Fabrication of Coaxial Zn/ZnO Nanocables and ZnO Nanotubes," *Chem. Mater.* **15**, 305 (2003).
- [38] J. Jie, G. Wang, Y. Chen, X. Han, Q. Wang, B. Xu, and J. Hou, "Synthesis and optical properties of well-aligned ZnO nanorod array on an undoped ZnO film," *Appl. Phys. Lett.* **86**, 031,909 (2005).
- [39] H. Fan, F. Fleischer, W. Lee, K. Nielsch, R. Scholz, M. Zacharias, U. Gösele, A. Dadgar, and A. Krost, "Patterned growth of aligned ZnO nanowire arrays on sapphire and GaN layers," *Superlattices and Microstructures* **36**, 95 (2004).
- [40] E. Müller, P. Kruse, D. Gerthsen, M. Schowalter, A. Rosenauer, D. Lamoen, R. Kling, and A. Waag, "Measurement of the mean inner potential of ZnO nanorods by transmission electron holography," *Appl. Phys. Lett.* **86**, 835 (2005).
- [41] J. Hannon, S. Kodambaka, F. Ross, and R. Tromp, "The influence of the surface migration of gold on the growth of silicon nanowires," *Nature* **440**, 69 (2006).
- [42] U. Gösele, "How clean is too clean?" *Nature* **440**, 34 (2006).
- [43] H. 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* **28**, 34 (2006).
- [44] P. Gao, Y. Ding, and Z. Wang, "Crystallographic Orientation-Aligned ZnO Nanorods Grown by a Tin Catalyst," *Nano Letters* **3**, 1315 (2003).
- [45] H. Chik, J. Liang, S. Cloutier, N. Kouklin, and J. Xu, "Periodic array of uniform ZnO nanorods by second-order self-assembly," *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3376 (2004).
- [46] W. Lee, M. Alexe, K. Nielsch, and U. Gösele, "Metal Membranes with Hierarchically Organized Nanotube Arrays," *Chem. Mater.* **17**, 3325 (2005).
- [47] A. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch, and U. Gösele, "Hexagonal pore arrays with a 50-420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina," *J. Appl. Phys.* **84**, 6023 (1998).
- [48] K. Nielsch, J. Choi, K. Schwirn, R. Wehrspohn, and U. Gösele, "Self-ordering regimes of porous alumina: The 10% porosity rule," *Nano Letters* **2**, 667 (2002).

- [49] J. Choi, K. Nielsch, M. Reiche, R. Wehrspohn, and U. Gösele, "Fabrication of monodomain alumina pore arrays with an interpore distance smaller than the lattice constant of the imprint stamp," *J. of Vac. Science & Technology B* **21**, 763 (2003).
- [50] R. Zong, J. Zhou, B. Li, M. Fu, S. Shi, and L. Li, "Optical properties of transparent copper nanorod and nanowire arrays embedded in anodic alumina oxide," *J. of chem. Phys.* **123**, 094,710 (2005).
- [51] H. Fan, W. Lee, R. Hauschild, M. Alexe, G. L. 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**, 561 (2006).
- [52] R. Helbig, "Über die Züchtung von größeren reinen und dotierten ZnO-Kristallen aus der Gasphase," *J. Crystal Growth* **15**, 25 (1972).
- [53] K. Ogata, T. Kawanischi, K. Maejima, K. Sakurai, S. Fujita, and S. Fujita, "Improvements of ZnO Qualities Grown by Metal-Organic Vapor Phase Epitaxie Using a Molecular Beam Epitaxy Grown ZnO Layer as a Substrate," *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 6657 (2001).
- [54] H. Priller, R. Hauschild, J. Zeller, C. Klingshirn, H. Kalt, R. Kling, F. Reuss, C. Kirchner, and A. Waag, "Temperature-dependent luminescence dynamics in ZnO nanorods," *J. Luminescence* **112**, 173 (2005).
- [55] Y. Leprince-Wang, G. Wang, X. Zhang, and D. Yu, "Study on the microstructure and growth mechanism of electrochemical deposited ZnO nanowires," *J. Crystal Growth* **287**, 89 (2006).
- [56] B. Cao, W. Cai, H. Zeng, and G. Duan, "Morphology evolution and photoluminescence properties of ZnO films electrochemically deposited on conductive glass substrates," *J. Appl. Phys.* **99**, 073,516 (2006).
- [57] B. Ataev, A. Bagamadova, A. Djabrailov, V. Mamedov, and R. Rabadanov, "Highly conductive and transparent Ga-doped epitaxial ZnO films on sapphire by CVD," *Thin Solid Films* **260**, 19 (1995).
- [58] T. Nobis, E. Kaidashev, A. Rahm, M. Lorenz, J. Lenzner, and M. Grundmann, "Spatially Inhomogeneous Impurity Distribution in ZnO Micropillars," *Nano Letters* **4**, 797 (2004).
- [59] J. Phillips, "Stretched exponential relaxation in molecular and electronic glasses," *Rep. Prog. Phys.* **59**, 1133 (1996).

- [60] V. Harutunian, H. Margarian, V. Melicksetian, and J. Panossian, "Surface excitons in ZnO crystals," *J. Phys.: Cond. Mat.* **1**, 847 (1989).
- [61] H. Priller, *Lumineszenzdyamik und Hochanregungsspektroskopie an Zinkoxid*, Dissertation (Cuvillier Verlag, 2005).
- [62] A. Kobayashi, O. Sankey, and J. Dow, "Deep energy levels of defects in the wurtzite semiconductors AlN, CdS, CdSe, ZnS, and ZnO," *Phys. Rev. B* **28**, 946 (1983).
- [63] D. Look, B. Claffin, Y. Alivov, and S. Park, "The future of ZnO light emitters," *phys. stat. sol. (a)* **201**, 2203 (2004).
- [64] D. Look, "Electrical and optical properties of p-type ZnO," *Semicond. Sci. Technol.* **20**, 55 (2005).
- [65] T. Yamamoto and H. Katayama-Yoshida, "Solution Using a Codoping Method to Unipolarity for the Fabrication of p-Type ZnO," *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 166 (1999).
- [66] W. Kim, A. Salvador, A. Botchkarev, O. Aktas, S. Mohammad, and H. Morcoc, "Mg-doped p -type GaN grown by reactive molecular beam epitaxy," *Appl. Phys. Lett.* **69**, 559 (1996).
- [67] Y. Alivova, E. Kalinina, A. Cherenkov, D. Look, B. Ataev, A. Omaev, M.Chukichev, and D. Bagnall, "Fabrication and characterization of n-ZnO/p-AlGa_{0.3}N heterojunction light-emitting diodes on 6H-SiC substrates," *Appl. Phys. Lett.* **83**, 4719 (2003).
- [68] H. Yang, S. Han, Y. Heo, K. Baik, D. Norton, S. Pearton, F. Ren, A. Osinsky, J. Dong, B. Hertog, A. Dabiran, P. Chow, L. Chernyak, T. Steiner, C. Kao, and G. Chi, "Fabrication of Hybrid n-ZnMgO/n-ZnO/p-AlGa_{0.3}N/p-GaN Light-Emitting Diodes," *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 7296 (2005).
- [69] W. Park and G. Yi, "Electroluminescence in n-ZnO Nanorod Arrays Vertically Grown on P-GaN," *Adv. Mater.* **16**, 87 (2004).
- [70] X. Zhang, Z. Yao, S. Huang, I. Suemune, and H. Kumano, "Intrinsic exciton transitions in high-quality ZnO thin films grown by plasma-enhanced molecular-beam epitaxy on sapphire substrates," *J. Appl. Phys.* **99**, 63,709 (2006).
- [71] D. Bagnall, Y. Chen, Z. Zhu, T. Yao, M. Shen, and T. Goto, "High temperature excitonic stimulated emission from ZnO epitaxial layers," *phys. stat. sol. (b)* **73**, 1038 (1998).

- [72] P. Yu, Z. Tang, G. Wong, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, and Y. Segawa, "Room-temperature gain spectra and lasing in microcrystalline ZnO thin films," *J. Crystal Growth* **184**, 601 (1998).
- [73] S. Koch, H. Haug, G. Schmieder, W. Bohnert, and C. Klingshirn, "Stimulated Intrinsic Recombination Processes in II-VI Compounds," *phys. stat. sol.* **89**, 431 (1978).
- [74] C. F. Klingshirn, *Semiconductor Optics* (Springer-Verlag, 2. Auflage, 2004).
- [75] L. Ingber, "Very fast simulated re-annealing," *Math. Comput. Model.* **12**, 967 (1989).
- [76] M. Decker, *Orts- und zeitaufgelöste Untersuchung makroskopischen Energietransports in ZnO*, Diplomarbeit (Universität Karlsruhe, 2005).
- [77] 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**, 976 (2006).
- [78] S. Rudin, T. Reinecke, and B. Segall, "Temperature-dependent exciton linewidths in semiconductors," *Phys. Rev. B* **42**, 11,218 (1990).
- [79] B. Hönerlage, C. Klingshirn, and J. Grun, "Spontaneous emission due to exciton - electron scattering in semiconductors," *phys. stat. sol. (b)* **78**, 599 (1976).
- [80] C. Klingshirn, "The Luminescence of ZnO under High One- and Two-Quantum Excitation," *phys. stat. sol.* **71**, 547 (1975).
- [81] Y. Chen, N. Tuan, Y. S. 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**, 1469 (2001).
- [82] T. Schmielau, K. Henneberger, and H. Stolz, "Mottdichte von ZnO bei tiefen Temperaturen," (2001). Private Mitteilung.
- [83] C. Klingshirn and H. Haug, "Optical Properties of Highly Excited Direct Gap Semiconductors," *Phys. Rep.* **70**, 315 (1981).
- [84] B. E. A. Saleh and M. C. Teich, *Fundamentals of Photonics* (John Wiley & Sons, Inc., 1991).
- [85] P. Vashishta and R. Kalia, "Universal behavior of exchange-correlation energy in electron-hole liquid," *Phys. Rev. B* **25**, 6492 (1982).

- [86] W. Zhang, H. Wang, K. Wong, Z. Tang, G. Wong, and R. Jain, "Third-order optical nonlinearity in ZnO microcrystallite thin films," *Appl. Phys. Lett.* **75**, 3321 (1999).
- [87] W. Chow, S. Koch, and M. S. III, *Semiconductor-Laser Physics* (Springer-Verlag, 1994).
- [88] P. Milonni and J. Eberly, *Lasers* (John Wiley & Sons, Inc., 1988).
- [89] H. Cao, J. Xu, Y. Ling, A. Burin, E. Seeling, X. Liu, and R. Chang, "Random Lasers With Coherent Feedback," *IEEE J. Sel. Top. Quant. Electron.* **9**, 111 (2003).
- [90] B. Tiggelen and E. Kogan, "Analogies between light and electrons: Density of states and Friedel's identity," *Phys. Rev. A* **49**, 708 (1994).
- [91] S. Riechel, *Organic semiconductor lasers with two-dimensional distributed feedback*, Dissertation (Ludwig-Maximilians-Universität München, 2002).
- [92] H. Cao, Y. Zhao, S. Ho, E. Seelig, Q. Wang, and R. Chang, "Random Laser Action in Semiconductor Powder," *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2278 (1999).
- [93] S. Mujumdar, M. Ricci, R. Torre, and D. Wiersma, "Amplified Extended Modes in Random Lasers," *Phys. Rev. Lett.* **93**, 053,903 (2004).
- [94] M. Gurioli, F. Bogani, L. Cavigli, H. Gibbs, G. Khitrova, and D. Wiersma, "Weak Localization of Light in a Disordered Microcavity," *Phys. Rev. Lett.* **94**, 183,901 (2005).
- [95] G. Hackenbroich, "Zufallslaser - strahlende Unordnung," *Physik Journal* **7**, 25 (2004).
- [96] K. Frahm, H. Schomerus, M. Patra, and C. Beenakker, "Large Petermann factor in chaotic cavities with many scattering channels," *Europhys. Lett.* **49**, 48 (2000).
- [97] A. Schawlow and C. Townes, "Infrared and Optical Masers," *Phys. Rev.* **112**, 1940 (1958).
- [98] C. Liu, J. Zapien, Y. Yao, X. Meng, C. Lee, S. F. Y. Lifshitz, and S. Lee, "High-Density, Ordered Ultraviolet Light-Emitting ZnO Nanowire Arrays," *Adv. Mater.* **49**, 838 (2003).
- [99] S. Lau, H. Yang, S. Yu, H. Li, M. Tanemura, T. Okita, H. Hatano, and H. Hng, "Laser action in ZnO nanoneedles selectively grown on silicon and plastic substrates," *Appl. Phys. Lett.* **87**, 013,104 (2005).

- [100] S. Yu, C. Yuen, S. Lau, W. Park, and G. Yi, "Random laser action in ZnO nanorod arrays embedded in ZnO epilayers," *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3241 (2004).
- [101] D. Wiersma and S. Cavaleri, "Light emission: A temperature-tunable random laser," *Nature* **414**, 708 (2004).
- [102] A. Pan, R. Liu, S. Wang, Z. Wu, L. Cao, S. Xie, and B. Zou, "Controllable growth and optical properties of large scale ZnO arrays," *J. Crystal Growth* **282**, 125 (2005).
- [103] X. Han, G. Wang, Q. Wang, L. Cao, R. Liu, B. Zou, and J. Hou, "Ultraviolet lasing and time-resolved photoluminescence of well-aligned ZnO nanorod arrays," *Appl. Phys. Lett.* **86**, 223,106 (2005).
- [104] H. Yan, J. Johnson, M. Law, R. He, K. Knutsen, J. McKinney, J. Pham, R. Saykally, and P. Yang, "ZnO Nanoribbon Microcavity Lasers," *Adv. Mater.* **15**, 1907 (2003).
- [105] J. Johnson, H. Yan, R. Schaller, L. Haber, R. Saykally, and P. Yang, "Single Nanowire Lasers," *J. Phys. Chem. B* **105**, 11,387 (2001).
- [106] L. Casperson, "Output properties of Short-Pulse Gain-Switched Lasers," *Appl. Optics* **14**, 299 (1975).
- [107] J. Johnson, H. Yan, P. Yang, and R. Saykally, "Optical Cavity Effects in ZnO Nanowire Lasers and Waveguides," *J. Phys. Chem. B* **107**, 8816 (2003).
- [108] D. Zhao, Y. Liu, D. Shen, Y. Lu, L. Zhang, and X. Fan, "Structure and photoluminescence properties of ZnO microrods," *J. Appl. Phys.* **94**, 5605 (2003).
- [109] Z. Tanga, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, and Y. Segawa, "Self-assembled ZnO nano-crystals and exciton lasing at room temperature," *J. Crystal Growth* **287**, 169 (2006).
- [110] X. Duan, Y. Huang, R. Agarwal, and C. Lieber, "Single-nanowire electrically driven lasers," *Nature* **241**, 421 (2003).
- [111] S. Linden, C. Enkrich, M. Wegener, J. Zhou, T. Koschny, and C. Soukoulis, "Magnetic Response of Metamaterials at 100 Terahertz," *Science* **306**, 1351 (2004).
- [112] A. Maslov and C. Ning, "Reflection of guided modes in a semiconductor nanowire laser," *Appl. Phys. Lett.* **83**, 1237 (2003).
- [113] K. Vahala, "Optical microcavities," *Nature* **424**, 839 (2003).

- [114] G. Hadley, K. Lear, M. Warren, K. Choquette, J. Scott, and S. Corzine, “Comprehensive Numerical Modeling of Vertical-Cavity Surface-Emitting Lasers,” *IEEE J. Quant. Electron.* **32**, 607 (1996).
- [115] H. E. Li, *Vertical cavity surface emitting laser devices* (Springer, 2003).
- [116] R. Brimacombe and J. Reid, “Optimization of pulse energy from 4.3 μm CO₂ lasers,” *J. Appl. Phys.* **57**, 4882 (1985).
- [117] V. Ilchenko, A. Savchenkov, A. Matsko, and L. Maleki, “Dispersion compensation in whispering-gallery modes,” *J. Opt. Soc. Am. A* **20**, 157 (2003).
- [118] I. Braun, G. Ihlein, F. Laeri, J. Nöckel, G. Schulz-Ekloff, F. Schüth, U. Vietze, Ö. Weiss, and D. Wöhrle, “Hexagonal microlasers based on organic dyes in nanoporous crystals,” *Appl. Phys. B* **70**, 335 (2000).
- [119] X. Fan, A. Doran, and H. Wang, “High-Q whispering gallery modes from a composite system of GaAs quantum well and fused silica microsphere,” *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3190 (1998).
- [120] T. Nobis and M. Grundmann, “Low-order optical whispering-gallery modes in hexagonal nanocavities,” *Phys. Rev. A* **72**, 063,806 (2005).
- [121] T. Nobis, E. Kaidashev, A. Rahm, M. Lorenz, and M. Grundmann, “Whispering Gallery Modes in Nanosized Dielectric Resonators with Hexagonal Cross Section,” *Phys. Rev. Lett.* **93**, 103,903 (2004).
- [122] T. Nobis, *Beobachtung und Modellierung des optischen Flüstergalerie-Effekts in hexagonalen Zinkoxid-Nanoresonatoren*, Dissertation (Universität Leipzig, 2006).
- [123] N. Ma, C. Li, and A. Poon, “Laterally Coupled Hexagonal Micropillar Resonator Add-Drop Filters in Silicon Nitride,” *IEEE Photonics Tech. Lett.* **16**, 2487 (2004).
- [124] J. Wiersig, “Hexagonal dielectric resonators and microcrystal lasers,” *Phys. Rev. A* **67**, 023,807 (2003).
- [125] E.-G. Neumann, *Single-Mode Fibers* (Springer series in optical sciences ; 57, 1988).
- [126] H. Yoshikawa and S. Adachi, “Optical Constants of ZnO,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 6237 (1997).

- [127] W. Lambrecht, A. Rodina, S. Limpijumnong, B. Segall, and B. Meyer, "Valence-band ordering and magneto-optic exciton fine structure in ZnO," *Phys. Rev. B* **65**, 075,207 (2002).
- [128] K. Hümmer, "Interband Magnetoreflexion of ZnO," *phys. stat. sol. (b)* **56**, 249 (1973).
- [129] T. Visser, H. Blok, B. Demeulenaere, and D. Lenstra, "Confinement Factors and Gain in Optical Amplifiers," *IEEE J. Quant. Electron.* **33**, 1763 (1997).
- [130] B. Kayes, H. Atwater, and N. Lewis, "Comparison of the device physics principles of planar and radial p-n junction nanorod solar cells," *J. Appl. Phys.* **97**, 114,302 (2005).
- [131] G. Agrawal, "Lateral-mode analysis of gain-guided and index-guided semiconductor-laser arrays," *J. Appl. Phys.* **58**, 2922 (1985).
- [132] R. Hendriks, M. van Exter, J. Woerdman, and C. van der Poel, "Phase coupling of two optically pumped vertical-cavity surface-emitting lasers," *Appl. Phys. Lett.* **69**, 869 (1996).
- [133] E. Kapon, J. Katz, and A. Yariv, "Supermode analysis of phase-locked arrays of semiconductor lasers," *Optics Letters* **10**, 125 (1984).
- [134] S. Riyopoulos, "Effects of nonlinear frequency pulling on the cavity phasing and the collective mode structure in phase-locked VCSEL arrays," *J. Opt. Soc. Am. B* **623**, 250 (2006).
- [135] A. Maslov and C. Ning, "Far-field emission of a semiconductor nanowire laser," *Optics Letters* **29**, 572 (2004).
- [136] T. Balaban, *Light-harvesting nanostructures*, Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology (American Scientific Publishers, 2004).
- [137] G. Scholes, "Long-Range Resonance Energy Transfer in Molekular Systems," *Annu. Rev. Phys. Chem.* **54**, 57 (2003).
- [138] G. Riedel, *Energietransfer in künstlichen Lichtsammelkomplexen*, Diplomarbeit (Universität Karlsruhe, 2005).
- [139] T. Förster, "Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz," *Annalen d. Physik* **2**, 55 (1948).

- [140] G. Pescitelli, S. Gabriel, Y. Wang, J. Fleischhauer, R. Woody, and N. Berova, "Theoretical Analysis of the Porphyrin-Porphyrin Exciton Interaction in Circular Dichroism Spectra of Dimeric Tetraarylporphyrins," *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 7613 (2003).
- [141] J. Hebling, H. Giessen, S. Linden, and J. Kuhl, "Mirror-dispersion-compensated femtosecond optical parametric oscillator," *Optics Communications* **141**, 229 (1997).
- [142] A. Kaiser, *Metall-Isolator-Übergang von Naphthalin- und Pyren-Radikalkationensalzen*, Dissertation (Cuvillier Verlag, 2004).
- [143] J. Knutson, J. Beechem, and L. Brand, "Simultaneous analysis of multiple fluorescence decay curves: A global approach," *Chem. Phys. Lett.* **102**, 501 (1983).
- [144] W. Lawton and E. Sylvestre, "Elimination of Linear Parameters in Nonlinear Regression," *Technometrics* **13**, 461 (1971).
- [145] M. Grätzel, "Photoelectrochemical cells," *Nature* **414**, 338 (2001).

Danksagung

Mein Dank gilt allen, die mich bei meiner Promotion unterstützt haben:

- Prof. Dr. H. Kalt für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, die Betreuung dieser Arbeit und das von ihm geschaffene exzellente Arbeitsumfeld.
- Prof. Dr. C. F. Klingshirn für die freundliche Übernahme des Korreferats, seine Diskussionsbereitschaft und die gute Zusammenarbeit mit seiner Arbeitsgruppe.
- Meinen Kollegen Dr. H. Priller, Dr. J. Zeller und M. Decker, mit denen ich hervorragend Ideen diskutieren und zusammenarbeiten konnte.
- Meinen Diplomanden G. Riedel, H. Lange, A. Urban und M. Scholdt für ihre Arbeit.
- Dr. H. J. Fan, Dr. R. Kling, A. Reiser und Priv.-Doz. Dr. T. S. Balaban für Proben.
- Unserem Techniker A. Hepting, den Werkstätten sowie dem Sekretariat.
- Allen anderen Mitgliedern der Arbeitsgruppen Kalt/Klingshirn für das angenehme Arbeitsumfeld.

