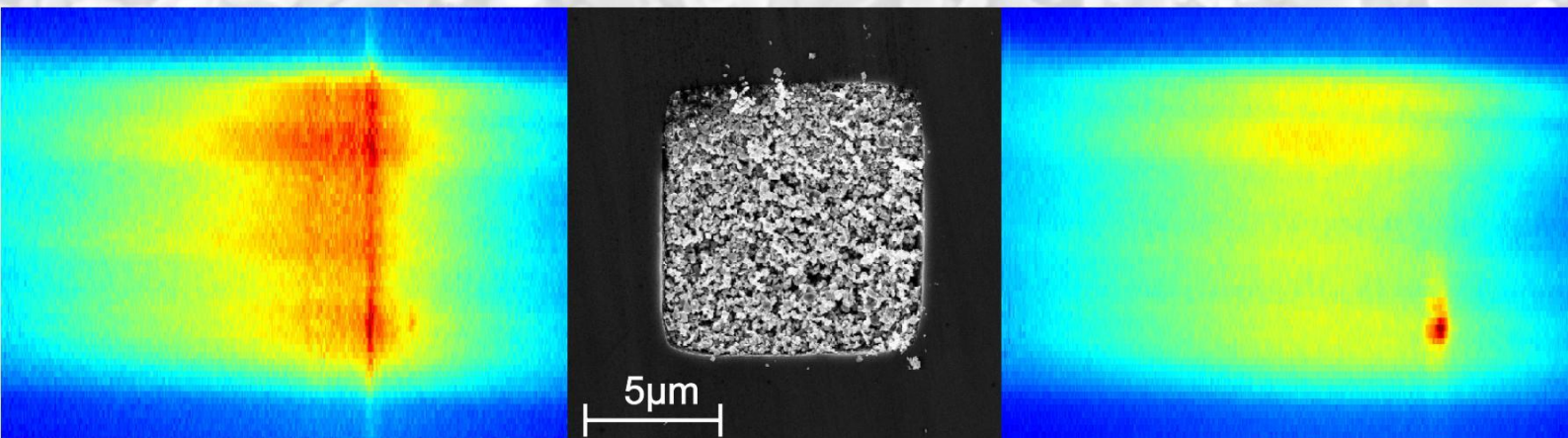


Janos Sartor

Random Lasing in nanokristallinen ZnO-Pulvern



2012

Random Lasing in nanokristallinen ZnO-Pulvern

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN
von der Fakultät für Physik
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Phys. Janos Sartor
aus Speyer

Tag der mündlichen Prüfung : 20.01.2012

Referent : Prof. Dr. H. Kalt

Korreferent : Prof. Dr. C. Klingshirn

Prüfungskommission:

Prof. Dr. Ch. Kottmeier
Prof. Dr. H. Kalt
Prof. Dr. C. Klingshirn
Prof. Dr. M. Wegener
Prof. Dr. G. Weiß
Prof. Dr. J. Blümer



Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Institut für Angewandte Physik
Wolfgang-Gaede-Straße 1
D-76131 Karlsruhe

Janos Sartor

<http://www.aph.kit.edu/kalt>
Sartor@KIT.edu

Titelbild: Lumineszenzmessungen je einer ausgedehnten (links) und einer lokalisierten (rechts) Random Laser Mode. In der Mitte ist eine elektronenmikroskopische Aufnahme einer mikrostrukturierte Probe mit ZnO-Pulver zu sehen.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 2 | Random Lasing | 5 |
| 2.1 | Streuung | 5 |
| 2.1.1 | Rayleigh-Streuung | 7 |
| 2.1.2 | Geometrische Optik | 8 |
| 2.1.3 | Mie-Streuung | 8 |
| 2.2 | Lichttransport | 9 |
| 2.2.1 | Diffusion von Licht | 10 |
| 2.2.2 | Kohärente Rückstreuung (CBS) | 11 |
| 2.2.3 | Anderson-Lokalisierung | 14 |
| 2.3 | Optische Verstärkung | 15 |
| 2.3.1 | Der β -Faktor in einem Random Laser | 17 |
| 2.3.2 | Vergleich herkömmlicher Laser und Random Laser | 18 |
| 2.3.3 | Passive Resonanzen und Lasermoden | 19 |
| 2.4 | Lokalisierungsgrad der Moden | 20 |
| 3 | Zinkoxid | 23 |
| 3.1 | Allgemeine Eigenschaften von ZnO | 24 |
| 3.1.1 | Die Kristallstruktur von ZnO | 24 |
| 3.1.2 | Nanostrukturen | 25 |
| 3.1.3 | Die Bandstruktur von ZnO | 26 |
| 3.2 | Optische Eigenschaften | 27 |
| 3.2.1 | Gebundene Exzitonen | 29 |
| 3.2.2 | Phononenwiederholer | 30 |
| 3.2.3 | Lumineszenz aus tiefen Störstellen | 31 |
| 3.2.4 | Hochanregung in ZnO | 32 |
| 3.3 | Optische Verstärkung in ZnO | 33 |
| 3.3.1 | Elektron-Loch-Plasma (EHP) | 34 |
| 3.3.2 | Rechnungen zur spektralen Verstärkung aus einem EHP | 38 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 4 | Charakterisierung der ZnO-Pulver | 43 |
| 4.1 | Elektronenmikroskopische Untersuchung (SEM) | 43 |
| 4.2 | Probenherstellung | 45 |
| 4.3 | Bestimmung der mittleren freien Weglänge | 46 |
| 4.4 | Laserschwellen | 50 |
| 4.5 | Transmissionsmessung | 53 |
| 5 | Eigenschaften der Moden | 57 |
| 5.1 | Schema des experimentellen Aufbaus | 57 |
| 5.1.1 | Abschätzung der Ladungsträgerdichte | 59 |
| 5.2 | Winkelabhängige Messung | 60 |
| 5.3 | Fluktuierende Laseremission von Pulverschichten | 61 |
| 5.4 | Herstellung mikroskopischer Pulver-Volumen | 63 |
| 5.5 | Untersuchung einzelner Random Laser Moden | 66 |
| 5.5.1 | Modenausdehnung | 66 |
| 5.5.2 | β -Faktor eines Random Lasers | 69 |
| 5.5.3 | Die Polarisation einzelner Moden | 71 |
| 5.6 | Äußere Einflüsse auf die Random Laser Emission | 72 |
| 5.6.1 | Temperaturverlauf der Emissionsspektren | 72 |
| 5.6.2 | Thermische Zerstörung der ZnO-Pulver | 75 |
| 5.6.3 | Frequenzverschiebung einer einzelnen Mode | 76 |
| 5.6.4 | Einfluss der Ausdehnung der Proben auf die Laserschwelle | 80 |
| 6 | Wechselwirkungen zwischen den Moden | 85 |
| 6.1 | Überlagerung von Random Laser Moden | 85 |
| 6.2 | Wechselwirkungsprozesse | 86 |
| 6.2.1 | Räumliches Lochbrennen | 87 |
| 6.2.2 | Spektrales Lochbrennen | 88 |
| 6.3 | Stabilität der Lasermoden | 89 |
| 6.4 | Spektrale Stabilität der Lasermoden | 91 |
| 6.5 | Verlauf mit der Anregungsleistung | 94 |
| 6.6 | Regelmäßige Modenabstände | 96 |
| 7 | Zusammenfassung und Ausblick | 99 |
| A | Probenverzeichnis | 103 |
| | Publikationen | 105 |
| | Literaturverzeichnis | 111 |
| | Danksagung | 119 |

Kapitel 1

Einleitung

Seit der ersten experimentellen Realisierung des Lasers¹ durch Theodore Maiman [1] vor 50 Jahren, ist dieser zu einem nicht mehr wegzudenkenden Bestandteil unseres Lebens geworden. Laser finden vielfach Anwendung in der Kommunikation, Datenspeicherung, Spektroskopie und Materialbearbeitung. Ein wichtiger Schritt bei der Weiterentwicklung der Lasertechnologie war 1962 die Realisierung des ersten elektrisch gepumpten Halbleiterlasers aus GaAs durch Robert Hall [2]. Es dauerte bis 1970, bis die ersten elektrisch gepumpten Dauerstrich-Laser entwickelt wurden [3, 4]. In den folgenden Jahren wurden erhebliche Anstrengungen unternommen, um neben der infraroten Wellenlänge von GaAs-Lasern auch Halbleiter-Laser mit kürzeren Wellenlängen im sichtbaren Bereich zu entwickeln. Die erste blaue Laserdiode konnte erst 1996 realisiert werden [5].

Für die Herstellung von Laserdioden mit immer kürzeren Wellenlängen werden Halbleiter mit einer großen Bandlücke benötigt. Diese Arbeit beschäftigt sich mit Zinkoxid (ZnO), einem Halbleiter mit einer Bandlücke im nahen UV-Bereich. ZnO wird bereits in großen Mengen industriell hergestellt und findet Anwendung in der Medizin, Kosmetik oder als Vulkanisationsmittel für Kautschuk [6]. Für optoelektronische Bauteile wie Laserdioden konnte sich jedoch bisher Galliumnitrid (GaN) durchsetzen. GaN ist ein Gruppe-III-Nitrid, der ebenfalls eine Bandlücke im nahen UV-Bereich besitzt und damit ein direkter Konkurrent von ZnO ist.

Auch wenn ZnO wesentlich günstiger hergestellt werden kann und einfacher zu handhaben ist, verhinderten Probleme bei der zuverlässigen p-Dotierung bislang den kommerziellen Einsatz in Leucht- und Laserdioden [7]. Die Probleme bei der p-Dotierung begründen sich im Wesentlichen darauf, dass bei dem Einbau von Akzeptoren in das Kristallgitter von ZnO immer auch Kristalldefekte und Wasserstoffatome mit ein-

¹eng.: Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation

gebaut werden. Diese fungieren in ZnO als Donatoren und kompensieren somit die effektive p-Dotierung. Jüngste Erfolge bei der p-Dotierung durch Modulation der Wachstumstemperatur und die Herstellung der ersten ZnO-LED [8] stimmen jedoch optimistisch, dass die Bedeutung von ZnO in optoelektronischen Bauelementen in naher Zukunft zunehmen wird. Erst 2011 konnte der erste elektrisch gepumpte ZnO-Laser hergestellt werden, der Nanostrukturen als Laserresonator nutzt [9].

Die Nutzung solch komplexer Strukturen für ZnO-Laser erfordert allerdings ein hohes Maß an Präzision bei der Herstellung. Es gibt jedoch einen weiteren Ansatz, Laseremission aus ZnO zu realisieren, der völlig auf einen Resonator verzichtet. Dies ist der sogenannte *Random Laser* ².

In einem Random Laser erfolgt der Einschluss von Licht nicht durch einen speziell entworfenen Resonator, sondern durch die vielfache Streuung von Licht. Das Konzept eines Random Lasers wurde das erste Mal in den 1960er Jahren von Vladilen Letokhov formuliert [10]. Er betrachtete eine diffusive Ausbreitung von Licht in einem ungeordneten Medium mit optischer Verstärkung. In einem solchen System hängt die Verstärkung von dem Volumen des Mediums ab, die Verluste hingegen sind proportional zu seiner Oberfläche. Folglich gibt es eine kritische Ausdehnung des Mediums, ab der die Verstärkung die Verluste übertrifft. Dieses Modell sagt auch voraus, dass bei einer wellenlängenabhängigen Verstärkung das Emissionsspektrum oberhalb dieser Schwelle schmaler wird. Solche Effekte konnten ab 1986 von Markushev auch experimentell in dem Pulver eines gemahlten Laserkristalls beobachtet werden [11]. Ab einer bestimmten Schwelle nahm die Intensität zu und das Spektrum verschmälerte sich wie vorhergesagt.

Auch wenn das Modell der diffusiven Ausbreitung von Licht in einem verstärkenden Medium viele Eigenschaften eines Random Lasers beschreibt, vernachlässigt es einen wichtigen Aspekt. Dieser ist die Wellennatur des Lichts, welche zu Interferenz von kohärentem Licht führt. Man unterscheidet zwischen zwei Gruppen von Random Lasern [12]. Dies sind zum einen Random Laser mit *Intensitäts-Rückkopplung*. Die Rückkopplung in einem solchen Laser dient nur dazu, einen Teil des Lichts wieder in das verstärkende Medium zurückzubringen. Ohne Kohärenz des zurückgestreuten Lichts bilden sich jedoch keine Lasermoden aus. Zum anderen gibt es Random Laser mit kohärenter Rückkopplung (*Feld-Rückkopplung*). Hier ist das zurückgestreute Licht kohärent, wodurch sich in dem ungeordneten Medium ein Interferenzmuster ausbildet. Die Form des Interferenzmusters definiert die Lasermoden. Im Gegensatz zu einem Random Laser mit inkohärenter Rückkopplung können hier spektral scharfe Emissionslinien beobachtet werden [13]. ZnO-Pulver sind ein Beispiel für einen Random Laser mit kohärenter Rückkopplung, da die Streuung von Licht in den

²eng. für Zufalls-Laser

einzelnen ZnO-Partikeln ein kohärenter Prozess ist.

Die kohärente Rückstreuung von Licht ist ein wichtiger Effekt, um einen Random Laser zu verstehen. Er wurde 1985 von A. Lagendijk experimentell untersucht und erklärt [14]. Kohärente Rückstreuung beruht darauf, dass für kohärentes Licht, welches auf die Oberfläche eines streuenden Mediums trifft, Lichtpfade existieren, die in Hin- und Rückrichtung durchlaufen werden können. Die konstruktive Interferenz der beiden Durchlaufrichtungen führt zu einer erhöhten Rückstreuung des Lichts. Aufgrund der erhöhten Rückstreuung auch innerhalb des Mediums wird dieser Effekt auch schwache Lokalisierung genannt [15].

Bei starker Streuung des Lichts nimmt die Anzahl der möglichen, konstruktiv interferierenden Lichtpfade zu und damit die Wahrscheinlichkeit, dass kohärentes Licht wieder zu seinem Ursprungsort zurückgestreut wird. Es kommt zu einer starken Lokalisierung von Licht. Ist die Streuung stark genug, kann die Ausbreitung des Lichts vollständig unterbunden werden. Die Theorie hierzu wurde 1958 von Anderson für Elektronen in einem Festkörper beschrieben, um den Metall-Isolator-Übergang zu erklären, kann jedoch auch auf Lichtwellen angewandt werden. In diesem Sinn wird eine mögliche Anderson-Lokalisierung von Licht diskutiert [16, 17].

Es war lange Zeit unklar, welche Lokalisierungseffekte für die spektral scharfen Laserlinien verantwortlich sind, die in einem Random Laser beobachtet werden können. Es existieren sowohl Modelle, die die Laserlinien durch stark lokalisierte Moden erklären [18], als auch Modelle, die die Laserlinien durch schwach lokalisierte, weit ausgedehnte Moden erklären [19]. Erst vor kurzer Zeit gelang die experimentelle Beobachtung von der Koexistenz beider Modenarten in mikro-strukturierten ZnO-Pulvern [20]. Bisher wurde noch nicht untersucht, wie sich beiden Modenarten in ihrem Verhalten unterscheiden. Dies ist eines der zentralen Themen dieser Arbeit. Beispielsweise stellt sich die Frage, ob lokalisierte Moden, bei denen das Licht stärker in dem verstärkenden Medium eingeschlossen ist, eine geringere Laserschwelle besitzen als räumlich ausgedehnte Moden oder in wieweit ausgedehnte und lokalisierte Moden miteinander wechselwirken.

Die Ergebnisse dieser Arbeit treffen neue Aussagen über das unterschiedliche Verhalten von stark lokalisierten und schwach lokalisierten Moden. Zudem erweitern sie das Verständnis der Wechselwirkungen zwischen den Moden in einem Random Laser.

Gliederung der Arbeit

In Kapitel 2 werden zunächst die physikalischen Grundlagen diskutiert, die zum Verständnis eines Random Lasers notwendig sind. Dazu werden die Streuung von Licht und der Lichttransport durch ein ungeordnetes Medium vorgestellt. Ausgehend von der Physik von herkömmlichen Lasern wird schließlich die Funktionsweise eines Random Lasers erklärt.

Kapitel 3 widmet sich den Eigenschaften des verwendeten Materialsystems ZnO. Hier werden die materialspezifischen Eigenschaften vorgestellt, aufgrund derer sich ZnO-Pulver für einen Random Laser eignet. Im Weiteren wird auf die optischen Eigenschaften eingegangen. Dabei ist vor allem die optische Verstärkung aus einem Elektron-Loch-Plasma interessant. Am Ende des Kapitels wird eine Rechnung zu dem Verstärkungsspektrum des Elektron-Loch-Plasmas vorgestellt, mit der sich Vorhersagen zu dem Emissionsspektrum eines ZnO Random Lasers treffen lassen.

In Kapitel 4 werden eine Reihe von verschiedenen ZnO-Pulvern experimentell auf ihre Eignung für die Random Lasing Experimente untersucht.

Kapitel 5 beschäftigt sich mit den Eigenschaften einzelner Random Laser Moden. Hierbei wird zunächst der experimentelle Aufbau und die Probenherstellung beschrieben, welche es erlauben einzelne Moden zu untersuchen. Bei der Analyse der Messergebnisse wird auch auf den Unterschied zwischen stark lokalisierten und schwach lokalisierten Moden eingegangen. Der letzte Teil dieses Kapitels beschäftigt sich mit dem Verhalten der Random Laser Moden unter äußeren Einflüssen, wie der Temperatur oder der Anregungsleistung.

In Kapitel 6 werden nicht mehr einzelne Moden betrachtet, sondern ihre Wechselwirkung miteinander.

Kapitel 7 fasst schließlich die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit zusammen und soll einen Ausblick auf weitere mögliche Experimente geben.

Kapitel 2

Random Lasing

In diesem Kapitel soll die grundlegende Funktionsweise eines Random Lasers erläutert werden. Ein solcher Laser basiert auf der mehrfachen Streuung und Verstärkung von Licht. Zur Erklärung der in einem Random Laser auftretenden Effekte ist es notwendig, die verschiedenen Kategorien der Streuung elektromagnetischer Wellen in ungeordneten Medien zu verstehen. Diese werden im ersten Teil dieses Kapitels behandelt. Darauf aufbauend wird mit Hilfe der Physik herkömmlicher Laser gezeigt werden, wie ein Random Laser funktioniert. Im Anschluss wird auf aktuelle Fragestellungen der Forschung eingegangen.

2.1 Streuung

Die Ausbreitung von Wellen in ungeordneten Medien ist für die verschiedensten Themengebiete von Bedeutung. Neben der Optik taucht sie auch in Gebieten wie der Seismologie, Astronomie oder Funktechnik auf. Eine naheliegende Betrachtungsweise ist es, die sich ausbreitende Welle mit einzelnen Teilchen des Mediums wechselwirken zu lassen. Dabei kann es zur Streuung oder Absorption von Photonen kommen. Absorption ist hierbei relativ einfach zu verstehen, da sich die Ausbreitungsrichtung der Welle nicht ändert. Lediglich die Intensität nimmt ab. In einem Medium kann allerdings auch ein negativer Absorptionskoeffizient auftreten. In diesem Fall spricht man von optischer Verstärkung. Diese wird später in Kapitel [2.3](#) betrachtet.

Im Fall von Streuung muss zunächst zwischen elastischer und inelastischer Streuung unterschieden werden. Bei inelastischer Streuung wird ein Teil der Energie des elektromagnetischen Feldes an das streuende Teilchen übertragen. Dies hat zur Folge, dass sich die Wellenlänge des gestreuten Photons ändert. Für einen Random La-

ser ist es jedoch meist ausreichend elastische Streuung zu betrachten. Hier findet kein Energieaustausch mit dem streuenden Teilchen statt, es ändert sich nur der k -Vektor.

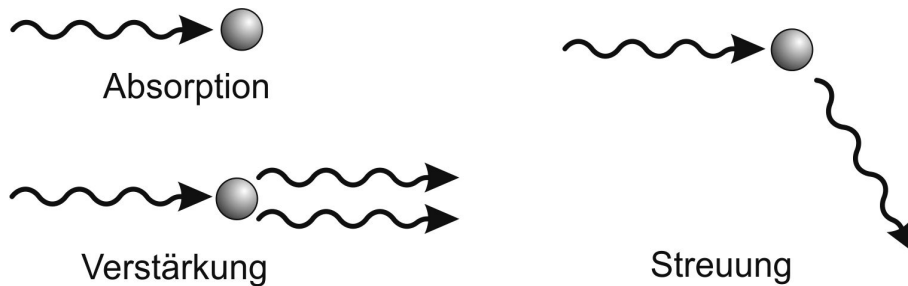


Abbildung 2.1: Drei grundlegende Wechselwirkungen eines Photons mit Materie. Es kann absorbiert oder gestreut werden, oder es erzeugt durch stimulierte Emission ein weiteres Photon.

Im Folgenden wird die Streuung von sichtbarem Licht betrachtet, extrem kurze Wellenlängen, wie sie bei Röntgen- oder kosmischer Strahlung zu finden sind, werden vernachlässigt. Die streuenden Partikel bestehen aus Atomen und Molekülen, die gewöhnlich kleiner als die Wellenlänge des Lichts sind. Trifft eine einfallende elektromagnetische Welle ein Molekül, so wird dieses polarisiert und verhält sich wie eine Dipolantenne. Es wird ein Teil der Welle absorbiert und wieder an die Umgebung abgestrahlt (s. Abb. 2.2). Der Anteil der gestreuten Welle ist dabei durch den Streuquerschnitt σ_s des Partikels bestimmt. Je nach den Eigenschaften des Partikels muss die gestreute Welle nicht gleichmäßig sphärisch sein. In einem solchen Fall gibt man einen differentiellen Streuquerschnitt $\frac{d\sigma_s}{d\Omega} d\Omega$ an, welcher angibt wie viel Energie in welchen Raumwinkel Ω gestreut wird.

Analog zur Streuung kann man auch für die Absorption einen Querschnitt σ_a angeben, sofern die aufgenommene Energie nicht wieder abgestrahlt wird. Das Produkt aus Streuung und Absorption gibt an, wie stark eine Welle beim Durchlaufen der Streuer abgeschwächt wird. Dies nennt man *Extinktion*.

In einem streuenden Medium befindet sich eine Vielzahl von Teilchen, mit denen die einfallende elektromagnetische Welle wechselwirken kann. Es ist dann oft nicht ausreichend, die einzelnen Interaktionen der Welle mit jedem Teilchen getrennt zu betrachten. Die Streuung an mehreren Teilchen kann durch das Produkt von dem Streuquerschnitt eines einzelnen Teilchens mit dem Strukturfaktor beschrieben werden. Hierbei ergibt sich der Strukturfaktor durch Aufsummieren der einzelnen gestreuten Wellen [21].

Die Streuung von Licht durch Materie kann unterschiedlich stark ausfallen. Eine wesentliche Größe ist dabei das Verhältnis von dem Durchmesser der streuenden Teil-

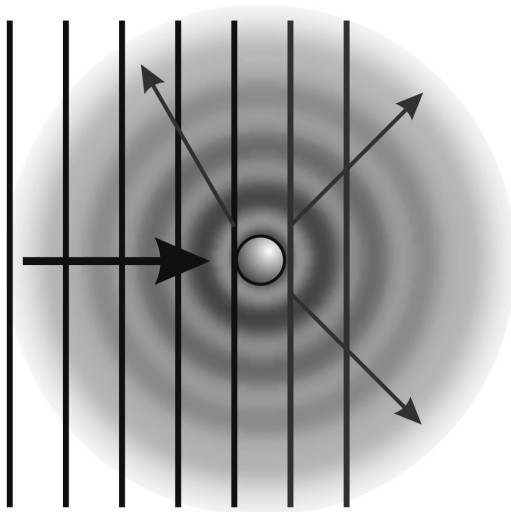


Abbildung 2.2: Trifft eine einfallende ebene Welle ein streuendes Teilchen, wird dieses einen Teil der Welle absorbieren und wieder in die Umgebung abstrahlen.

chen zu der Wellenlänge. Die elastische Streuung kann man dabei in drei Bereiche einteilen, je nachdem, ob die Wellenlänge kleiner, größer oder in dem Größenbereich der Partikel liegt. Diese werden als Rayleigh-Streuung, geometrische Optik und als Mie-Streuung bezeichnet. Im Folgenden wird gezeigt, dass auch die räumliche Anordnung der streuenden Partikel einen nicht unwesentlichen Einfluss hat.

2.1.1 Rayleigh-Streuung

Zunächst soll Licht betrachtet werden, welches an einzelnen Molekülen gestreut wird, die wesentlich kleiner als die Wellenlänge sind und einen großen Abstand, im Vergleich zur Wellenlänge, voneinander haben. Dies ist beispielsweise bei Gasen der Fall. Ein Molekül verhält sich dabei annähernd wie eine kleine dielektrische Kugel, die von dem elektromagnetischen Feld polarisiert wird. Die Frequenz, mit der das Licht das Molekül anregt, ist dabei wesentlich kleiner als seine Resonanzfrequenz. Unter diesen Annahmen ergibt sich der Wirkungsquerschnitt σ :

$$\sigma = \frac{\omega^4 V^2}{6\pi c^4} \quad (2.1)$$

V ist dabei das Molekülvolumen, c die Lichtgeschwindigkeit und ω die Frequenz des gestreuten Lichts.

Bedeutend ist dabei die starke Abhängigkeit von der Frequenz mit ω^4 . Die Auswirkung der stärkeren Streuung kurzwelligen Lichts lässt den Himmel bei Sonnenschein blau erscheinen, die schwächere Streuung langwelligen Lichts ist für die rote Abendsonne verantwortlich. Nur langwelliges rotes Licht kann die Erdatmosphäre mit geringen Streuungsverlusten passieren. Auch die rote Färbung des Mondes,

kurz bevor er bei einer Mondfinsternis in den Erdschatten eintritt, lässt sich mit Rayleigh-Streuung erklären. Da es sich bei der Rayleigh-Streuung um keinen besonders starken Streuprozess handelt, finden die genannten Beispiele auf sehr großen Längenskalen statt. Wesentlich dafür sind auch die relativ großen Abstände der streuenden Partikel voneinander.

2.1.2 Geometrische Optik

Anstelle von Gasen mit großen Molekülabständen sollen nun Festkörpern und Flüssigkeiten betrachtet werden. Hier befindet sich eine Vielzahl von Teilchen dicht beieinander ($\sim 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ Atome in Festkörpern). Dabei ist es nicht mehr ohne weiteres möglich, die Wechselwirkung der Teilchen getrennt voneinander zu betrachten. Obwohl die Anzahl der Teilchen pro Volumen sehr groß ist, kann die Wechselwirkung meist relativ einfach beschrieben werden. Die Wellenlänge ist im sichtbaren Spektralbereich groß gegenüber dem Abstand der einzelnen Atome. Jedes Atom sendet eine eigene Streuwelle aus, welche annähernd dieselbe Phase haben. Summiert man die gestreuten Wellen auf, so löschen sich diese in jeder Richtung aus, außer in Vorwärtsrichtung, in der sie wieder eine ebene Welle bilden. Wesentliche Eigenschaften wie Frequenz und Ausbreitungsrichtung bleiben erhalten, lediglich die Ausbreitungsgeschwindigkeit im Medium ändert sich. Dies wird auch das *Huygenssche Prinzip* genannt.

Sind die Moleküle in Festkörpern oder Flüssigkeiten gleichmäßig verteilt, kann man sie als isotrope Medien betrachten, deren optische Eigenschaften durch den Brechungsindex n beschrieben werden können[22]. Streuung tritt nur noch an den Grenzflächen der Medien auf, an denen das Licht gebrochen wird. Ist die Ausdehnung der Medien wesentlich größer als die Wellenlänge, so können sie durch Strahlenoptik beschrieben werden. Ein bekanntes Beispiel hierfür ist der Regenbogen, welcher sich durch die Brechung von Lichtstrahlen in runden Wassertropfen erklären lässt.

2.1.3 Mie-Streuung

Schwieriger wird es, wenn das Medium Inhomogenitäten in der Verteilung seiner Atome oder Moleküle aufweist, deren Ausdehnung im Bereich der Wellenlänge oder größer liegen. Benachbarte gestreute Wellen können in diesem Fall signifikante Phasenunterschiede aufweisen. Das Interferenzbild hat dann meist keine Ähnlichkeit mehr mit der einfallenden Welle. Anschaulich kann man dies beobachten, wenn man die Interferenzmuster von kohärentem Licht betrachtet, welches auf eine Oberfläche trifft, die eine Rauigkeit in der Größenordnung der Wellenlänge hat. Das charakte-

ristische Fleckenmuster¹ des reflektierten Lichts hat nicht mehr viel mit dem homogenen einfallenden Lichtstrahl zu tun. Die Feldverteilung nach der Streuung ist im Allgemeinen so kompliziert, dass sie sich nicht mehr exakt berechnen lässt.

Selbst für ein einzelnes Partikel ist im Bereich der Mie-Streuung keine analytische Lösung zugänglich. Nur für einfache geometrische Strukturen wie Kugeln oder Zylinder lässt sich durch Lösen der Maxwell'schen Gleichungen die gestreute Feldverteilung berechnen. Da bei unseren Random Lasing Experimenten jedoch Streuer mit komplexer Geometrie zu finden sind, helfen uns diese Ergebnisse nur begrenzt weiter. Anders als bei der Rayleigh-Streuung ist hier die geometrische Form der Partikel von entscheidender Bedeutung. Der Streuquerschnitt kann je nach Geometrie bei gleicher Partikelgröße stark variieren und übertrifft dabei oft den geometrischen Querschnitt. Man kann also zumindest festhalten, dass Partikel deren Größe im Bereich der Wellenlänge liegt, stärker streuen als im Bereich der Rayleigh-Streuung oder der geometrischen Optik.

2.2 Lichttransport

Um den Transport von Licht durch ein Medium sinnvoll zu beschreiben, betrachtet man verschiedene Bereiche, je nachdem wie stark die Wechselwirkung zwischen dem Licht und dem Medium ist. Zwei Parameter bestimmen im Wesentlichen die Stärke der Wechselwirkung mit dem Licht. Diese sind der Streuquerschnitt der Teilchen σ und deren Dichte ρ . Diese lassen sich zu einer neuen Größe kombinieren, dem Wechselwirkungskoeffizient κ :

$$\kappa = \rho\sigma \tag{2.2}$$

Er gibt an wie viel Energie von einem einfallenden Lichtstrahl durch Streuung und Absorption verloren geht, wenn er eine bestimmte Strecke in dem Medium zurücklegt. Nach jeder Strecke dx , die einfallendes Licht in dem Medium zurücklegt, wird also ein bestimmter, zur Gesamtintensität proportionaler, Anteil der Energie gestreut oder absorbiert. Für die Intensität I gilt demnach:

$$dI = -I\kappa dx \tag{2.3}$$

Woraus sich das Beer'sche Gesetz ergibt.

$$I(x) = I_0 e^{-\kappa x} \tag{2.4}$$

Aus dem Reziproken des Wechselwirkungskoeffizienten $l = \frac{1}{\kappa}$ erhält man eine charakteristische Länge. Diese nennt man die mittlere freie Weglänge l . Sie beschreibt

¹eng.:speckle

die durchschnittliche Entfernung, welche das Licht zwischen zwei Streuvorgängen oder bis zur Absorption zurücklegt.

Es wird zwischen Absorption und Streuung unterschieden. Dadurch erhält man zwei charakteristische Längen eines Mediums:

$$\text{Aus } \kappa_{ges} = \kappa_s + \kappa_a \text{ ergibt sich } l_{ges}^{-1} = l_s^{-1} + l_a^{-1}. \quad (2.5)$$

Im Folgenden werden nun Systeme mit verschiedenen Streulängen l_s und Absorptionslängen l_a betrachtet. Ist sowohl die Streu- als auch die Absorptionslänge größer als die Ausdehnung L des Systems ($l_{ges}(\lambda) > L$), kann Licht nahezu ungehindert passieren. Das System ist transparent.

Für $l_a(\lambda) < L$ wird das System bestimmte Wellenlängen absorbieren, ohne jedoch die Ausbreitungsrichtung von Licht zu beeinflussen. Dies entspricht dem Verhalten eines Farb- bzw. Graufilters.

Ist hingegen $l_s < L$ findet Mehrfachstreuung statt. Dies ist der für Random Laser interessante Bereich. Licht, das auf ein solches System trifft, verliert seine Richtungsinformation und wird teilweise wieder zurück gestreut. Je nach Streulänge sieht das System deshalb trübe oder, für sehr kleine l_s , weiß aus. Für den Fall, dass $l_s(\lambda) < L$ und $l_a(\lambda) < L$ gilt, ergeben sich eine Vielzahl von Färbungen und Opazitäten.

In dem Bereich $l < \lambda$ ändert sich das Verhalten nochmals grundlegend. Ein Beispiel für $l_a < \lambda$ sind Metalle. Von der einfallenden Welle dringt nur ein kleiner Teil in das Metall ein und wird über die Distanz l_a absorbiert. Da solch starke Absorption auf einer hohen elektrischen Leitfähigkeit beruht, wird der Großteil der Welle stattdessen reflektiert. Im Fall von $l_s < \lambda$ spielen Interferenzeffekte eine entscheidende Rolle. In einem solchen System können Lokalisierungseffekte auftreten. Dazu jedoch später mehr in Abschnitt 2.2.2.

2.2.1 Diffusion von Licht

Die meisten Random Laser und auch ZnO-Pulver, fallen unter den Bereich der Mehrfachstreuung, bei dem gilt $\lambda < l_s \ll L$. In der Literatur ist hier auch oft die Rede von dem diffusiven Bereich. Dieser Abschnitt soll deshalb den diffusiven Transport von Licht näher erläutern. Tritt ein Photon in ein streuendes Medium ein, so wird es zufällig in Abständen von l_s gestreut werden und somit seine Richtung ändern. Sein Weg wird also einem sogenannten „*random walk*“ gleichen. Es gilt jedoch zu beachten, dass Streuung nicht unbedingt einer zufälligen Richtungsänderung entspricht. Während die Rayleigh-Streuung richtungsunabhängig ist, findet Mie-Streuung hauptsächlich in Vorwärtsrichtung statt. Um dennoch die Streuung

als random walk beschreiben zu können, wird deshalb eine neue Weglänge l^* definiert, die die Winkelabhängigkeit der Streuung beinhaltet. Diese Weglänge gibt die Strecke an, die ein einfallender Lichtstrahl in einem Medium zurücklegt, bevor seine Intensität auf $I_0 1/e$ abgeschwächt wird. Man nennt sie auch *mittlere Transportlänge*:

$$l^* = \frac{l_s}{1 - \langle \cos\theta \rangle} \quad (2.6)$$

$\langle \cos\theta \rangle$ ist dabei der Mittelwert des Cosinus des Streuwinkels. Für gleichmäßige Streuung in alle Richtungen ist $\langle \cos\theta \rangle = 0$ und es gilt somit $l^* = l_s$. Ist die Streuung jedoch gerichtet, so gilt $l^* > l_s$. Die Ausbreitung von Licht lässt sich in einem streuenden Medium durch Diffusionsgleichungen beschreiben [23, 24]. Es ist weniger die Bewegung einzelner Photonen von Interesse, als deren statistische Verteilung im Medium. Im Folgenden betrachtet man die Photonendichte K_P , welche der Energiedichte geteilt durch die Photonenenergie entspricht und den Photonenstrom J . Ein Photonenstrom kommt nur zustande, wenn ein Gradient in der Photonendichte vorliegt. Es gilt die Beziehung:

$$\frac{\partial K_P}{\partial t} + \nabla J = 0 \quad (2.7)$$

Die Lösung für diese Gleichung ist die *Fick'sche Regel*:

$$J = -D \nabla K_P \quad (2.8)$$

D ist hierbei die Diffusionskonstante, die bestimmt, wie schnell sich das Licht im Medium ausbreiten kann. Sie hängt von der Lichtgeschwindigkeit c im Medium und der mittleren Transportlänge l^* ab.

$$D = \frac{1}{3} c l^* \quad (2.9)$$

Aus den Gleichungen (2.7) und (2.8) ergibt sich die Diffusionsgleichung für Licht:

$$\frac{\partial K_P}{\partial t} = D \nabla^2 K_P \quad (2.10)$$

2.2.2 Kohärente Rückstreuung (CBS)

Eine besondere Eigenschaft von Lasern ist ihre große Kohärenzlänge im Vergleich zu natürlichen Lichtquellen. Deshalb soll im folgenden Abschnitt auf einen besonderen Interferenzeffekt bei der Streuung von kohärentem Licht eingegangen werden[25].

Die kohärente Rückstreuung lässt sich bei einer weißen, glatten Oberfläche beobachten, welche aus vielen streuenden Partikeln besteht, sofern diese gleichmäßig von

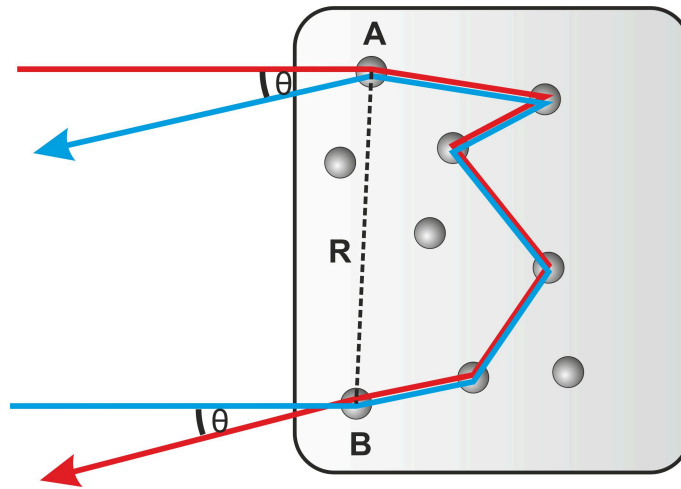


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung kohärenter Rückstreuung. Der rote und der blaue Lichtpfad durch das streuende Medium sind exakt gleich lang. Dadurch kommt es zu konstruktiver Interferenz bei Streuung in direkter Rückrichtung.

einer kohärenten Lichtquelle beleuchtet wird (s. Abb. 2.3). Sobald das einfallende Licht die Oberfläche an dem Ort A trifft, wird es einen random walk mit der Schrittlänge l^* ausführen und mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit die Oberfläche an einem anderen Ort B wieder verlassen. Allerdings existiert auch der Rückweg. So wird das Licht die Oberfläche ebenfalls am Punkt B betreten und am Punkt A wieder verlassen. Da Hin- und Rückweg exakt die gleiche Länge besitzen, ist das austretende Licht immer phasengleich und es kommt zur Interferenz. Aufgrund der kurzen Schrittlänge kann angenommen werden, dass der erste und letzte Streuprozess nahe der Oberfläche stattfindet und die Strecke \overline{AB} somit parallel zur Oberfläche liegt. Dies entspricht also zwei phasengleichen Punktquellen in einem Abstand R. Das resultierende Interferenzmuster ist von *Thomas Youngs Doppelspalt-Experiment* bekannt. In einem Winkel $\theta = 0$ erhält man, unabhängig vom Abstand R, immer konstruktive Interferenz. Die rückgestreute Intensität ist demnach doppelt so groß, wie es bei inkohärentem Licht ohne Interferenz der Fall wäre. Für kleine Winkel θ gilt für die Phasendifferenz der beiden Punktquellen:

$$\Delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda} \sin(\theta) R \approx \frac{2\pi}{\lambda} \theta R \quad (2.11)$$

somit ist die Intensitätsverteilung im Fernfeld

$$I(R, \theta) \propto 1 + \cos\left(\frac{2\pi R \theta}{\lambda}\right) \quad (2.12)$$

Es existiert in einer stark streuenden Oberfläche eine Vielzahl von möglichen Pfaden, welche je ein Interferenzbild für einen anderen Abstand R liefern. Insgesamt erhalten

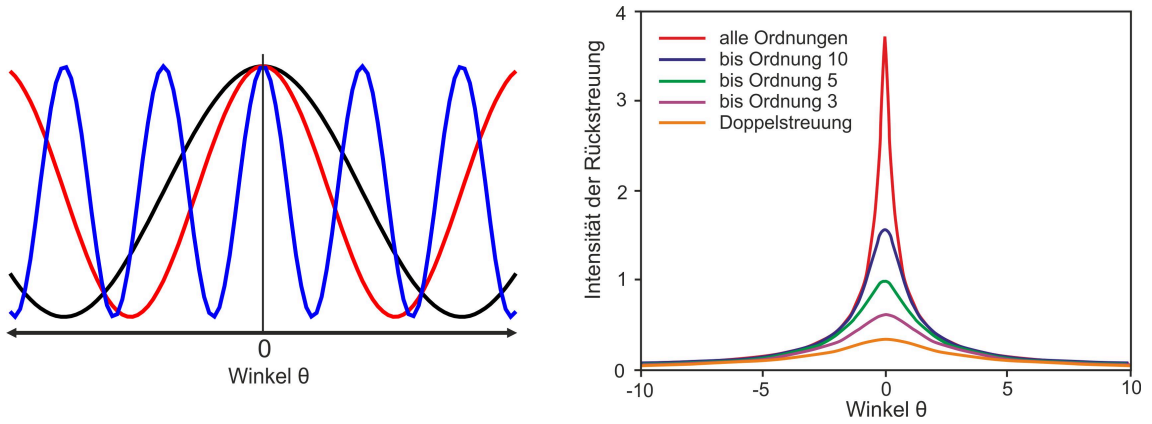


Abbildung 2.4: Die linke Seite zeigt die Überlagerung der Interferenzmuster von je zwei punktförmigen Lichtquellen mit verschiedenen Abständen. Auf der rechten Seite ist das resultierende Intensitätsprofil zu sehen. Höhere Ordnungen der Streuung entsprechen mehreren Streuvorgängen und resultieren in einem größeren Abstand R zwischen Ein- und Austrittspunkt des gestreuten Lichts.

wir also eine Überlagerung vieler Doppelspaltmuster (s. Abb. 2.4). Nun kann aus der mittleren Transportlänge l^* auf die Abstandsverteilung $\langle R^2 \rangle$ geschlossen werden [26].

$$\langle R^2 \rangle = 6Dt \quad (2.13)$$

Die Diffusionskonstante $D = \frac{cl^*}{3}$ ist uns bereits aus (Gleichung (2.9)) bekannt. Somit ergibt sich für die Phasendifferenz:

$$\Delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda}\theta\sqrt{6\frac{cl^*}{3}t} = \frac{2\pi}{\lambda}\theta\sqrt{2l^*ct} \quad (2.14)$$

c ist hier die Lichtgeschwindigkeit und t die Verweilzeit im streuenden Medium. Konstruktive Interferenz ist nur für kleine Phasenunterschiede zu erwarten. Der kritische Winkel θ_C , bis zu dem dies angenommen werden kann, ist:

$$\frac{\Delta\phi}{2\pi} \ll 1 \Rightarrow \theta_C \approx \frac{\lambda}{\sqrt{2l^*ct}} \quad (2.15)$$

Wie in Abb. 2.4 rechts zu sehen, ergibt die Überlagerung der Interferenzmuster für verschiedene Abstände R eine Spitze um $\theta = 0$, bzw. einen Kegel in zwei Dimensionen. Längere Abstände $R \gg l^*$ tragen dabei zu der Spitze des Kegels bei, während die Breite des Kegels durch die kurzen Abstände $R \approx l^*$ bestimmt wird. Der maximale Winkel, bei dem verstärkte Rückstreuung beobachtet wird, wird durch die Doppelstreuung $R = l^*$ bestimmt. Im Fall von einmaliger Streuung $R = 0$ gibt es

keine konstruktive Interferenz. Bei Doppelstreuung gilt:

$$ct = l^* \Rightarrow \theta_{max} = \frac{\lambda}{\sqrt{2}l^*} \quad (2.16)$$

Mit Hilfe dieser Formel lässt sich experimentell die mittlere Transportlänge bestimmen, wie in Kapitel 4.3 gezeigt wird.

2.2.3 Anderson-Lokalisierung

Die kohärente Rückstreuung wird auch als *schwache Lokalisierung* bezeichnet. Ist die Streuung in einem Medium stark genug, kann der gleiche Interferenzeffekt die Ausbreitung von Licht vollständig unterbinden ($D \rightarrow 0$). Man spricht dann von starker Lokalisierung oder *Anderson-Lokalisierung*[17, 27]. Die Bedingung hierfür wird durch das *Ioffe-Regel Kriterium* gegeben[28]:

$$\frac{2\pi l^*}{\lambda} \leq 1 \quad (2.17)$$

Ein Photon wird also im Schnitt mindestens einmal gestreut, bevor das zugehörige elektromagnetischen Feld eine Schwingungsperiode durchläuft.

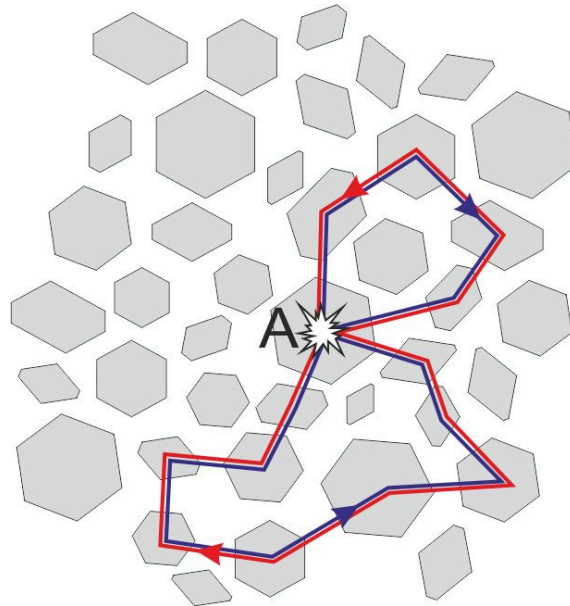


Abbildung 2.5: Licht von Punkt A kann eine Vielzahl von geschlossenen Pfaden in Hin- und Rückrichtung durchlaufen. Dabei kommt es, wie bei der kohärenten Rückstreuung, zu konstruktiver Interferenz, sobald wieder Punkt A erreicht wird.

Das Prinzip der Lokalisierung ist in Abb 2.5 dargestellt. In dem Medium existieren durch die Mehrfachstreuung geschlossene Pfade, die in Hin- und Rückrichtung durchlaufen werden können. Von der kohärenten Rückstreuung ist bekannt, dass die Wahrscheinlichkeit, dass Licht wieder an seinen Ursprungsort zurückgestreut wird, aufgrund von konstruktiver Interferenz erhöht ist. Die Wahrscheinlichkeit, einen anderen Ort zu erreichen, sinkt mit der Anzahl der geschlossenen Pfade, welche wieder zu Punkt A zurückführen. Bei einer unendlichen Zahl von möglichen Pfaden kommt die Diffusion von Licht schließlich zum Erliegen. Das Licht ist also vollkommen lokalisiert.

Allerdings wird dieses Modell der Wellennatur des Lichtes nicht ganz gerecht. Man kann sich die lokalisierten Zustände als ein vom Lokalisierungspunkt exponentiell abfallendes Feld vorstellen, dessen Ausdehnung in etwa der Lokalisierungslänge entspricht[29]. Eine vollständige Lokalisierung setzt ein unendlich ausgedehntes, streuendes Medium voraus. In realen Proben sind jedoch, aufgrund der endlichen Größe des streuenden Mediums, immer geringe Verluste des lokalisierten Lichts zu beobachten.

2.3 Optische Verstärkung

Random Laser basieren, wie auch herkömmliche Laser, auf dem Prinzip stimulierter Emission. Damit es zu stimulierter Emission kommen kann, ist zunächst ein angeregter elektronischer Zustand notwendig, der strahlend in einen niederenergetischeren Zustand relaxieren kann. Durchläuft ein Photon, dessen Energie $E = \hbar\omega$ der Energiedifferenz der beiden Zustände entspricht, das verstärkende Medium, kann es zur Relaxion des angeregten Zustandes kommen, wobei ein weiteres Photon abgestrahlt wird. Das emittierte Photon hat dabei die gleiche Wellenlänge, Phase und den gleichen k-Vektor wie das erste.

Optische Verstärkung durch stimulierte Emission ist nur möglich, wenn ein invertierter Zustand vorliegt, bei dem sich mehr Ladungsträger in dem höheren Energiezustand befinden als in dem niedrigen. Denn nur in diesem Fall überwiegt die Emission weiterer Photonen die Absorption. Da dies im thermodynamischen Gleichgewicht nicht möglich ist, muss einem verstärkenden Medium stetig neue Energie zugeführt werden, um den invertierten Zustand aufrecht zu erhalten. Die Verstärkung wird analog zu dem Beer'schen Gesetz (Formel (2.4)) über einen *Verstärkungskoeffizient* g definiert:

$$\frac{I(x)}{I_0} = e^{g \cdot x} \tag{2.18}$$

daraus ergibt sich die Verstärkungslänge l_g

$$l_g = \frac{\ln(2)}{g} \quad (2.19)$$

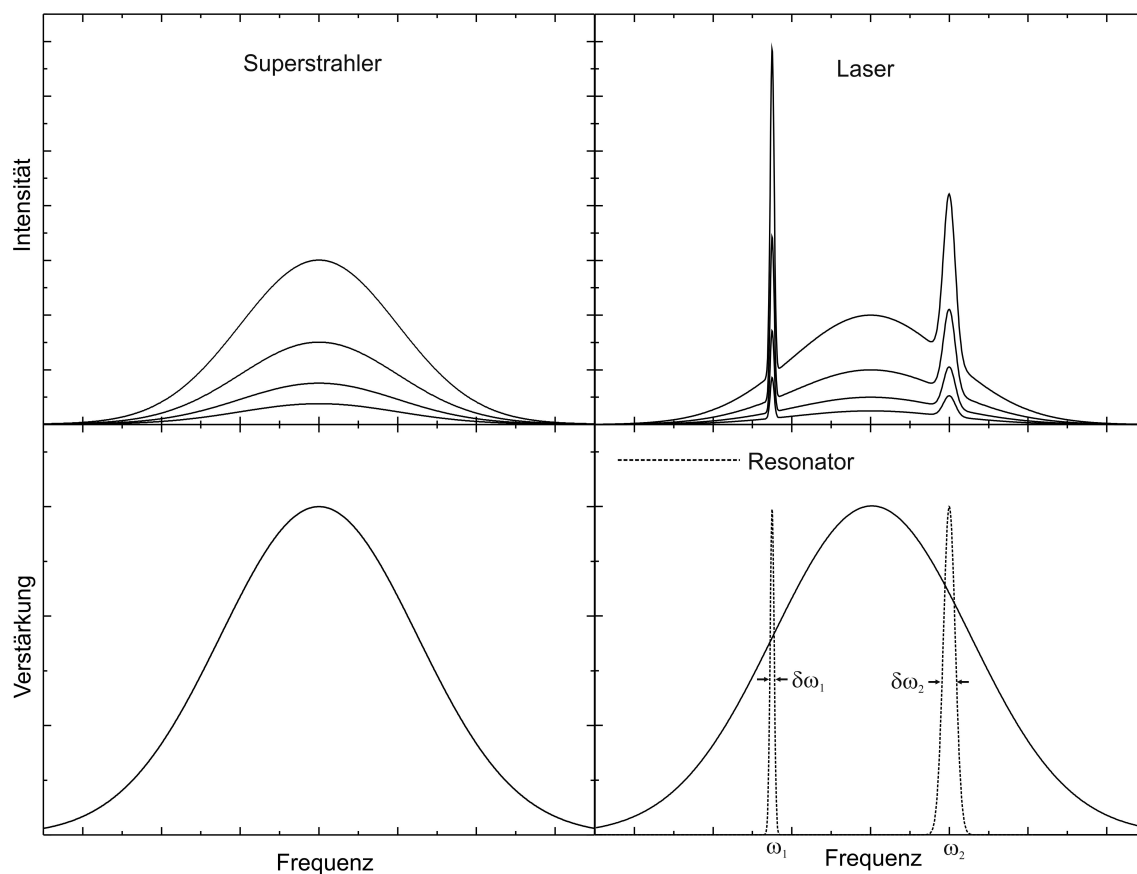


Abbildung 2.6: Einfluss der Rückkopplung des Lichtfeldes auf das emittierte Spektrum. Die linke Seite zeigt das Anwachsen der Intensität eines Superstrahlers bei zunehmender Verstärkung. Rechts ist zum Vergleich der Einfluss von zwei Resonanzen unterschiedlicher Güte bei den Frequenzen ω_1 und ω_2 dargestellt. Die Intensität nimmt im Bereich der Resonanzen wesentlich schneller zu. Das Verstärkungsprofil sowie die spektrale Position der beiden Resonanzen sind in der unteren Hälfte zu sehen.

Damit es zu Verstärkung durch stimulierte Emission kommen kann, muss noch ein weiteres Kriterium erfüllt sein. Die Photonen müssen sich so lange im verstärkenden Medium befinden, dass sie im Mittel mindestens ein weiteres Photon durch stimulierte Emission erzeugen. Die mittlere Weglänge im Medium muss also größer als die Verstärkungslänge l_g sein. Die Bedingung kann erfüllt sein, wenn das verstärkende Medium hinreichend groß ist.

Dies ist bei den sogenannten *Superstrahlern* der Fall[30]. Jedes Photon das durch spontane Emission entsteht, wird auf seinem Weg aus dem Superstrahler lawinenartig verstärkt. Dabei findet keine Selektion nach Richtung oder Wellenlänge statt. Das Emissionsspektrum wird also nur durch die spektrale Verteilung der Verstärkung bestimmt (s. Abb. 2.6). Man spricht hierbei auch von *verstärkter spontaner Emission* (kurz: ASE ²).

Anders sieht es bei einem herkömmlichen Laser aus. Hier wird ein Resonator verwendet, um das Licht mehrfach hin und her durch das verstärkende Medium laufen zu lassen, damit eine ausreichende Verstärkung erreicht wird. Da nur Photonen einer bestimmten Wellenlänge in die optischen Moden des Resonators einkoppeln können, ergeben sich spektral scharfe Emissionslinien. Zudem wird von dem Resonator auch die Abstrahlrichtung vorgegeben. Da die Rückkopplung durch den Resonator auch die Phase der Photonen vorgibt, ergibt sich eine wesentlich größere Kohärenz der Emission als bei einem Superstrahler.

Die spektrale Breite der Laserlinien ist von der Güte des Resonators abhängig. Der *Gütefaktor* Q (meist *Q-Faktor* genannt) ergibt sich aus dem Verhältnis von gespeicherter Energie zu den Verlusten je Schwingungsperiode des elektromagnetischen Feldes:

$$Q = \frac{2\pi E}{\Delta E_T} \quad (2.20)$$

Der Q-Faktor lässt sich bestimmen anhand der spektralen Halbwertsbreite $\delta\omega$ der Resonatormode:

$$\frac{\omega_0}{\delta\omega} = Q \quad (2.21)$$

Hier ist ω_0 die Resonanzfrequenz der Mode. Je nach Güte steigt die Intensität der Laserlinien unterschiedlich schnell an. In Abb. 2.6 rechts ist qualitativ das Spektrum im Fall zweier unterschiedlicher Resonatoren in dem gleichen verstärkenden Medium dargestellt. Die Resonanz bei ω_1 weist einen höheren Q-Faktor auf und erreicht deshalb bei geringerer Verstärkung höhere Intensitäten als die Resonanz bei ω_2 .

2.3.1 Der β -Faktor in einem Random Laser

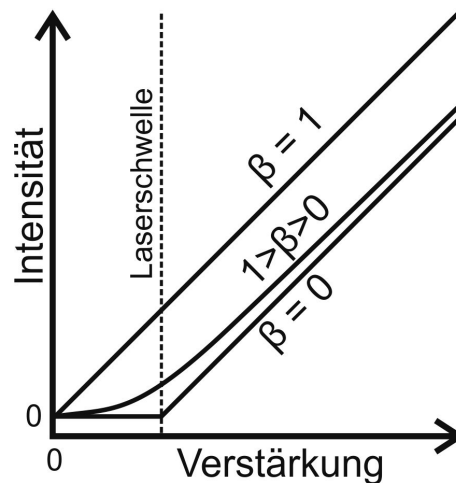
Bevor es zu Verstärkung durch stimulierte Emission kommen kann, ist Licht aus spontaner Emission notwendig, welches in den Resonator einkoppelt. Das Verhältnis der spontan emittierten Photonen, welche in eine Resonatormode gelangen, zu der Gesamtanzahl spontan emittierter Photonen, wird *β -Faktor* genannt. In Gaslasern ist die typische Größenordnung von $\beta \approx 10^{-8}$, bei Halbleiterlasern $\beta \approx 10^{-5}$. Der Anteil der spontanen Emission, die nicht in die Resonatormode gelangt, ist für den

²eng.: Amplified Spontaneous Emission

Laserprozess verloren und kann bei hohen Verstärkungsfaktoren ASE verursachen. Der β -Faktor hängt auch mit der Laserschwelle zusammen (s. Abb. 2.7).

$$\beta \propto \frac{\text{Intensitätsanstieg oberhalb der Laserschwelle}}{\text{Intensitätsanstieg unterhalb der Laserschwelle}}$$

Abbildung 2.7: Einfluss des β -Faktors auf die Laserschwelle. Für $\beta = 1$ gibt es keine Schwelle. Je niedriger der β -Faktor ist, desto schärfer ist der Knick des Intensitätsanstiegs an der Laserschwelle.



Auf der Suche nach einem schwellenlosen Laser ist man deshalb an einem möglichst großen β -Faktor interessiert. In einem Random Laser ist die Rückkopplung durch mehrfache Streuung nicht an eine bestimmte Richtung gebunden. Somit können prinzipiell spontan emittierte Photonen mit beliebigem k -Vektor zur Laseremission beitragen. Das einzige Auswahlkriterium ist die spektrale Verteilung der Verstärkung. Darauf basierend wurde von Lagendijk ein β -Faktor für Random Laser definiert [31].

$$\beta \equiv \int_{\lambda_l - \delta}^{\lambda_l + \delta} M(\lambda) \cdot L(\lambda) d\lambda \quad (2.22)$$

$\lambda_l \pm \delta$ ist ein schmaler Wellenlängenbereich um die Position der Lasermode. $L(\lambda)$ ist die spektrale Dichte der spontanen Emission und $M(\lambda)$ ist der Faktor des spektralen Beitrags zur Lasermode. Diese Definition wird in Kapitel 5.5.2 verwendet, um den β -Faktor aus Messungen an ZnO-Random Lasern zu bestimmen.

2.3.2 Vergleich herkömmlicher Laser und Random Laser

Im folgenden Abschnitt wollen wir einen herkömmlichen Laser mit einem Random Laser vergleichen (s. Abb. 2.8). Beide Laser benötigen ein invertiertes Medium, das optische Verstärkung liefert. Bei einem Random Laser kann dies entweder zwischen den streuenden Partikeln liegen, wie beispielsweise eine Farbstofflösung mit streuenden TiO_2 -Partikeln [32], oder die Verstärkung erfolgt direkt in den streuenden Partikeln, wie bei ZnO.

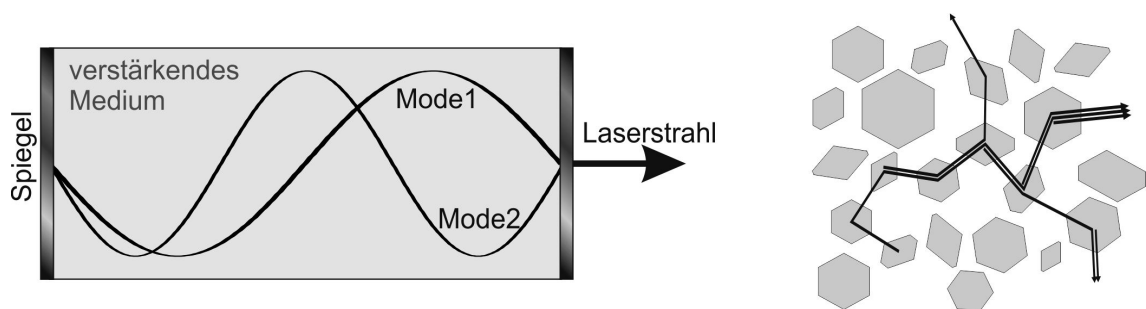


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung eines herkömmlichen Lasers, der einen gerichteten Laserstrahl emittiert. Auf der rechten Seite zum Vergleich das Prinzip eines Random Lasers. Die Laseremission erfolgt in viele verschiedene Richtungen.

Der wesentliche Unterschied besteht darin, dass herkömmliche Laser einen Resonator hoher Güte nutzen, um die Weglänge des Lichts in dem verstärkenden Medium zu erhöhen. Die Moden, welche zur Laseremission beitragen, werden von der Form des Resonators genau vorgegeben. Der resultierende Laserstrahl ist daher gerichtet und weist eine hohe Kohärenz auf.

In einem Random Laser hingegen wird das Licht durch Mehrfachstreuung eingeschlossen. Zwar gibt es auch hier prinzipiell Lasermoden, jedoch haben diese eine wesentlich geringere Güte und sind zufällig in dem Medium verteilt. Zudem existiert meist eine enorme Vielfalt unterschiedlicher Moden, welche bei verschiedenen Frequenzen und in verschiedene Richtungen emittieren. Ein Random Laser strahlt daher über den ganzen Raumwinkel ab und weist nahezu keine Kohärenz erster Ordnung auf.

2.3.3 Passive Resonanzen und Lasermoden

Eine der zentralen Fragen ist der Ursprung der scharfen Laser-Linien, die in einem Random Lasern beobachtet werden können. Bei Untersuchungen der Resonanzen in einem ungeordneten Medium lassen sich viele Resonanzen mit kleinem Q-Faktor finden. Deren Frequenzen entsprechen jedoch nicht den Emissionslinien, die oberhalb der Laserschwelle beobachtet werden. Der zugrundeliegende Effekt soll anhand Abb. 2.9 erklärt werden.

Jeder Resonanz bzw. *Quasi-Mode* im ungeordneten Medium kann eine komplexe Frequenz zugeordnet werden [33]. Der Realteil entspricht der Frequenz der Resonanz. Der Imaginärteil entspricht der Dämpfung bzw. den Verlusten und wird durch den Q-Faktor bestimmt. Die Quasi-Moden in einem typischen Random Laser haben aufgrund ihres kleinen Q-Faktors einen großen Abstand von der realen Achse.

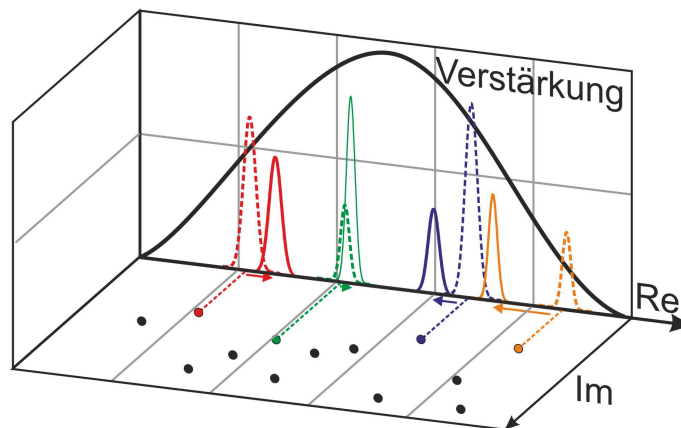


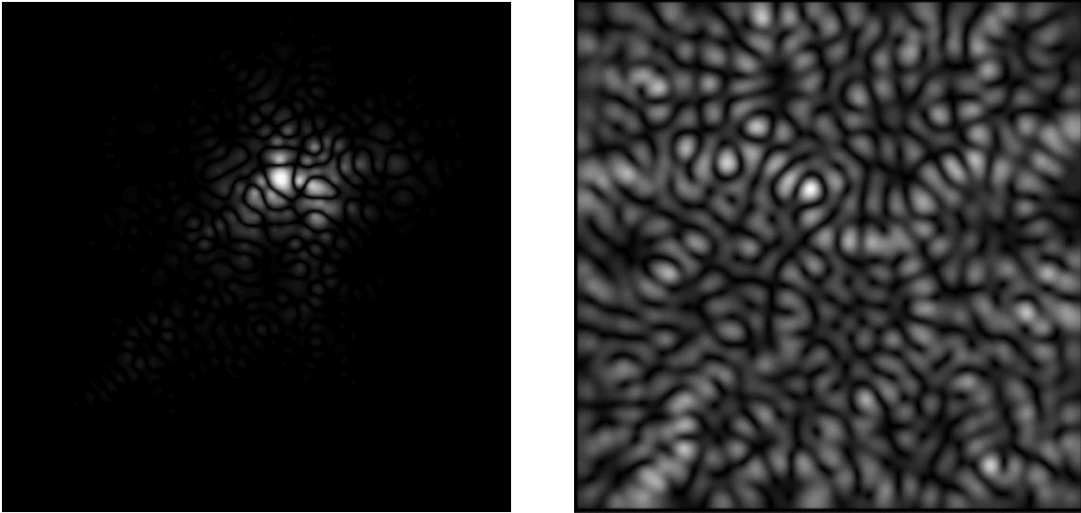
Abbildung 2.9: Modell der Resonanzen in einem ungeordneten Medium. Der Realteil entspricht der Frequenz der Resonanz, während der Imaginärteil den Verlusten entspricht. Unter dem Einfluss von inhomogener Verstärkung kommt es zu einer Frequenzverschiebung.

Schaltet man nun Verstärkung ein, so werden die Verluste teilweise kompensiert und je näher die Resonanz an der realen Achse liegt, desto weniger Verstärkung ist notwendig, damit sie die Laserschwelle erreicht. Die Quasi-Moden werden sozusagen durch die Verstärkung auf die reale Achse gezogen. Aufgrund des inhomogenen Verstärkungsspektrums erfahren die Resonanzen in Richtung des zentralen Frequenzbereichs eine höhere Verstärkung als an den Randbereichen. Dadurch tritt eine Frequenzverschiebung hin zu dem Bereich der größten Verstärkung auf. Da in ungeordneten Medien verlustreiche und somit spektral breite Resonanzen zu finden sind, ist dieser Effekt stark ausgeprägt. Je größer der Abstand von der realen Achse ist, desto größer kann auch die spektrale Verschiebung ausfallen. Die Frequenzen in einem Random Laser unterscheiden sich deshalb von den Resonanzen des passiven Mediums.

2.4 Lokalisierungsgrad der Moden

Zur Beschreibung von Random Lasern gibt zwei unterschiedliche theoretische Modelle, um die schmalen Laserlinien zu beschreiben. Zum einen wird davon ausgegangen, dass die Lasermoden durch die Anderson-Lokalisierung von Licht zustande kommen. Ist Licht in einem verstärkenden Medium stark lokalisiert, so führt dies zu einer spektral scharfen Emissionslinie. Die simulierte Feldverteilung einer solchen Mode ist in Abb. 2.10(a) zu sehen [18].

Damit es zu starker Lokalisierung kommen kann, muss die mittlere freie Weglän-



(a) Feldverteilung einer lokalisierten Mode.
Bildquelle: [18]

(b) Feldverteilung einer ausgedehnten Mode.
Bildquelle: [19]

Abbildung 2.10: Simulierte Feldverteilungen in ungeordneten Medien

ge kurz genug sein, um das *Ioffe-Regel Kriterium* ($\frac{2\pi l^*}{\lambda} \leq 1$) zu erfüllen. In vielen Random Lasern ist diese Bedingung nicht erfüllt, dennoch kann Laseremission beobachtet werden. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass Unterschiede in der Dichte der streuenden Partikel verantwortlich sind. Diese können lokal für stärkere Streuung sorgen. So konnten beispielsweise in Medien mit $\frac{2\pi l^*}{\lambda} \approx 4$ bereits Anzeichen für Anderson-Lokalisierung gefunden werden [34]. Die Erklärung der Lasermoden durch starke Lokalisierung kann daher auch für Random Laser benutzt werden, deren mittlere freie Weglänge knapp oberhalb der Vorgabe durch das Ioffe-Regel Kriterium liegt.

Es kann jedoch auch Random Lasing in Systemen mit $\frac{2\pi l^*}{\lambda} \gg 1$ beobachtet werden, bei denen man davon ausgehen kann, dass selbst unter Berücksichtigung von Dichteschwankungen keine Anderson-Lokalisierung mehr auftritt. Hierfür kann ein anderes theoretisches Modell verwendet werden. Die Laseremission aus solchen Systemen wird durch räumlich ausgedehnte, verlustreiche Moden erklärt [19, 35]. Die simulierte Feldverteilung einer ausgedehnten Mode ist in Abb. 2.10 zu sehen [19]. Aufgrund des kleineren Q-Faktors bzw. der größeren Verluste im Vergleich zu den lokalisierten Moden, ist davon auszugehen, dass ausgedehnte Moden eine höhere Laserschwelle besitzen.

Der experimentelle Nachweis beider Arten von Moden in einem ZnO-Random Laser gelang erst vor kurzer Zeit [20]. Eine zentrale Aufgabe dieser Arbeit wird es sein, zwischen ausgedehnten und lokalisierten Moden zu unterscheiden und diese getrennt voneinander zu untersuchen.

Kapitel 3

Zinkoxid

ZnO ist ein Halbleiter mit interessanten optischen Eigenschaften. Ein besonderes Interesse gilt dem Halbleiter aufgrund seiner Bandlücke im UV-Bereich. ZnO ist somit ein geeigneter Kandidat für UV-LEDs und andere optoelektronische Bauteile. Im Gegensatz zu dem gegenwärtig verwendeten GaN, das eine vergleichbare Bandlücke besitzt, ist ZnO wesentlich günstiger herzustellen[6]. Ein kommerzielles Interesse besteht deshalb an einem ZnO Random Laser als günstige UV-Lichtquelle.

Auch für die Untersuchung von grundlegenden Eigenschaften eines Random Lasers bietet ZnO Vorteile gegenüber anderen Materialsystemen. So besitzt es einen hohen Brechungsindex, wodurch sich die notwendige starke Streuung realisieren lässt. Im Gegensatz zu den häufig untersuchten streuenden Partikeln in Farbstofflösungen sind die Schichten aus ZnO-Pulvern fest. Somit ergibt sich keine zeitliche Änderung der Modenstruktur. Zudem ist der Brechungsindexkontrast höher, da kein Lösungsmittel verwendet wird. Die optische Verstärkung wird durch einen Anregungslaser in den ZnO-Partikeln selbst erzeugt werden. Dabei lassen sich sehr hohe Verstärkungsfaktoren realisieren[36]. Für die Random Lasing Experimente wurde deshalb ZnO als Materialsystem ausgewählt.

Im folgendem Kapitel werden zunächst die grundlegenden Eigenschaften des II-VI Halbleiters ZnO erläutert. Zunächst wird dabei die Kristallstruktur beschrieben, bevor im Weiteren elektronische und optische Eigenschaften betrachtet werden. Dabei wird insbesondere auf die optische Verstärkung durch ein *Coulomb-korreliertes Elektron-Loch-Plasma* (kurz: EHP ¹) eingegangen, das für die untersuchten Laserprozesse von entscheidender Bedeutung ist. Den Abschluss des Kapitels bildet eine Simulation mit der sich die optische Verstärkung in ZnO, abhängig von der Temperatur und Anregungsleistung, berechnen lässt.

¹eng.: Electron Hole Plasma

3.1 Allgemeine Eigenschaften von ZnO

In der Natur findet man Zinkoxid vorwiegend in der Form von Rotzinkerz (Zinkit), welches geringe Mengen von Mangan und Eisen enthält. Seine rötlich bis gelbliche Farbe ist auf Verunreinigungen und Fehlstellen zurückzuführen. Reines Zinkoxid mit hoher Kristallqualität hingegen ist transparent. In reinem Wasser und organischen Lösungsmitteln löst sich ZnO praktisch nicht, jedoch in Säuren relativ gut. Beim Erhitzen lässt sich eine gelbe Verfärbung, eine sogenannte Thermochromie, erkennen. Die reversible Verfärbung lässt sich durch die Rotverschiebung der Absorptionskante mit der Temperatur oder einen Sauerstoffdefizit bei hohen Temperaturen erklären. Bereits bei 1300°C beginnt ZnO zu verdunsten, bevor es schließlich bei 1950°C schmilzt. Dies sind somit die kritischen Temperaturen ab denen ZnO-Strukturen zerstört werden.

3.1.1 Die Kristallstruktur von ZnO

ZnO ist ein II-VI Verbundhalbleiter, der unter normalen Bedingungen in der Wurtzitstruktur vorliegt und somit eine hexagonale Symmetrie aufweist (s. Abb. 3.1). Andere Kristallstrukturen lassen sich nur unter bestimmten Bedingungen realisieren. Die Zinkblendestruktur entsteht beispielsweise bei epitaktisch gewachsenen Schichten und die Kochsalzstruktur liegt nur bei hohen Drücken vor.

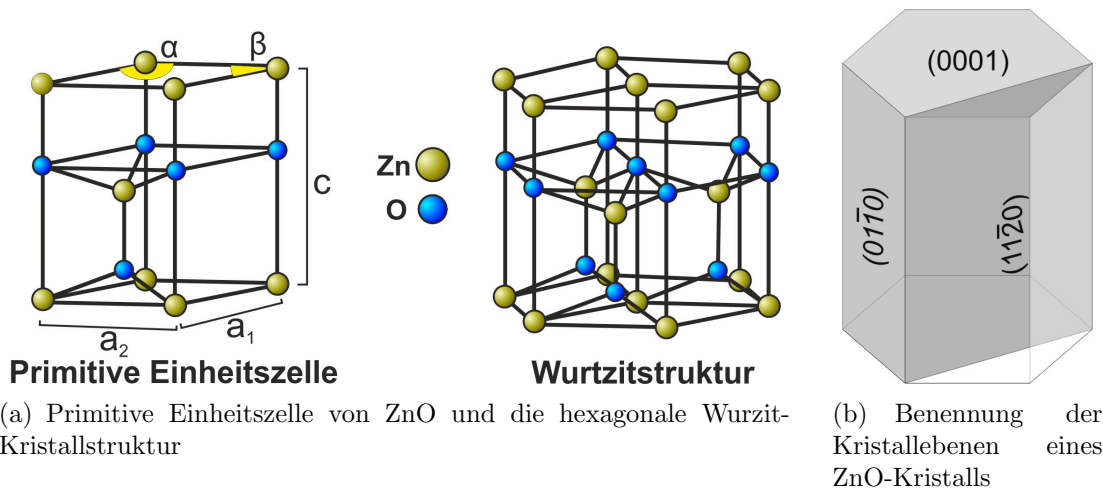


Abbildung 3.1: Die hexagonale Kristallstruktur von ZnO

Bei der Wurtzitstruktur bilden je vier O^{2-} -Ionen ein Tetraeder mit einem Zn^{2+} -Ion in der Mitte. Dies ist charakteristisch für eine kovalente Bindung aus sp^3 -Hybridorbitalen. Die Gitterkonstanten betragen $a_1 = a_2 = 0,329\text{nm}$ und $c = 0,520\text{nm}$

[37]. Die Zink- und Sauerstoffatome des ZnO besitzen unterschiedliche Elektronen-negativitäten von 1,65 und 3,44 nach der Pauling-Skala[38]. Daher weist die Bindung einen starken ionischen Charakter auf. Dies ist insbesondere für die Kopplung von Phononen mit optischen Photonen interessant, da diese mit dem ionischen Charakter zunimmt. Da die Wurtzitstruktur nicht inversionssymmetrisch ist, sorgt der ionische Bindungscharakter zudem für die piezoelektrische Eigenschaften von ZnO.

Die Kristallebenen von ZnO sind in Abb. 3.1(b) dargestellt. Aufgrund der hexagonalen Symmetrie werden die Ebenen mit vier Millerschen Indizes beschrieben. Die wichtigsten Kristallebenen bzw. -richtungen werden mit Buchstaben benannt. Die (0001) und (000 $\bar{1}$) Ebenen sind die polaren Oberflächen und werden c-Fläche genannt. Die sechs Seitenflächen in (10 $\bar{1}$ 0) Richtung werden als m-Oberflächen bezeichnet und sind unpolar, ebenso die a-Fläche, die in der (11 $\bar{2}$ 0) Ebene liegt.

3.1.2 Nanostrukturen

Große ZnO-Einkristalle lassen sich nur mit erheblichem Aufwand herstellen. Dies liegt an der starken Tendenz von ZnO Nanostrukturen zu bilden. Viele Forschungsgruppen haben bereits das selbstorganisierte Wachstum untersucht und dabei eine Vielzahl von verschiedenen Nanostrukturen entdeckt [39]. Unter den meisten Bedingungen findet das Wachstum bevorzugt in c-Richtung statt. So entstehen Nanosäulen mit verschiedenen Längen und Durchmessern, meist mit Zn-terminierter Oberseite. Es wird jedoch auch das Wachstum in m-Richtung beobachtet, bei dem sich Nanobänder und Nanoringe bilden. Die Kombination dieser zwei Wachstumsrichtungen bei während des Wachstums sich ändernden Bedingungen ist der Ursprung einer großen Vielfalt an Strukturen. Es ist daher wichtig, die Wachstumsbedingungen gut zu kontrollieren, um bestimmte Nanostrukturen gezielt herzustellen.

Von besonderem Interesse sind Nanosäulen, die ein großes Oberfläche zu Volumen Verhältnis aufweisen. Diese sind unter anderem für Sensoranwendungen interessant, da auf der Oberfläche adsorbierte Moleküle die elektrischen Eigenschaften von ZnO beeinflussen. In farbstoffsensibilisierten Solarzellen werden ZnO-Nanosäulen aufgrund ihrer große Oberfläche und ihrer elektrischen Leitfähigkeit verwendet. Ein weiteres Forschungsgebiet sind UV-LEDs aus ZnO [40]. Da die Nanosäulen aufgrund ihrer Geometrie einen natürlichen Laserresonator bilden, sind sogar UV-Laserdioden möglich [41, 42].

3.1.3 Die Bandstruktur von ZnO

ZnO hat eine relativ große Bandlücke von 3,44eV bei 4K (s. Abb. 3.2) [43]. Somit ist es für sichtbare Wellenlängen transparent. Da es sich um einen direkten Halbleiter handelt, ist für die optischen Eigenschaften im Wesentlichen die Bandstruktur um den Γ -Punkt ($k=0$) von Bedeutung. Abb. 2 zeigt das Leitungsband und die ersten drei Valenzbänder mit ihren Symmetrien im Bereich des Γ -Punktes.

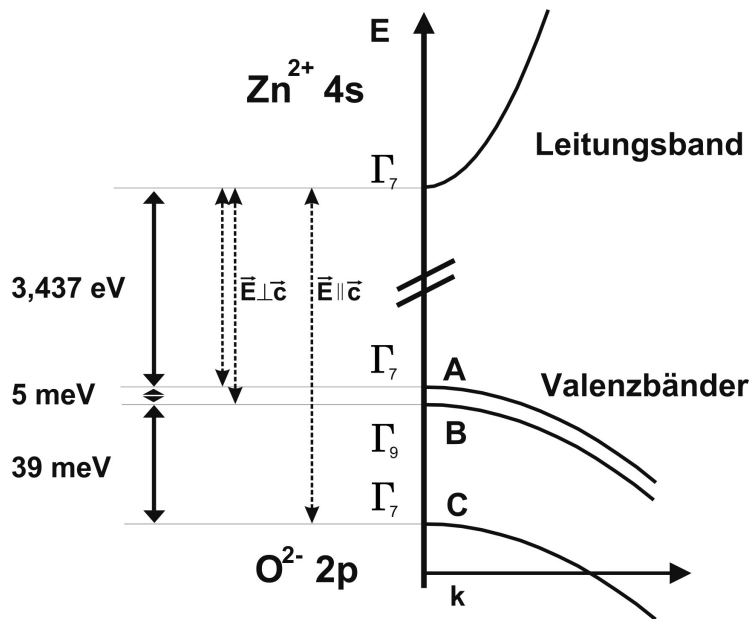


Abbildung 3.2: Bandstruktur von ZnO am Γ -Punkt. Die gestrichelten Pfeile stellen mögliche optische Übergänge bei $k=0$ mit großer Oszillatorstärke dar.

Die drei Valenzbänder werden, bei Betrachtung des kovalenten Modells, von den bindenden sp^3 -Hybridorbitalen gebildet, während die niedrigsten antibindenden sp^3 -Hybridorbitale das Leitungsband bilden. Da wie bereits erwähnt die Bindung in ZnO einen starken ionischen Charakter hat, kann auch das ionische Modell betrachtet werden. Hier werden die drei Valenzbänder aus den gefüllten 2p-Schalen des O^{2-} -Ions gebildet, während das Leitungsband der 4s-Schale des Zn^{2+} -Ions zugeordnet wird. Beide Betrachtungsweisen sind gültig und führen auf dieselben Symmetrien der Bänder.

Die drei Valenzbänder sind nicht entartet, sondern werden durch den Einfluss des Kristallfeldes und der Spin-Bahn-Kopplung aufgespalten. Entsprechend ihrer energetischen Lage werden sie mit A, B und C bezeichnet. Ihre Symmetrien sind Γ_7 , Γ_9 , Γ_7 . Dies ist für Kristalle mit Wurtzitstruktur untypisch. Die übliche Anordnung ist Γ_9 , Γ_7 , Γ_7 . Aufgrund der schwachen Spin-Bahn-Kopplung sind hier das A und B

Valenzband gegenüber anderen Wurzit-Halbleitern vertauscht[44].

Da Photonen nur einen geringen Impuls tragen, reicht es bei optischen Übergängen aus, die Bandstruktur um den Γ -Punkt zu betrachten. Dies erlaubt es für die einzelnen Leitungs- und Valenzbänder eine parabolische Näherung durchzuführen.

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (3.1)$$

In dieser Näherung verhalten sich die Elektronen prinzipiell wie freie Teilchen. Jedoch besitzen sie im Gegensatz zu freien Elektronen nicht die Masse m_0 sondern je nach Band eine effektive Masse m_{eff} , die sich aus der Krümmung des Bandes ergibt. Für das Leitungsband in ZnO beträgt die effektive Masse $0,28 m_0$. In den Valenzbändern besitzen die Elektronen entsprechend der negativen Bandkrümmung auch eine negative effektive Masse. Hier werden jedoch stattdessen die freien Elektronenzustände betrachtet, die Löcher genannt werden. Diese Löcher besitzen eine positive Ladung und eine positive Masse, die der negativen effektiven Elektronenmasse des Valenzbandes entspricht.

Die effektive Masse der Löcher in dem A und B Valenzband ist annähernd gleich und beträgt $0,59m_0$. Bei dem C Valenzband ist die effektive Masse stark richtungsabhängig und nimmt Werte zwischen $m_{C\parallel} = 0,31m_0$ und $m_{C\perp} = 0,55m_0$ an. Mit diesen Werten lassen sich die Zustandsdichten $D(E)$ in Abhängigkeit von der Energie E in ZnO berechnen.

Im Modell des freien Elektronengases wird ein einzelnes Teilchen in einem unendlich hohen Potentialkasten betrachtet. Die Ausdehnung L des Potentialkastens entspricht dem Kristallvolumen. In diesem Potentialkasten sind nur diskrete Zustände erlaubt, welche im k -Raum einen Abstand von $\frac{\pi}{L}$ haben. Die Anzahl der Zustände pro Energieintervall dE ist somit:

$$D(E) = \frac{(2m)^{\frac{2}{3}}}{2\pi^2\hbar^3} \sqrt{E'} \begin{cases} E' = E - E_L & \text{für das Leitungsband} \\ E' = E_V - E & \text{für die Valenzbänder} \end{cases} \quad (3.2)$$

Außerhalb der Bänder gilt für die Zustandsdichte $D(E) = 0$. Dieser Ausdruck ermöglicht es später in Kapitel 3.3.2 die Besetzung der Bänder als Funktion der erzeugten Ladungsträgerdichte zu bestimmen.

3.2 Optische Eigenschaften

Die möglichen optischen Übergänge zwischen dem Leitungsband und den Valenzbändern durch Emission oder Absorption eines Photons sind ebenfalls in Abb. 3.2

zu sehen. Die energetischen Abstände von dem A, B und C Valenzband zu dem Leitungsband betragen entsprechend 3,437eV, 3,442eV und 3,485eV. Neben der Energie spielt auch die Polarisation der beteiligten Photonen relativ zu der Kristallrichtung eine wichtige Rolle. Die Symmetrien der beteiligten Bänder müssen einen Dipolübergang erlauben. Zudem finden bevorzugt optische Übergänge statt, bei denen die Ausrichtung des Elektronenspins erhalten bleibt. Für das A und B Valenzband ist dies der Fall, wenn das E-Feld des Photons senkrecht auf der c-Achse des Kristalls steht, bei dem C Valenzband für ein E-Feld parallel zur c-Achse.

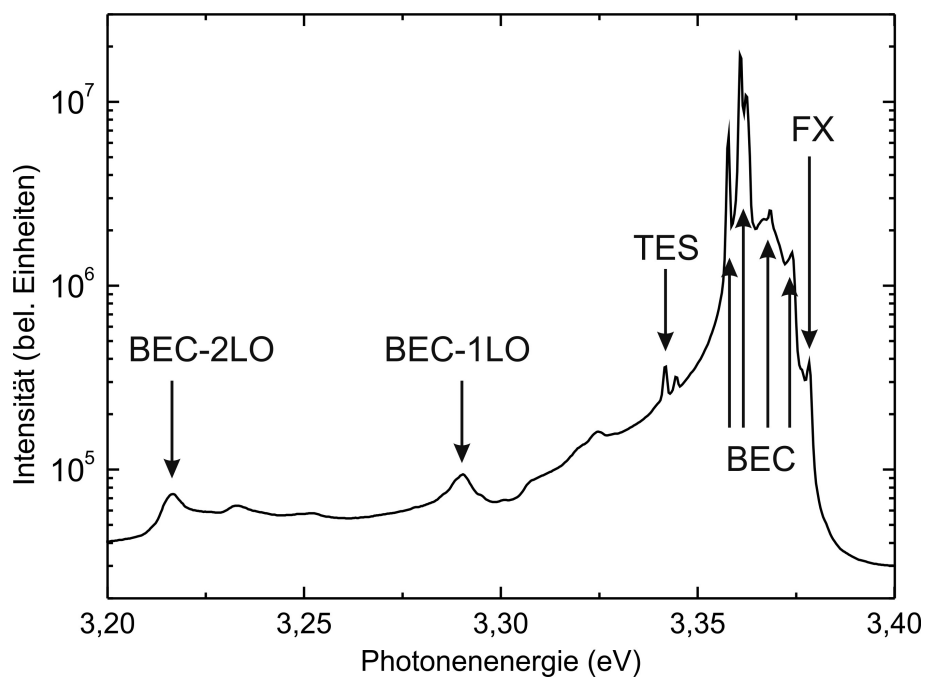


Abbildung 3.3: Photolumineszenzspektrum von ZnO bei tiefen Temperaturen. Bei 3,378eV erkennt man die Emissionsbande eines freien Exzitons (FX). Bei niedrigeren Energien liegen die Lumineszenzbanden aus verschiedenen gebundenen Exzitonen (BEC). TES bezeichnet die strahlende Rekombination eines donatorgebundenen Exzitons unter Anregung eines Elektrons des Donators. Phononenwiederholer (BEC-LO) sind im Abstand von je 72meV von der ursprünglichen Emissionslinie zu sehen.

Abb 3.3 zeigt ein Photolumineszenzspektrum von ZnO bei tiefen Temperaturen. Es ist ein deutlich komplexeres Spektrum zu erkennen, als von den drei direkten Übergängen vom Leitungsband in das A, B und C Valenzband zu erwarten wäre. Zudem sind die Photonenenergien gegenüber der Bandlücke abgesenkt. Die zugrundeliegenden strahlenden Rekombinationsvorgänge sollen im Folgenden erklärt werden.

Bisher haben wir Elektronen und Löcher näherungsweise als freie Teilchen betrach-

tet. Nähern sich jedoch ein negativ geladenes Elektron und ein positiv geladenes Loch an, können diese einen gebundenen Zustand eingehen. Dieser Zustand wird Exziton genannt und kann analog zum Wasserstoffatom mit dem relativen Abstand der Bindungspartner und einer reduzierten Masse m_r beschrieben werden:

$$m_r = \frac{m_e m_h}{m_e + m_h} \quad (3.3)$$

Da die Löcher aus den drei unterschiedlichen Valenzbändern stammen, unterscheidet man zwischen A, B und C Exzitonen. Analog zu dem Wasserstoffatom gibt es auch bei Exzitonen eine Reihe angeregter Zustände. Deren Bindungsenergie beträgt:

$$E_{\text{Bindung}} = Ry^* \frac{1}{n^2} \quad (3.4)$$

Ry^* ist die materialspezifische *Rydbergenergie* bzw. die Bindungsenergie des Exzitons im Grundzustand.

Ein Photon, welches durch die Rekombination eines freien Exzitons entsteht, trägt die um die Bindungsenergie des Exzitons abgesenkte Energie der Bandlücke.

$$\hbar\omega = (E_L - E_{V(A/B/C)}) - Ry^* \frac{1}{n^2} \quad (3.5)$$

In ZnO beträgt $Ry^* = 60$ meV für A, B und C Exzitonen. Diese Energie ist relativ groß im Verhältnis zu anderen Halbleitern (25 meV bei GaN). Insbesondere ist die Bindungsenergie größer als die thermische Energie bei Raumtemperatur von ca. 24 meV, weshalb im Gegensatz zu anderen Halbleitern strahlende Exzitonenrekombination auch bei Raumtemperatur beobachten lässt, allerdings aus einem thermisch stark homogen verbreiterten Exzitonenzustand (Halbwertbreite $\gtrsim 20$ meV [44]).

3.2.1 Gebundene Exzitonen

In Abb.3.3 ist die freie Exzitonenrekombination nur als kleine Schulter zu erkennen. Eine wesentlich stärkere Lumineszenz stammt von den gebundenen Exzitonen. In ZnO befinden sich immer eine Anzahl von Fremdatomen, die freie Exzitonen einfangen können, sofern die freiwerdende Bindungsenergie die thermische Energie übersteigt. Die typische Bindungsenergie von Donatoren in ZnO liegt bei 5-20 meV. Deshalb lässt sich die Lumineszenz gebundener Exzitonen nur bei kryogenen Temperaturen beobachten.

Bei Defekten wird zwischen neutralen Donatoren, ionisierten Donatoren und neutralen Akzeptoren unterschieden (s. Abb. 3.4). Die Bindung von Exzitonen an ionisierte Akzeptoren ist nicht stabil und geht in einen neutralen Akzeptor und ein Elektron

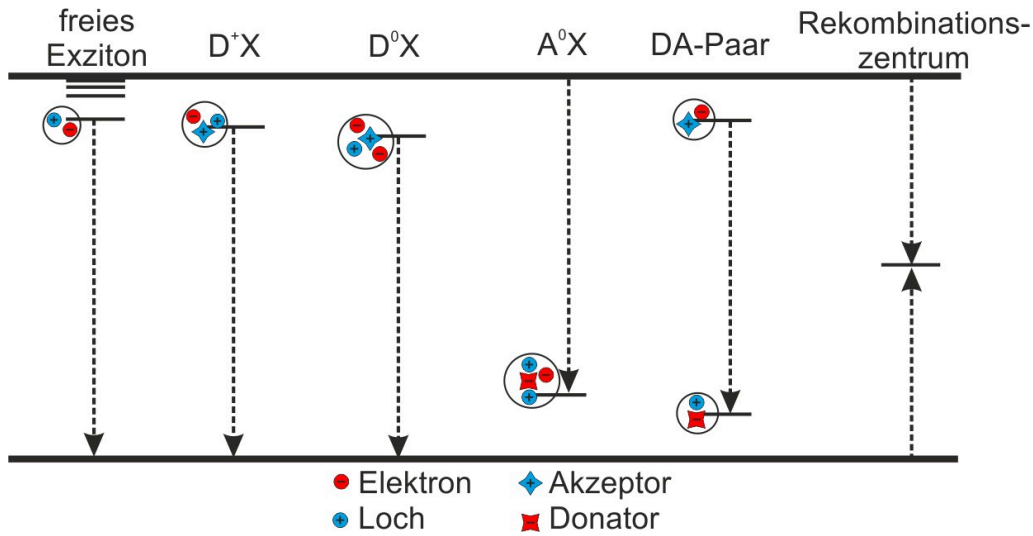


Abbildung 3.4: Energetische Position von Kristalldefekten in der Bandlücke. Die Pfeile stellen die optischen Übergänge dar. $D^{\pm}X$ = ionisierter / neutraler Donator, A^0X = neutraler Akzeptor, DA-Paar = Donator-Akzeptor Paar.

| Linie | Energie(eV) | Fremdstoff |
|-----------------|-------------|------------|
| I ₄ | 3.3628 | H[46] |
| I ₆ | 3.3608 | Al[46] |
| I _{6a} | 3.3604 | Al[47] |
| I ₈ | 3.3598 | Ga[46] |
| I ₉ | 3.3567 | In[46] |

Tabelle 3.1: Ein Auszug der energetischen Lagen von Rekombinationslinien der gebundenen Exzitonen mit entsprechender Zuordnung zu Fremdatomen in ZnO

über. Da ZnO intrinsisch n-leitend ist, gibt es im Regelfall mehr Donator-gebundene Exzitonen, als Akzeptor-gebundene Exzitonen. Eine Auflistung bekannter Rekombinationslinien mit ihrer spektralen Position findet sich in [45]. Teilweise können Rekombinationslinien bestimmten Fremdatomen zugeordnet werden, wodurch sich Rückschlüsse auf die Dotierung des untersuchten ZnO ziehen lassen. In der Tabelle 3.1 ist ein Auszug der Rekombinationslinien gegeben, die einem bestimmten Element zugeordnet werden können.

3.2.2 Phononenwiederholer

Die Quanten der Gitterschwingungen in einem Kristall werden durch Phononen beschrieben. In jedem Kristall gibt es akustische Phononen, bei denen die Gitteratome

in Phase schwingen. Sie bauen dabei kein Dipolmoment auf, weshalb keine Wechselwirkung mit dem elektromagnetischen Feld stattfindet. ZnO hat aufgrund seiner zweiatomigen Basis noch drei weitere Phononengruppen, bei denen die beiden Atomsorten gegenphasig schwingen. Dies erzeugt aufgrund des ionischen Charakters der Atombindung ein Dipolmoment, das für eine starke Photon-Phonon Wechselwirkung sorgt. Bei den einzelnen Photonengruppen wird nochmals zwischen zwei transversalen und einer longitudinalen Schwingungsmode unterschieden. Die Wechselwirkung mit den *longitudinal optischen Phononen* (LO-Phononen) ist hierbei am stärksten.

Auf der niederenergetischen Seite der Exzitonrekombination fallen weitere Emissionsbanden auf, welche einen regelmäßigen Abstand voneinander haben. Dies sind die sogenannten *Phononenrepliken*. Erzeugt ein Exziton, wenn es strahlend rekombiniert ein LO-Phonon, so ist die Energie des emittierten Photons um 72 meV abgesenkt[44]. Dies entspricht der Energie eines LO-Phonons. Da auch mehrere Phononen gleichzeitig erzeugt werden können, findet man eine Reihe von Emissionsbanden, welche je ein Vielfaches von 72 meV niederenergetischer als die entsprechenden reinen Exzitonrekombinationen liegen.

3.2.3 Lumineszenz aus tiefen Störstellen

Neben den bisher angesprochenen Lumineszenzbanden im UV-Spektralbereich existiert in den meisten ZnO-Kristallen eine breite Lumineszenzbande im sichtbaren Bereich. Diese werden von sogenannten *tiefen Störstellen* verursacht, welche eine große Energiedifferenz zu den Bändern besitzen. Dazu zählen unter anderem Kristalldefekte wie Sauerstoff- und Zinkleerstellen oder Sauerstoff- und Zinkatome auf Zwischengitterplätzen. Auch Fremdatome wie Kupfer können zur *Lumineszenz aus tiefen Störstellen* (kurz: DLE²) beitragen[42, 48].

Da die Kristalldefekte eine starke Verzerrung des Gitters mit sich ziehen, ist ihre Wechselwirkung mit Gitterschwingungen stark ausgeprägt. Eine große Anzahl von Phononenwiederholern, welche sich meist spektral überlagern, sorgt für das breite Emissionsspektrum im sichtbaren Bereich. Da in vielen Fällen der direkte strahlende Übergang verboten ist, sind oft nur die zugehörigen Phononenwiederholer sichtbar. Das Maximum der DLE liegt daher energetisch niedriger als das Energieniveau des eigentlichen Defekts. In reinem ZnO mit hoher Kristallqualität kommen nur wenige tiefe Störstellen vor. Dementsprechend hat die DLE eine geringe Intensität.

²eng.: deep level emission

3.2.4 Hochanregung in ZnO

Ziel dieser Arbeit ist es Random Lasing in ZnO zu untersuchen. Hierzu muss optische Verstärkung durch stimulierte Emission erreicht werden. Die bisher vorgestellten Exzitonenrekombinationsprozesse sind hierfür nur bedingt geeignet und liefern bei Raumtemperatur keine ausreichende Verstärkung. Die Photonenenergie der Emission darf nicht zu nahe an der Bandlücke liegen, da sonst Reabsorption die Verstärkung unterdrücken würde. Die Rekombination freier Exzitonen scheidet aus diesem Grund als Verstärkungsmechanismus aus. Gebundene Exzitonen und ihre Phononwiederholer besitzen zumindest bei tiefen Temperaturen eine gegenüber der Bandlücke ausreichend abgesenkte Energie, um das Problem der Reabsorption zu vermeiden. So ist es möglich, bei tiefen Temperaturen und homogen gepumpten Proben, stimulierte Emission aus exzitonen Prozessen zu beobachten. Bei höheren Temperaturen kommt es jedoch auch bei den gebundenen Exzitonen und ihren Phononenwiederholern zur Reabsorption [49].

Da ZnO einen sehr hohen Absorptionskoeffizient bei Photonenenergien oberhalb der Bandlücke besitzt ($2 \cdot 10^5$ /cm) lassen sich dicke Proben nur an der Oberfläche mit UV-Licht pumpen. Deshalb kann alternativ *Zwei-Photonen-Absorption* genutzt werden [50, 49]. Hierbei wird die Probe mit einem grünen oder roten Laser, für das ZnO transparent ist, durchleuchtet. Bei ausreichender Intensität können zwei Photonen über einen virtuellen Zwischenzustand absorbiert werden und ein Ladungsträgerpaar erzeugen. Die Effizienz der Zwei-Photonen-Absorption ist jedoch relativ gering und man ist auf niedrige Verstärkungen begrenzt.

Um dennoch hohe optische Verstärkung in ZnO zu realisieren, wird durch einen intensiven UV-Laser eine sehr hohe Ladungsträgerkonzentrationen erzeugt, welche zu neuen Rekombinationsprozessen führt. Steigt die Dichte der erzeugten Exzitonen an, wechselwirken diese gegenseitig über die Coulomb-Wechselwirkung. Da die Ladungsträgerpaare im folgenden nicht mehr unabhängig voneinander betrachtet werden können und ihre Wechselwirkung zudem von ihrer Dichte abhängt, spricht man hier von dem Bereich der *nichtlinearen Optik*. Ein Überblick über die stattfindenden Prozesse ist in Abb. 3.5 skizziert.

Bei höheren Anregungsdichten nimmt die Wahrscheinlichkeit zu, dass sich zwei freie Exzitonen nahe kommen. Durch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung können diese elastisch aneinander streuen (*X-X Streuung*). Dabei wird eines der beiden Exzitonen in einen angeregten Zustand angehoben. Je nach der neuen Hauptquantenzahl n ergibt sich ein Energieübertrag von $Ry^*(1 - \frac{1}{n^2})$ (analog zu der *Lyman-Serie* im Wasserstoffatom). Das andere Exziton zerfällt mit einer um den entsprechenden Energiebetrag abgesenkten Photonenenergie. Die sich daraus ergebenden Lumineszenzbanden werden entsprechend der Hauptquantenzahl n mit $P_1, \dots, P_n, \dots, P_\infty$ bezeichnet.

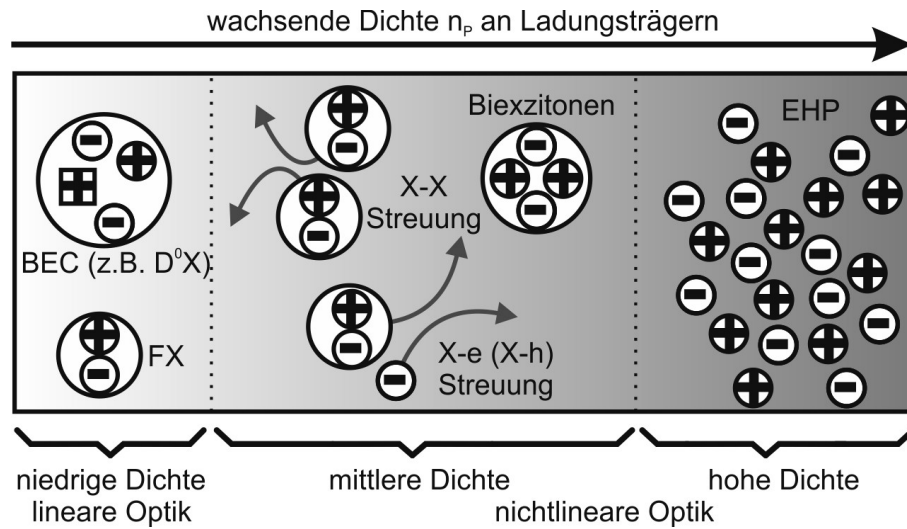


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der Prozesse, die bei unterschiedlichen Ladungsträgerkonzentrationen zur Lumineszenz beitragen, gemäß [51]. Dies sind: freie Exzitonen-Rekombination (FX), Donator gebundene Exzitonen (BEC), Exziton-Exziton-Streuung (X-X), Exziton-Elektron/-Loch Streuung (X-e/X-h), Biexzitonen und das Elektron-Loch-Plasma (EHP)

Neben der elastischen Streuung von zwei Exzitonen, kann es auch zu einem neuen gebundenen Zustand kommen. Dieser Zustand lässt sich wie ein H_2 -Molekül beschreiben und wird *Biexziton* genannt. Die Bindungsenergie des Biexzitons beträgt etwa 14 meV [42, 52]. Die aus der strahlenden Rekombination stammende Lumineszenzbande befindet sich energetisch um den Betrag der Bindungsenergie herabgesetzt, im Vergleich zu der Linie der freien Exzitonen. Diese Linie wird *M-Bande* genannt.

Bei steigender Ladungsträgerdichte oder steigender Temperatur nimmt die Anzahl der freien Elektronen und freien Löcher zu. Die Exzitonen können an diesen freien Ladungsträgern inelastisch streuen (*X-e, X-h Streuung*) [53].

3.3 Optische Verstärkung in ZnO

Bei niedrigen Temperaturen und mittleren Anregungsleistungen lässt sich in ZnO optische Verstärkung aus den P-Banden (X-X Streuung) beobachten. Bei höheren Temperaturen findet ein Übergang zu der Streuung von Exzitonen an freien Ladungsträgern statt (X-e, X-h Streuung) [54]. Um die für Random Lasing notwendige Verstärkung zu erreichen, sind jedoch hohe Anregungsleistungen notwendig. Bei den dadurch erzeugten Ladungsträgerkonzentrationen liegen keine Exzitonen mehr vor.

Stattdessen bildet sich ein *Elektron-Loch-Plasma* (kurz: EHP ³).

3.3.1 Elektron-Loch-Plasma (EHP)

Wird die Anregungsdichte weiter erhöht und mehr Exzitonen erzeugt, so sinkt ihr mittlerer Abstand. Dadurch beginnen die Ladungsträger sich gegenseitig abzuschirmen. Die Abschirmung lässt sich beschreiben, indem man das Coulomb-Potential durch ein *Yukawa-Potential* $V_Y(r)$ ersetzt, dessen Reichweite mit zunehmender Ladungsträgerzahl abnimmt:

$$V_Y \propto \frac{e^{-m|r|}}{|r|} \quad (3.6)$$

Ab einer kritischen Ladungsträgerkonzentration ist die Abschirmung schließlich so stark, dass es keine gebundenen exzitonischen Zustände mehr gibt. Diese wird die *Mott-Dichte* n_μ genannt.

Eine einfache Abschätzung der Mott-Dichte erhält man unter der Annahme, dass Exzitonen so lange existieren können, bis ihr mittlerer Abstand geringer wird als ihre räumliche Ausdehnung.

$$a_B^3 n_{Ex} \leq 1 \text{ für } n_{Ex} < n_\mu \quad (3.7)$$

a_B ist der Exzitonen-Bohrradius, der in ZnO etwa 1,8 nm beträgt [55], n_{Ex} ist die Exzitonendichte. Diese Abschätzung ist zwar anschaulich, liefert jedoch einen viel zu hohen Wert für die Mott-Dichte. Einen genaueren Wert liefert die Betrachtung der Exzitonenbindungsenergie (s. später bei Abb. 3.8) [44, 51].

Oberhalb der Mott-Dichte sind die Ladungsträger nicht mehr in Exzitonen gebunden, sondern bilden ein *Elektron-Loch-Plasma*. Das Banddiagramm in diesem Zustand ist in Abb. 3.6 skizziert. Das System befindet sich nicht im Gleichgewichtszustand und kann nur durch stetige Erzeugung neuer Ladungsträgerpaare aufrechterhalten werden. Dementsprechend gibt es zwei verschiedene *Quasi-Fermi-Niveaus* für Elektronen und Löcher. Die Differenz der beiden Fermi-Niveaus wird als chemisches Potential μ bezeichnet. Bei einem entarteten EHP ist das Leitungsband bis zum Quasi-Fermi-Niveau der Elektronen gefüllt, während bei den drei Valenzbändern oberhalb des Quasi-Fermi-Niveaus der Löcher die Zustände unbesetzt sind. Es liegt eine Besetzungsinversion vor, die optische Verstärkung erlaubt. Die Photonenenergie der Emission des EHP liegt dabei zwischen E_G und μ . Da die Bandstruktur von ZnO bekannt ist, lässt sich die Lage von $E_{Fe/h}$ bzw. μ aus der Ladungsträgerpaaranzahl n_p berechnen. Die Bänder sind gemäß der *Fermi-Dirac-Verteilung*, je nach

³eng.: Electron Hole Plasma

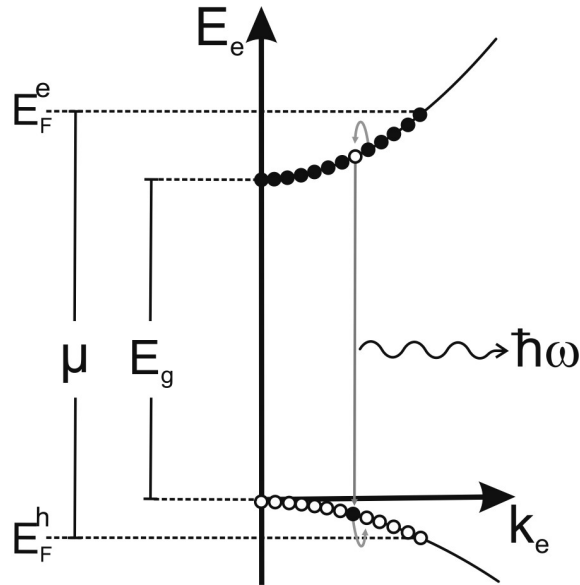


Abbildung 3.6: Bandstruktur im Falle eines entarteten EHP. In dem Zustand können Elektronen und Löcher strahlend rekombinieren.

Temperatur, gefüllt:

$$f_e = \frac{1}{\left(\exp\left(\frac{E - E_F^e}{k_b T}\right) + 1\right)} \quad (3.8)$$

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

Die Lage der beiden Quasi-Fermi-Niveaus $E_F^{e/h}$ erhält man mit Gleichung 3.8 implizit aus:

$$n_p = \int D_L(E) f_e dE \quad \text{bzw.} \quad n_p = \int D_V(E) f_h dE \quad (3.9)$$

mit $D_V(E) = D_V^A(E) + D_V^B(E) + D_V^C(E)$

$D_V^{A/B/C}$ sind hier die Zustandsdichten der drei Valenzbänder in ZnO, n_p die Anzahl der Ladungsträgerpaare.

Renormierung der Bandlücke

Im Experiment beobachtet man, dass sich die Emission aus einem EHP mit steigender Ladungsträgerkonzentration zu niedrigeren Energien verschiebt (siehe Abb. 3.7)

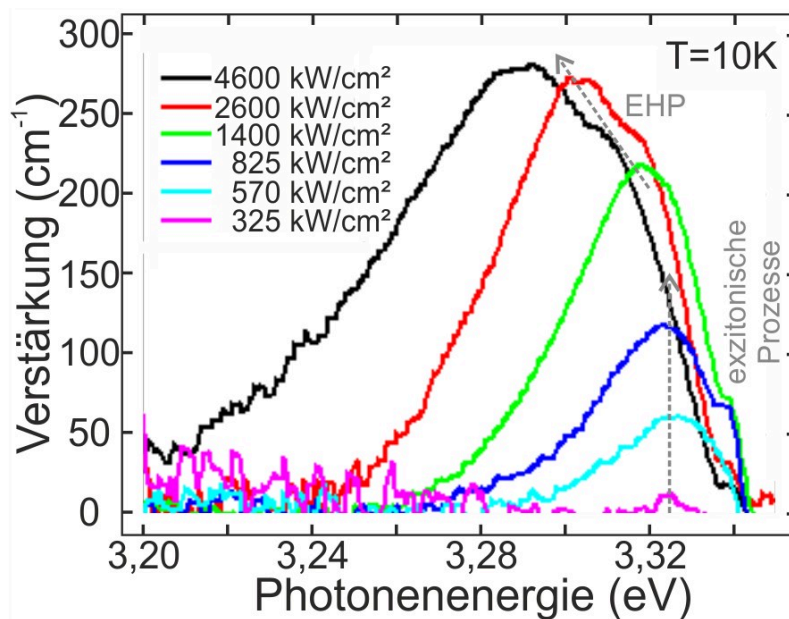


Abbildung 3.7: gemessene Verstärkungsspektren eines EHP in ZnO-Filmen bei tiefen Temperaturen. Ab einer Anregungsleistungsdichte von ca. 1000 kW/cm^2 dominiert die Verstärkung aus dem EHP. Bei höheren Anregungsleistungsdichten verschiebt sich die Verstärkung zu kleineren Photonenergien. Bildquelle: [56]

[56]. Dieses Phänomen basiert darauf, dass die Ladungsträger bei hohen Dichten nicht mehr statistisch verteilt sind. Man spricht deshalb auch oft von einem korrelierten EHP. Die Korrelation wird von zwei Effekten verursacht. Zum einen sorgt die Coulomb-Wechselwirkung dafür, dass Elektronen und Löcher ihresgleichen abstoßen. Der mittlere Abstand gleichartiger Ladungsträger ist also größer als bei einer statistischen Verteilung und sorgt damit für eine Absenkung der Coulomb-Energie. Zum anderen wird die Ladungsträgerverteilung von der Austausch-Wechselwirkung beeinflusst. Elektronen und Löcher besitzen einen halbzahligen Spin und unterliegen damit als Fermionen dem *Pauli-Prinzip*. Identische Teilchen mit gleich ausgerichtem Spin stoßen sich ab, was ebenfalls zu einem größeren Abstand gleichartiger Ladungsträger führt und dadurch zu einer weiteren Absenkung der Coulomb-Energie.

Die Bandlückenrenormierung wurde bei verschiedenen Halbleitern untersucht und von Vashishta et al. wurde eine Formel an die experimentellen Daten angepasst [57]. Die Renormierung der Bandlücke ist nahezu unabhängig von der Bandstruktur, weshalb die Formel für alle Halbleiter verwendet werden kann. Die Verschmälerung der Bandlücke bei Halbleitern lässt sich demnach mit der sogenannten *universellen Relation* beschreiben:

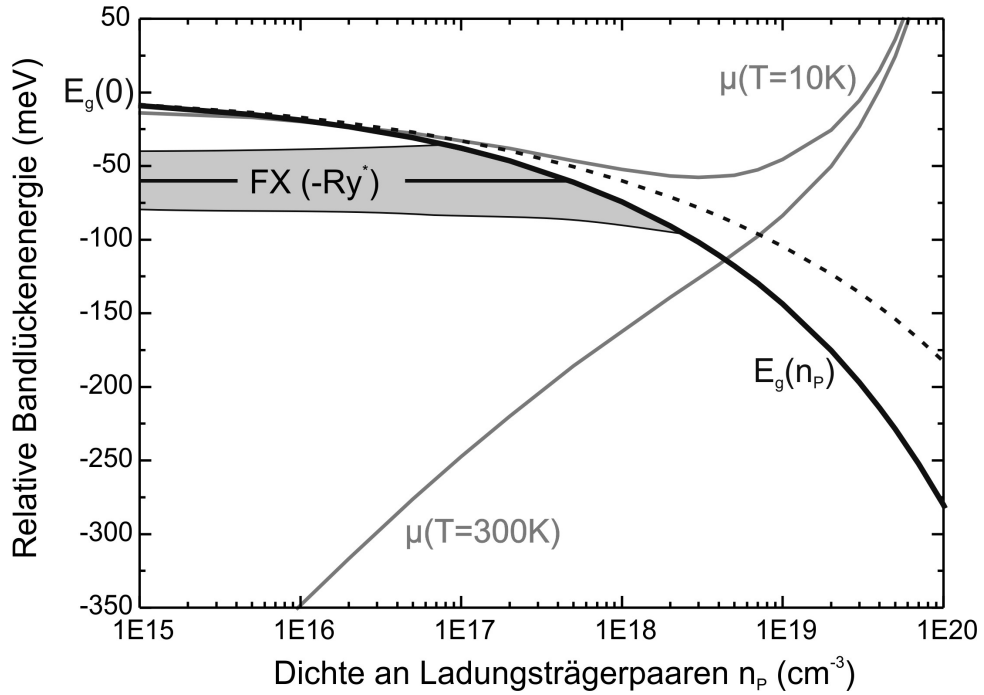


Abbildung 3.8: Skizze des Übergangs zu einem EHP gemäß [42]. Die Position der Bandlücke ist relativ zu ihrer Position bei niedrigen Ladungsträgerdichten aufgetragen. Die Energie der Exzitonen ist bei FX ($-Ry^*$) eingezeichnet. Die Abschirmung bei steigender Ladungsträgerdichte gleicht die Renormierung der Bandlücke aus, so dass sich die energetische Position der Exzitonen kaum ändert, bis ihre Bindungsenergie verschwindet. Dann existieren keine gebundenen Ladungsträger mehr und es liegt ein EHP vor. Der graue Bereich symbolisiert die homogene Verbreiterung der Exzitonienbindungsenergie bei Raumtemperatur. Hier findet ein fließender Übergang zu einem EHP statt. Wenn die energetische Position des chemischen Potentials μ höher liegt, als die Bandlücke, liegt ein invertierter Zustand vor.

$$E_g(n) = E_g(n=0) - Ry * \frac{a + br_s}{c + dr_s + r_s^2} \quad (3.10)$$

$$\text{mit } r_s = \left(\frac{4\pi a_B^3}{3} n \right)^{-\frac{1}{3}}$$

Die Parameter $a = -9,208$ und $b = -5,378$ wurden aus experimentellen Daten für ZnO von [51, 58] angepasst. Die Werte für die Parameter $c = 0,0152$ und $d = 3,0426$ wurden hingegen aus [57] übernommen. Der Verlauf der Bandlücke mit der Ladungsträgerdichte ist in Abb 3.8 zu sehen.

Rotverschiebung bei erhöhter Temperatur

Neben der Ladungsträgerdichte hat auch die Temperatur einen entscheidenden Einfluss auf die Bandlücke. Dafür sind zwei verschiedene Mechanismen verantwortlich. Zum einen sorgt die temperaturbedingte Ausdehnung des Kristallgitters für eine Annäherung von Leitungsband und Valenzbändern. ZnO besitzt jedoch einen sehr geringen thermischen Ausdehnungskoeffizient von $4,75 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ [59]. Der größere Teil der Veränderung wird von einer temperaturabhängigen Elektron-Gitter-Wechselwirkung verursacht [60]. Die Beziehung zwischen der Bandlücke und Temperatur lässt sich, mit Ausnahme von sehr tiefen Temperaturen, annähern durch:

$$E_C = E_0 - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (3.11)$$

E_0 entspricht der Bandlücke bei $T=0$, α und β sind freie Parameter, welche je nach Halbleiter ermittelt werden müssen. Eine Anpassung an Daten für ZnO aus [61] ergibt: $\alpha = 0,00185 \frac{\text{eV}}{\text{K}}$ und $\beta = 1873\text{K}$. Für höhere Temperaturen wird die Bandlücke kleiner. Es ist eine Rotverschiebung der Emission zu erwarten.

3.3.2 Rechnungen zur spektralen Verstärkung aus einem EHP

Mit den bisher vorgestellten Relationen ist man nun in der Lage, das Verstärkungsspektrum aus einem EHP in Abhängigkeit von der Temperatur und der Ladungsträgerdichte numerisch zu berechnen. Da die spektrale Verteilung des Verstärkungsspektrums von Interesse ist, werden zunächst die Übergänge, welche zu einer bestimmten Frequenz ω beitragen, betrachtet. Für Photonenenergien $\hbar\omega$ kleiner der renormierten Bandlücke gibt es keine verstärkenden oder absorbierenden Übergänge, weshalb der Verstärkungsfaktor 0 angenommen wird. Die Bandlücke wird dabei gemäß Gleichung 3.11 und 3.10 entsprechend der Temperatur und Ladungsträgerdichte renormiert. Für $\hbar\omega > E_G$ gilt aufgrund der Energieerhaltung (siehe Abb. 3.6):

$$\hbar\omega = E_1 - E_2 \quad (3.12)$$

Der Impuls der Photonen kann in erster Näherung als verschwindend klein angenommen werden. Somit folgt aus der Impulserhaltung:

$$E_1(\omega) = E_V^{A/B/C} - \frac{m_r}{m_h}(\hbar\omega - (E_L - E_V^{A/B/C})) \quad (3.13)$$

$$E_2(\omega) = E_L + \frac{m_r}{m_e}(\hbar\omega - (E_L - E_V^{A/B/C})) \quad (3.14)$$

m_r ist dabei die reduzierte Masse $\frac{m_e m_h}{m_e + m_h}$ und m_e und m_h die Krümmung der beteiligten Bänder. Gemäß [62] erhält man mit den beiden Energien eine kombinierte Zustandsdichte für Bandübergänge mit der entsprechenden Photonenenergie:

$$D(\omega) = \frac{(2m_r)^{3/2}}{\pi \hbar^2} \sqrt{\hbar\omega - (E_L - E_V^{A/B/C})} \quad (3.15)$$

Mit Hilfe der Fermiverteilung aus Gleichungen 3.8 lässt sich damit der Verstärkungskoeffizient qualitativ berechnen.

$$g(\omega) \propto D(\omega) (f_e(E_2(\omega)) + f_h(E_1(\omega)) - 1) \quad (3.16)$$

Der Verstärkungskoeffizient $g(\omega)$ nimmt für manche Werte von ω negative Werte an. In diesen Frequenzbereichen tritt Absorption auf. Der Verstärkungsfaktor hängt von der Oszillatorstärke der Band-Band-Übergänge ab. Bezüglich Verstärkung ist die Oszillatorstärke durch die Abschirmung der Coulombkräfte in einem EHP reduziert. Deshalb gibt es eine Asymmetrie zwischen Absorption und Verstärkung. Während experimentelle Werte der Absorption im Bereich von 10^5cm^{-1} liegen, wurden für die Verstärkung aus einem EHP lediglich Werte im Bereich von 10^3cm^{-1} - 10^4cm^{-1} gemessen [36, 44, 63]. Zum Teil ergeben sich auch experimentell geringere Verstärkungsfaktoren, wenn das ZnO-Volumen nicht homogen mit einem EHP gefüllt ist.

Die Rechnung trifft keine Aussagen über absolute Verstärkungswerte und beschränkt sich auf beliebige Einheiten. Zudem enthält dieses einfache Modell nur direkte Bandübergänge. Weitere Einflüsse, die zu einer anderen Form des Verstärkungsspektrums führen, wie indirekte Übergänge bei Kristall-Defekten, ein „final state damping“ oder ein erhöhter Verstärkungskoeffizient nahe der Fermi-Kante durch exzitronische Verstärkung, werden nicht berücksichtigt [64]. Dennoch lassen sich damit qualitative Aussagen über die spektrale Verteilung der Verstärkung bei verschiedenen Temperaturen und Ladungsträgerkonzentrationen treffen. In Abb. 3.9 sind die Einflüsse der Temperatur und der Ladungsträgerkonzentration gut zu erkennen. Ein Vergleich der berechneten Verstärkungsspektren mit experimentellen Werten folgt in Kapitel 5.6.1.

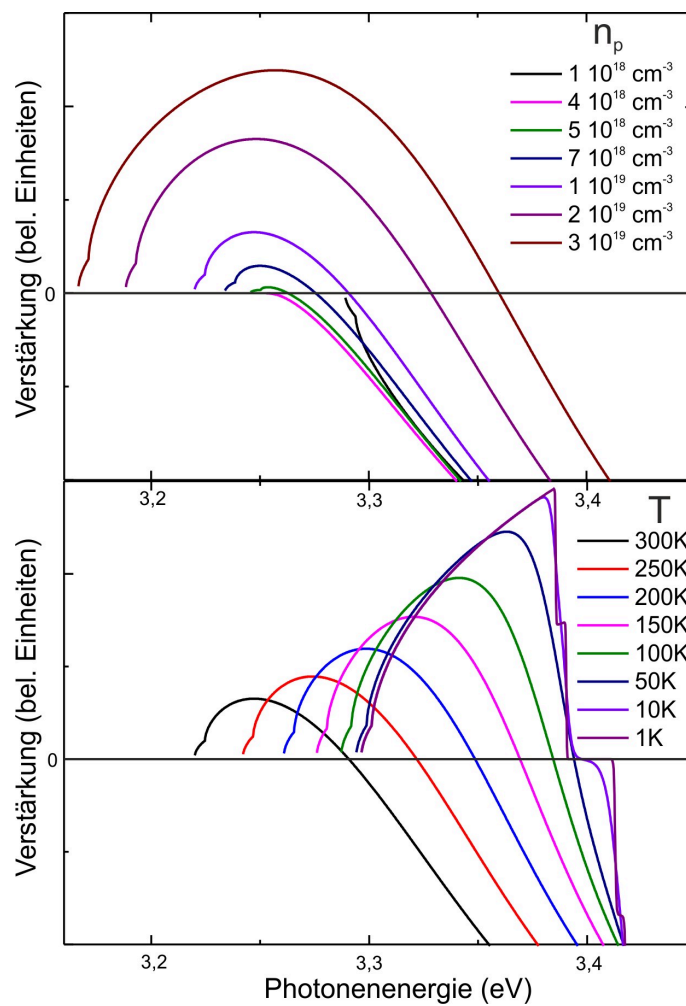


Abbildung 3.9: Berechnung des Verstärkungsspektrums eines EHP. Das obere Schaubild zeigt den Einfluss der Ladungsträgerdichte auf den Verstärkungskoeffizienten bei einer konstanten Temperatur von 300 K. Unterhalb der Nulllinie liegt Absorption vor. Im unteren Schaubild ist der Temperatureinfluss bei einer konstanten Ladungsträgerdichte von 10^{19} cm^{-3} verdeutlicht.

Fazit

In diesem Kapitel wurde die Eignung von ZnO als Materialsystem für Laseremission diskutiert. Der hohe Brechungsindex von ZnO begünstigt zudem die Lokalisierung von Licht durch starke Streuung in Pulvern. Dies ist eine notwendige Voraussetzung, wenn stark lokalisierte Moden in einem Random Laser untersucht werden sollen.

Im Bereich niedriger Anregung existieren zahlreiche Lumineszenzbanden, die Rückschlüsse auf die Kristallqualität bzw. eventuell vorhandene Fremdatome erlauben. Dies ist für die Charakterisierung der ZnO-Pulver interessant. Um die für Laseremission notwendige optische Verstärkung zu erreichen, ist jedoch die Erzeugung eines EHP notwendig. Durch starke optische Anregung von ZnO können für Random Lasing ausreichende Verstärkungsfaktoren erreicht werden. Die Einflüsse von Temperatur und Ladungsträgerkonzentration auf das Verstärkungsspektrum wurden ebenfalls erläutert. Mit Hilfe der vorgestellten Rechnung lässt sich besser verstehen, wie diese Einflüsse die Laseremission verändern (s. Kap. 5.6.1).

Kapitel 4

Charakterisierung der ZnO-Pulver

Dieses Kapitel fasst die Untersuchungen zusammen, mit denen ein möglichst gut geeignetes ZnO-Pulver für die folgenden Random Lasing Experimente gefunden werden soll. Da ZnO bereits für industrielle Zwecke in Mengen von ca. einer Millionen Tonnen pro Jahr hergestellt wird, ist es nicht schwierig verschiedene Bezugsquellen zu finden [6]. Es sollen jedoch möglichst reine ZnO-Pulver verwendet werden, deshalb wird die Auswahl auf kommerzielle Produkte beschränkt, wie sie beispielsweise für die pharmazeutische Industrie verwendet werden.

Die Pulver werden im Folgenden nach ihrer mittleren Korngröße benannt, die genaue Bezeichnung und Hersteller befindet sich im Anhang. Von besonderem Interesse ist die mittlere freie Weglänge der Photonen in den Pulvern, da diese sich auf die Laserschwelle in einem Random Laser auswirkt. Besonders kurze mittlere freie Weglängen sind dabei im Bereich der Mie-Streuung zu erwarten, also wenn die Partikelgröße von der gleichen Größenordnung wie die Wellenlänge ist. Diese Bedingung ist für nahezu alle kommerziell erhältlichen Pulver, die untersucht wurden, erfüllt.

4.1 Elektronenmikroskopische Untersuchung (SEM)

Zunächst wurden die nanokristallinen ZnO-Pulver mittels eines Elektronenmikroskops (kurz: SEM ¹) untersucht, um deren mittlere Partikelgröße herauszufinden. Eine Zusammenstellung der SEM-Aufnahmen ist in Abb. 4.1 zu sehen.

Anhand der Aufnahmen wurden die mittleren Partikelgrößen und deren Standardabweichungen bestimmt. Die Bezeichnung der Pulver im Rahmen dieser Arbeit ent-

¹Scanning Electron Microscope

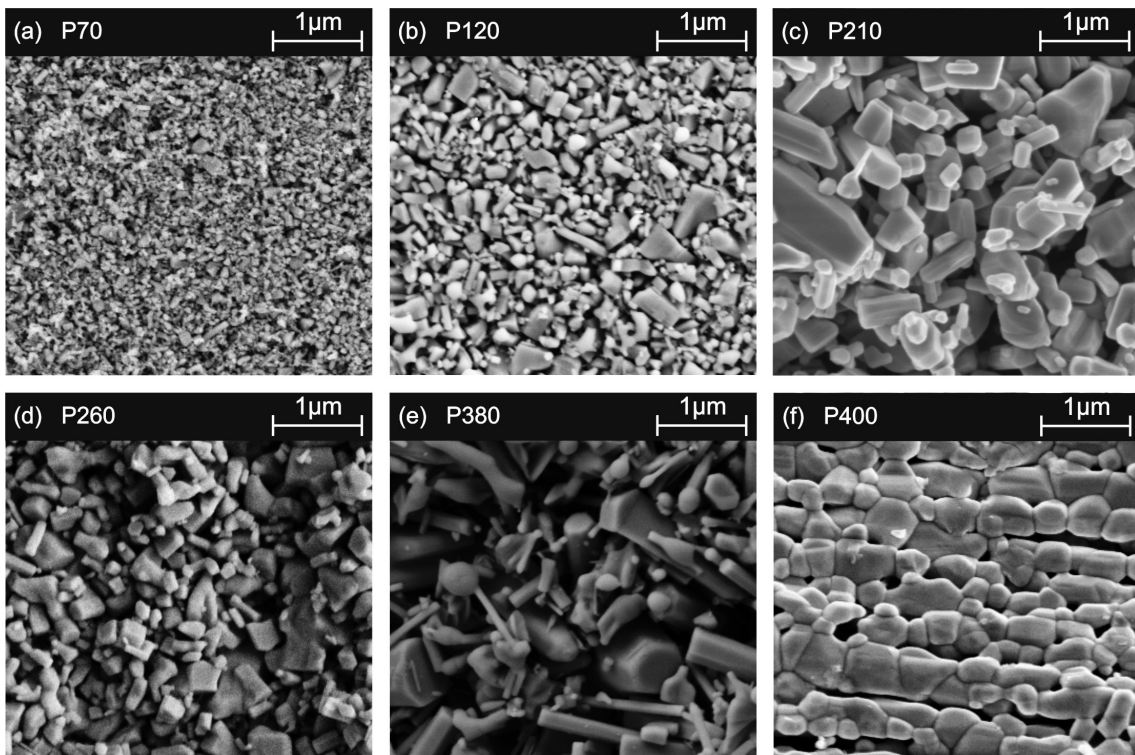


Abbildung 4.1: Elektronenmikroskopische Untersuchung der Pulver

spricht den ermittelten mittleren Korngrößen in nm (s. Tabelle 4.1). Man erkennt deutliche Unterschiede in der Korngrößenverteilung der verschiedenen Pulver. Alle Pulver liegen dennoch in einem Bereich, in dem Mie-Streuung zu erwarten ist. Die Größe der ZnO-Kristalle ist auf der einen Seite groß genug, dass quantenmechanische Effekte (confinement), die man z.B. von Quantenpunkten kennt, noch nicht berücksichtigt werden müssen. Auf der anderen Seite sind die ZnO-Kristalle klein genug, dass es kaum Kristalle gibt, die als eigenständige Laserresonatoren fungieren könnten. Die Form der ZnO-Kristalle ist unregelmäßig.

Eine Ausnahme stellt höchstens das Pulver P400 dar, in dem sich einige säulenartige, hexagonale Kristalle befinden. Um nicht die Laseremission einer einzelnen ZnO-Nanosäule mit Random Lasing zu verwechseln, wurde dieses Pulver nicht für die Random Lasing Experimente verwendet.

Eine weitere Besonderheit weist das Pulver P380 auf. Aus den SEM-Aufnahmen ist zu erkennen, dass die einzelnen Kristalle teilweise miteinander verschmolzen sind. Sie bilden Partikel in der Größe von etwa 10-50 μm. Da Licht auch an den Korngrenzen innerhalb eines Kristalls gestreut werden kann, ist jedoch zu erwarten, dass sich das P380 Pulver nicht grundlegend von den anderen Pulvern unterscheidet.

| Pulver | Herstellerbezeichnung | Korngröße (nm) \pm Standardabweichung (nm) | Quanteneffizienz bei Raumtemperatur |
|--------|-----------------------|---|--|
| P70 | Ad Nano | 70 ± 30 | 0,002 |
| P120 | Pharma 8 | 120 ± 60 | 0,025 |
| P210 | Pro Analyti | 210 ± 130 | unbekannt |
| P260 | Emprove | 260 ± 140 | 0,025 |
| P380 | Weißiegel | 380 ± 230 | 0,04 |
| P400 | Puratronic | 400 ± 180 | 0,03 |

Tabelle 4.1: Überblick der Korngrößen der untersuchten Pulver

Bei den Experimenten hat sich gezeigt, dass die optischen Eigenschaften durch das Zusammenschmelzen der Kristalle nicht maßgeblich verändert wird.

4.2 Probenherstellung

Eine wichtige Eigenschaft der ZnO-Pulver in Bezug auf Random Lasing ist die mittlere freie Weglänge der Photonen l . Wie bereits in Kapitel 2.2.2 gezeigt wurde, lässt sich l durch die Messung kohärenter Rückstreuung bestimmen. Dafür sind Proben notwendig, die aus einer möglichst gleichmäßigen Pulverschicht mit flacher Oberfläche bestehen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Reihe von Herstellungsverfahren getestet. Das ZnO-Pulver wird dabei in ein Lösungsmittel (Wasser, Ethanol oder Aceton) gegeben, um eine Dispersion herzustellen, die sich besser verteilen lässt als das trockene Pulver. Die Dispersion kann dann wie eine streichfähige Farbe verarbeitet werden.

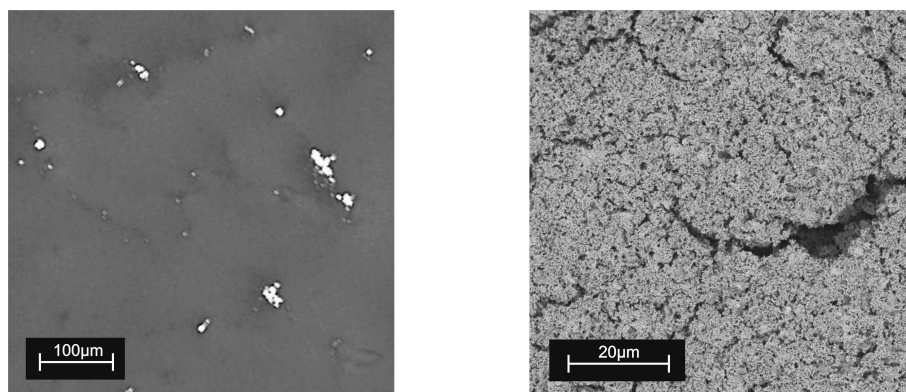


Abbildung 4.2: links: Eine mittels Lackschleuder hergestellte Pulverschicht weist Lücken auf. rechts: Trocknungs-Risse in einer durch Aufstreichen hergestellten Pulverschicht.

Das Problem dabei ist, dass sich, wie in Abb. 4.2 zu sehen, beim Bestreichen von Substraten keine gleichmäßige Schicht herstellen lässt. Auch mit einer Lackschleuder ergeben sich immer Schwankungen der Schichtdicken. Die besten Ergebnisse konnten mit einer Airbrush-Pistole erzielt werden. Eine dünnflüssige Dispersion in Ethanol wird dabei auf das Substrat aufgesprüht. Das Verhältnis von Druckluft zu dem Dispersionsfluss muss so gewählt werden, dass das Ethanol sofort verdampft nachdem es auf das Substrat trifft, um eine feste Pulverschicht zu erhalten. Mit diesem Verfahren lassen sich lückenlose, homogene Schichten herstellen.

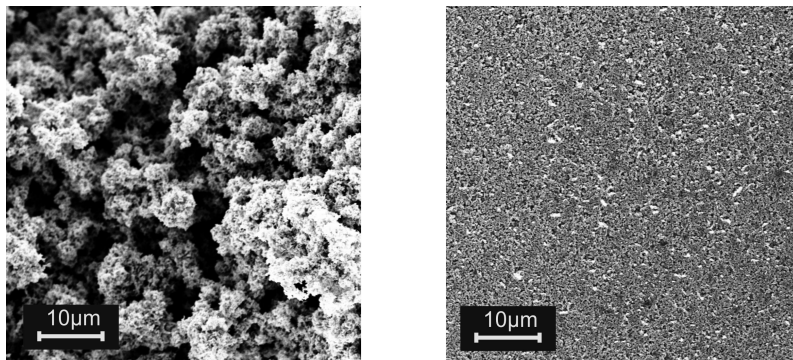


Abbildung 4.3: links: direkt nach dem aufspritzen, rechts: nach dem Walzen.

Unter dem Elektronenmikroskop (s. Abb. 4.3) erkennt man jedoch, dass die Oberfläche nach dem Aufspritzen noch viel zu rau ist. Die mikroskopischen Unebenheiten lassen sich jedoch durch anschließendes Walzen mit einem Glaszylinder beseitigen. Die verbleibende Rauigkeit der Proben ist nun lediglich in der Größenordnung der Partikelgröße. Somit sind diese Proben bestens für die Messung kohärenter Rückstreuung geeignet.

4.3 Bestimmung der mittleren freien Weglänge

Die mittlere freie Weglänge der Photonen lässt sich durch die Messung kohärenter Rückstreuung (CBS) bestimmen (s. Kap. 2.2.2). Der Messaufbau für die CBS-Messung ist schematisch in Abb. 4.4 dargestellt. Als kohärente Lichtquelle wurde ein HeNe-Laser verwendet, der einen Dauerstrich-Laserstrahl mit einer Wellenlänge von 633 nm liefert. Der Strahl wird über eine Teleskop-Optik bis zu einem Durchmesser von ca. 10 mm aufgeweitet, um eine homogene Ausleuchtung der Probe zu gewährleisten. Das rückgestreute Licht von den Pulverproben ist zunächst durch ein starkes Fleckenmuster² geprägt, welches die kohärente Rückstreuung überdeckt.

²eng: speckle

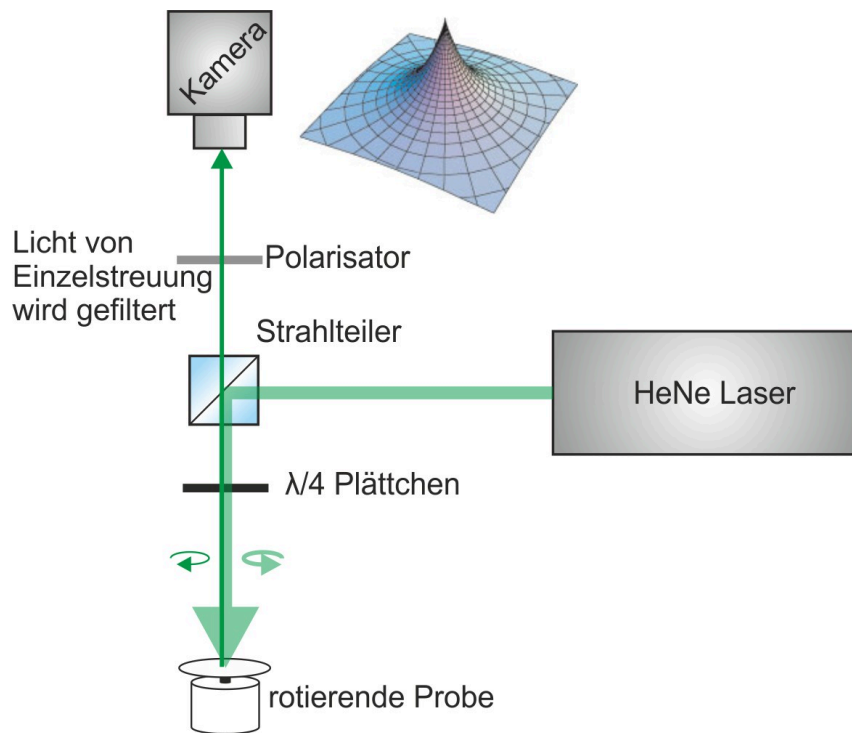
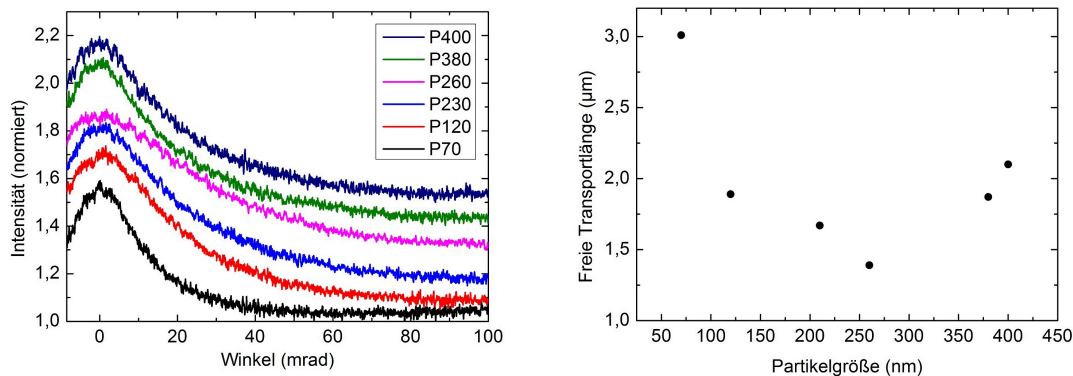


Abbildung 4.4: Versuchsaufbau zur Messung kohärenter Rückstreuung

In [25], nach dessen Vorlage der Versuch aufgebaut ist, wurden streuende Partikel in einer Dispersion gemessen. Durch die stetige Bewegung der Partikel in der Flüssigkeit mitteln sich die Fleckenmuster, die auf einer bestimmten Verteilung der Partikel beruhen, weg. Da bei den ZnO-Pulverproben sich die streuenden Partikel nicht bewegen, wurden sie auf einer rotierenden Platte befestigt, um das störende Interferenzmuster zu eliminieren.

Ein weiterer störender Faktor kommt von der direkten Reflektion von Licht (Einfachstreuung). Licht, welches direkt an der Oberfläche der ZnO-Pulver zurückgestreut wird, enthält keine Information über die mittlere freie Weglänge zwischen den einzelnen Streuprozessen und ist somit störender Hintergrund. Dieses Licht kann jedoch gezielt herausgefiltert werden, indem der sogenannte helizitätserhaltende Kanal des rückgestreuten Lichts untersucht wird [65]. Dazu wird ein $\frac{\lambda}{4}$ -Plättchen in den Strahlengang gesetzt. Das linear polarisierte Licht des Lasers wird in links zirkular polarisiertes Licht umgewandelt. Bei direkt zurück reflektiertem Licht, bleibt die Helizität erhalten. Das Licht ist dann rechts zirkular polarisiert und durchquert erneut das $\frac{\lambda}{4}$ -Plättchen. Somit erhält man linear polarisiertes Licht, welches man mit einem Polarisationsfilter abblocken kann.

Mittels einer CCD-Kamera lässt sich nun die Intensitätsverteilung des rückgestreu-



(a) Normierte Intensität in Abhängigkeit von dem Streuwinkel. Die Messkurven sind zur besseren Sichtbarkeit versetzt dargestellt.

(b) Mittlere freie Weglänge l in Abhängigkeit der Partikelgröße

Abbildung 4.5: Messergebnisse der kohärenten Rückstreuung

ten Lichts aufnehmen, welche die Form eines Kegels besitzt (s. Abb. 4.4 oben). In Abb. 4.5(a) sind die Querschnitte der Rückstreukegel für die verschiedenen Pulver zu sehen. Man erkennt, dass die Intensität in direkter Rückstreurichtung nicht ganz die doppelte Intensität des Untergrunds erreicht. Dies bedeutet, dass längere Streuwege in den Proben einen geringeren Beitrag liefern. Absorption ist eine mögliche Ursache dafür, jedoch beeinflusst diese nicht die Breite des Rückstreukegels [66]. Gemäß Formel (2.16) lässt sich aus der Halbwertbreite der Rückstreukegel die mittlere freie Weglänge l berechnen. Die Ergebnisse sind in Diagramm 4.5(b) dargestellt. Die Weglänge weist ein Minimum bei einer Partikelgröße d von etwa 260 nm auf und steigt sowohl zu kleineren, als auch zu größeren Partikeln an. Der weitere Verlauf in den Bereichen der Rayleigh- und geometrischen Streuung lässt sich folgendermaßen abschätzen.

$$l = \frac{1}{\kappa} = \frac{1}{\rho\sigma} \propto \frac{d^3}{\sigma} \begin{cases} \sigma \propto d^6 \Rightarrow l \propto d^{-3} & \text{Rayleigh; kleine } d \\ \sigma \propto d^2 \Rightarrow l \propto d & \text{geometrisch; große } d \end{cases} \quad (4.1)$$

Dabei wird ausgenutzt, dass die Dichte der Partikel in einem gepressten Pulver proportional zu d^{-3} ist. Man sieht also, dass mit dem weiteren Verlauf der Partikelgröße, sowohl zu größeren als auch zu kleineren Durchmessern, die mittlere freie Weglänge weiter ansteigt. Das absolute Minimum für l sollte sich somit innerhalb unseres Messbereiches befinden.

Der kleinste gemessene Wert für die mittlere freie Weglänge der Photonen ist relativ groß im Vergleich zu der Partikelgröße. Eine genauere Vorstellung für die zu erwartenden mittleren freien Weglängen liefern die Simulationen von R. Frank und

4.3 Bestimmung der mittleren freien Weglänge

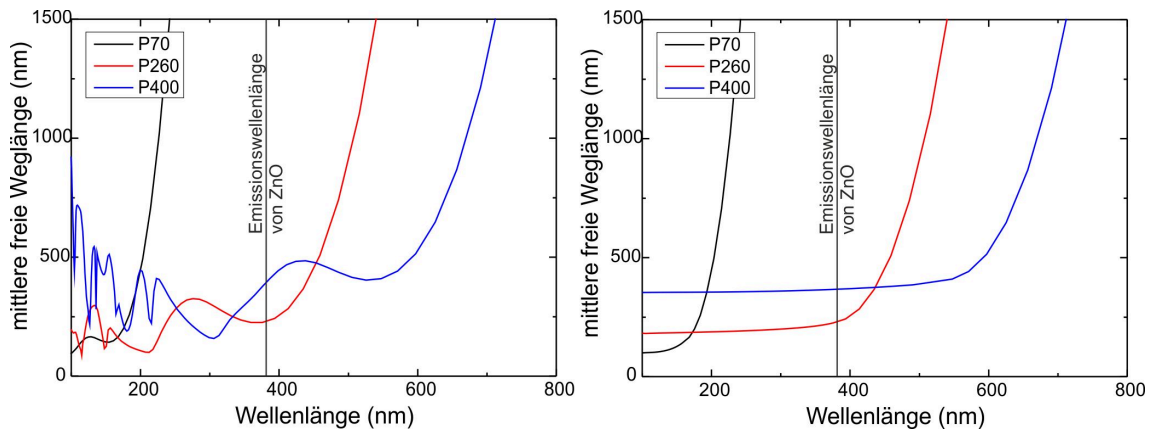


Abbildung 4.6: Links: Simulation der mittleren freien Weglänge für sphärische Streuer. Rechts: Schematische Darstellung ohne die Mie-Resonanzen. Die kleinste freie Weglänge der Photonen mit 380nm Wellenlänge ist für das Pulver P260 zu erwarten.

A. Lubatsch, welche auf die untersuchten ZnO Pulver angepasst wurden [67]. Bei der Simulation wird die mittlere freie Weglänge in Abhängigkeit von der Wellenlänge für zufällig verteilte sphärische Partikel berechnet. Die Größenverteilung der ZnO Partikel wird berücksichtigt, indem eine Mischung aus größeren und kleineren Partikeln berechnet wird. Die Ergebnisse der Simulationen sind für drei der Pulver in Abb. 4.6 links zu sehen.

Die Mie-Resonanzen sind in der Simulation bei kleinen Wellenlängen deutlich zu erkennen. Es ist jedoch anzunehmen, dass diese in den ZnO-Pulvern schwächer ausfallen, aufgrund der unregelmäßigen Form der Partikel. Deshalb wird in Abb. 4.6 rechts über die Mie-Resonanzen gemittelt. Beim Pulver P70 sind die Partikel viel kleiner als die Emissionswellenlänge von ZnO (~ 380 nm). Deshalb ergibt sich für diese Wellenlänge eine sehr große mittlere freie Weglänge. Das Pulver P260 besitzt für $\lambda = 380$ nm die kleinste freie Weglänge, welche in etwa seiner Partikelgröße entspricht.

Es gibt zwei Effekte welche erklären warum bei dem Experiment eine größere mittlere freie Weglänge gemessen wurde, als theoretisch erwartet wird. Zum Einen wurde bei der Messung eine längere Wellenlänge von 630 nm verwendet, welche von den Pulvern schwächer gestreut wird, als die Emissionswellenlänge von ZnO. Zum Anderen ist der Brechungsindex von ZnO wellenlängenabhängig [12, 68], was in der Simulation nicht berücksichtigt wird. Bei Wellenlängen nahe der Bandkante steigt der Brechungsindex von ZnO auf bis zu $n = 2,5$ an. Bei 630nm besitzt ZnO einen geringeren Brechungsindex, weshalb eine größere mittlere freie Weglänge zu erwarten ist.

4.4 Laserschwellen

Für die Random Lasing Experimente wird ein Pulver mit einer möglichst niedrigen Laserschwelle benötigt. Da Random Lasing auf dem Einschluss von Licht durch starke Streuung beruht, sind die geringsten Laserschwellen für Pulver mit einer kurzen mittleren freien Weglänge zu erwarten. Allerdings sind auch andere Faktoren wie die *Quanteneffizienz* der ZnO-Pulver mit einzubeziehen. Demnach ist es erforderlich, die Laserschwellen experimentell zu bestimmen.

Für die Bestimmung der Laserschwellen werden, wie auch bei der CBS-Messung, flache Pulverschichten hergestellt. Die Anregung erfolgt mit einem UV-Laser, dessen Wellenlänge knapp oberhalb der Bandlücke von ZnO liegt, damit nicht zu viel thermische Energie in dem Halbleiter erzeugt wird. Dazu benutzt man einen gepulsten, frequenzverdreifachten Nd:Yag Laser (5 ns Pulsdauer; $\lambda = 355 \text{ nm} \hat{=} 3,493 \text{ eV}$). Die Durchmesser des Anregungsflecks betragen bei den Messungen etwa $100 \mu\text{m}$. Die Anregung mit kurzen Pulsen erlaubt es, während eines Pulses eine sehr hohe Anregungsleistung zu erzielen, ohne auf längeren Zeitskalen zu viel thermische Energie in den ZnO-Pulvern zu erzeugen. Die Pulsdauer ist jedoch länger als die typischen Lebenszeiten von Ladungsträgerpaaren. Diese betragen in ZnO $\tau \lesssim 200 \text{ ps}$. Man kann also davon ausgehen, die gleichen Lasereigenschaften wie unter kontinuierlicher Anregung zu beobachten. Es handelt sich somit um eine *quasistationäre* Anregung.

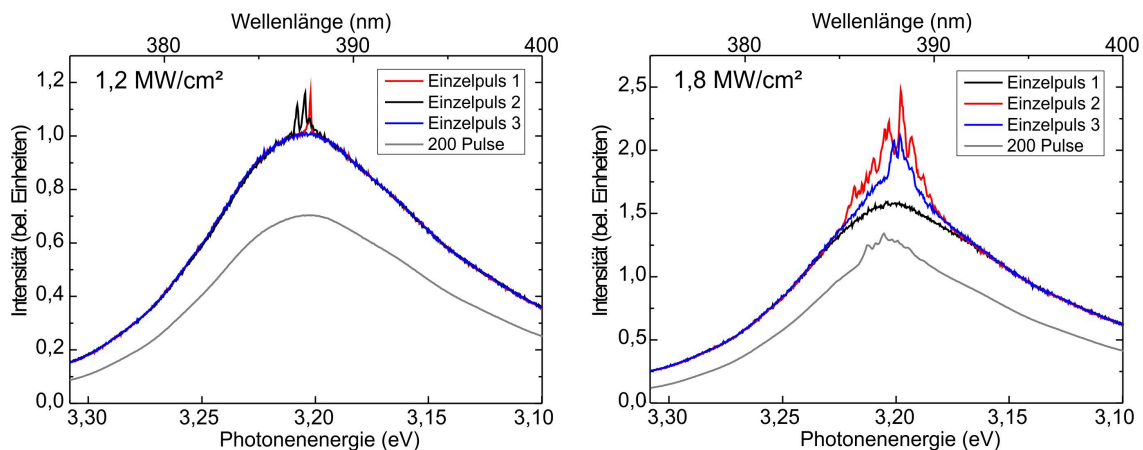


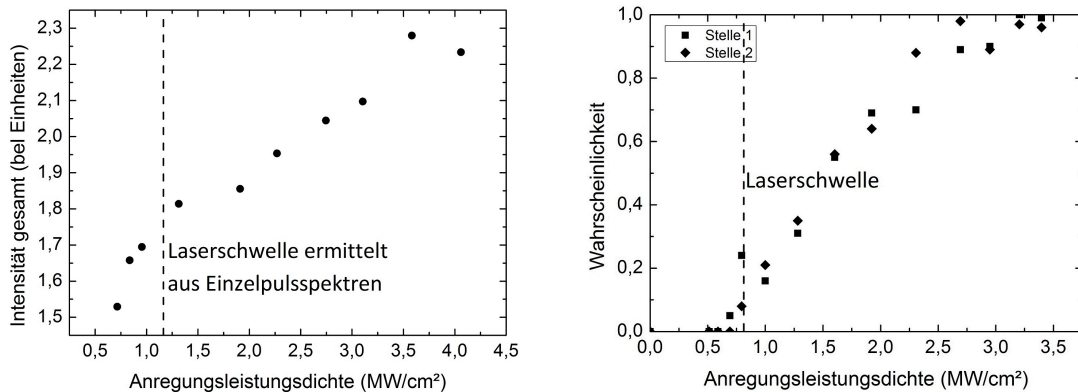
Abbildung 4.7: Fluktuationen der Emission eines Random Lasers. Links: im Bereich der Laserschwelle, rechts: oberhalb der Laserschwelle. Die über 200 Pulse gemittelte Spektren sind zur besseren Sichtbarkeit verkleinert dargestellt.

Die Anregungsleistungsdichte ist hoch genug um ein EHP zu erzeugen. Man beobachtet also unterhalb der Laserschwelle zunächst ein relativ breites Emissionsspek-

trum (s. Abb. 4.7 links). Erhöht man langsam die Intensität des Anregungslasers, beobachtet man zunächst eine Rotverschiebung, wie sie aufgrund der Bandlückenrenormierung (s. Kapitel 3.3.1) zu erwarten ist.

Erhöht man die Intensität weiter, treten in den Einzelpulsspektren vereinzelt scharfe Emissionslinien auf. Dies sind Anzeichen für stimulierte Emission aus Random Lasing Moden. Es ist jedoch eine starke Fluktuation zwischen den einzelnen Anregungspulsen zu beobachten. Die schmalen Emissionslinien tauchen nur bei wenigen Messungen auf und sind an verschiedenen spektralen Positionen zu beobachten. Integriert man die Intensität über viele Anregungspulse, so liefern die Lasermoden nahe an der Laserschwelle keinen signifikanten Beitrag. Erst wenn die Anregungsintensität weit über der Laserschwelle liegt, lässt sich auch in den integrierten Spektren die Laseremission erkennen. Trotz der starken Fluktuationen hat die Laseremission in den integrierten Spektren eine erkennbare Modenstruktur, welche bei jeder Messung ähnlich aussieht.

Bei herkömmlichen Lasern wird die Laserschwelle über die spektral integrierte Intensität der Emission definiert. Sobald die Laserschwelle überschritten wird, ist üblicherweise eine deutlich erhöhte Intensitätszunahme mit der Anregungsleistung zu beobachten. Bei den ZnO-Pulvern lässt sich dies jedoch nicht beobachten (s. Abb 4.8(a)). Die Intensität nimmt kontinuierlich zu.



(a) Zunahme der Gesamtintensität. Es wurden jeweils 200 über Anregungspulse integriert.

(b) Die Wahrscheinlichkeit für Laseremission steigt mit der Anregungsleistung. Verschiedene Stellen auf der Pulverprobe liefern die selbe Laserschwelle.

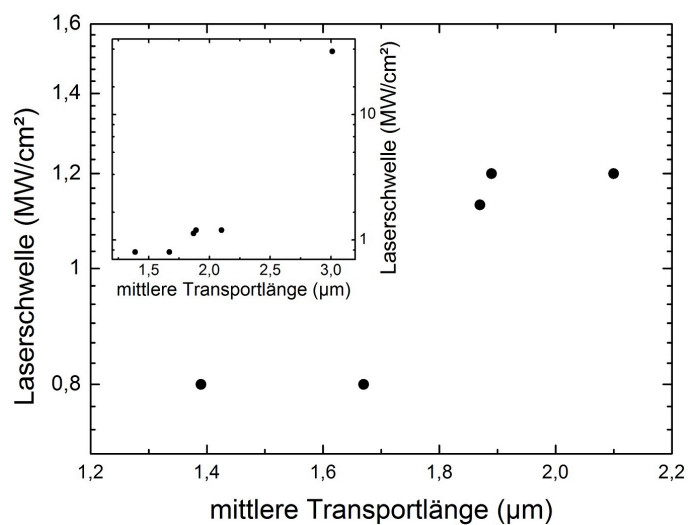
Abbildung 4.8: Definition der Laserschwelle in einem Random Laser

Ein Großteil der Intensität nahe der Laserschwelle stammt von der spontanen Emission aus dem EHP. Bei den hohen Anregungsdichten, welche zum Erreichen der Laserschwelle notwendig sind, scheint die spontane Emission in Sättigung zu gehen. Die-

ser Effekt verhindert die deutliche Zunahme der Gesamtintensität, trotz steigender Intensität der Lasermoden.

Eine präzisere Aussage über die Laserschwelle erhält man, wenn man die Wahrscheinlichkeit betrachtet mit der die charakteristischen schmalen Emissionslinien auftreten. In Abb. 4.8(b) wurden für jede Anregungsleistung 100 Einzelpulsspektren ausgewertet. Der Anstieg der Wahrscheinlichkeit ab $\sim 0,8 \text{ MW/cm}^2$ ist hier deutlich zu erkennen. Um die Pulver besser vergleichen zu können, wird der Wert, ab dem die Wahrscheinlichkeit für Laseremission 10% übersteigt, als Laserschwelle definiert.

Abbildung 4.9: Die Laserschwellen der verschiedenen Pulver in Abhängigkeit von der mittleren freien Transportlänge. Die deutlich höhere Laserschwelle (32 MW/cm^2) des Pulvers P70 ist in dem eingeschobenen Diagramm zu sehen.



Die Laserschwellen für die verschiedenen Pulver sind in Diagramm 4.9 zusammengefasst. Man erkennt eindeutig die Tendenz, dass Pulver mit einer kürzeren mittleren freien Weglänge bei geringeren Anregungsleistungen die Laserschwelle erreichen. Es muss jedoch beachtet werden, dass in dem Diagramm weder die Form der ZnO-Kristalle noch deren Größenverteilung berücksichtigt werden. Die niedrigste Laserschwelle wurde für das Pulver P260 ermittelt. Es ist somit der beste Kandidat zur Untersuchung von Random Lasing. Für die Experimente in den folgenden Kapiteln wird deshalb grundsätzlich das Pulver P260 verwendet.

Eine außergewöhnlich hohe Laserschwelle weist das Pulver P70 auf. Zum einen liegt dies an der längeren mittleren freien Weglänge im Vergleich zu den anderen Pulvern, zum anderen wurde für dieses Pulver auch eine niedrigere Quanteneffizienz gemessen [69]. Während die anderen Pulver eine vergleichbare Quanteneffizienz aufweisen, ist diese bei P70 bei Raumtemperatur etwa um den Faktor 9 kleiner. Die Laserschwelle ist so hoch, dass das Pulver P70 bereits durch die Erhitzung der Probe durch den Anregungslaser zu schmelzen beginnt. Dabei kommt es zu einer Umstrukturierung der ZnO-Kristalle. Es entsteht an der Oberfläche ein ZnO-Film mit deutlich erkenn-

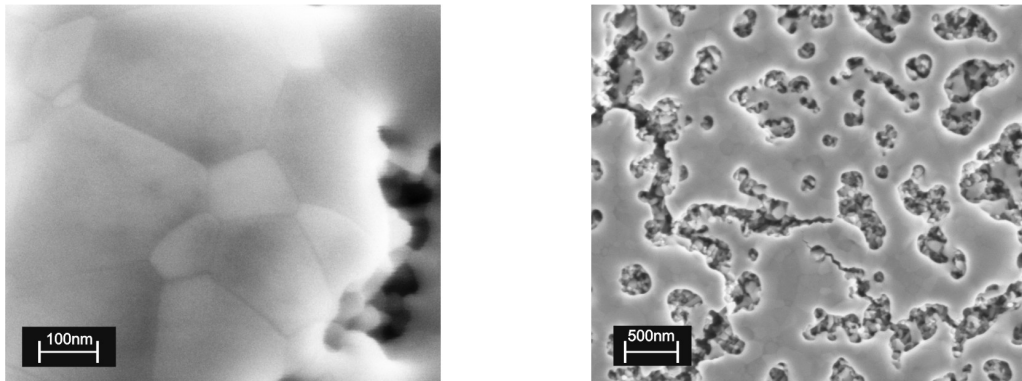


Abbildung 4.10: Unter hohen Anregungsleistungen beginnt das Pulver zu schmelzen und bildet eine polykristalline Schicht

baren Korngrenzen (s. Abb 4.10). Die Abstände der Korngrenzen sind größer als die ursprünglichen Kristalle aus denen der ZnO-Film entstanden ist. Entsprechend ist zu erwarten, dass sich die mittlere freie Weglänge des Lichts in dem Film ändert. Im Fall von P70 lässt die neue Partikelgröße eine kürzere freie Weglänge und somit eine geringere Laserschwelle vermuten. Darum ist nicht auszuschließen, dass Random Lasing hier nur aufgrund der strukturellen Änderung des Pulvers zu beobachten ist.

4.5 Transmissionsmessung

Wie in Kapitel 2.4 bereits besprochen, gibt es in einem Random Laser räumlich ausgedehnte und stark lokalisierte Moden. Damit in dieser Arbeit beide Arten von Moden experimentell untersucht werden können, muss das verwendete ZnO-Pulver stark genug streuen, um starke Lokalisierung zu erreichen. Dennoch soll die starke Lokalisierung nicht der dominante Prozess sein, damit auch ausgedehnte Moden im Bereich der schwachen Lokalisierung untersucht werden können. Um den Grad der Lokalisierung in dem Pulver P260 zu untersuchen, wird ein Transmissionsexperiment durchgeführt. Dabei wird die komplette transmittierte Intensität, über einen Raumwinkel von 2π , von einer konstanten Lichtquelle durch eine homogene Pulverschicht gemessen. Die Absorption muss bei diesem Experiment vernachlässigbar sein, weshalb als Lichtquelle ein HeCd-Laser mit einer Wellenlänge von 442 nm verwendet wird.

Betrachtet man nun den Bereich diffusiver Streuung ohne Absorption, so wird das Licht in dem Pulver so lange hin und her gestreut, bis es die Pulverschicht auf einer Seite verlässt. Dies kann entweder die Seite der Lichtquelle sein, so dass das Licht zurückgestreut wird oder die gegenüberliegende Oberfläche der Pulverschicht, so dass

das Licht transmittiert wird. Solange die Ausdehnung der Proben groß gegenüber die Schichtdicke ist, können Verluste durch seitliche Streuung vernachlässigt werden. Aus diesen Überlegungen ergibt sich eine Abnahme der transmittierten Intensität I_{trans} mit der Schichtdicke d von:

$$I_{trans} \propto I_0 \frac{1}{d} \quad (4.2)$$

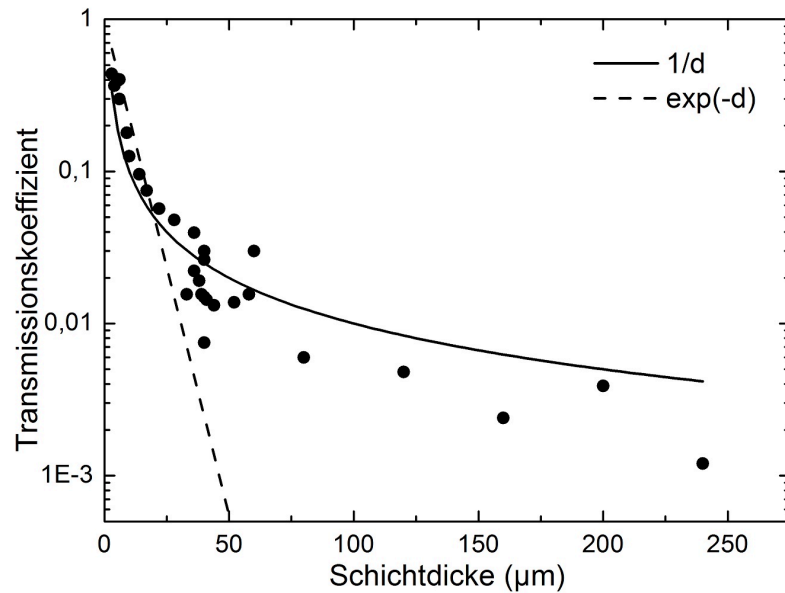
Ein anderes Verhalten ist zu beobachten, wenn starke Lokalisierung auftritt. Die Stärke der Lokalisierung hängt hier nicht nur von der mittleren freien Weglänge ab, sondern auch von der Ausdehnung des streuenden Mediums. Somit ist für dickere Schichten eine schnellere Abnahme der transmittierten Intensität zu erwarten, als im diffusiven Regime. Für den Bereich der Anderson-Lokalisierung von Licht wird eine exponentielle Abnahme der transmittierten Intensität theoretisch vorhergesagt[70]:

$$I_{trans} \propto I_0 e^{-d} \quad (4.3)$$

Eine exponentielle Abnahme findet man allerdings auch im Experiment, wenn Absorption nicht vernachlässigbar ist (s. Kap. 2.2). Dann ist ebenfalls eine exponentielle Abnahme der Intensität mit der Schichtdicke zu erwarten.

Abbildung 4.11:

Messung der gesamten Intensität, welche durch eine Pulverschicht transmittiert wird. Ein exponentieller Abfall der Transmission, wie man ihn für Anderson-Lokalisierung oder Absorption erwarten würde, wird nicht beobachtet.



Die Ergebnisse der Messung sind in Abb. 4.11 dargestellt. Die Abnahme der Transmission lässt sich in guter Näherung durch ein $\frac{1}{d}$ -Gesetz beschreiben. Ein exponentielles Verhalten, wie durch die Linie angedeutet, ist nicht zu erkennen. Das ZnO-Pulver erlaubt also diffusiven Lichttransport. Dementsprechend sollten ausgedehnte

Moden in dem Pulver P260 zu finden sein. Aufgrund der kurzen mittleren freien Weglänge sollten auch stark lokalisierte Moden zu beobachten sein, auch wenn sie nicht die Laseremission dominieren.

Fazit

In diesem Kapitel wurde eine Reihe kommerziell erhältlicher Pulver bezüglich ihrer Eignung für Random Lasing Experimente untersucht. In den SEM-Bildern konnte man erkennen, dass die Partikelgröße bei allen erhältlichen Pulvern von der Größenordnung ist, bei der man Mie-Streuung und dementsprechend kurze freie Weglängen des Lichts erwartet. Über die Messung der kohärenten Rückstreuung konnten die mittleren freien Weglängen experimentell bestimmt werden. Die Ergebnisse der Messung sind jedoch größer als die berechneten Werte, da hier eine andere Wellenlänge verwendet wurde. Berücksichtigt man außerdem den wellenlängenabhängigen Brechungsindex, so kann man für das Pulver P260 von einer mittleren freien Weglänge von unter $1\ \mu\text{m}$ ausgehen.

Bei der optischen Anregung mittels eines ns-Lasers hat sich gezeigt, dass die mittlere freie Weglänge der entscheidende Parameter für die Laserschwelle ist, sofern die Quanteneffizienz der ZnO-Pulver vergleichbar ist. In Hinblick auf mögliche Anwendungen sollte dieser Parameter optimiert werden. Das Pulver P260 wies sowohl die kleinste mittlere freie Weglänge als auch die niedrigste Laserschwelle auf. Die Korngröße entspricht etwa der mittleren Wellenlänge der Laseremission in ZnO bzw. Luft. Dieses Pulver ist daher das am besten geeignete, um Random Lasing in ZnO zu untersuchen.

Anhand der Transmissionsmessungen ließ sich feststellen, dass der Lichttransport im Wesentlichen noch als diffusiv angesehen werden kann. Durch geeignete Wahl der streuenden Partikel lässt sich zwar Anderson-Lokalisierung von Licht erreichen [27], jedoch ist für uns der Bereich interessant, in dem nicht nur stark lokalisierte, sondern auch ausgedehnte Moden auftreten können. Bei dem Pulver P260 befindet man sich nahe an dem Grenzbereich zwischen starker und schwacher Lokalisierung. Im folgenden Kapitel wird sich zeigen, dass es dadurch möglich ist, sowohl stark als auch schwach lokalisierte Moden zu beobachten.

Kapitel 5

Eigenschaften der Moden

Durch optische Anregung mittels eines gepulsten UV-Lasers lassen sich in ZnO hohe Ladungsträgerkonzentrationen erzeugen. Reichen diese aus um ein EHP zu erzeugen, so kann in stark streuenden ZnO-Pulvern Random Lasing beobachtet werden. In dem vorherigen Kapitel wurde gezeigt, dass eine kurze mittlere freie Weglänge die Laseremission begünstigt. Dementsprechend wurde das Pulver P260 für die Experimente ausgewählt. In diesem Kapitel werden die grundlegenden Eigenschaften von ZnO Random Lasern diskutiert. Dabei sollen einzelne Moden getrennt voneinander untersucht werden, wobei zwischen räumlich ausgedehnten und stark lokalisierten Moden differenziert wird. Im Weiteren werden auch äußere Einflüsse, wie beispielsweise die Temperatur oder die Ausdehnung der ZnO-Pulver-Proben, mit einbezogen.

5.1 Schema des experimentellen Aufbaus

Der grundlegende optische Aufbau, mit dem die Random Lasing Untersuchungen durchgeführt wurden, ist in Abb. 5.1 schematisch dargestellt. Je nach experimentellen Anforderungen wurden jedoch kleine Anpassungen vorgenommen. Um die ZnO-Proben in dem Aufbau zu platzieren, standen zwei verschiedene Probenhalter zu Verfügung. Für temperaturabhängige Messungen wurde ein Helium-Durchflusskryostat verwendet. Dieser lässt sich bis zu einer Temperatur von etwa 8K herunterkühlen. Durch eine Temperaturmessdiode und ein geregeltes Heizelement lassen sich beliebige Temperaturen zwischen 8 K und Raumtemperatur einstellen. Durch zwei μm -Schrauben kann der Kryostat mit der Probe mit einer Genauigkeit von etwa 2 μm in der X-Y-Ebene positioniert werden. Alternativ wurde für Messungen bei Raumtemperatur eine motorisierte Positionierungseinheit verwendet (Thorlabs MST25). Diese bietet zwar keine Temperaturkontrolle, lässt sich jedoch präziser verfahren,

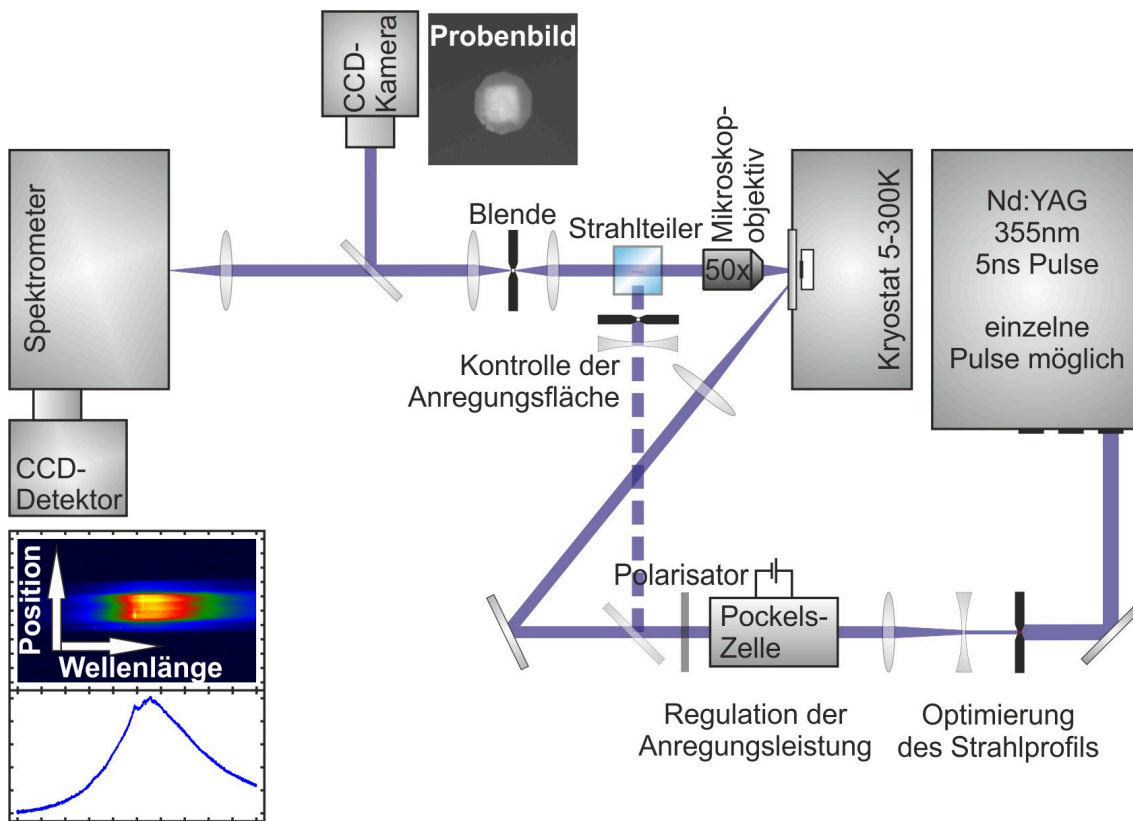


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur orts aufgelösten Messung der Random Lasing Moden. Die konfokale Anregung ist gestrichelt dargestellt. Weitere Varianten werden in dem Text beschrieben.

mit einer Genauigkeit von etwa $0,5 \mu\text{m}$. Zusätzlich kann der gesamte Probenhalter um die vertikale Achse gekippt werden und ermöglicht somit eine winkelabhängige Messung (s. Kap 5.2).

Für die optische Anregung wurde ein Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat-Laser (Nd:YAG, Modell 5012 / B.M. Industries) verwendet. Dieser emittiert Laserpulse mit einer Dauer von 5ns und kann wahlweise mit 2-20 Hz oder im Einzelpulsbetrieb verwendet werden. Die emittierte Wellenlänge beträgt 1064 nm. Für die Anregung wird jedoch die dritte Harmonische mit einer Wellenlänge von 355 nm ($\hbar\omega = 3,49 \text{ eV}$) genutzt, da hier die Photonenenergie knapp über der Bandlücke von ZnO (3,4 eV) liegt. Auch wenn eine gepulste Anregung vorliegt, kann man während eines Anregungspulses von einem stationären Zustand ausgehen, da die Pulsdauer von 5ns wesentlich länger ist als die typischen Lebenszeiten ($\tau_{EHP} \lesssim 0,2 \text{ ns}$ gemessen in ZnO-Nanosäulen [71]) der angeregten Ladungsträger in einem EHP. Der Anregungspuls wird zunächst aufgeweitet und durch eine Blende reduziert, um unregelmäßige Be-

reiche des Strahlprofils abzublocken. Die Pulsenergie wird dabei von 60 mJ auf 30 μ J reduziert. Die präzise Regelung der Anregungsleistung erfolgt über die Kombination eines linearen Polarisators mit einer *Pockels-Zelle*. Die Anregungspulse können anschließend mit einer Linse unter 45° auf die Proben fokussiert werden. Diese Anregungsmethode ermöglicht eine sehr große Anregungsfläche, jedoch ändert sich die Leistungsdichte mit dem Durchmesser des Anregungsflecks. Alternativ kann der Anregungslaser über einen Strahlteiler konfokal mit einem UV-Mikroskopobjektiv (numerische Apertur $NA=0,5$; 50-fache Vergrößerung) eingekoppelt werden. Da bei dieser Methode ein paralleler Laserstrahl auf einen Bereich mit lediglich 1 μ m Durchmesser fokussiert wird, wird eine weitere Linse genutzt, um den Strahl unmittelbar vor dem Strahlteiler aufzuweiten. Mit Hilfe einer Blende lässt sich so ein Anregungsfleck mit variablem Durchmesser von bis zu 100 μ m bei konstanter Leistungsdichte erzielen.

Die Lumineszenz der Probe wird durch das Mikroskopobjektiv zunächst auf eine weitere Lochblende abgebildet. Durch diese kann man sich bei der Untersuchung auf einen bestimmten Probenbereich beschränken. Ein spektral scharfer Filter schirmt dabei die Frequenz des Anregungslasers heraus, so dass nur die langwelligere Lumineszenz von ZnO detektiert wird. Damit man sehen kann, welche Stelle der Probe gerade untersucht wird, lässt sich die Lumineszenz über einen Klappspiegel auf einer UV-empfindlichen CCD-Kamera abbilden. Um sich auf der Probe zu orientieren, wurde ein HeCd Laser genutzt, der Dauerstrich 7mW bei einer Wellenlänge von 325nm (3,81eV) emittiert. Dieser leuchtet die Probe großflächig aus und erzeugt durch kontinuierliche Anregung des ZnO-Pulvers, trotz geringerer Leistung, ein helleres Lumineszenzbild als der gepulste Anregungslaser.

Um die Lumineszenz spektral zu analysieren, wurde ein Spektrometer (Spectra-ProTM500 / Acton) mit einem UV-optimierten CCD-Detektor (Idus DU420A-BU / Andor) benutzt. Das spektrale Auflösungsvermögen beträgt 1meV bei einem verwendeten 1200er-Gitter bzw. 0,5meV bei einem 3600er-Gitter. Der CCD-Detektor ist empfindlich genug, um das Lumineszenzsignal, das durch einen einzelnen Anregungspuls erzeugt wird, aufzulösen.

5.1.1 Abschätzung der Ladungsträgerdichte

Durch die Absorption des UV-Lichts des Anregungslasers wird in der ZnO-Pulverschicht eine hohe Ladungsträgerkonzentration erzeugt. Der genaue Wert ist vor allem für die Rechnungen aus Kapitel 3.3.2 interessant, lässt sich jedoch nicht experimentell bestimmen. Man kann die Ladungsträgerdichte jedoch abschätzen mit:

$$n_P = \frac{I_A \tau \alpha_{ZnO}}{\hbar \omega} \quad (5.1)$$

Dabei ist die Lebenszeit der Ladungsträger $\tau \approx 0,2\text{ns}$ und die lineare Absorptionskonstante $\alpha_{\text{ZnO}} = 2 \cdot 10^5 \text{cm}^{-1}$. Bei einer Anregungsleistungsdichte in der Größenordnung von 1MW/cm^2 , welche typischerweise für Random Lasing in ZnO nötig ist, ergibt sich somit eine Ladungsträgerkonzentration von $7 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$.

Bei hohen Ladungsträgerkonzentrationen kommt es bereits zu einem *Ausbleichen* von ZnO, also einer geringeren Absorption in der stark angeregten obersten Pulverschicht. Der Anregungslaser kann dadurch tiefer in die Probe eindringen, wodurch sich die erzeugten Ladungsträger auf ein größeres Volumen verteilen. Auch die Diffusion von Ladungsträgern sorgt dafür, dass sie sich über ein größeres Probenvolumen verteilen, wodurch die Ladungsträgerdichte sinkt. Desweiteren verkürzt sich die Lebenszeit der Ladungsträger, sobald stimulierte Emission auftritt. Auch dies kann die Ladungsträgerkonzentration verringern. Das genaue Ausmaß dieser Effekte lässt sich nur schwer abschätzen, jedoch muss davon ausgegangen werden, dass die tatsächlich erzeugte Ladungsträgerkonzentration eine Größenordnung unter der Abschätzung aus Gleichung (5.1) liegen kann. Dennoch lässt sich bereits bei Anregungsleistungsdichten von weit unter 1MW/cm^2 die für ein EHP notwendige Ladungsträgerkonzentration erreichen.

5.2 Winkelabhängige Messung

Regt man eine ZnO-Pulverschicht großflächig an, so lassen sich ab einer Anregungsleistungsdichte von 1MW/cm^2 erste scharfe Emissionslinien beobachten. Erhöht man die Leistungsdichte des Anregungslasers auf 4MW/cm^2 , so wird bereits eine Vielzahl von Lasermoden angeregt, welche sich überlagern und in dem Spektrum nicht mehr auseinander zu halten sind (s. Abb.5.2). In diesem Kapitel soll untersucht werden, wie die Emission eines Random Lasers mit dem Abstrahlwinkel zusammenhängt.

In einem Random Laser ist zunächst keine Richtungsabhängigkeit der Emission zu erwarten. In unserem Fall wird das ZnO-Pulver jedoch nur an der Oberfläche gepumpt. Somit ist die Ausdehnung in der Tiefe wesentlich kleiner als der Durchmesser des Anregungslasers, welcher in diesem Fall $100 \mu\text{m}$ betrug. Aufgrund der Geometrie des verstärkenden Mediums ist also eine gerichtete Emission durchaus denkbar [72].

In dem Experiment wurde die Pulverprobe auf dem drehbaren Probenhalter befestigt, welcher sich alle 15° arretieren lässt. Die Anregungsleistung wurde mit 4MW/cm^2 so gewählt, dass die Laseremission das Spektrum dominiert und die spontane Emission aus dem EHP eine untergeordnete Rolle spielt. In Abb. 5.2 sind drei Spektren zu sehen, bei denen jeweils die Lumineszenz von 200 Pulsen akkumuliert

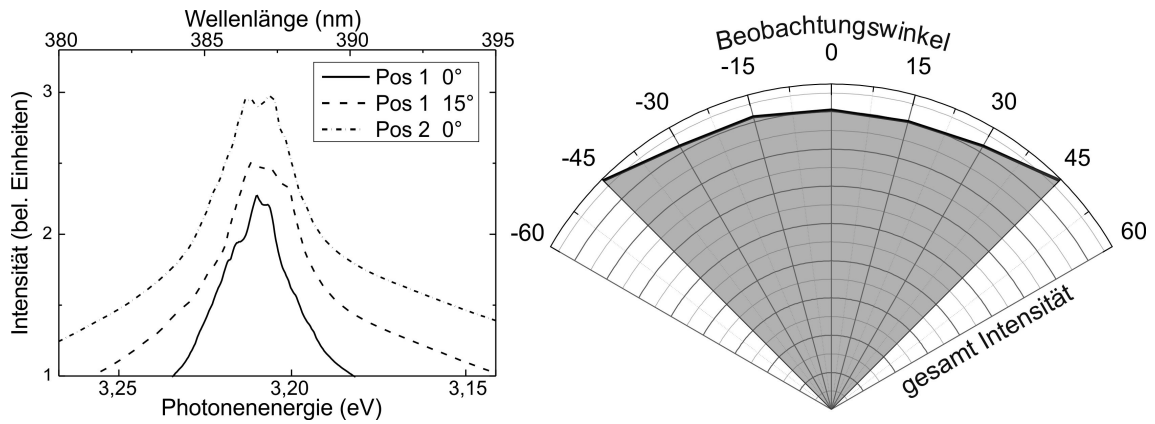


Abbildung 5.2: Links: die Modenstruktur ändert sich mit der Position der Probe und mit dem Beobachtungswinkel. Rechts: Die Intensität der Laseremission hängt nur geringfügig von dem Beobachtungswinkel ab.

wurde, um Schwankungen der emittierenden Lasermoden auszugleichen. Die beobachtete Modenstruktur ist reproduzierbar. Zwei Spektren stammen von derselben Stelle der Probe. Wie man erkennen kann, ändert sich die spektrale Verteilung der einzelnen Lasermoden mit dem Beobachtungswinkel. Qualitativ sind beide Spektren jedoch ähnlich. Analog gilt dies auch für Spektren, die unter anderen Winkeln oder von anderen Bereichen der Probe aufgenommen werden.

In Abb. 5.2 ist rechts die spektral aufsummierte Intensität in Abhängigkeit von dem Beobachtungswinkel gezeigt. Für jeden Winkel wurden dabei drei Messungen an verschiedenen Probenpositionen durchgeführt und der Mittelwert berechnet. Die Ergebnisse zeigen, dass sich die Intensität der integrierten Spektren unter verschiedenen Beobachtungswinkeln nur wenig ändert. Die Emission senkrecht zu der Pulveroberfläche ist geringfügig schwächer als bei größeren Winkeln. Die Geometrie des verstärkenden Mediums scheint also in unserem Fall keinen wesentlichen Einfluss auf die Emissionsrichtung der Lasermoden zu haben.

5.3 Fluktuierende Laseremission von Pulverschichten

Betrachtet man die Laseremission von ausgedehnten Pulverschichten unter Anregung mit einzelnen ns-Pulsen, so fällt eine starke Änderung des Spektrums von Puls zu Puls auf, sobald man die Laserschwelle überschreitet. Wie in Abb. 5.3(a) zu sehen, können mit jedem Laserpuls unterschiedliche Moden angeregt werden. Die spektrale Position der beobachteten Moden beschränkt sich dabei im Wesentlichen auf den Bereich von 385 nm - 392 nm (3,16 eV - 3,22 eV). Dieser Bereich stimmt gut mit

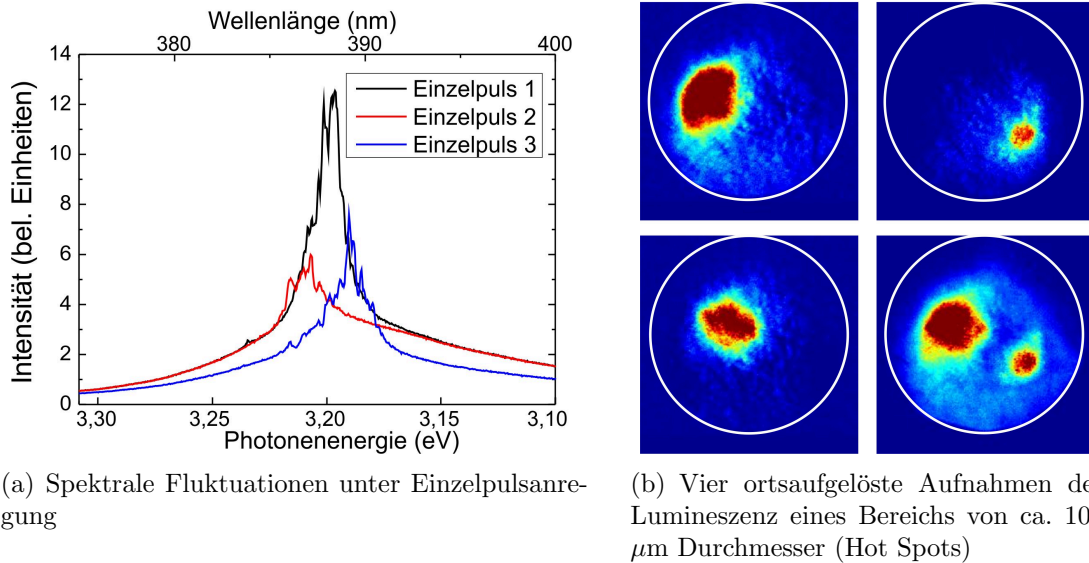


Abbildung 5.3: Fluktuationen

dem zu erwartenden Verstärkungsbereich von einem EHP in ZnO überein, wenn man davon ausgeht, dass durch den Anregungslaser eine Ladungsträgerdichte von etwa 10^{19}cm^{-3} erzeugt wird. Die spektral integrierte Intensität der Laseremission weist ebenfalls starke Unterschiede zwischen den einzelnen Anregungspulsen auf. Solch starke Fluktuationen sind charakteristisch für Random Laser und können in nahezu allen Random Lasing Systemen beobachtet werden [73, 74].

In Abb. 5.3(b) sind vier Bilder der Beobachtungs-CCD zu sehen. Sie zeigen je ein ortsaufgelöstes Lumineszenzbild der Pulverschicht bei Anregung mit einem einzelnen Puls. Die Anregungsleistungsdichte ist für jedes Bild identisch. Der Durchmesser der angeregten Fläche beträgt $80\mu\text{m}$. Man sieht, dass die räumliche Verteilung der Emission ebenfalls stark fluktuiert. Die Lumineszenz ist nicht gleichmäßig über die angeregte Fläche verteilt, sondern konzentriert sich auf kleinere Teilbereiche. Der Vergleich mehrerer Bilder zeigt dabei, dass gewisse Bereiche der Probe häufiger eine hohe Intensität abstrahlen als andere. Diese Stellen werden im Allgemeinen als „Hot Spot“ bezeichnet[75]. Ihre Verteilung auf der Probe hängt, genauso wie die spektrale Verteilung der Moden, von der genauen Lage der einzelnen ZnO Kristalle und ihren Eigenschaften als Streuer ab. Das Auftreten solcher Hot Spots lässt bereits vermuten, dass einzelnen Moden neben einer bestimmten Frequenz auch eine räumliche Ausdehnung in den Pulvern zugeordnet werden kann.

Die genaue Ausdehnung einzelner Moden lässt sich auf diese Weise jedoch noch nicht messen. Um die Moden voneinander zu trennen, ist zusätzlich eine spektrale Auflösung der Lumineszenz notwendig. Zudem sind die Fluktuationen zu stark, um gezielt

eine einzelne Mode untersuchen zu können. Ein Weg, um eine stabilere Emission zu erreichen wird in dem folgenden Kapitel vorgestellt.

Die Fluktuationen, sowohl in der spektralen als auch der räumlichen Verteilung der Lumineszenz, zeigen dass Random Lasing ein komplexer Prozess ist, bei dem kleine Schwankungen in den Anfangsbedingungen eine große Änderungen hervorrufen können. Das chaotische Verhalten begründet sich auf der Vielzahl von möglichen Lichtpfaden in einem stark streuenden Medium, entlang denen das Licht verstärkt werden kann. Insbesondere die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Random Lasing Moden spielt dabei eine Rolle. Diese stehen aufgrund der endlichen Anzahl der Ladungsträger in einem Wettbewerb um die optische Verstärkung. Dieser Wettbewerb ist der Grund, warum manche Moden bei einem Anregungspulses die Lumineszenz dominieren können und schon bei dem nächsten Puls von anderen Moden vollständig unterdrückt werden (s. Kap. 6.3).

5.4 Herstellung mikroskopischer Pulver-Volumen

Ziel dieser Arbeit ist es einzelne Random Lasing Moden zu untersuchen. In den bisher verwendeten ausgedehnten Pulverschichten existiert eine enorme Vielzahl von Moden, welche zur Laseremission angeregt werden können. Der Wettbewerb der Moden um die Verstärkung sorgt für eine starke Fluktuation der Emission, wie im vorherigen Kapitel gezeigt wurde. Zudem emittieren während einem einzelnen Anregungspulses mehrere Moden gleichzeitig und überlagern sich in ihrer Emission. Unter diesen Umständen ist es nicht möglich, einzelne Moden getrennt voneinander zu untersuchen. Deshalb ist es notwendig, die Anzahl der möglichen Moden in den Proben zu reduzieren.

Eine Möglichkeit wäre es, ein schwächer streuendes Medium zu verwenden. Dies würde allerdings die Chance verringern, lokalisierte Moden zu beobachten und ist deshalb keine Option. Ein einfacher Ansatz ist es, die Ausdehnung des verstärkenden Mediums zu verkleinern. Dabei muss jedoch beachtet werden, dass die Ausdehnung des Mediums groß genug bleibt, um auch ausgedehnte Moden zuzulassen. Unter Betrachtung der Feldverteilung aus der Simulation in Kapitel 2.4 [18, 19], scheinen $5\mu\text{m}$ eine sinnvolle untere Grenze zu sein. Im Folgenden wird gezeigt, wie für die Experimente rechteckige Pulverschichten mit einer Kantenlänge zwischen $5\mu\text{m}$ und $50\mu\text{m}$ hergestellt werden können.

Eine Herangehensweise ist, das gewünschte Probenvolumen aus einer ausgedehnten Pulverschicht heraus zu präparieren. Dazu wurden homogene Pulverschichten durch

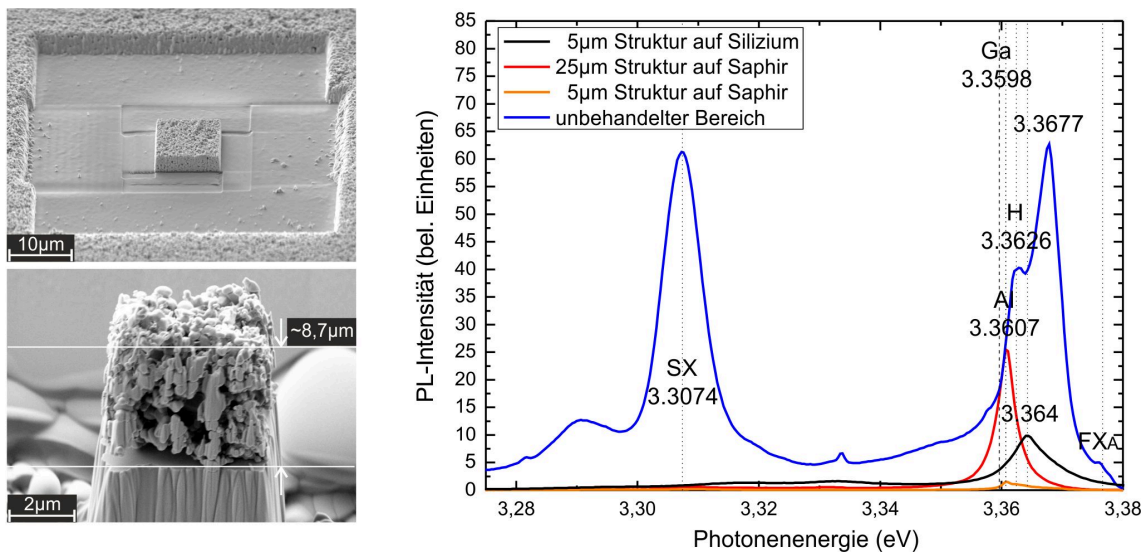


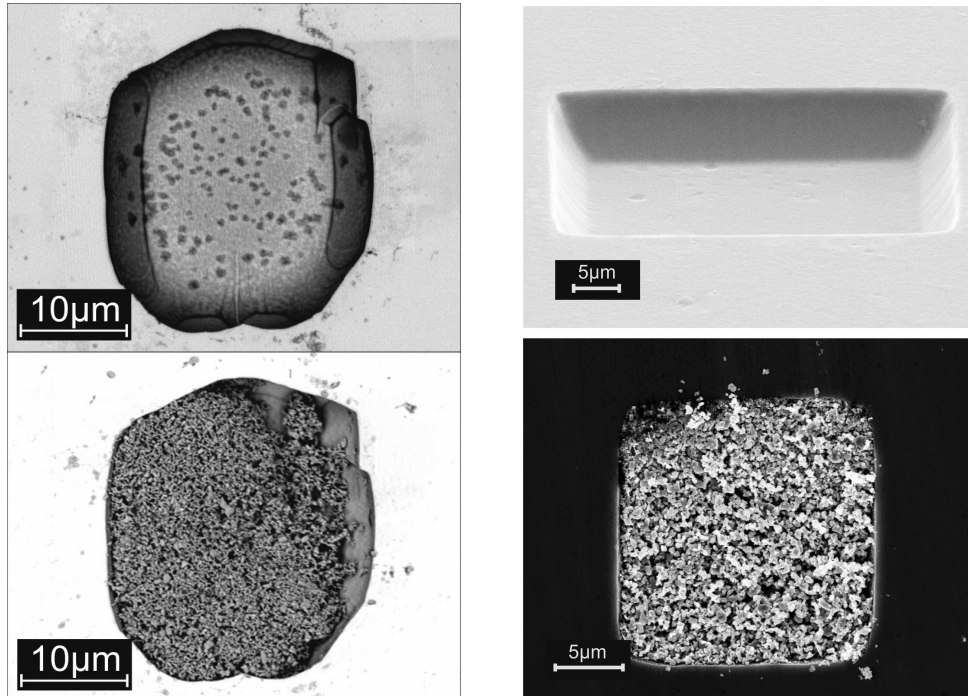
Abbildung 5.4: Links: Herstellung eines definierten Pulver-Volumens mittels eines fokussierten Ionen-Strahls (oben: auf einem Saphir-Substrat, unten: auf einem Silizium-Substrat). Rechts: Bei 10K gemessene Lumineszenzspektren zeigen eine Abnahme der optischen Qualität der ZnO-Pulver durch den Herstellungsprozess.

Aufsprühen hergestellt. Mittels eines fokussierten Ionenstrahles (FIB¹) wurde dann ein 25µm breiter Graben um den gewünschten Bereich des ZnO-Pulvers erstellt. In Abb. 5.4 ist ein SEM Bild der fertigen Struktur zu sehen. Mit dieser Methode kann das Volumen des ZnO-Pulvers sehr genau definiert werden. Die resultierenden Strukturen sind groß genug, um sie unter dem Mikroskopobjektiv des Messaufbaus wieder zu finden. Allerdings ist diese Methode recht aufwendig, da es sich hierbei um einen seriellen Prozess handelt.

Zudem stellte sich heraus, dass die Lumineszenz von dem herausgearbeiteten Bereich und seiner Umgebung wesentlich schwächer ist, als die von den unbehandelten Pulverschichten. In den Lumineszenzspektren rechts in Abb. 5.4 ist der Intensitätsrückgang deutlich zu erkennen. Zudem weist eine Zunahme der Lumineszenz aus Donator-gebundenen Exzitonen bei 3,3608eV auf eine Erhöhung von Al-Fremdatomen in dem ZnO-Pulver hin. Dies lässt sich dadurch erklären, dass Al-Atome von dem verwendeten Saphir-Substrat (AL₂O₃) durch den Ionenstrahl herausgeschlagen und in die ZnO Kristalle eingebaut werden. Proben bei denen ein Silizium-Substrat anstatt Saphir verwendet wurde, zeigen hingegen eine Zunahme der Lumineszenzbande bei 3,364eV. Der Ursprung dieser Lumineszenzbande ist jedoch nicht genau bekannt. Auch hier ist ein deutlicher Intensitätsrückgang zu verzeichnen. Diese Strukturen weisen eine sehr hohe Laserschwelle auf und sind folglich

¹eng.: Focused Ion Beam

nicht für Random Lasing Experimente geeignet.



(a) Nasschemisch in GaAs geätzte Mulden, vor und nach dem Befüllen mit ZnO-Pulver. Die Ränder sind unregelmäßig.

(b) Mittels reaktivem Ionenätzen in Silizium geätzte Mulden, vor und nach dem Befüllen mit ZnO-Pulver. Die Strukturen lassen sich präzise herstellen.

Abbildung 5.5: Herstellung mikroskopischer Pulver-Volumen

Eine weitere Möglichkeit, kleine Pulvervolumen herzustellen, ist es, in einem Substrat kleine Vertiefungen zu erzeugen und diese mit Pulver zu füllen. Dazu werden mittels UV-Lithographie rechteckige Strukturen von der gewünschten Größe in einen Photolack geschrieben. Nach dem Entwickeln können mittels *reaktivem Ionenätzen* (RIE ²) etwa 5 μm tiefe Vertiefungen in ein Silizium-Substrat geätzt werden, wie in Abb.5.5(b) zu sehen ist. Zu Beginn der Arbeit wurden Mulden nasschemisch in GaAs geätzt. Diese weisen unregelmäßige Kanten auf, deshalb wurde bei späteren Experimenten Silizium verwendet. Beide Materialien absorbieren UV-Licht und garantieren somit, dass beobachtetes Laserlicht ausschließlich in dem vorgegebenen Pulvervolumen propagiert, bis es die Probe durch die Oberseite verlässt. Um die Vertiefungen mit Pulver zu füllen, wird ein dickflüssiges Gemisch aus Pulver P260 mit Ethanol angerührt. Dieses wird mit einem Spatel über die Probe gestrichen. Anschließend lässt sich mit einem optischen Mikroskop kontrollieren, ob die Vertie-

²eng.: Reactive Ion Etching

fungen ausreichend gefüllt sind oder ob noch zu viel Pulver die übrigen Bereiche der Probe bedeckt. Bei Bedarf können die Vertiefungen auch erneut gefüllt werden. Es stellt sich heraus, dass größere Vertiefungen oft unzureichend gefüllt sind. Folglich ist bei dieser Art der Probenherstellung eine Kontrolle unbedingt erforderlich.

5.5 Untersuchung einzelner Random Laser Moden

5.5.1 Modenausdehnung

In Kapitel 2.4 wurde beschrieben, dass es zwei verschiedene Modelle für das Auftreten scharfer Emissionslinien in einem Random Laser gibt. Diese gehen entweder von stark lokalisierten Moden aus, deren räumliche Ausdehnung im Bereich von $\sim 1\mu\text{m}$ liegt, oder von verlustreichen ausgedehnten Moden, welche sich über weite Bereiche des verstärkenden Mediums erstrecken können. Um den Sachverhalt experimentell zu überprüfen, müssen einzelne Lasermoden ortsaufgelöst gemessen werden.

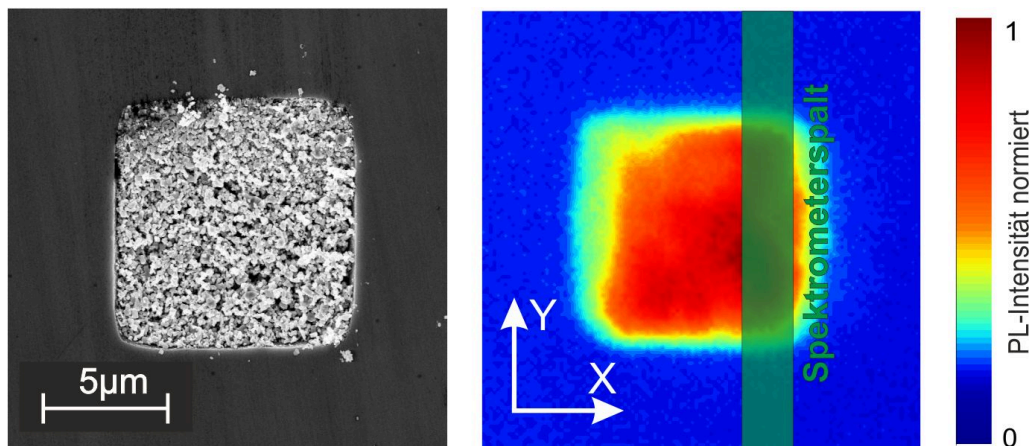


Abbildung 5.6: Links: SEM Bild einer mit ZnO gefüllten Vertiefung mit $10\ \mu\text{m}$ Kantenlänge. Rechts: Ortsaufgelöstes Lumineszenzbild unter optischer Anregung.

In Abb. 5.6 ist links ein SEM-Bild einer mit Pulver gefüllten Vertiefung und rechts die zugehörige ortsaufgelöste Lumineszenz oberhalb der Laserschwelle zu sehen. Es lässt sich immer noch eine Schwankung der Intensität von Puls zu Puls messen, jedoch lassen sich keine einzelnen Hot Spots mehr ausmachen. Die Intensität fällt zum Rand der Vertiefung schnell ab, wie es aufgrund des UV-absorbierenden Substrats zu erwarten ist. Hier überlappen sich viele Moden räumlich und bilden ein relativ

homogenes Lumineszenzbild. Da sich die Intensität so nicht den einzelnen Moden zuordnen lässt, kann aus dem Lumineszenzbild keine Aussage über deren räumliche Ausdehnung getroffen werden. Dazu ist eine spektrale Auflösung der Lumineszenz notwendig.

Der Eingangsspalt des verwendeten Spektrometers begrenzt den Bereich der gemessenen Lumineszenz in der X-Richtung. Der grüne Streifen in Abb. 5.6 markiert den Bereich, der bei spektral aufgelösten Messungen detektiert wird. In der Y-Richtung lässt sich die detektierte Lumineszenz räumlich auflösen. Der an dem Spektrometer angebrachte Detektor besitzt neben der Unterteilung in 1024 Spalten für die spektrale Auflösung auch 255 Zeilen, die eine örtliche Auflösung von $1\mu\text{m}$ in Y-Richtung erlauben. In X-Richtung kann nur die Aussage getroffen werden, dass das aufgenommene Licht aus dem ca. $2\mu\text{m}$ breiten Streifen stammen muss, welcher auf den Eingangsspalt des Spektrometers abgebildet wird.

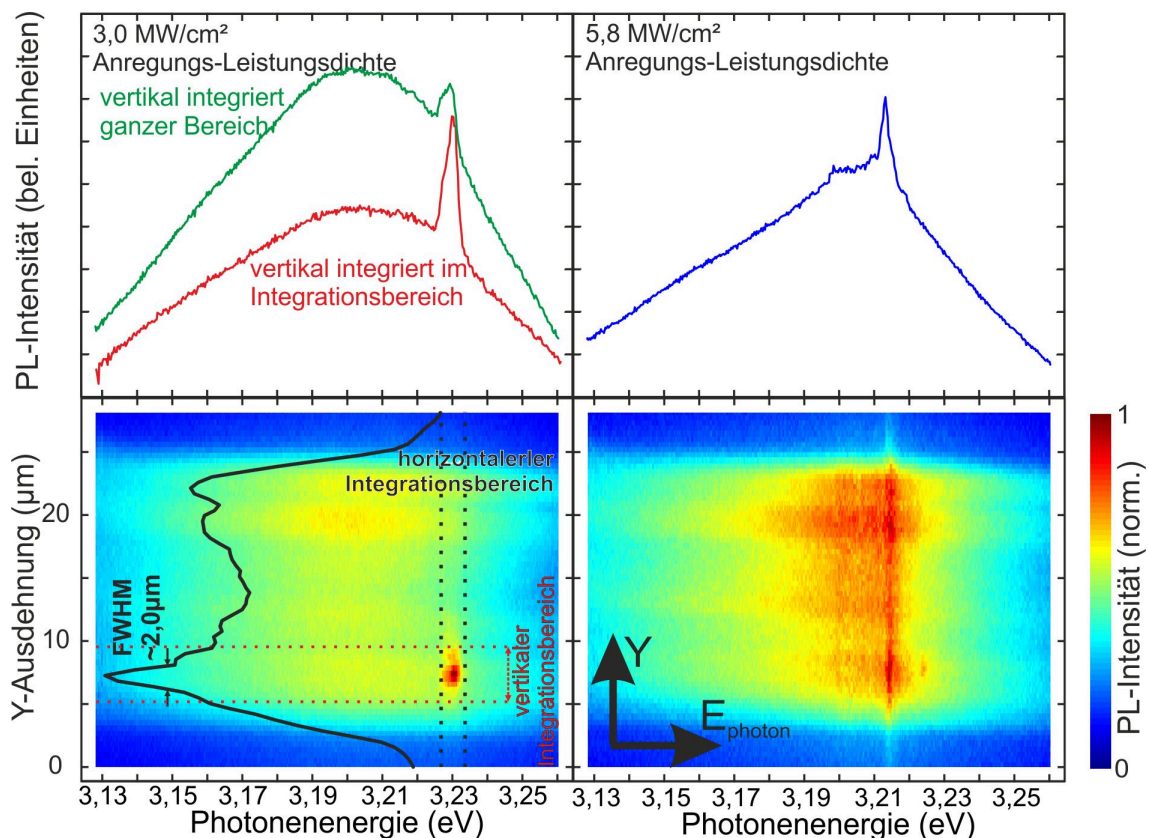


Abbildung 5.7: Anhand der ortsaufgelösten Spektren der Lumineszenz lässt sich die Existenz von stark lokalisierten und ausgedehnten Moden nachweisen. In der unteren Hälfte des Bildes sind die ortsaufgelösten Spektren zu sehen. Die zugehörigen räumlich aufsummierten Spektren sind in der oberen Hälfte des Bildes gezeigt.

Die Ergebnisse der Messungen sind in Abb. 5.7 zu sehen. In den Spektren lassen sich deutlich einzelne Lasermoden erkennen. Betrachtet man die räumliche Ausdehnung in der Y-Richtung, so lassen sich sowohl stark lokalisierte Moden mit einer Ausdehnung von $\sim 2\mu\text{m}$ finden, als auch Moden welche sich über die komplette Breite des Pulvervolumens erstrecken. Es zeigt sich also, dass in demselben streuenden Medium grundsätzlich beide Arten von Moden auftreten können. Die Anzahl der ausgedehnten Moden, die in dem ZnO-Pulver gefunden werden ist wesentlich größer als die der stark lokalisierten Moden.

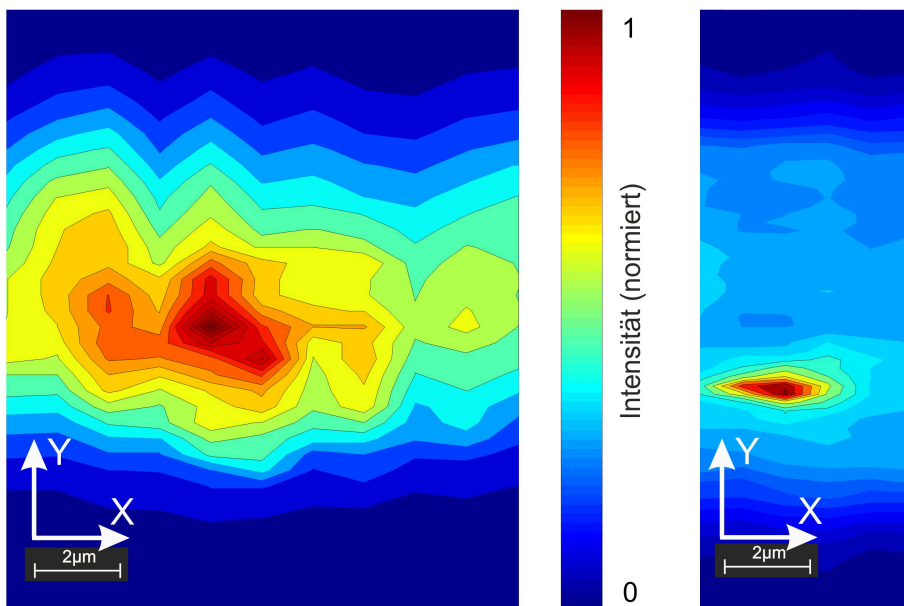


Abbildung 5.8: 2D-Lumineszenzbild von Random Laser Moden. Es wird nur die Lumineszenz aus dem spektralen Bereich der jeweiligen Mode dargestellt. Die Auflösung in X-Richtung ergibt sich durch Abrastern der Probe.

Die Ausdehnung in der X-Richtung lässt sich ebenfalls untersuchen. Da, wie in Abb. 5.6 angedeutet, immer nur ein schmaler Streifen der Probe abgebildet wird, kann durch Abrastern der Probe ein zweidimensionales Bild aus mehreren Aufnahmen zusammengefügt werden. Die Auflösung in X-Richtung ergibt sich aus der Breite des Eingangsspalts des Spektrometers und beträgt ca $2\mu\text{m}$. Abb. 5.8 zeigt ein solches Bild. Die Intensität bei der entsprechenden Wellenlänge der Mode ist farbcodiert dargestellt. Auch in der X-Richtung decken ausgedehnte Moden einen großen Bereich der Probe ab. Die in Y-Richtung lokalisierten Moden hingegen sind auch in der X-Richtung auf einen kleinen Bereich der Probe begrenzt.

Es zeigt sich also, dass in dem Pulver P260 stark lokalisierte Moden auftreten können. Dies weist somit auf eine mögliche Anderson-Lokalisierung von Licht hin. Auch

wenn das Ioffe-Regel Kriterium nicht erfüllt ist ($2\pi l/\lambda \approx 20$ aus der CBS Messung; $2\pi l/\lambda \approx 4$ aus der Simulation), ist es dennoch möglich, dass Dichtefluktuationen in dem Pulver lokal zu kürzeren freien Weglängen des Lichts führen. Dass starke Lokalisierung auch in Systemen knapp oberhalb der vom Ioffe-Regel Kriterium gesetzten Grenze möglich ist, wurde zudem bereits für einen Wert von ($2\pi l/\lambda \approx 6$) gezeigt [76].

Da sich die mittlere freie Weglänge noch oberhalb des Ioffe-Regel Kriteriums befindet, erscheint es auch plausibel, warum im Wesentlichen räumlich ausgedehnte Moden beobachtet werden. Die lokalisierten Moden sind in der Unterzahl und liefern nur einen geringen Beitrag zu der Laseremission. Es ist davon auszugehen, dass in Random Laser Systemen mit einem geringeren Wert für $2\pi l/\lambda$ sich das Verhältnis zugunsten der lokalisierten Moden verschieben wird. Bei Random Lasern mit einer größeren mittleren freien Weglänge hingegen ist es unwahrscheinlich, dass überhaupt lokalisierte Moden zu finden sind.

5.5.2 β -Faktor eines Random Lasers

In der Forschung gibt es ein reges Interesse, einen schwellenlosen Laser zu entwickeln. In einen solchen Laser koppelt die gesamte spontane Emission in die Lasermode ein, woraus sich ein β -Faktor von 1 ergibt. In einem Random Laser gibt es keine Vorzugsrichtung bei der Rückkopplung, so dass prinzipiell jedes spontan emittierte Photon zu der Laseremission beitragen kann. Dennoch lässt sich auch hier eindeutig ein Schwellverhalten feststellen. Dies wirft die Frage nach dem β -Faktor eines Random Lasers auf. Um die Reaktion eines Random Lasers auf einen Anregungspuls zu beschreiben, ist ein zuverlässiger Wert für den β -Faktor notwendig [77].

Die Definition des β -Faktors wurde von A. Lagendijk und G. Soest folgendermaßen festgelegt [31] (s. Kap. 2.3.1):

$$\beta \equiv \int_{\lambda_l - \delta}^{\lambda_l + \delta} M(\lambda) \cdot L(\lambda) d\lambda \quad (5.2)$$

Hiermit kann auch für das System der ZnO-Pulver der β -Faktor bestimmt werden.

Der Frequenzbereich $\lambda_l \pm \delta$ ergibt sich aus der vollen Breite des halben Maximums (FWHM³) der untersuchten Lasermoden und deren zentrale Wellenlänge bei einer Anregung deutlich oberhalb der Laserschwelle. Die spezifische Dichte der spontanen Emission $L(\lambda)$ erhält man aus der Normierung eines Spektrums des EHP unterhalb der Laserschwelle $\int_0^\infty L(\lambda) d\lambda = 1$. Die Kopplung in die Lasermoden $M(\lambda)$ wird

³Full Width Half Maximum

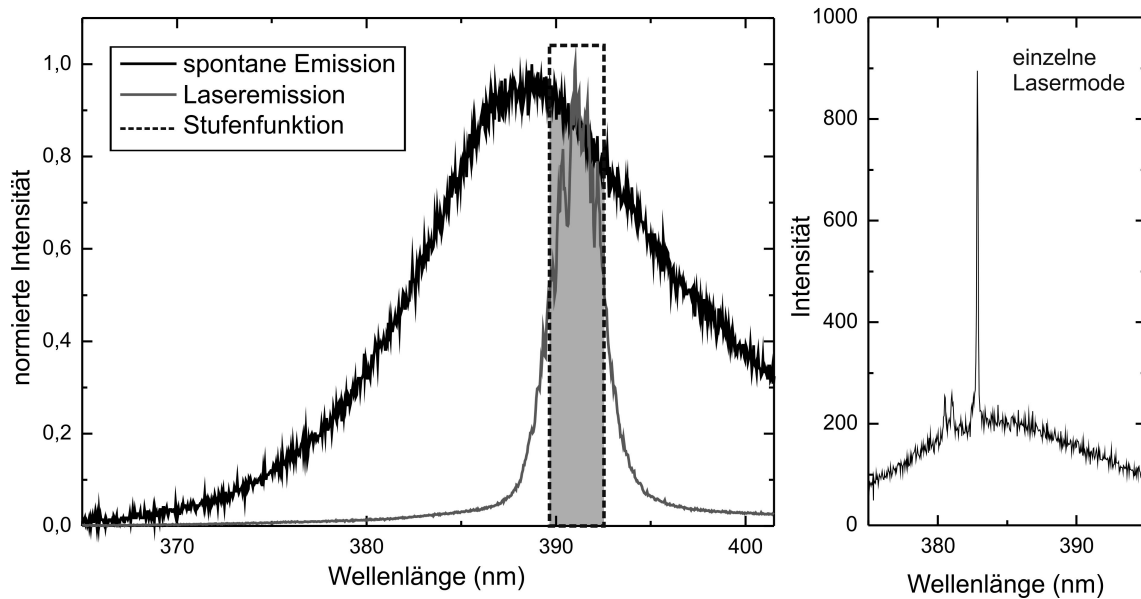


Abbildung 5.9: Prinzip der Bestimmung des β -Faktors. Die Kopplung in die Lasermoden wird als Stufenfunktion angenommen (gestrichelte Linie). Das Verhältnis des grau hinterlegten Bereichs zu der gesamten spontanen Emission liefert dann den β -Faktor. Alternativ kann das normierte Laserspektrum (Maximum = 1) verwendet werden (graue Kurve). In gleicher Weise kann der β -Faktor für eine einzelne Mode, wie sie rechts abgebildet ist, berechnet werden.

analog zu [31] mit 1 im spektralen Bereich der Lasermoden und 0 außerhalb des spektralen Bereichs abgeschätzt. Dies sorgt sehr wahrscheinlich für eine Überschätzung des β -Faktors. Die Überschätzung sollte jedoch gering ausfallen, da in einem diffusiven Random Laser der k -Vektor der stimulierten Emission keine entscheidende Rolle spielt. Es lässt sich nun sowohl ein β -Faktor für eine einzelne Mode als auch für die Summe aller Moden in einem Random Laser angeben. Die für die Berechnung verwendeten Spektren sind in Abb. 5.9 zu sehen.

Für den gesamten Random Laser erhält man ein β von 0,17. Für einzelne Moden hingegen liegen die Werte um 0,01. Nutzt man hingegen für $M(\lambda)$ keine Stufenfunktion, sondern das normierte Spektrum oberhalb der Laserschwelle, so ergeben sich Werte von 0,12 für das gesamte System und 0,0064 für eine einzelne Mode. Diese Werte für den gesamten Random Laser sind vergleichbar mit Random Lasern, welche aus streuenden Partikeln in Rhodamin-Farbstofflösung bestehen. Dort ergab sich $\beta = 0,15$ für den gesamten Laser [31], zu einzelnen Moden existieren keine Vergleichswerte. Der β -Faktor ist in einem Random Laser also wesentlich größer als bei herkömmlichen Gaslasern (10^{-8}) oder Halbleiterlasern (10^{-5}). Dies liegt im Wesentlichen daran, dass keine strenge Auswahlregel für die Richtung der sponta-

nen Emission vorliegt. Dennoch werden Random Laser wohl keine Anwendung in den Bereichen finden, für die man sich einen großen β -Faktor wünscht, da sie keine gerichtete Emission besitzen.

5.5.3 Die Polarisation einzelner Moden

In einem Random Laser erfährt das Licht, wie in einem herkömmlichen Lasersystem, kohärente Rückkopplung. Dadurch unterscheidet es sich von spontaner verstärkter Emission. Durch die Rückkopplung wird neben der Frequenz auch die Polarisation der Laseremission bestimmt. Bisher konnte in Random Lasern nur die Polarisation des gesamten Emissionsspektrums untersucht werden [78]. Von der Messung der Polarisation einer einzelnen Mode wurde bislang noch nicht berichtet. Neben einem Hinweis auf kohärente Rückkopplung ist dabei auch von Interesse, ob die Polarisation verschiedener Moden unabhängig ist oder ob sie durch die Geometrie der Proben eine Vorzugsrichtung besitzt.

Für die Messung ist es zunächst wichtig eine Mode zu finden, deren mittlere Intensität über einen längeren Zeitraum stabil bleibt. Ist diese Bedingung erfüllt, wird ein UV-durchlässiger linearer Polarisationsfilter zwischen dem Mikroskopobjektiv und dem Spektrometer platziert. Durch die Integration über 200 Anregungspulse kann die Intensitätsfluktuationen weitgehend ausgeglichen werden. Zwischen den Messungen wird der Polarisator je 20° weitergedreht. Die Zwischenschritte werden im entgegengesetzten Drehsinn aufgenommen, um eine Verfälschung der Ergebnisse durch eine sich langsam ändernde Intensität der untersuchten Mode auszuschließen. Ebenfalls wird regelmäßig die Intensität ohne Polarisator überprüft. Bei einer Polarisationsmessung ist ebenfalls zu beachten, dass die Gitter in dem Spektrometer verschiedene Polarisationsrichtungen unterschiedlich gut reflektieren. Um dies auszugleichen, wurde eine Kalibrationsmessung mit einer unpolarisierten Lichtquelle durchgeführt. Die Kalibrationskurve ist in den in Abb. 5.10 gezeigten Werten bereits eingerechnet.

Die Messung zeigt, dass die einzelnen Moden in einem Random Laser polarisiertes Licht emittieren. Somit ist gezeigt, dass in den Experimenten keine ASE sondern Laseremission mit kohärenter Rückkopplung untersucht wird. In den Proben konnte jedoch keine Vorzugsrichtung der Polarisation festgestellt werden. Diese ließe sich möglicherweise durch eine geeignete Form der Pulvervolumen erreichen. So konnte die Polarisation in einem Random Laser beeinflusst werden, indem schmale Streifen des Lasermediums im Bereich weniger μm präpariert wurden [78]. Die Polarisation in den untersuchten Proben reicht von nahezu zirkular bis linear, wie in Abb. 5.10. In diesem Fall lässt sich die lokalisierte, linear polarisierte Mode durch den Polarisator vollständig ausblenden, während die Vielzahl der ausgedehnten Moden in der Summe

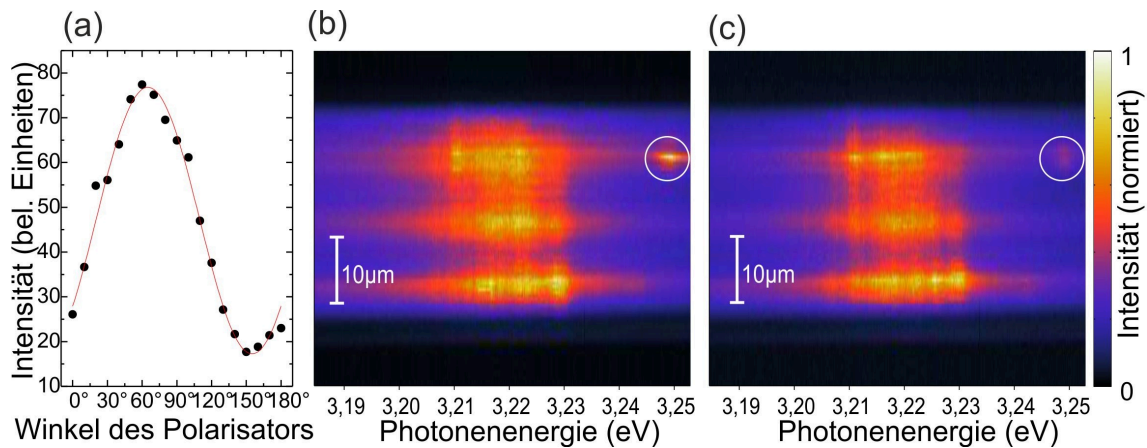


Abbildung 5.10: (a) Durch einen Polarisator transmittierte Intensität einer lokalisierten Mode in Abhängigkeit von dem Winkel des Polarisators. (b) Bei 60° zur Vertikalen Ebene ist die Intensität am höchsten; 90° dazu wird die Lasermode von dem Polarisator ausgeblendet. Die Mode strahlt also linear polarisiertes Licht ab.

unpolarisiertes Licht abstrahlen.

Leider konnten nur selten mehrere Moden mit stabiler Intensität gleichzeitig gefunden werden. Dies liegt im wesentlichen an dem Wettbewerb um die Verstärkung bei mehreren sich überlagernden Moden. Darum ist es nicht möglich, Aussagen über die Korrelation der Polarisation zu treffen. Dazu wäre es nötig, die Polarisation innerhalb eines einzigen Anregungspulses messen zu können.

5.6 Äußere Einflüsse auf die Random Laser Emission

5.6.1 Temperaturverlauf der Emissionsspektren

In diesem Kapitel soll der Einfluss der Temperatur auf das Emissionsspektrum eines ZnO Random Lasers untersucht werden. Wie in Kapitel 3.3.1 berechnet wurde, ist bei tiefen Temperaturen bei gleicher Ladungsträgerkonzentration eine höhere Verstärkung aus dem EHP zu erwarten. Somit ist eine geringere Ladungsträgerkonzentration notwendig, um die Laserschwelle zu überschreiten. Hierbei interessiert inwieweit sich die Laserschwelle durch Kühlen des ZnO-Pulvers senken lässt.

Mittels des Helium-Durchflusskryostaten wurden die Proben von Raumtemperatur bis auf 10 K heruntergekühlt und Spektren im Bereich der Laserschwelle aufgenommen (S. Abb. 5.11 (b)). Man sieht, dass die spektrale Breite des EHP zu tieferen

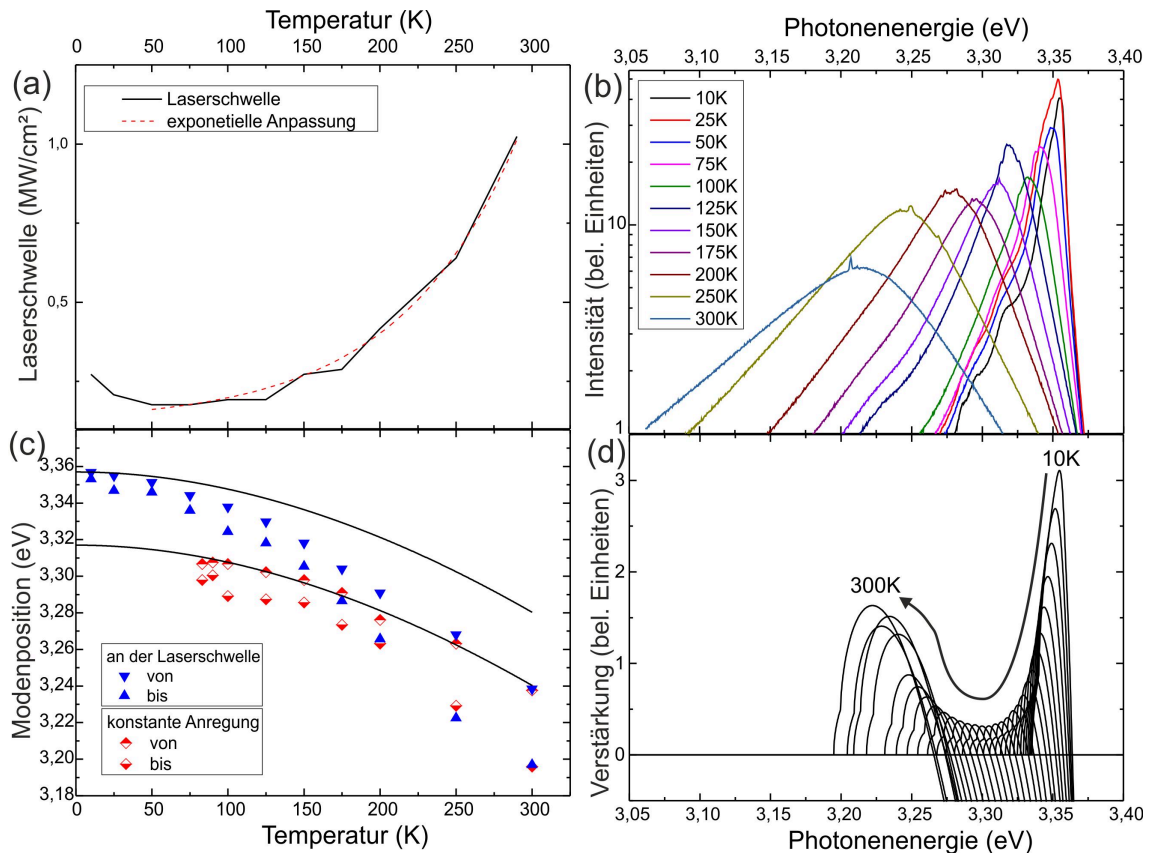


Abbildung 5.11: (a) Laserschwelle in Abhängigkeit von der Temperatur (b) Gemessene Spektren nahe der Laserschwelle bei verschiedenen Temperaturen (c) Die Grenzen des spektralen Bereichs, in dem Laseremission beobachtet wird. (d) Berechnete Verstärkungsspektren für ein EHP bei verschiedenen Temperaturen. Die angenommene Ladungsträgerkonzentration wurde der Laserschwelle aus (a) angepasst.

Temperaturen schmaler wird. Unterhalb 75 K werden langsam exzitoniche Emissionsbanden sichtbar. Dies ist zunächst verwunderlich, da in einem EHP eigentlich keine Exzitonen mehr zu erwarten sind. Möglicherweise stammt diese Lumineszenz von tiefer liegenden Bereichen der Pulverproben, in denen die Anregungsintensität nicht mehr für ein EHP ausreicht. Diese können bei tiefen Temperaturen einen signifikanten Beitrag von der Rekombination gebundener Exzitonen liefern. Ebenso ist möglich, dass die Anregungsleistung bereits so weit gesenkt wurde, dass kein EHP mehr vorliegt und die optische Verstärkung aus der P-Bande (s. Kap. 3.2.4) ausreicht um Random Lasing zu beobachten.

Die benötigte Anregungsintensität, um die Laserschwelle zu erreichen ist in Abb. 5.11 (a) dargestellt. Für tiefe Temperaturen ist das Verstärkungsspektrum sehr schmal,

so dass nicht mehr einzelne Lasermoden auszumachen sind. Dies führt vermutlich zu einer Überschätzung der Laserschwelle in einem Temperaturbereich unterhalb 50 K. Ein Anstieg der Laserschwelle ist für tiefe Temperaturen nicht zu erwarten. Wie auch bei anderen Halbleitern hängt die Laserschwelle exponentiell von der Temperatur ab. Die Konstante, welche die Temperaturstabilität eines Lasers beschreibt, liegt bei $T_0 = 72$ K. Sie stimmt gut mit anderen Messungen an ZnO überein [71] und liegt in dem Bereich anderer Halbleiterlaser. Für ZnSSe liegt der Wert beispielsweise bei $T_0 = 120$ K und für InGaAsP-Laser bei $T_0 = 50$ K [30, 79].

Die Verschiebung des spektralen Bereichs in dem Laseremission beobachtet wird, ist in Abb. 5.11 (c) mit den blauen Datenpunkten dargestellt. Zum einen ist zu erkennen, dass der spektrale Bereich der Laseremission mit zunehmender Temperatur breiter wird, zum anderen ist auch eine deutliche Rotverschiebung der Laseremission zu erkennen. Die Rotverschiebung ist aufgrund der temperaturabhängigen Bandlücke von ZnO zu erwarten. Die Änderung der Bandlücke mit der Temperatur wird gemäß der *Varshni-Formel* beschrieben durch:

$$\Delta E_g(T) = \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (5.3)$$

Die tatsächliche Rotverschiebung ist jedoch stärker als die temperaturabhängige Abnahme der Bandlücke. Da die Messung jeweils an der Laserschwelle vorgenommen wurde, welche bei höheren Temperaturen zunimmt, wurde auch die Anregungsleistung verändert. Eine Änderung der Ladungsträgerdichte hat eine Bandkantenrenormierung zur Folge, welche die zusätzliche Rotverschiebung erklärt.

Führt man die Messung hingegen bei gleichbleibender Anregungsleistung durch (s. rote Datenpunkte in Abb. 5.11), so reicht die Bandlückenänderung mit der Temperatur aus, um die beobachtete Rotverschiebung zu erklären. Hier wird eine gute Übereinstimmung mit dem theoretischen Modell erreicht.

Mittels der Rechnungen zu dem Verstärkungsspektrum eines EHP aus Kapitel 3.3.2 kann auch die Kombination beider Effekte berücksichtigt werden. In Abb. 5.11 (d) wurden die Laserswellen aus der Messung verwendet, um die zu erwartenden Verstärkungsspektren eines EHP zu berechnen. Die gute Übereinstimmung mit den gemessenen Spektren aus Teilbild (b) zeigt, dass sich die Random Laser Emission über den ganzen Temperaturbereich mit der Verstärkung aus einem EHP beschreiben lässt.

Auch wenn sich die Laserschwelle durch tiefe Temperaturen senken lässt, werden die meisten Experimente dennoch bei Raumtemperatur durchgeführt. Die verringerte spektrale Breite des Verstärkungsspektrums sorgt dafür, dass die Lasermoden dichter beieinander liegen. Dies macht es schwieriger, einzelne Lasermoden aufzulösen.

Daher sind zu tiefe Temperaturen für die Untersuchung einzelner Lasermoden eher ungeeignet.

5.6.2 Thermische Zerstörung der ZnO-Pulver

Wie in Kapitel 5.6.1 gezeigt wurde, hat die Temperatur einen wichtigen Einfluss auf die Emission von ZnO. Die Proben temperatur hängt jedoch nicht nur von der Umgebungstemperatur ab. Wie bereits in Kapitel 4.4 deutlich wurde, deponiert der Anregungslaser thermische Energie in dem ZnO-Pulver. Bei entsprechend hohen Leistungsdichten kann das ZnO zum Schmelzen gebracht werden. Im Folgenden soll die Erwärmung durch den Anregungslaser genauer diskutiert werden. Dabei spielt neben der Erwärmung während eines Anregungspulses auch die Zeit zwischen den Pulsen eine Rolle, in denen das Pulver abkühlen kann.

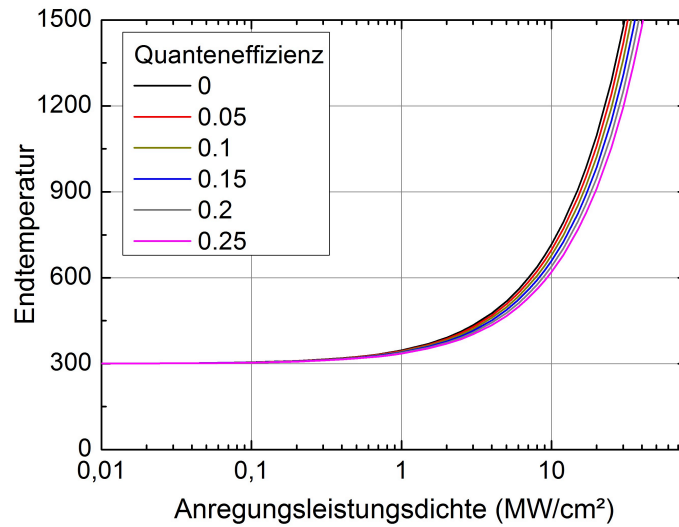
Es gibt viele Faktoren, die die deponierte thermische Energie während eines Anregungspulses beeinflussen. Ein Bruchteil der eingestrahelten Leistungsdichte I_A wird an der Oberfläche des Pulvers gestreut und verlässt die Probe ohne absorbiert zu werden. Dieser Teil trägt somit nicht zur Erwärmung bei. Aufgrund des hohen Absorptionskoeffizienten ist dieser Anteil jedoch recht gering und kann vernachlässigt werden. Von den absorbierten Photonen ($E_A = \hbar\omega_A$) wird ein wesentlicher Anteil, abhängig von der Quanteneffizienz η , wieder mit verringerter Energie abgestrahlt. Diese Photonen erzeugen folglich nur die thermische Energie $Q = \hbar\omega_A - \hbar\omega_{PL} \approx \hbar\omega_A - E_G$. Die Eindringtiefe bestimmt im Wesentlichen auf welches Volumen sich die thermische Energie verteilt. Da die oberste Schicht des ZnO-Pulvers ausbleicht, ergibt sich kein exponentieller Verlauf der absorbierten Energie. Die Sättigung der Absorption in dem obersten Bereich des Pulvers führt zu einer gleichmäßigeren Verteilung der absorbierten Energie. Diese wird näherungsweise als konstant bis zu der Eindringtiefe d angenommen. Das Luft-ZnO Verhältnis (*Füllungsfaktor* f_{ZnO}) von etwa 50% lässt das Licht doppelt so weit eindringen wie in kompaktes ZnO. Nun muss noch beachtet werden, dass die Wärmekapazität c_p temperaturabhängig ist. Die thermische Energie pro Anregungsfläche A ist:

$$\frac{Q}{A} = I_A \cdot t_{Puls} \frac{\hbar\omega_A - \eta \cdot E_G}{\hbar\omega_A} = \int_{T_0}^{T_{end}} c_p(\tau) \cdot d \cdot \rho_{ZnO} \cdot f_{ZnO} d\tau \quad (5.4)$$

Daraus lässt sich dann die Endtemperatur implizit bestimmen.

Eine Reihe von Parametern kann hier nur grob abgeschätzt werden, jedoch ist bekannt, dass ab einer Leistung von etwa 30MW/cm² die Pulveroberfläche zu schmelzen beginnt. Sofern die Abschätzung dies wiedergibt, sollte auch für andere Leistungsdichten ein realistischer Wert herauskommen. Die Ergebnisse sind in Abb. 5.12 zu sehen.

Abbildung 5.12: Abschätzung der Erwärmung des ZnO-Pulver in Abhängigkeit von der Anregungsleistung für verschiedene Quanteneffizienzen. Die Werte entsprechen der Temperatur am Ende eines 5 ns Anregungspulses. Die Ausgangstemperatur beträgt 300 K.



Der zweite Parameter, der für die thermische Zerstörung wichtig ist, ist die Abkühlzeit zwischen zwei Anregungspulsen. Eine höhere Lichtausbeute aus einem Random Laser kann man einfach durch höhere Pulsraten erreichen. Während bei dem verwendeten Laser mit maximal 20 Hz genügend Zeit zwischen den Pulsen ist, dass das Pulver abkühlen kann, ist dies bei höheren Pulsraten nicht mehr der Fall. Sobald die Zeit zwischen zwei aufeinander folgenden Pulsen die zum Abkühlen benötigte Zeit unterschreitet, ist die Zerstörungsschwelle von der Pulsrate abhängig. Mit einem weiteren Nd:YAG-Laser, welcher höhere Pulsraten liefert, wurden die Pulver mit bis zu 50kHz ($20\mu\text{s}$ Abkühlzeit) angeregt, eine Änderung der Zerstörungsschwelle wurde jedoch nicht beobachtet. Bei Experimenten mit einem fs-Laser mit 78MHz ($12,8\text{ns}$ Abkühlzeit) konnte hingegen bis zur Zerstörung des Pulvers keine Laseremission beobachtet werden. Dies legt nahe, dass die Abkühlzeit der obersten Pulverschicht eher im Bereich von einigen μs liegt.

An dieser Stelle muss noch erwähnt werden, dass die Endtemperatur bzw. die Zerstörungsschwelle des Pulvers von der Pulslänge abhängt, die Laserschwelle jedoch nicht. Dies konnte mit dem anderen Nd:YAG-Laser, der eine längere Pulsdauer von $\sim 30\text{ ns}$ besitzt, bestätigt werden. Laseremission bei langen ns-Pulsen tritt auch vor Erreichen der Endtemperatur auf.

5.6.3 Frequenzverschiebung einer einzelnen Mode

Es wurde bereits gezeigt, dass sich der Verstärkungsbereich mit der Anregungsleistung zu längeren Wellenlängen verschiebt. Es lässt sich jedoch auch experimentell

beobachten, dass sich die spektrale Position einzelner Lasermoden bei zunehmender Anregungsintensität zu kürzeren Wellenlängen verschiebt. Da die Frequenz einer Mode von den Resonatoreigenschaften des Pulvers bestimmt wird, muss hier ein anderer Prozess zugrunde liegen. Es gibt den Effekt, dass die Laseremission näher an dem zentralen Verstärkungsbereich liegt als die Resonanz im passiven Medium (s. Kap. 2.3.3). Jedoch wird auch eine Verschiebung zu kürzeren Wellenlängen beobachtet, wenn der zentrale Verstärkungsbereich auf der langwelligen Seite liegt. Ein ähnliches Verhalten wurde bei zeitaufgelösten Messungen an den Lasermoden von ZnO-Nanosäulen beobachtet [80]. Die Frequenzverschiebung ließ sich auf einen abnehmenden Brechungsindex bei erhöhten Ladungsträgerkonzentrationen zurückführen.

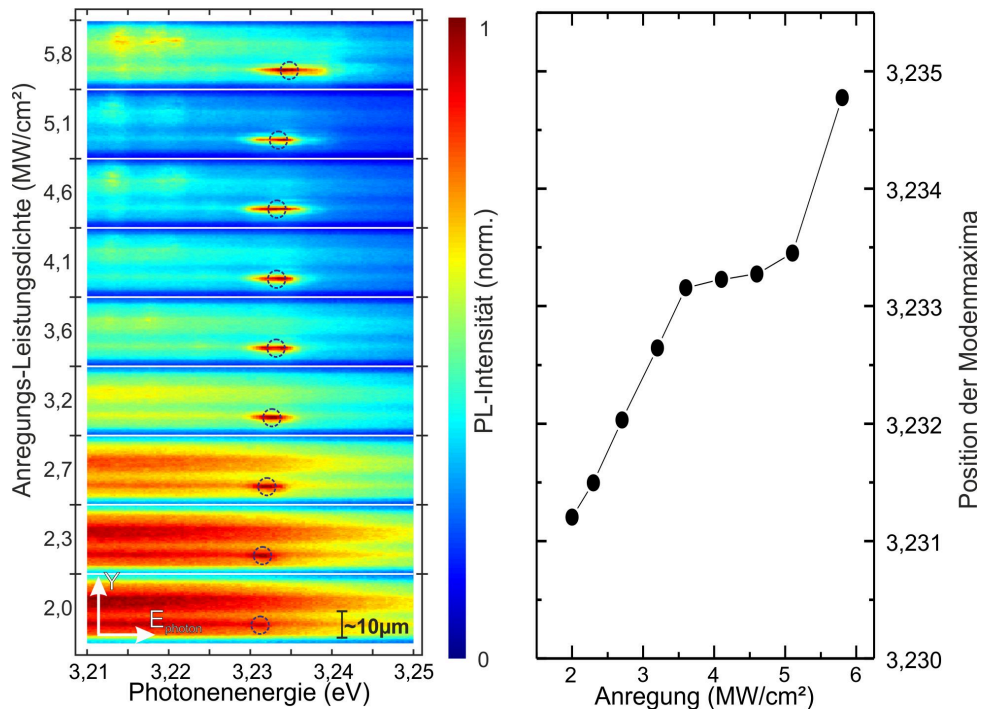


Abbildung 5.13: Links: Eine Serie von in Y-Richtung orts aufgelösten Spektren. Die Intensität wurde auf eins normiert und ist farbcodiert dargestellt. Die einzelnen Messungen sind übereinander dargestellt und die jeweilige Anregungsleistung ist an der linken Achse vermerkt. Zu sehen ist eine lokalisierte Mode (s. kreisförmige Markierung) die mit zunehmender Anregungsleistung zu höheren Photonenenergien schiebt. Ihre spektrale Position ist in dem Diagramm rechts verdeutlicht.

In Abb. 5.13 ist links eine lokalisierte Mode zu sehen, die mit zunehmender Anregungsleistung zu höheren Frequenzen schiebt. Jedes Teilbild entspricht dabei einer vertikal orts aufgelösten Messung bei der an der Y-Achse angegebene Anregungsleistungsdichte. Um die spektrale Verschiebung zu verdeutlichen, wurde die Position

der maximalen Intensität der Lasermode in dem Diagramm rechts in Abb. 5.13 eingetragen.

Die Resonanzfrequenz der lokalisierten Mode wird durch die Lage und Orientierung der einzelnen ZnO-Partikel bestimmt. Eine Änderung eines einzelnen Partikels würde also zu einer sprunghaften Änderung der Frequenz und des Q-Faktors führen. Beobachtet wird jedoch eine kontinuierliche Verschiebung der Frequenz, die zudem reversibel ist. Eine Änderung der Partikel, beispielsweise aufgrund thermischer Zerstörung, kann also ausgeschlossen werden. Somit muss sich die Frequenzverschiebung auf eine Änderung des Brechungsindex begründen. Durch Erhöhung der Anregungsintensität steigt die Ladungsträgerdichte, was zu einer Abnahme des Brechungsindex führt. [81].

In einem EHP erhält man den reduzierten Brechungsindex durch die Polarisation der freien Ladungsträger. Sie ist bestimmt durch:

$$n(\omega)^2 = \epsilon(\omega) = \epsilon_b - \left(\frac{\omega_{pl}}{\omega}\right)^2 \quad \text{mit } \omega_{pl} = \sqrt{\frac{n_p e^2}{\epsilon_b \epsilon_0 m_r}} \quad (5.5)$$

Dabei ist m_r die reduzierte Elektronenmasse, ϵ_b die Hintergrund-Dielektrizitätskonstante (ϵ_b (ZnO) = 3,7 [43]) und n_p die Ladungsträgerdichte. Bei den verwendeten Anregungsintensitäten kann man von Ladungsträgerdichten in der Größenordnung von $10^{20}/\text{cm}^{-2}$ ausgehen. Mit Gleichung (5.5) ergibt sich daraus eine Brechungsindexänderung im Bereich von $\sim 0,2\%$.

Ein weiterer Beitrag der zu einer Abnahme des Brechungsindex führt, ist von der exzitonischen Resonanz zu erwarten. Die exzitonische Resonanz sorgt bei niedrigen Ladungsträgerdichten für einen hohen Brechungsindex, für Wellenlängen nahe der Bandkante. Bei hohen erzeugten Ladungsträgerdichten nimmt die Wirkung der exzitonischen Resonanz ab, wodurch der Brechungsindex entsprechend gesenkt wird [81, 42].

Wie groß die Auswirkung einer solchen Brechungsindexänderung ist wurde mit Hilfe einer *FDTD-Simulation*⁴ überprüft. Im Rahmen dieser Arbeit wurden mit dem Simulationsprogramm *MEEP* Berechnungen für die Ausbreitung des elektromagnetischen Feldes in zufällig verteilten Partikeln in zwei Dimensionen durchgeführt. Dabei konnten einzelne Moden ausgemacht werden. Für eine Partikelverteilung mit einer relativ stark lokalisierten Mode wurde der Brechungsindex bzw. die Dielektrizitätskonstante verändert. Die Ergebnisse sind in Abb. 5.14 zu sehen.

Die Verschiebung der maximalen Intensität der Mode zu kleineren Wellenlängen und

⁴Finite Domain Time Domain

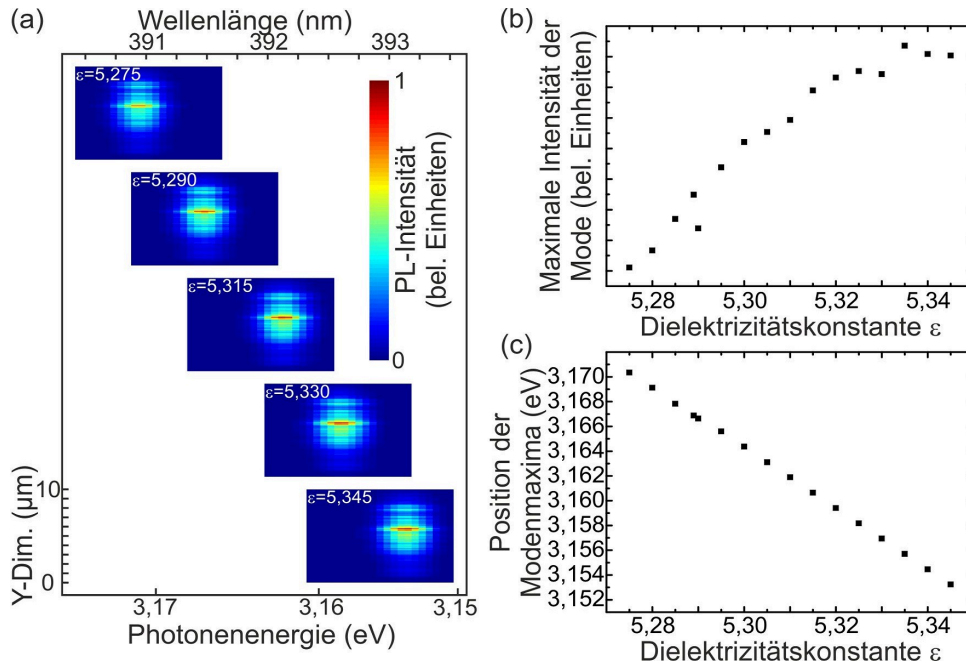


Abbildung 5.14: Links: FDTD-Simulation einer Partikelverteilung mit einer Lasermode geringer Ausdehnung. Die Simulation wurde für verschiedene Dielektrizitätskonstanten ϵ durchgeführt. Rechts: Die spektrale Position der Mode ändert sich linear mit ϵ , ihre Intensität wird ebenfalls von ϵ beeinflusst.

damit höheren Photonenergien ist deutlich zu erkennen, wenn die Dielektrizitätskonstante gesenkt wird. Der Zusammenhang zwischen Dielektrizitätskonstante und Modenposition ist linear. Dies ist an sich nicht selbstverständlich, da sich das elektromagnetische Feld bei einem Füllfaktor von 50% nur teilweise in ZnO befindet. Somit muss davon ausgegangen werden, dass die Änderung des Brechungsindexkontrasts zwischen ZnO und Luft auch zu einer qualitativen Änderung der Modenstruktur führt. Dies macht sich beispielsweise in der Intensität der Mode bemerkbar.

In Abb. 5.14 (b) ist zu erkennen, wie die maximale Intensität der Mode von dem Brechungsindex abhängt. Das Verhältnis von dem Brechungsindex in ZnO und in Luft hat einen entscheidenden Einfluss auf die Verteilung des elektromagnetischen Feldes. Ändert sich einer der beiden Brechungsindizes, hat dies eine Verbesserung oder Verschlechterung des Q-Faktors und damit der Intensität der zugehörigen Mode zur Folge.

Die Verschiebung liegt bei 5 meV für 0,2% Brechungsindexänderung. Somit lässt sich die Blauverschiebung der Moden durch die Zunahme der Ladungsträgerdichte erklären. Eine Zunahme der Temperatur aufgrund höherer Anregungsintensität kann auch den Brechungsindex beeinflussen. ZnO besitzt jedoch einen sehr geringen

thermischen Ausdehnungskoeffizient von $4,75 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ [59], so dass die Temperatur nur eine untergeordnete Rolle spielt.

5.6.4 Einfluss der Ausdehnung der Proben auf die Laserschwelle

Ein wichtiger Parameter für die Laserschwelle in einem Random Laser ist die räumliche Ausdehnung des verstärkenden Mediums, da sie die Weglänge des Lichts in dem Medium bestimmt. Insbesondere ausgedehnte Moden, die sich meist über das ganze Probenvolumen erstrecken, werden durch den absorbierenden Rand beeinflusst.

Es existieren zwar Studien über die Anhängigkeit der Laserschwelle von dem Durchmesser des Anregungslasers [82, 83, 84]. Diese liefern jedoch kein einheitliches Ergebnis. Auch wenn allgemein eine Zunahme der Laserschwelle bei kleiner werdenden gepumpten Volumen beobachtet wird, wird der genaue Zusammenhang unterschiedlich beschrieben. Zudem ist nur der Bereich, in dem optische Verstärkung auftritt, begrenzt und nicht das streuende Medium. Somit können Photonen, welche den optisch gepumpten Bereich verlassen, durch mehrfache Streuung wieder zurückkehren. In unserem System hingegen werden die Photonen sobald sie diesen Bereich verlassen durch das Substrat absorbiert. Zudem ist der Rand des verstärkenden Mediums genau definiert. Bei anderen Systemen hängt er von dem Strahlprofil des Anregungslasers ab. Auch konnte bisher nur die Laserschwelle des ganzen Ensembles von Moden untersucht werden. Es ist jedoch ein unterschiedliches Verhalten von stark lokalisierten und ausgedehnten Moden zu erwarten.

Zunächst werden die grundlegenden Überlegungen vorgestellt, die zeigen welche Abhängigkeit der Laserschwelle von dem Probenvolumen zu erwarten ist. Wie in Kapitel 2.3 wird zum Erreichen der Laserschwelle gefordert, dass ein Photon mindestens ein zweites durch stimulierte Emission erzeugt, bevor es die Probe verlässt: $l_{\text{Lichtpfad}} > l_g$. Die Verstärkungslänge l_g (eng.: gain) ergibt sich aus dem Verstärkungskoeffizient g (s. Kap. 2.3):

$$l_g = \frac{\ln(2)}{g} \quad (5.6)$$

Die mittlere Länge der Lichtpfade überschreitet l_g bei diffusivem Lichttransport, wenn gilt:

$$V \leq \left(\frac{l \cdot l_g}{3} \right)^3 / 2 \quad (5.7)$$

Dies ist zunächst für eine Kugel mit dem Volumen V gültig, ist aber auch näherungsweise für andere Formen anwendbar [12]. In unserem Fall haben wir quadratische

Mulden $V = x^2d$ mit den Kantenlängen x und der Dicke d , die der Tiefe der geätzten Mulden entspricht. Damit erhält man aus Gleichung (5.6) und (5.7):

$$g \leq \frac{\ln(2)}{3 \cdot (d)^{2/3}} l \cdot x^{-4/3} \quad (5.8)$$

Der Verstärkungskoeffizient g ist nicht direkt experimentell zugänglich. Es besteht jedoch in Halbleitern allgemein ein logarithmischer Zusammenhang zwischen dem Verstärkungskoeffizient und der Ladungsträgerdichte n_p [85], die wiederum linear mit der Anregungsintensität I zusammenhängen kann. Dies bestätigt sich in guter Näherung durch die Verstärkungsrechnungen von Kapitel 3.3.1 (s. Abb. 5.15). Es ist eine $\exp(x^{-4/3})$ Abnahme der Laserschwelle mit der Kantenlänge der ZnO-Volumen zu erwarten. Für große Kantenlängen wird die Weglänge des Lichts im ZnO-Pulver im wesentlichen von der konstanten Schichtdicke bestimmt. Deshalb ist zu erwarten, dass die Laserschwelle sich einem konstanten Wert annähert.

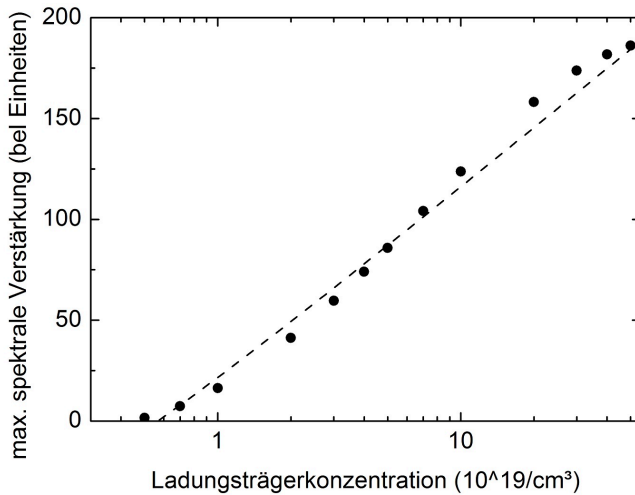
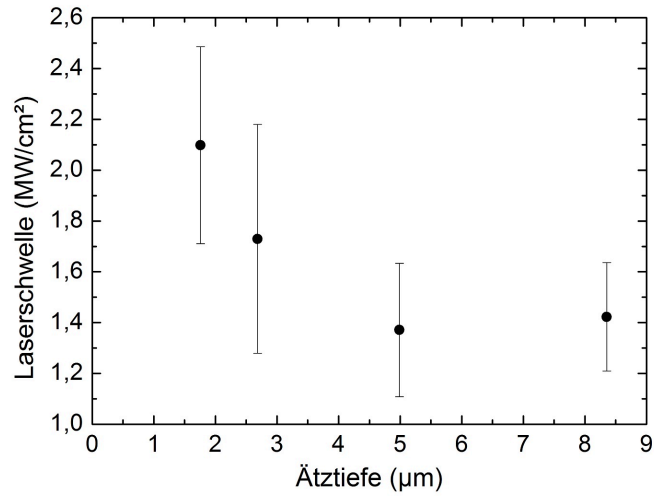


Abbildung 5.15: Die Verstärkung aus einem EHP hängt näherungsweise logarithmisch von der Ladungsträgerkonzentration ab.

Die aus Gleichung (5.8) folgenden Verstärkungskoeffizienten, welche für Laseremission in $5 \mu\text{m}$ Proben benötigt werden liegen bei 230 cm^{-1} . Dies ist durchaus ein realistischer Wert. So wurden bei einem EHP in ZnO-Nanosäulen bereits ein Verstärkungskoeffizient von bis zu 400 cm^{-1} gemessen [36].

Die Dicke der am Random Lasing teilnehmenden ZnO-Schicht ist nur schwer theoretisch abzuschätzen, deshalb soll sie experimentell überprüft werden. Dazu wurden Mulden mit verschiedener Tiefe hergestellt und mit ZnO gefüllt. Für Mulden mit $10 \mu\text{m}$ Kantenlänge sind die Laserschwellen in Diagramm 5.16 dargestellt. Die Laserschwelle ist allgemein für große Dicken der ZnO-Schicht konstant, nimmt jedoch zu, sobald die Muldentiefe ungefähr $5 \mu\text{m}$ unterschreitet. Daraus lässt sich schließen, dass Random Lasing nur in den obersten $5 \mu\text{m}$ des ZnO-Pulvers stattfindet.

Abbildung 5.16: Die Laserschwelle von Pulver-Volumen mit $10\ \mu\text{m}$ Kantenlänge steigt, sobald eine kritische Schichtdicke von ca. $5\ \mu\text{m}$ unterschritten wird.



Für die Messung werden demnach Muldentiefen größer als $5\ \mu\text{m}$ verwendet. Der Lokalisierungsgrad der auftretenden Lasermoden wird jeweils durch orts aufgelöste Messungen bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abb. 5.17 zusammengefasst. Zunächst fällt auf, dass für $40\ \mu\text{m}$ und $50\ \mu\text{m}$ Kantenlänge die Laserschwelle wieder anzusteigen scheint. Da dies überraschend ist, wurden die entsprechenden Proben durch SEM-Aufnahmen kontrolliert. Die Ursache ist eine lückenhafte Füllung der Mulden, da bei breiteren Mulden das ZnO-Pulver bei der Präparation eher wieder herausgekratzt werden kann. Diese Werte werden für die angepasste Kurve nicht berücksichtigt. Das Verhalten der ausgedehnten Moden entspricht recht gut der von Formel (5.8) vorhergesagten Abhängigkeit der Laserschwelle von dem Pulvervolumen.

Die lokalisierten Moden hingegen zeigen ein anderes Verhalten. Ihre Laserschwelle ist unabhängig von der Ausdehnung des ZnO-Pulvers. Hier scheinen nur die ZnO-Partikel in der unmittelbaren Umgebung eine Rolle zu spielen. Zudem lässt sich generell eine niedrigere Laserschwelle als bei den ausgedehnten Moden beobachten. Dies lässt sich durch die höheren Q-Faktoren erklären, welche für stark lokalisierte Moden zu erwarten sind. Lokalisierte Moden treten allerdings viel seltener auf als ausgedehnte Moden und liefern nur einen kleinen Beitrag zur gesamten Laseremission. Daher ist es verständlich, warum in Random Lasern eine Abhängigkeit der Schwelle von der Ausdehnung beobachtet wird.

Um die Ergebnisse besser mit denen anderer Arbeitsgruppen vergleichen zu können, wurde auch eine Messung mit veränderlichem Durchmesser des Anregungslasers und ausgedehnten ZnO-Pulverschichten durchgeführt. Die Ergebnisse in Abb. 5.18 zeigen, dass auch hier die erwartete Abhängigkeit der Laserschwelle ausgedehnter Moden von dem gepumpten Probenvolumen zu finden ist.

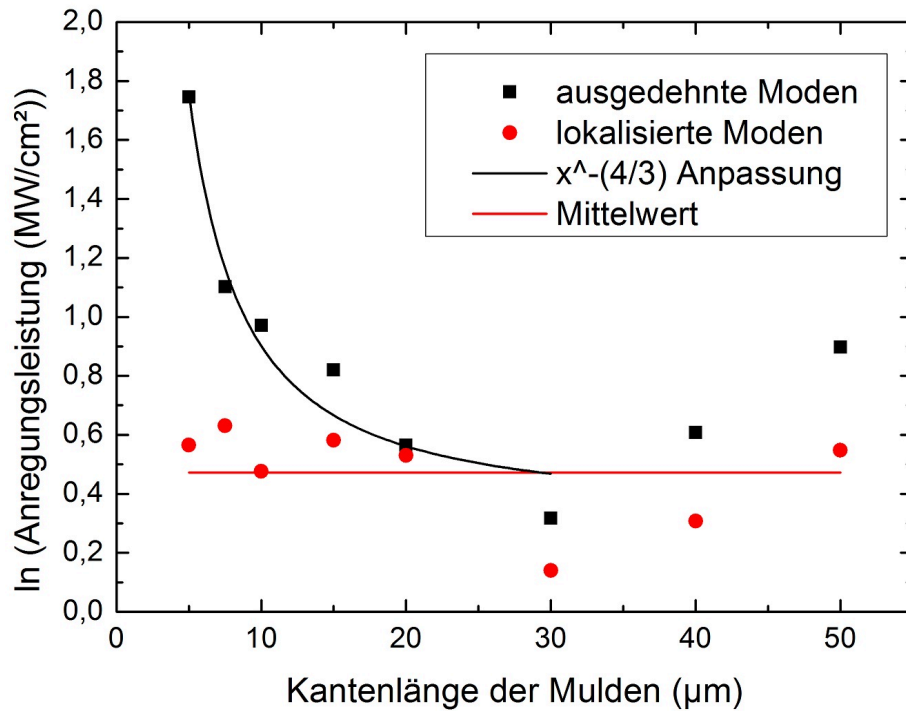


Abbildung 5.17: Abhängigkeit der Laserschwelle von dem Pulvervolumen. Für kleine Kantenlängen verhalten sich die ausgedehnten Moden wie vorhergesagt. Lokalisierte Moden zeigen keine Änderung der Laserschwelle bei kleiner werdender Kantenlänge in dem untersuchten Bereich bis $5 \mu\text{m}$.

Fazit

In diesem Kapitel wurde die Random Laser Emission aus ZnO-Pulvern untersucht. Dabei zeigte sich, dass bei großflächiger Anregung starke Fluktuationen der Emission auftreten. Dies liegt daran, dass in ausgedehnten ZnO-Pulverschichten eine große Vielzahl von Moden existiert, welche zur Laseremission angeregt werden können. Um einzelne Moden untersuchen zu können, mussten die Fluktuationen verringert werden. Hierzu wurden mikrostrukturierte Mulden mit ZnO-Pulver gefüllt. Dadurch konnten die Anzahl der möglichen Lasermoden und somit auch die Fluktuationen verringert werden.

Einzelne auftretende Moden sind stabil genug, um an ihnen Polarisationsmessungen durchzuführen. Hier konnte bestätigt werden, dass Laseremission mit kohärenter Rückkopplung vorliegt. Besonders interessant ist die Messung der räumlichen Ausdehnung der Moden. Durch diese Messung konnte gezeigt werden, dass sowohl stark

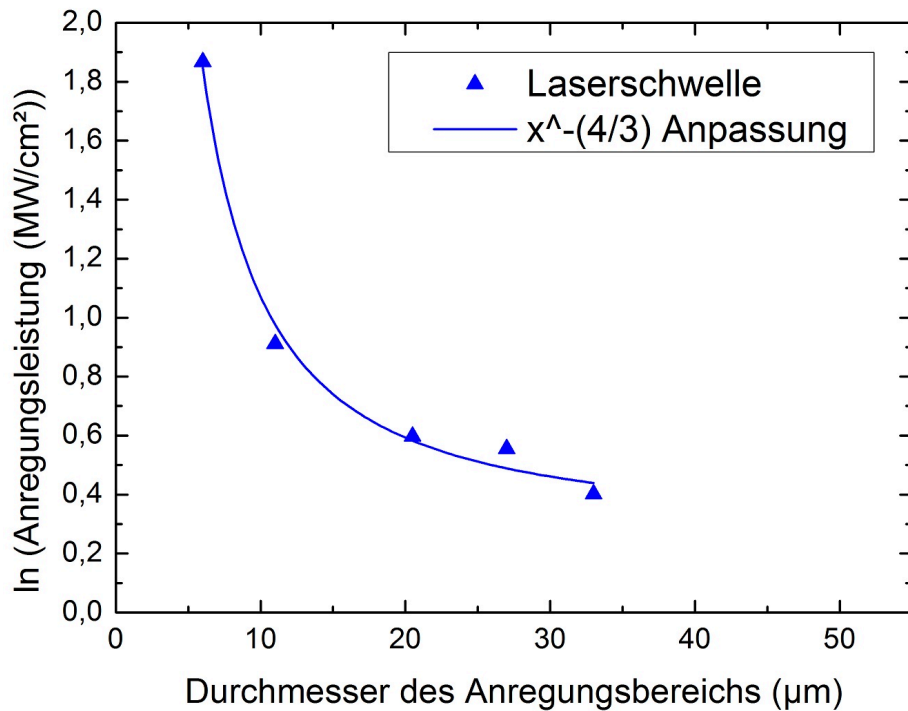


Abbildung 5.18: Die Laserschwellen in einer ausgedehnten Pulverschicht mit begrenztem Anregungsbereich verhalten sich ähnlich wie die ausgedehnten Moden in begrenzten Pulvervolumen

lokalisierte Moden, als auch ausgedehnte Moden in einem Random Laser koexistieren können.

Bei den temperaturabhängigen Messungen wurde gezeigt, wie weit sich die Laserschwelle durch Herunterkühlen verringern lässt. Dabei trat auch eine spektrale Verschiebung auf, welche gut mit dem Modell für die optische Verstärkung aus einem EHP erklärt werden kann. Desweiteren wurde gezeigt, wie sich die räumliche Ausdehnung des verstärkenden Mediums auf die Laserschwelle eines Random Lasers auswirkt.

Kapitel 6

Wechselwirkungen zwischen den Moden

Das letzte Kapitel beschreibt die Untersuchungen an Proben mit Pulverschichten mit begrenzter räumlicher Ausdehnung. Diese wurden hergestellt, um die Anzahl der beobachteten Lasermoden möglichst weit zu reduzieren. Dennoch werden meist mehrere Moden gleichzeitig beobachtet. In einem Random Laser stammt die Emission von einer Vielzahl von Moden, die sich räumlich überlagern. Ihre Wechselwirkung ist folglich für das Verhalten des Random Lasers von entscheidender Bedeutung. In diesem Kapitel wird der Wettbewerb der Moden um die optische Verstärkung untersucht. Dieser Wettbewerb kann unter bestimmten Bedingungen zu einer geordneten Modenstruktur in einem ansonsten chaotischen Random Laser führen. Auch in diesem Kapitel wird zwischen ausgedehnten und stark lokalisierten Moden differenziert, da diese ein unterschiedliches Verhalten bezüglich ihrer Stabilität und ihrer Abhängigkeit von der Verstärkung zeigen.

6.1 Überlagerung von Random Laser Moden

In einem ungeordneten Medium existiert eine sehr hohe Anzahl von Quasimoden, die durch optische Verstärkung zur Laseremission angeregt werden können (s. Kap. 2.3.3). Viele der Quasimoden besitzen eine ähnliche, relativ niedrige Güte. Dadurch liegen ihre Laserschwellen dicht beieinander. Folglich werden meist mehrere Moden gemeinsam zur Laseremission angeregt. Auch wenn in ausgedehnten Pulverschichten sich einzelne sogenannte „Hot Spots“ beobachten lassen, zeigen sich bei spektral aufgelösten Messungen meist mehrere Emissionslinien. Eine räumliche Abstoßung der einzelnen Random Lasing Moden, wie sie in homogen verbreiterten Lasermedien

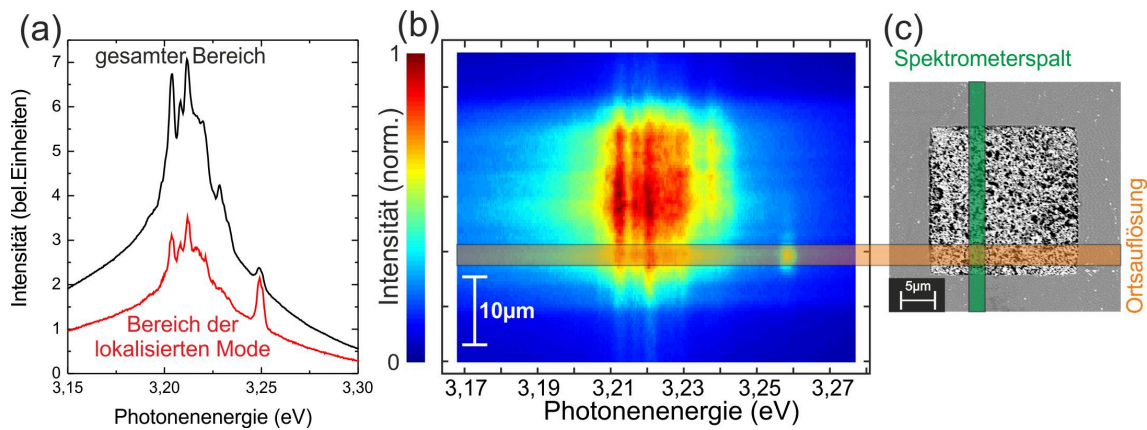


Abbildung 6.1: (a) Messung mehrerer Lasermoden, die bei einem Anregungspuls zusammen auftreten. (b) räumlich aufgelöste Messung der Lasermoden. Die Lumineszenz, welche von dem Spektrometer erfasst wird, stammt von einem vertikalen Streifen der Probe (grüner Streifen in (c)). Jegliche Intensität auf der gleichen horizontalen Position (orangener Streifen) stammt dementsprechend von demselben Ort der Probe (Markierung in (c)). Lokalisierte und ausgedehnte Moden können also an einem Ort koexistieren.

auftreten kann, lässt sich nicht beobachten.

Besonders in den räumlich begrenzten Proben lässt sich die Überlagerung der Moden beobachten (s. Abb. 6.1). Der Großteil der Moden erstreckt sich räumlich über das gesamte Probenvolumen und wird nur durch den absorbierenden Randbereich begrenzt. Die Moden überlagern sich in ihrer gesamte räumlichen Ausdehnung und es ist zu erwarten, dass sie sich gegenseitig stark beeinflussen. Interessant ist auch, dass sowohl stark lokalisierte als auch ausgedehnte Moden an dem gleichen Ort der Probe koexistieren können.

Es stellt sich die Frage, welche Arten von Wechselwirkung in einem Random Laser beobachtet werden können. Dies soll im nächsten Abschnitt genauer erläutert werden.

6.2 Wechselwirkungsprozesse

Die möglichen Wechselwirkungsprozesse lassen sich grob in zwei Kategorien einteilen:

Einerseits ist eine direkte Kopplung der Moden über das elektromagnetische Feld möglich. Das Feld einer verlustreichen Mode kann von einer anderen absorbiert werden. Die Quasimoden in einem Random Laser haben eine geringe Güte und sind deshalb relativ breit. Ihr Frequenzbereich überlagert sich meist, wodurch eine Kopplung

zwischen den Lasermoden über das elektromagnetische Feld möglich wird. Photonen können also aus einer Lasermode in eine andere Mode wechseln. Bei dicht beieinander liegenden Moden ist prinzipiell eine starke Koppelung der Moden möglich [86]. In diesem Fall wäre eine Korrelation zwischen den Intensitäten mehrerer Moden zu beobachten. Durch die Koppelung der angeregten Lasermoden ist es zudem möglich, dass die Moden selbstständig eine feste Phasenbeziehung zueinander eingehen. Erst kürzlich der konnte Übergang eines Random Lasers von einem Regime nahezu ungekoppelter Moden zu einem Regime in Phase schwingenden, stark wechselwirkenden Moden nachgewiesen werden[87, 88].

Andererseits kann die Koppelung auch indirekt über das verstärkende Medium erfolgen. In einem Laser mit einer einzigen Mode wird diese so lange optisch verstärkt, bis eine Sättigung der Verstärkung eintritt und sich ein Gleichgewicht einstellt. Wird bei einer weiteren Mode in dem verstärkenden Medium die Laserschwelle erreicht, kommt es zu einem Wettbewerb um die Verstärkung aus dem endlichen Vorrat an Ladungsträgern. Man spricht hierbei oft von *cross saturation*¹, da die Wechselwirkung über die Sättigung des verstärkenden Mediums erfolgt[89]. Dieses Sättigungsverhalten kann sich auf zwei Arten auswirken, wie in den folgenden beiden Unterkapiteln zu sehen ist.

6.2.1 Räumliches Lochbrennen

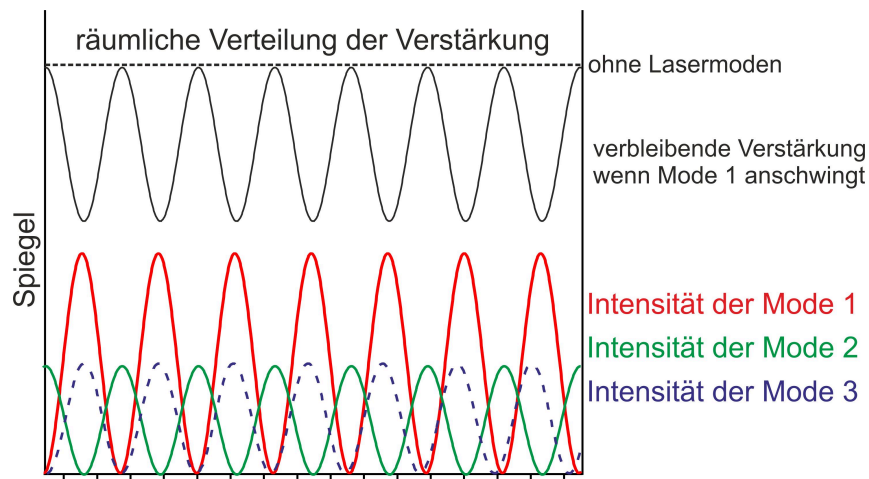


Abbildung 6.2: Schematische Darstellung von räumlichen Lochbrennen in einem Fabry-Perot-Resonator. Lasermode 2 wird unterdrückt, aufgrund der durch Mode 1 lokal verringerten Verstärkung.

¹eng. für übergreifende Sättigung

Die Intensität einer Lasermode ist nicht gleichmäßig verteilt. Vielmehr bildet sich eine stehende Welle mit Knoten und Bäuchen. Als anschauliches Beispiel betrachten wir den Fall eines *Fabry-Perot-Resonators* (s. Abb. 6.2). Die überwiegende Intensität ist konzentriert auf die Schwingungsbäuche des elektromagnetischen Feldes. Die Lasermode bezieht ihre Verstärkung nur aus den Bereichen der Schwingungsbäuche und erschöpft dort lokal die Ladungsträger. In den Bereichen der Schwingungsknoten findet hingegen keine Verstärkung statt. Die Verstärkung sinkt in den Bereichen der Schwingungsbäuche, wenn sich die Ladungsträger nicht schnell genug durch Diffusion umverteilen können. Diesen Vorgang bezeichnet man als *räumliches Lochbrennen*. Die effektive Verstärkung nimmt für Mode eins ab, da sie selbst die Verstärkung abräumt. Mode zwei, deren Schwingungsbäuche anders in dem Medium verteilt sind, erfährt immer noch die höhere Verstärkung. Sie kann somit relativ zu Mode eins an Intensität zunehmen, bis sie selbst die Verstärkung abräumt.

In einem Laser mit mehreren sich überlappenden Moden führt räumliches Lochbrennen zu einer instabilen Verteilung ihrer Intensitäten. Dies erschwert es unter anderem einen Laser bei einer einzelnen Frequenz zu betreiben und kann zu unerwünschten Modensprüngen führen, da jeweils die momentan stärkste Mode am meisten von der Sättigung betroffen ist. Lasermode mit einer ähnlichen Frequenz haben meist eine ähnliche Feldverteilung. Deshalb kommt es bei räumlichem Lochbrennen oft zu einer Unterdrückung spektral eng beieinander liegender Moden.

6.2.2 Spektrales Lochbrennen

Unabhängig von der räumlichen Intensitätsverteilung existiert ein weiterer Sättigungseffekt, das *spektrale Lochbrennen*. Dieser Effekt tritt nur bei inhomogen verbreiterten Lasermedien auf. In einem solchen Medium tragen die angeregten Ladungsträger jeweils für einen anderen Frequenzbereich zu der Verstärkung bei. Inhomogene Verbreiterung tritt beispielsweise in Gaslasern aufgrund der Dopplerverschiebung der sich bewegenden Gasteilchen auf, kann aber auch in Festkörperlasern beobachtet werden. Die Ursachen sind hier unter anderem Verzerrungen des Kristallgitters durch Defekte[90]. Bei hoch angeregtem ZnO-Pulver stammt die Emission aus einem EHP und ist deshalb inhomogen verbreitert (s. Abb. 3.6).

Abb. 6.3 zeigt schematisch eine Lasermode in solchen Medium. Sie erschöpft die angeregten Ladungsträger, deren Energie der Photonenenergie der Mode entspricht. Die spektrale Breite des erschöpften Bereichs entspricht [91]:

$$\gamma_S = \gamma(1 + S_0)^{1/2} \quad (6.1)$$

Dabei ist γ_S die spektrale Breite des gesättigten Bereichs, γ die homogene Verbreiterung und S_0 der Sättigungsparameter. Weitere Moden in der spektralen Umgebung

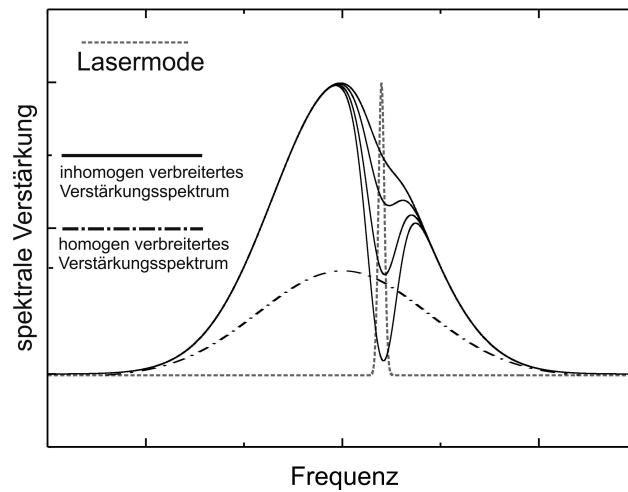


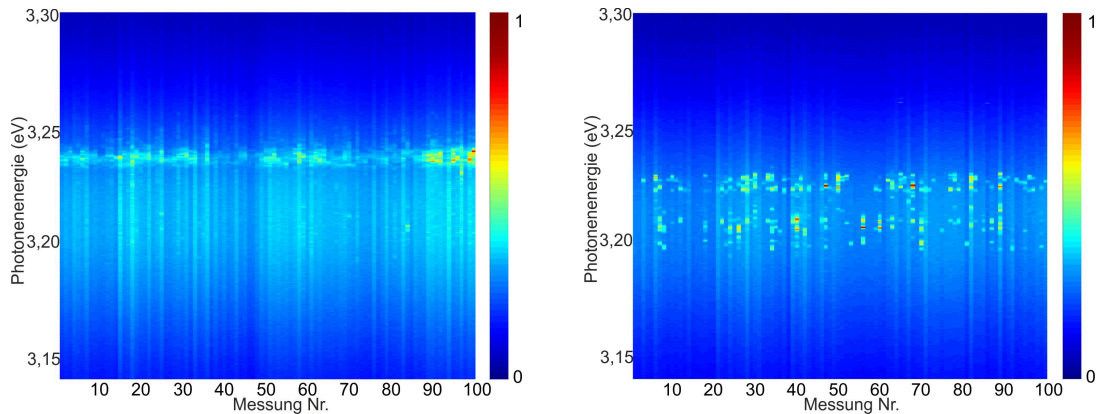
Abbildung 6.3: Schematische Darstellung von spektralem Lochbrennen in einem inhomogen verbreiterten Medium. Die Lasermode erschöpft die Verstärkung nur in einem bestimmten Frequenzbereich. In einem homogen verbreiterten Medium tritt dieser Effekt nicht auf.

einer intensiven Lasermode werden durch diesen Effekt unterdrückt.

6.3 Stabilität der Lasermoden

Bevor die Wechselwirkung zwischen den Moden diskutiert wird, soll zunächst das Verhalten einer einzelnen Mode in einem Random Laser genauer betrachtet werden. Dazu wird eine Serie von Einzelpulsspektren knapp oberhalb der Laserschwelle aufgenommen. In Abb. 6.4(a) sind 100 Einzelspektren von einer einzelnen Mode bei 3,24 eV zu sehen. Es wurde überprüft, dass es sich hierbei um eine ausgedehnte Mode handelt. Diese sind für die Untersuchung zunächst interessanter, da eine stärkere Wechselwirkung zu erwarten ist, aufgrund der größeren räumlichen Ausdehnung und damit des größeren Überlapps. Die Mode taucht bei nahezu allen 100 Spektren bei der gleichen Frequenz auf und ihre Intensität schwankt nur wenig. Die Intensitätsschwankungen können durch den Anregungslaser erklärt werden, dessen Leistung von Puls zu Puls um ca. 10% schwankt.

Anschließend wurde die Anregungsleistung leicht erhöht, bis weitere Moden in dem Spektrum auftauchen. Wieder wurden 100 Spektren aufgenommen, wie in Abb. 6.4(b) zu sehen ist. Hier ist eine deutliche Veränderung zu beobachten und jeder Anregungspuls liefert ein unterschiedliches Spektrum. Neben zwei Moden, die bei 3,23 eV und etwa 3,21 eV auftauchen, lassen sich auch viele andere Moden beob-



(a) 100 Spektren einer einzelnen Mode bei 3,24 eV. Die Mode taucht bei allen Spektren auf.

(b) Sind mehrere Moden nahe der Laserschwelle, kommt es zu einem Wettbewerb um die Verstärkung.

Abbildung 6.4: Serie von Einzelspektren

achten. Die Mode bei 3,24 eV aus Abb. 6.4(a) ist hingegen nicht mehr zu sehen. Ein Zusammenhang der Intensität der beiden Moden ist nicht zu erkennen. Eine Kopplung über das elektromagnetische Feld wie bei [92] scheint hier nicht vorzuliegen. Die Auswirkungen des Wettbewerbs um die Verstärkung hingegen sind klar zu erkennen. Die Fluktuationen in Random Lasern sind weniger eine Eigenschaft einzelner Lasermoden, sondern werden durch ihre Wechselwirkung über das verstärkende Medium verursacht.

In einem System mit einer Vielzahl von gekoppelten Moden ist ein chaotisches Verhalten zu erwarten. Die Emissionscharakteristik kann sich durch kleinste Änderungen der Anregung oder statistische Schwankungen der spontanen Emission grundlegend verändert werden[93].

Lokalisierte Moden haben nur eine geringe räumliche Überlappung mit anderen ausgedehnten Moden. Hier ist also eine geringere Wechselwirkung zu erwarten. In der Tat lässt sich auch bei den Experimenten eine höhere Stabilität von lokalisierten Moden beobachten. Ein Beispiel hierfür ist in Abb. 6.5 zu sehen. Hier wurde eine ausgedehnte Pulverschicht zunächst mit einem Durchmesser des Nd:YAG-Lasers von $18 \mu\text{m}$ angeregt. In dem orts aufgelösten Spektrum ist eine stark lokalisierte Mode zu sehen. In dem zentralen Frequenzbereich des EHP kann man gleichzeitig einige ausgedehnte Moden erkennen. Die Messung rechts in Abb. 6.5 stammt von dem selben Ort auf der Probe, hier wurde jedoch der Anregungsfleck auf einen Durchmesser von $23 \mu\text{m}$ vergrößert. Die ausgedehnten Moden der vorherigen Messung sind verschwunden, stattdessen sind zwei neue ausgedehnte Moden zu erkennen, die starken Fluktuationen zwischen verschiedenen Anregungspulsen unterliegen. Die lokalisierte

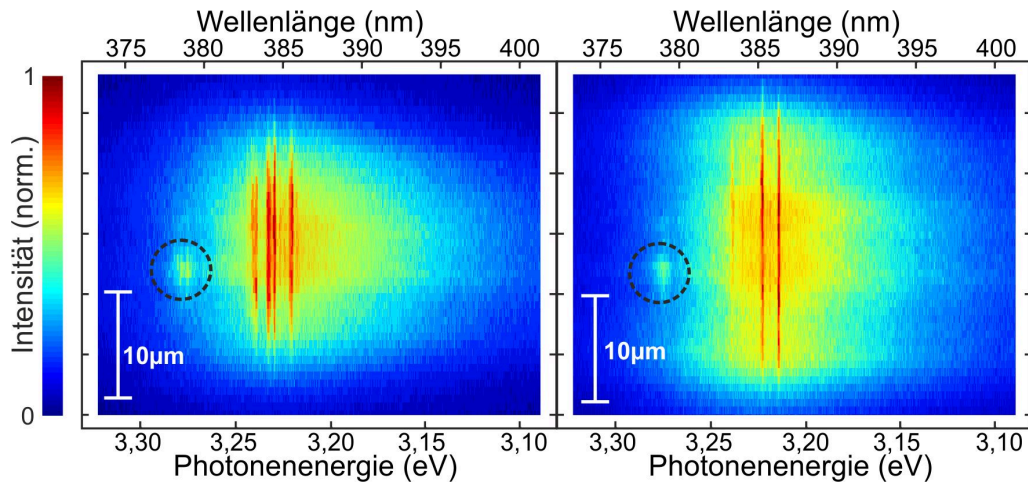


Abbildung 6.5: Eine stark lokalisierte Mode ist bei 3,27 eV zu erkennen. Der Durchmesser des Anregungslasers wird von $18 \mu\text{m}$ (links) auf $23 \mu\text{m}$ (rechts) vergrößert. Die ausgedehnten Moden verändern sich; die lokalisierte Mode bleibt unbeeinflusst.

Mode hingegen bleibt von den veränderten Anregungsbedingungen unbeeinflusst. Ihre Wechselwirkung mit den ausgedehnten Moden scheint schwächer zu sein, als die der ausgedehnten Moden untereinander. Vermutlich trägt auch die höhere Güte von lokalisierten Moden zu ihrer Stabilität bei.

6.4 Spektrale Stabilität der Lasermoden

Da oft viele verschiedene ausgedehnte Moden innerhalb eines engen Frequenzbereichs beobachtet werden, stellt sich die Frage, ob es sich dabei nicht auch teilweise um dieselbe Resonanz handeln könnte, die ihre spektrale Position ändert. In Kapitel 2.3.3 wurde bereits gezeigt, dass Quasimoden mit hohen Verlusten durch ein inhomogenes Verstärkungsspektrum zu dem Bereich höchster Verstärkung gezogen werden und somit ihre Frequenz ändern können.

Für diese Fragestellung wird auf eine Veröffentlichung von H. Türeci und D. Stone [35] Bezug genommen. Diese führten Simulationen an einem Random Laser im diffusiven Regime durch. Dabei wurde die starke Wechselwirkung von ausgedehnten Lasermoden durch Lochbrennen in dem verstärkenden Medium untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb. 6.6 dargestellt. Gezeigt ist die Intensität verschiedener Moden in Abhängigkeit von der Verstärkung. Dabei handelt es sich einmal um homogene Verstärkung (durchgezogene Linien) und ein andermal um eine Verstärkung, welche räumlich geringfügig inhomogen ist (gestrichelte Linien). Der Wettbewerb der

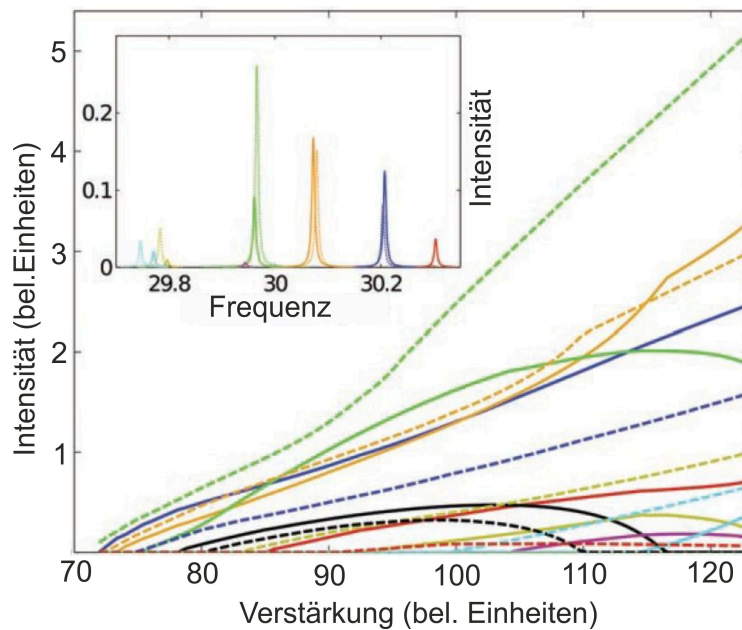


Abbildung 6.6: Simulation der Intensitäten und der spektralen Position von ausgedehnten Lasermoden. Ein leicht verändertes Verstärkungsprofil sorgt für eine starke Änderung der Intensitäten (vorher: durchgezogene Linien; nachher: gestrichelte Linien). Die Frequenzen der Lasermoden hingegen ändern sich kaum (siehe eingeschobenes Diagramm). Bildquelle: [35]

Moden um die Verstärkung nimmt bei geringfügig inhomogenen Bedingungen einen anderen Verlauf. Die Intensitäten der Moden ändern sich dadurch stark.

Ein Diagramm mit der spektralen Position der Moden ist ebenfalls in Abb. 6.6 eingefügt. Diese ändern diese ihre Frequenz nicht unter dem Einfluss des Modenwettbewerbs. Somit sollte ausgeschlossen sein, dass bestimmte Lasermoden bei verschiedenen Anregungspulsen an unterschiedlichen spektralen Positionen auftreten.

Dennoch konnte ein Phänomen beobachtet werden, das diesen Aussagen zu widersprechen scheint. Während der Messungen mit einzelnen Anregungspulsen tauchten Moden auf, die um ihre ursprüngliche spektrale Position schwankten. Abb. 6.7 zeigt links das in horizontaler Richtung orts aufgelöste Spektrum einer spektral scharfen lokalisierten Mode. Diese zeichnet sich durch eine hohe Stabilität aus und ist bei jedem Anregungspuls zu sehen. Die Anregungsleistung wurde erhöht, bis weitere ausgedehnte Moden auftauchten (s. Abb. 6.7 rechts). Nun scheint die lokalisierte Mode bei verschiedenen spektralen Positionen zu emittieren. Im Fall der lokalisierten Mode kann ausgeschlossen werden, dass es sich um mehrere abwechselnd auftretende Moden handelt. Lokalisierte Moden sind in dem ZnO-Pulver zu selten, als dass mehrere lokalisierte Moden, mit verschiedenen Frequenzen, an dem exakt gleichen

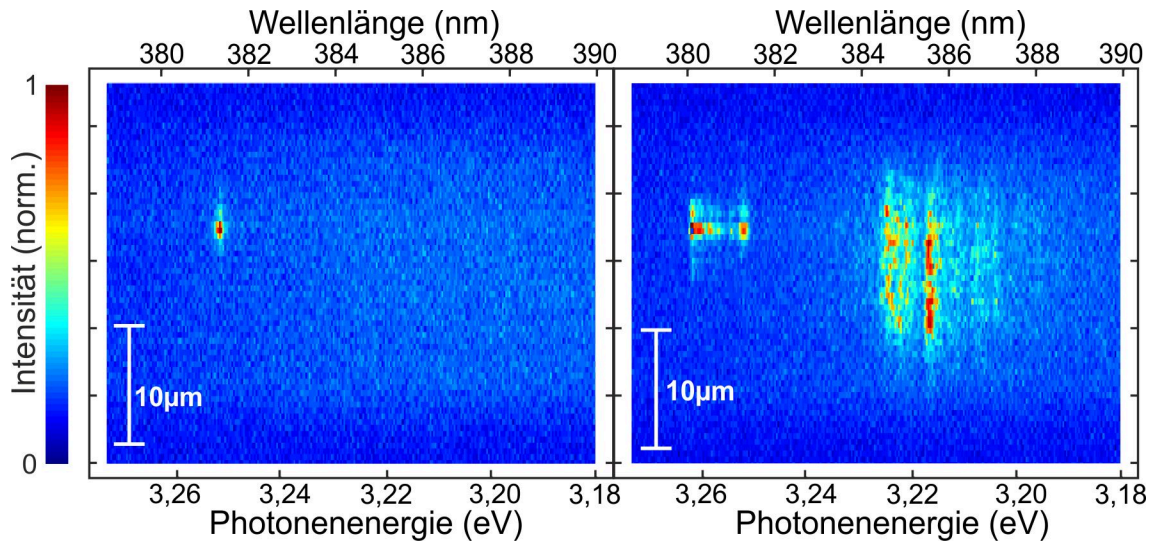


Abbildung 6.7: links: eine stabile lokalisierte Mode, rechts: unter Einfluss ausgedehnter Moden wechselt die Emissionswellenlänge der lokalisierten Mode sprunghaft

Ort auf der Probe auftreten könnten. Dieses Verhalten der lokalisierten Mode trat nur dann auf, wenn gleichzeitig ausgedehnte Moden beobachtet wurden. Dies führt zu folgender Hypothese:

Eine Frequenzverschiebung durch eine Veränderung der ZnO-Partikel, zum Beispiel durch thermische Zerstörung aufgrund erhöhter Anregungsleistung, kann ausgeschlossen werden, da sie sonst nicht reversibel wäre. Folglich kommt nur eine Änderung des Brechungsindex von ZnO in Frage. Wie bereits in Kapitel 5.6.3 gezeigt wurde, kann dies entweder durch eine Temperaturänderung oder durch die Änderung der Ladungsträgerkonzentration hervorgerufen werden. Die erwartete Temperaturerhöhung während der 5 ns des Anregungspulses liegt im Bereich von ca. 50 K (s. Kapitel 5.6.2). Sollte die Mode innerhalb der 5 ns mehrfach lasern, so kann dies bei verschiedenen Temperaturen erfolgen und somit die verschiedenen spektralen Positionen erklären. Dies erklärt jedoch nicht wieso der Effekt nur in Gegenwart von weiteren Moden auftritt. Zudem ist die spektrale Verschiebung mit der Temperatur zu schwach.

Da die Anregungsleistung nicht verändert wurde, scheint eine Änderung der Ladungsträgerkonzentration zunächst unwahrscheinlich, jedoch ist es möglich, dass eine ausgedehnte Mode zu lasern beginnt und die Ladungsträger lokal erschöpft. Somit kann sich der Brechungsindex am Ort der lokalen Mode ändern. Je nachdem ob die lokale und die ausgedehnten Moden zeitgleich lasern oder nicht, würden sich somit verschiedene Frequenzen ergeben. Eine Verringerung des Brechungsindex durch die Ladungsträgerdichte könnte die spektrale Verschiebung dieser Größenordnung

erklären.

6.5 Verlauf mit der Anregungsleistung

Im vorherigen Kapitel wurde erwähnt, dass die ausgedehnten Moden erst bei höheren Anregungsleistungen auftauchen. Welche Art von Moden bei verschiedenen Anregungsleistungen zu der Random Laser Emission beitragen, wird in diesem Kapitel besprochen.

Abb. 6.8 zeigt in Y-Richtung orts aufgelöste Spektren von einer Probe mit $22\ \mu\text{m}$ Kantenlänge bei verschiedenen Anregungsleistungen. Es handelt sich hierbei um dieselbe Probe wie in Abb. 5.13, an der auch die spektrale Verschiebung einer lokalisierten Mode vorgestellt wurde. In jedem Teilbild wurde über 200 Anregungspulse integriert. Die entsprechende Anregungsleistung ist an der linken Achse vermerkt. Zu besserer Sichtbarkeit der Lasermoden wurden die Spektren jeweils auf die maximale Intensität normiert.

Bei niedrigen Anregungsleistungsdichten beobachtet man, wie eine lokalisierte Mode aus der breiten Hintergrundlumineszenz des EHP herauswächst. Ausgedehnte Moden sind in diesem Bereich noch nicht zu beobachten, was bestätigt, dass lokalisierte Moden aufgrund ihres höheren Q-Faktors eine geringere Laserschwelle besitzen. Erst bei höheren Anregungsleistungen treten schließlich auch Lasermoden auf, die sich über die gesamte Probe erstrecken. Die Intensität der lokalisierten Mode hingegen scheint bereits zu sättigen. Bei der höchsten Anregungsleistung dominieren schließlich die ausgedehnten Moden das Spektrum. Dies lässt sich durch das räumliche Lochbrennen erklären. Die lokalisierte Mode bezieht ihre Verstärkung aus einem kleinen Bereich und verbraucht dort relativ schnell die Populationsinversion. Die ausgedehnten Moden hingegen werden in einem viel größeren räumlichen Bereich verstärkt und haben deshalb mehr angeregte Ladungsträger zur Verfügung. Deshalb können sie eine höhere Intensität als die lokalisierte Mode erreichen.

FDTD-Simulation

In FDTD-Simulationen an zufällig verteilten Partikeln (wie sie schon in Kap. 5.6.3 eingesetzt wurden) wurde ebenfalls der Zusammenhang zwischen der Verstärkung und der Ausdehnung der Moden untersucht [94]. Abb. 6.9 zeigt zwei Intensitätsverteilungen, die sich in demselben Partikelfeld ergeben. Die beiden Simulationen unterscheiden sich nur in dem Grad der optischen Verstärkung, welche hier implementiert wurde. Bei geringeren Verstärkungen (Abb. 6.9 links) bildet sich eine

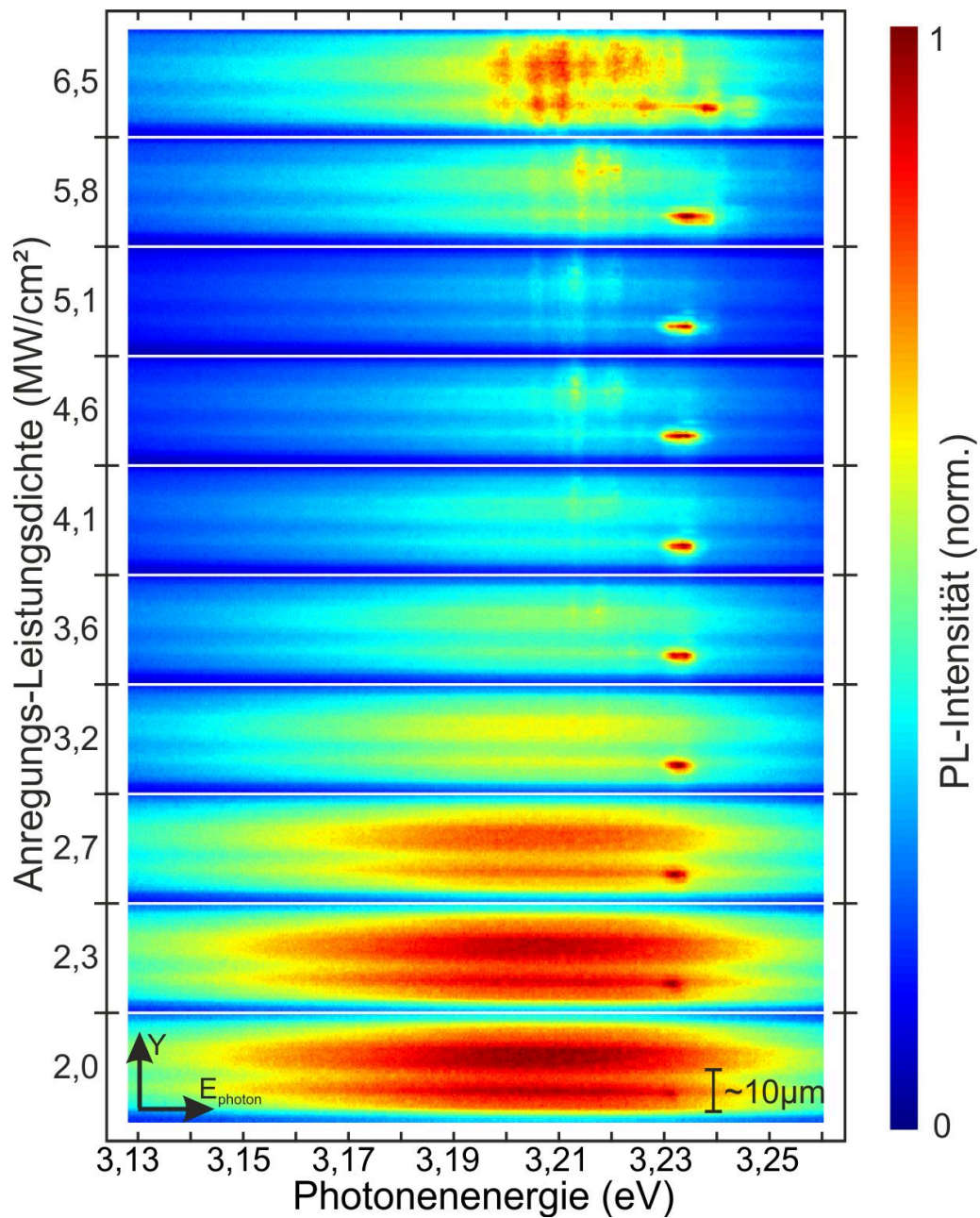


Abbildung 6.8: Eine Serie von in Y-Richtung orts aufgelösten Spektren. Die Intensität wurde auf eins normiert und ist farbcodiert dargestellt. Die einzelnen Messungen sind übereinander dargestellt und die jeweilige Anregungsleistung ist an der linken Achse vermerkt. Ab $\sim 2 \text{ MW}/\text{cm}^2$ erreicht eine lokalisierte Mode ihre Laserschwelle. Bei $\sim 5 \text{ MW}/\text{cm}^2$ treten erste ausgedehnte Lasermoden auf, welche schließlich bei der höchsten Anregungsleistung das Spektrum dominieren.

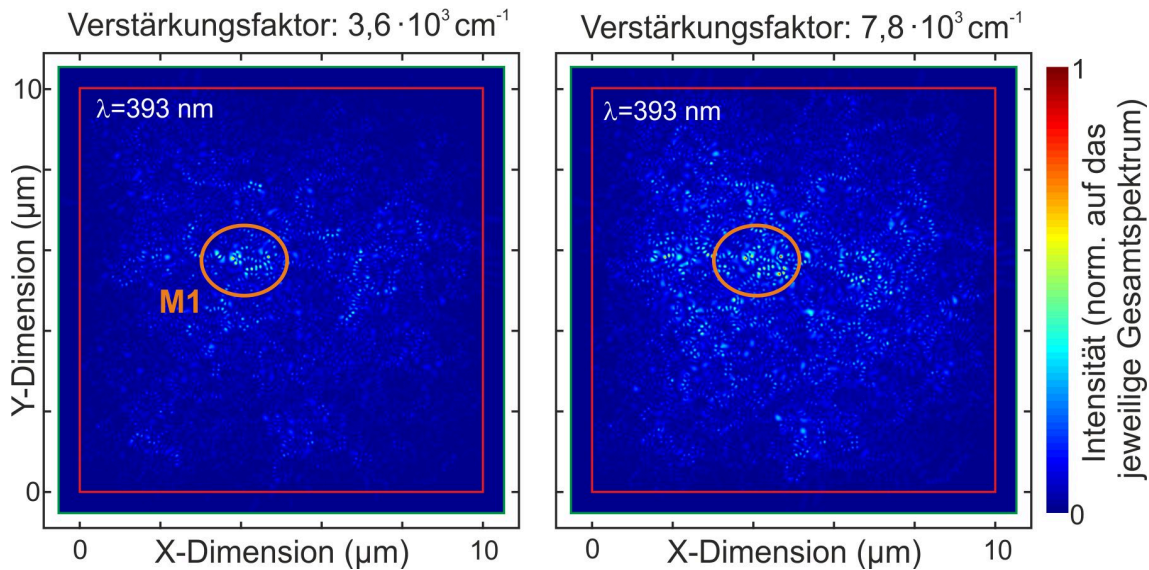


Abbildung 6.9: Simulation der Intensitätsverteilung in zufällig verteilten Partikeln bei verschiedenen Verstärkungsfaktoren. Bei niedriger Verstärkung ist bei $\lambda = 393$ nm eine Mode zu erkennen (s. Markierung), welche bei höheren Verstärkungsfaktoren jedoch im Untergrund verschwindet

Resonanz mit geringer räumlicher Ausdehnung in dem markierten Bereich aus. Im rechten Bild ist die Verstärkung etwa doppelt so hoch. Die Resonanz ist zwar immer noch zu sehen, jedoch wächst die Intensität in dem übrigen Gebiet weiter an. Die lokale Resonanz hebt sich somit nicht mehr von dem Untergrund ab und ausgedehnte Resonanzen bestimmen das Gesamtbild.

Die Simulationen bestätigen, dass lokalisierte Moden bereits bei niedrigeren optischen Verstärkungen auftreten. In der Gesamtintensität der ZnO-Random Laser spielen sie jedoch nur eine geringe Rolle, da sie nur in geringer Zahl auftreten. Da sie ihre Verstärkung aus einem kleinen Bereich der Probe beziehen, sättigen sie schneller als ausgedehnte Moden. Ausgedehnte Moden dominieren bei höheren Anregungsleistungen das Spektrum des Random Lasers.

6.6 Regelmäßige Modenabstände

Ein weiterer Effekt, der auf der Wechselwirkung ausgedehnter Moden beruht, tritt bei hohen Anregungsleistungen auf. In diesem Bereich werden viele Moden gleichzeitig zur Laseremission angeregt. Teilbild (a) und (b) von Abb. 6.10 zeigen ortsauflösende Spektren bei hohen Anregungsdichten. Es wurde über je 200 Anregungspulse

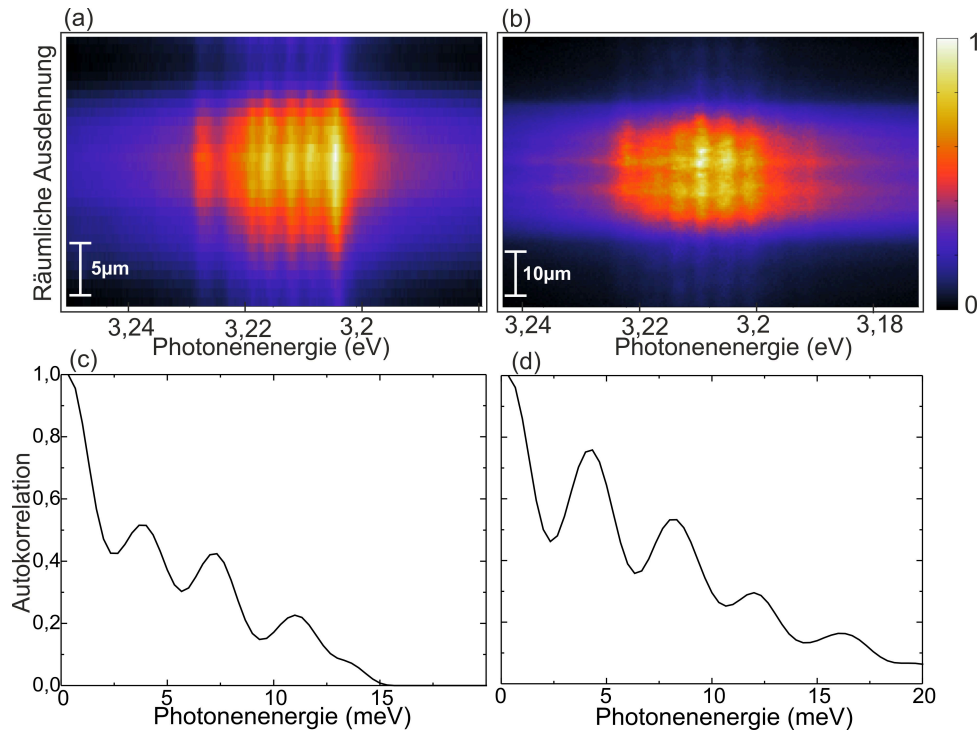


Abbildung 6.10: (a) und (b) Ortsaufgelöste Messung über 200 Anregungspulse, bei Anregungsleistungen weit über der Laserschwelle. Die ausgedehnten Moden haben einen regelmäßigen Abstand voneinander. (c) und (d) Die entsprechenden Ergebnisse einer Autokorrelationsrechnung im unteren Teil veranschaulichen den mittleren Modenabstand von ~ 4 meV.

integriert, um die Intensitätsschwankungen der Moden heraus zu mitteln. Die ausgedehnten Moden treten in regelmäßigen spektralen Abständen auf. An der Verteilung der Resonanzen in einem ungeordneten System kann dies nicht liegen, da diese generell zufällig verteilt sind. Der regelmäßige Abstand der Moden wird durch spektrales Lochbrennen verursacht. Beginnt eine Mode zu lasern, unterdrückt sie weitere Moden in ihrer spektralen Umgebung. Weitere Lasermoden treten erst wieder in den Frequenzbereichen auf, in denen die Verstärkung nicht erschöpft ist. Hierfür ist eine inhomogene Verbreiterung des Lasermediums erforderlich. Der Grad der homogenen Verbreiterung prägt den Abstand der beobachteten Lasermoden. Ein ähnliches Verhalten wurde auch in Random Lasern beobachtet, welche auf Farbstoff basieren [92].

Um dieses Verhalten zu verdeutlichen, wurde von den beiden gezeigten Spektren die Untergrundlumineszenz abgezogen und eine Autokorrelation berechnet. Die Ergebnisse sind in Abb. 6.10 (c) und (d) zu sehen. Bis auf geringe Abweichungen weisen die Spektren eine periodische Struktur der Moden auf. Der Abstand der Moden ist

bei beiden Spektren ähnlich und liegt im Bereich von ~ 4 meV.

Die Messungen zeigen also, dass die Frequenzen der Moden in einem Random Laser weniger von der zufälligen Position der Resonanzen im ungeordneten Medium abhängen. Vielmehr werden sie von der Wechselwirkung zwischen den ausgedehnten Moden bestimmt.

Fazit

In diesem Kapitel wurde die Wechselwirkung der Moden in einem Random Laser untersucht. Es wurde festgestellt, dass die Fluktuationen der Emission eines Random Lasers nicht bei alleine auftretenden Lasermoden zu beobachten ist. Die Fluktuationen treten erst auf, wenn mehrere ausgedehnte Moden um die Verstärkung konkurrieren. Lokalisierte Moden haben einen geringen räumlichen Überlapp mit ausgedehnten Moden. Sie werden weniger von dem Modenwettbewerb beeinflusst und sind deshalb stabiler.

Obwohl sich der Wettbewerb um die Verstärkung hauptsächlich auf die Intensität der Moden auswirkt, wurde bei einer lokalisierten Mode beobachtet, dass sich die spektrale Position verschiebt. Die spektrale Verschiebung konnte auf einer Änderung des Brechungsindex mit der Ladungsträgerkonzentration zurückgeführt werden. Eine ausgedehnte Mode, die lokal die angeregten Ladungsträger erschöpft, kann dadurch die spektrale Position der lokalisierten Mode beeinflussen.

Bei den verstärkungsabhängigen Messungen wurde bei lokalisierten Moden eine geringere Laserschwelle festgestellt. Bei zunehmender Verstärkung erreichen sie zuerst die Laserschwelle. Es kommt jedoch schnell zu einer Sättigung der Intensität lokalisierter Moden, da diese ihre Verstärkung aus einem sehr kleinen Bereich des Mediums beziehen. Ausgedehnte Moden erreichen erst bei höheren Verstärkungen die Laserschwelle, dominieren dann aber die Emission des Random Lasers, da sie nicht so stark von Sättigungseffekten betroffen sind.

Bei hohen Anregungsleistungen treten eine Vielzahl von ausgedehnten Moden auf, welche sich räumlich überlagern. Es wurde beobachtet, dass die Moden einen gleichmäßigen spektralen Abstand voneinander haben. Dieser Effekt konnte durch spektrales Lochbrennen erklärt werden. Eine Mode, die zuerst auftritt, unterdrückt weitere Moden in ihrer spektralen Umgebung. Die spektrale Position der Moden wird also nicht nur durch die zufällig verteilten Resonanzen in dem ungeordneten Medium bestimmt, sondern von der Wechselwirkung der Lasermoden.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde ein Zinkoxid Random Laser als möglicher Kandidat für eine kostengünstige UV-Lichtquelle vorgestellt. Der Fokus der Arbeit lag auf der Untersuchung einzelner Random Laser Moden und deren Wechselwirkungen.

ZnO ist als Materialsystem für einen Random Laser gut geeignet. Es verbindet die beiden wichtigsten Eigenschaften, eine hohe optische Verstärkung und starke Streuung von Licht. Durch optische Anregung kann in ZnO eine hohe Verstärkung erreicht werden. Der zugrunde liegende Prozess ist dabei die stimulierte Emission aus einem invertierten Elektron-Loch-Plasma (EHP). Das Verstärkungsspektrum eines EHP lässt sich theoretisch beschreiben. So können Vorhersagen über die zu erwartende spektrale Verteilung der Laseremission in Abhängigkeit von der Temperatur und der Ladungsträgerkonzentration getroffen werden.

ZnO besitzt einen hohen Brechungsindex, wodurch sich bei geeigneter Partikelgröße stark streuende Pulver herstellen lassen können. Die genaue Abhängigkeit der Stärke der Streuung bzw. der mittleren freien Weglänge von der Partikelgröße wurde durch die Messung kohärenter Rückstreuung bestimmt. Dazu wurde eine Reihe von kommerziell erhältlichen ZnO-Pulvern mit verschiedener Partikelgröße untersucht. Es stellte sich heraus, dass das Pulver P260 die geringste mittlere freie Weglänge hat. Bei diesem Pulver entspricht die Partikelgröße in etwa der gemittelten Wellenlänge des Lichts in ZnO und Luft.

Unter hinreichend starker optischer Anregung konnte in allen untersuchten Pulvern Laseremission beobachtet werden. Die Emission aus den Pulvern unterliegt jedoch starken Fluktuationen, welche es erschweren, eine genaue Laserschwelle auszumachen. Deshalb wurde die Wahrscheinlichkeit, spektral scharfe Emissionslinien zu beobachten, als Kriterium für die Laserschwelle eingeführt. Es stellte sich heraus, dass die Laserschwelle für eine kurze mittlere freie Weglänge am kleinsten ist.

Für mögliche Anwendungen sollte dieser Parameter also optimiert werden. So könnte beispielsweise mit einem Pulver mit einer engeren Verteilung der Partikelgrößen eine kürzere mittlere freie Weglänge erreicht werden. Die mittlere freie Weglänge des Lichts in den Pulvern liegt knapp oberhalb der von dem Ioffe-Regel Kriterium vorgegebenen Grenze für starke Lokalisierung. Mittels einer Transmissionsmessung konnte bestätigt werden, dass der Lichttransport im Wesentlichen noch durch die Diffusion von Licht beschrieben werden kann.

Um einzelne Moden untersuchen zu können, war es notwendig, die Fluktuationen der Laseremission zu reduzieren. Die Fluktuationen beruhen auf dem Wettbewerb einer Vielzahl von Moden um die Verstärkung. Die Anzahl der möglichen Moden konnte durch eine Reduktion des Pulvervolumens verringert werden. Dafür wurden mittels Lithographie-Verfahren mikroskopische Vertiefungen in ein Substrat geätzt und mit ZnO-Pulver gefüllt. In diesen Strukturen konnte die stabile Emission einzelner Lasermoden untersucht werden. Dadurch war es zum ersten Mal möglich, die Polarisationsrichtung einer einzelnen Random Laser Mode zu bestimmen. Ebenso wurde das erste Mal der β -Faktor für einen ZnO Random Laser bestimmt. Dieser Faktor gibt an, welcher Anteil der spontanen Emission in die Lasermode einkoppelt, und bestimmt das Verhalten eines Lasers im Bereich der Laserschwelle. Die ermittelten Werte von $\beta \sim 0,1$ sind vergleichbar mit anderen Random Laser Systemen basierend auf Rhodamin-Farbstoff.

Mittels orts- und spektralaufgelösten Messungen konnte die räumliche Ausdehnung der Moden untersucht werden. Dabei wurde die Koexistenz von stark lokalisierten Moden und räumlich ausgedehnten Moden nachgewiesen. Mit den ortsaufgelösten Messungen von Random Lasing in mikroskopischen Pulvervolumina steht also ein Mittel zur Verfügung, um die Rolle des Lokalisierungsgrads einzelner Moden zu untersuchen. So konnte bei der Messung der Laserschwelle in Abhängigkeit von der Ausdehnung der Proben ein deutlicher Unterschied bei dem Verhalten von ausgedehnten und lokalisierten Moden beobachtet werden. Während die ausgedehnten Moden bei einem kleinen Pulvervolumen eine erhöhte Laserschwelle aufweisen, werden stark lokalisierte Moden nicht von der Ausdehnung der Proben beeinflusst.

Die Rolle von äußeren Einflüssen wie der Temperatur und der Anregung wurden ebenfalls untersucht. Die Laserschwelle kann durch Kühlen der ZnO-Pulver weiter gesenkt werden. Laseremission ist jedoch auch bei Raumtemperatur möglich, was für Anwendungen als Lichtquelle unbedingt erforderlich ist. Die spektrale Verschiebung des Emissionsspektrums mit der Temperatur und der Anregungsleistung stimmt gut mit dem erwarteten Verstärkungsspektrum eines EHP überein. Für einzelne Moden konnte eine Verschiebung zu höheren Photonenenergien festgestellt werden, welche sich durch eine Änderung des Brechungsindex in Abhängigkeit von der Ladungsträgerkonzentration erklären ließ.

Es wurde weiterhin festgestellt, dass die starken Fluktuationen, die sich in einem Random Laser beobachten lassen, von dem Wettbewerb vieler sich überlagernder Moden um die Verstärkung stammt. Tritt eine Lasermode alleine auf, ist ihre Emission stabil. Lokalisierte Moden sind weniger von dem Wettbewerb betroffen, da sie einen geringeren räumlichen Überlapp mit den anderen Moden haben. Ihre Emission ist deshalb stabiler als die von ausgedehnten Moden. Dennoch konnte bei einer lokalisierten Mode eine Frequenzverschiebung beobachtet werden. Diese wurde auf eine Änderung des Brechungsindex zurückgeführt, hervorgerufen von einer ausgedehnten Mode, die lokal die Ladungsträger erschöpft.

Bei den verstärkungsabhängigen Messungen wurde festgestellt, dass lokalisierte Moden eine geringere Laserschwelle besitzen. Hier zeigt sich, dass ein möglichst guter Einschluss des Lichts in dem verstärkenden Medium für eine niedrige Laserschwelle sorgt. Lokalisierte Moden beziehen ihre Verstärkung aus einem sehr kleinen Bereich des verstärkenden Mediums. Deshalb sättigen sie schneller als ausgedehnte Moden, die ihre Verstärkung aus einem großen Bereich des verstärkenden Mediums beziehen. Bei hohen Verstärkungen dominieren die ausgedehnten Moden das Spektrum des Random Lasers.

Treten viele sich räumlich überlagernde ausgedehnte Moden auf, besitzen sie einen gleichmäßigen spektralen Abstand. Dieser Effekt lässt sich durch spektrales Lochbrennen erklären. Die Position der Moden wird dann also nicht von den zufällig auftretenden Resonanzen in dem ZnO-Pulver bestimmt, sondern von der Wechselwirkung zwischen den ausgedehnten Moden.

Ausblick

In dieser Arbeit wurden die ZnO-Pulver ausschließlich optisch angeregt. Dadurch konnte das Verhalten eines Random Lasers aus ZnO-Pulver genau studiert werden. Für eine Anwendung als Lichtquelle ist jedoch eine elektrische Anregung unbedingt erforderlich. Bei der p-Dotierung von ZnO wurden in den letzten Jahren Fortschritte gemacht und es konnte sogar die erste Laserdiode mit einem ZnO p-n Übergang hergestellt werden[41]. Dies lässt hoffen, dass auch ein Random Laser mit einem ZnO p-n Übergang technisch realisierbar ist. Es wird auch an Metall-Isolator Übergängen geforscht. Eine Möglichkeit für die elektrische Anregung von ZnO-Filmen ist eine dünne Tunnelbarriere aus SiO_x mit einem Metallkontakt. Mit einer solchen Struktur konnten erste Erfolge bei der Herstellung eines elektrisch angeregten Random Laser erzielt werden [95, 96].

Auch durch optische Anregung können noch neue Erkenntnisse gewonnen werden,

wenn anstelle von ns-Pulsen kürzere Pulsdauern verwendet werden. So wurde im Rahmen dieser Arbeit beobachtet, wie eine ausgedehnte Lasermode die spektrale Position einer lokalisierten Mode beeinflusst. Es ist jedoch nicht gewährleistet, dass beide Moden zeitgleich anschwingen. Während der 5 ns die ein Anregungspuls dauert, können mehrere Moden auch zeitversetzt die Laserschwelle überschreiten. Bei kürzeren Anregungspulsen wäre dies nicht möglich. Zeitaufgelöste Messungen mit Hilfe einer Streak-Kamera könnten ebenfalls neue Erkenntnisse zu der Wechselwirkung zwischen den Lasermoden liefern.

Ein weiteres Forschungsgebiet wäre die Untersuchung eines zweidimensionalen Random Lasers. Hierfür können dichte Ensembles aus parallelen ZnO-Nanosäulen untersucht werden. Die Lichtstreuung würde in einem solchen System nur in der Ebene stattfinden. Dabei wäre vor allem der Einfluss der reduzierten Dimensionalität auf den Lokalisierungsgrad der Lasermoden interessant.

Anhang A

Probenverzeichnis

| Probenname | Beschreibung des ZnO-Pulvers |
|------------|---|
| P070 | Mittlere Partikelgröße: 70 ± 30 nm Herstellung aus der Gasphase, Reinheit: > 99,5% Produktname: AdNano™ Hersteller: Degussa |
| P120 | Mittlere Partikelgröße: 120 ± 60 nm Herstellung aus der Gasphase, Reinheit: 99,9% Produktname: Pharma 8™ Hersteller: Grillo |
| P210 | Mittlere Partikelgröße: 210 ± 130 nm Herstellung aus der Gasphase, Reinheit: 99,9% Produktname: Pro Analyti™ Hersteller: Merck |
| P260 | Mittlere Partikelgröße: 260 ± 140 nm Herstellung aus der Flüssigphase, Reinheit: k.A. Produktname: Emprove™ Hersteller: Merck |
| P380 | Mittlere Partikelgröße: 380 ± 230 nm Herstellung aus der Gasphase, Reinheit: 99,6% Produktname: Weißsiegel™ Hersteller: Grillo |
| P400 | Mittlere Partikelgröße: 400 ± 180 nm Herstellung aus der Gasphase, Reinheit: 99,9999% Produktname: Puratronic™ Hersteller: AlfaAesar |

Publikationen

Reguläre Artikel

1. **Ordered n-type ZnO nanorod arrays** H. Zhou, J. Fallert, J. Sartor, R. J. B. Dietz, C. Klingshirn, H. Kalt, D. Weissenberger, D. Gerthsen, H. Zeng, W. Cai *Appl. Phys. Lett.* **92**, 132112 (2008)
2. **Influence of the measurement procedure on the field-effect dependent conductivity of ZnO nanorods** D. Weissenberger, D. Gerthsen, A. Reiser, G. M. Prinz, M. Feneberg, K. Thonke, H. Zhou, J. Sartor, J. Fallert, C. Klingshirn, H. Kalt *Appl. Phys. Lett.* **94**, 042107 (2009)
3. **Lasing in single ZnO nanorods after fs- and ns-pulsed excitation** J. Fallert, R. J. B. Dietz, H. Zhou, J. Sartor, C. Klingshirn, H. Kalt *Phys. Status Solidi C* **6**, No. 2, 449-452 (2009)
4. **Random lasing in nanocrystalline ZnO powders** H. Kalt, J. Fallert, R. J. B. Dietz, J. Sartor, D. Schneider, C. Klingshirn *Phys. Status Solidi B* **247**, No. 6, 1448-1452 (2010)
Ausgewählt für „Best of PSS“ in 2010
5. **Impact of size upon lasing in ZnO microtetrapods** V. Zalamai, V. Ursaki, I. Tiginyanu, A. Burlacu, E. Rusu, C. Klingshirn, J. Fallert, J. Sartor, H. Kalt *Appl. Phys. B - Lasers and Optics* **99** 215-222 (2010)
6. **65 years of ZnO research - old and very recent results** C. Klingshirn, J. Fallert, H. Zhou, J. Sartor, C. Thiele, F. Maier-Flaig, D. Schneider, H. Kalt *Phys. Status Solidi B* **247**, No. 6, 1424-1447 (2010)
7. **Co-existence of strongly and weakly localized random laser modes** J. Fallert, R. J. B. Dietz, J. Sartor, D. Schneider, C. Klingshirn, H. Kalt *Nature Photonics* **3**, 279 (2010)

8. **Modifying growth conditions of ZnO nanorods for solar cell applications** J. Sartor, F. Maier-Flaig, J. Conradt, J. Fallert, H. Kalt, D. Weissenberger, D. Gerthsen *Phys. Status Solidi C* **7**, No. 6, 1583-1585 (2010)
9. **Enhancement of the near-band-edge photoluminescence of ZnO nanowires: Important role of hydrogen incorporation versus plasmon resonances** A. Dev, J. P. Richters, J. Sartor, H. Kalt, J. Gutowski, T. Voss *Appl. Phys. Lett.* **98**, 131111 (2011)
10. **Catalyst-Free growth of zinc oxide nanorod arrays on sputtered aluminum-doped zinc oxide for photovoltaic applications** J. Conradt, J. Sartor, C. Thiele, F. Maier-Flaig, J. Fallert, H. Kalt, R. Schneider, M. Fotouhi, P. Pfundstein, V. Zibat, D. Gerthsen *J. Phys. Chem. C* **115** (9), 3539-3543 (2011)
11. **Anomalous optical processes in photoluminescence from ultrasmall quantum dots of ZnO** L. M. Kukreja, P. Misra, A. K. Das, J. Sartor, H. Kalt *J. Vac. Sci. Technol. A* **29**, 03A120 (2011)

Beiträge zu Konferenzbänden

1. **Towards ordered, uniformly-sized ZnO single-crystal nanorod arrays** H. Zhou, M. Wissinger, J. Fallert, R. Hauschild, F. Stelzl, M. Hauser, J. Sartor, C. Klingshirn, H. Kalt *J. Korean Phys. Soc.* **53** 2893 (2008)
2. **Degree of mode localization in random lasing from ZnO nanoparticles** J. Fallert, J. Sartor, R. J. B. Dietz, D. Schneider, V. Zalamai, C. Klingshirn, H. Kalt *Lasers and Electro-Optics, 2009 and 2009 Conference on Quantum electronics and Laser Science Conference. CLEO/QELS 2009. Conference on*, Vol.1-5, 1605-1606 (2009)
3. **Nano - ZnO in photonics landscape** L. M. Kukreja, P. Misra, J. Fallert, J. Sartor, H. Kalt, C. Klingshirn *IEEE Proc. Photonics Global*, Vol.1-2, 61-66 (2009)
4. **Properties of modes in ZnO random lasers** J. Sartor, F. Eilers, C. Klingshirn, H. Kalt *AIP Conf. Proc. ICPS* **1399** 449 (2011)
5. **Random lasing in nanocrystalline ZnO powders** H. Kalt, J. Sartor, F. Eilers, J. Fallert, D. Schneider, R. J. B. Dietz, C. Klingshirn *Proc. of SPIE*, Vol. 7597, 759712 (2010)

Beiträge zu internationalen Tagungen

1. **Nano - ZnO in photonics landscape** L. M. Kukreja, P. Misra, J. Fallert, J. Sartor, H. Kalt, C. Klingshirn *IEEE Photonics Global Conference (IPGC)*, 8.-11. Dezember 2008, Singapur eingeladener Vortrag
2. **Lasing from ZnO nanostructures: Random and waveguide resonator geometries** J. Sartor, J. Fallert, R. J. B. Dietz, F. Maier-Flaig, C. Klingshirn, H. Kalt *5th International Workshop on Zinc Oxide and Related Materials*, 22.-24 September 2008, Ypsilanti, USA
3. **Growth of ordered arrays of n-type doped ZnO nanorods** J. Sartor, J. Fallert, R. J. B. Dietz, F. Maier-Flaig, D. Weissenberger, D. Gerthsen, C. Klingshirn, H. Kalt *5th International Workshop on Zinc Oxide and Related Materials*, 22.-24 September 2008, Ypsilanti, USA
4. **Degree of mode localization in random lasing from ZnO nanoparticles** J. Fallert, J. Sartor, R.J.B. Dietz, D. Schneider, V. Zalamai, C. Klingshirn, H. Kalt *Conference on Lasers and Electro-Optics - CLEO*, 2. - 4. Juni 2009, Baltimore, USA
5. **Diffusion constant of indium into ZnO nano-pillars investigated by cathodoluminescence** M. Feneberg, H. Yacoub, I. Tischer, R. Sauer, K. Thonke, J. Sartor, H. Zhou, J. Fallert, H. Kalt *E-MRS Spring Meeting*, Juni 2009, Strasbourg, Frankreich,
6. **40 years of ZnO research - old and very recent results** C. Klingshirn, J. Fallert, J.Sartor, H.Kalt *The 14th International Conference on II-VI compounds*, 23. - 28. August 2009, St. Petersburg
7. **Random lasing in nanocrystalline ZnO powders** H. Kalt, J. Fallert, R. J. B. Dietz, J.Sartor, D. Schneider, C. Klingshirn *The 14th International Conference on II-VI compounds*, 23. - 28. August 2009, St. Petersburg eingeladener Vortrag
8. **Modifying growth conditions of ZnO nanorods for solar cell applications** J.Sartor, F. Maier-Flaig, J. Conradt, J. Fallert, H. Kalt, D. Weissenberger, D. Gerthsen *The 14th International Conference on II-VI compounds*, 23. - 28. August 2009, St. Petersburg

9. **Anomalous optical processes in photoluminescence from ultra-small quantum dots of ZnO grown by pulsed laser deposition** L. M. Kukreja, P. Misra, A. K. Das, J. Sartor, H. Kalt, C. Klingshirn *6th International Workshop on Zinc Oxide and Related Materials, 5. August 2010, Changchun, China*
10. **Random lasing in nanocrystalline ZnO Powders** J. Sartor, F. Eilers, J. Fallert, C. Klingshirn, H. Kalt *9th International Conference on Excitonic and Photonic Processes in Condensed and Nano Materials, EXCON'10, 11. - 16. Juli 2010, Australien* eingeladener Vortrag
11. **Properties of modes in ZnO random lasers** J. Sartor, F. Eilers, C. Klingshirn, H. Kalt *30th Int. Conference on the Physics of Semiconductors, 27. Juli 2010, Seoul, Korea*

Beiträge zu nationalen Tagungen, Seminaren und Kolloquien

1. **Stimulated emission in ZnO nanostructures** J. Fallert, F. Stelzl, H. Zhou, M. Wissinger, J. Sartor, A. Reiser, K. Thonke, D.S. Kim, M Zacharias, C. Klingshirn, H. Kalt *Institutseminar - Institut für Halbleiterphysik, Ulm, Juli 2007, eingeladenener Vortrag*
2. **Stimulated emission in ZnO nanostructures** J. Fallert, F. Stelzl, H. Zhou, M. Wissinger, J. Sartor, A. Reiser, K. Thonke, D.S. Kim, M Zacharias, C. Klingshirn, H. Kalt *Institutsworkshop - Institut für Angewandte Physik der Universität Karlsruhe (TH), Juli 2007, Freudenstadt*
3. **n-type doped ZnO nanorods for heterostructure application** J. Sartor, H. Zhou, J. Fallert, F. Stelzel, R. J. B. Dietz, M. Hauser, C. Klingshirn, H. Kalt *Verhandlungen der DPG 2008*
4. **Gain and dynamics in ZnO nanorod lasers** J. Fallert, R. J. B. Dietz, F. Stelzel, H. Zhou, J. Sartor, A. Reiser, K. Thonke, R. Sauer, C. Klingshirn, H. Kalt *Verhandlungen der DPG 2008*
5. **Random lasing in ZnO nanopowders** R. J. B. Dietz, J. Fallert, F. Stelzel, H. Zhou, J. Sartor, C. Klingshirn, H. Kalt *Verhandlungen der DPG 2008*
6. **ZnO Nanosäulen - Herstellung und Anwendungen** J. Sartor, J. Fallert, D. Weissenberger, D. Gerthsen, C. Klingshirn, H. Kalt *Materialwissenschaftliches Seminar, Institut für anorganische Chemie, Universität Bonn, 12. September 2008, Bonn* eingeladener Vortrag

-
7. **Stimulierte Emission in ZnO Nanostrukturen** J. Fallert, R.J.B. Dietz, F. Maier-Flaig, F. Stelzl, J. Sartor, M. Hauser, M. Wissinger, H. Zhou, C. Klingshirn, H. Kalt *Institutsseminar - Institut für Angewandte Physik, Juli 2008, Karlsruhe*
 8. **Temperature dependance of lasing modes in ZnO nanorods** J. Sartor, J. Fallert, V. Zalamai, F. Maier-Flaig, C. Klingshirn, H. Kalt *Verhandlungen der DPG 2009*
 9. **Simulation of wavepropagation in nanocrystalline powders** D. Schneider, J. Fallert, J. Sartor, R. J. B. Dietz, V. Zalamai, C. Klingshirn, H. Kalt *Verhandlungen der DPG 2009*
 10. **Growth and characterization of ZnO nanostructures for hybrid solar cells** F. Maier-Flaig, J. Fallert, J. Sartor, J. Conradt, M. Reinhardt, A. Colsmann, U. Lemmer, D. Weissenberger, D Gerthsen, C. Klingshirn, H. Kalt *Verhandlungen der DPG 2009*
 11. **Localized modes in ZnO random lasers** J. Fallert, J. Sartor, R.J. B. Dietz, D. Schneider, V. Zalamai, C. Klingshirn, H. Kalt *Verhandlungen der DPG 2009*
 12. **Lasing emission in ZnO nanorods** V. Zalamai, J. Fallert, J. Sartor, D. Schneider, H. Kalt, C. Klingshirn, V. Ursaki, I. Tiginyanu *Verhandlungen der DPG 2009*
 13. **Dye-Sensitized solar cells based on nanostructured zink oxide** J. Conradt, J. Szmytkowski, F. Maier-Flaig, J. Sartor, J. Fallert, M. Reinhardt, A. Colsmann, U. Lemmer, T. S. Balaban, H. Kalt *Verhandlungen der DPG 2009*
 14. **ZnO nanostructures fabrication and optical properties** J. Sartor, D. Schneider, F. Eilers, C. Thiele, J. Conradt, H. Kalt *CFN Nano Symposium, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2009, Karlsruhe*
 15. **Excitation dynamics in ZnO random lasers** J. Sartor, F. Eilers, J. Conradt, C. Thiele, C. Klingshirn, H. Kalt *Verhandlungen der DPG 2010*
 16. **Growth and doping of ZnO nanorods** C. Thiele, J. Sartor, F. Eilers, J. Conradt, C. Klingshirn, H. Kalt *Verhandlungen der DPG 2010*
 17. **Mode interaction in ZnO random lasers** J. Sartor, D. Schneider, F. Eilers, D. Silber, C. Klingshirn, H. Kalt *Verhandlungen der DPG 2011*

18. **Hydrothermal growth of ZnO nanorods for optoelectronic and photovoltaic applications** M. Braun, J. Conradt, J. Sartor, D. Silber, M. Reinhard, A. Colsmann, U. Lemmer, H. Kalt *Verhandlungen der DPG 2011*
19. **Random lasing in nanocrystalline ZnO** J. Sartor, D. Silber, F. Eilers, C. Thiele, D. Schneider, C. Klingshirn, H. Kalt *Seminar des Instituts für angewandte Physik, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 08. Juli 2011, Karlsruhe*
20. **Influences on random laser modes in dependence of their localization strength** J. Sartor, D. Schneider, F. Eilers, H. Kalt *Verhandlungen der DPG 2012*
21. **Micro-patterned, hydrothermally grown ZnO nanowire arrays for light-emitting devices** J. Conradt, M. Braun, M. Hauser, J. Fischer, T. Beck, J. Sartor, H. Kalt *Verhandlungen der DPG 2012*

Literaturverzeichnis

- [1] T. H. Maiman. Stimulated Optical Radiation in Ruby. *Nature*, **187**:493, 1960.
- [2] R. N. Hall, G. E. Fenner, J. D. Kingsley, T. J. Soltys und R. O. Carlson. Coherent Light Emission From GaAs Junctions. *Phys. Rev. Lett.*, **9**:366, 1962.
- [3] Z. I. Alferov, V. M. Andreev, Y. V. Garbuzov, E. P. Zhilyaev, E. P. Morozov, E. L. Portnoi und V. G. Trofim. Investigation of the influence of the AlAs-GaAs heterostructure parameters on the laser threshold current and realization of continuous emission at room temperature. *Fiz. Tekh. Poluprov.*, **4**:1826, 1970.
- [4] I. Hayashi, M. B. Panish, P. W. Foy und S. Sumski. Junction lasers which operate continuously at room temperature. *Appl. Phys. Lett.*, **17**:109, 1970.
- [5] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku und Y. Sugimoto. InGaN-Based Multi-Quantum-Well-Structure Laser Diodes. *Japanese Journal of Applied Physics*, **35**:L74, 1996.
- [6] Klingshirn, and Grundmann, M. and Hoffmann, A. and Meyer, B. and Waag, A. Zinkoxid - ein alter, neuer Halbleiter. *Physik Journal*, **1**:33, 2006.
- [7] M. D. McCluskey und S. J. Jokela. Defects in ZnO. *J. Appl. Phys.*, **106**:071101, 2009.
- [8] A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S. F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma und M. Kawasaki. Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on ZnO. *Nature Mat.*, **4**:42, 2005.
- [9] S. Chu, G. Wang, W. Zhou, Y. Lin, L. Chernyak, J. Zhao, J. Kong, L. Li, J. Ren und J. Liu. Electrically pumped waveguide lasing from ZnO nanowires. *Nat Nano*, **6**:506, 2011.
- [10] V. S. Lethokov. Generation of light by a scattering medium with negative resonance absorption. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, **53**:1442, 1967.

- [11] V. M. Markushev, V. F. Zolin und C. M. Briskina. A powder laser. *Zh. Prikl. Spektrosk*, **45**:847, 1986.
- [12] H. Cao. Lasing in random media. *Waves Random Media*, **13**, 2003.
- [13] H. Cao, Y. G. Zhao, S. T. Ho, E. W. Seelig, Q. H. Wang und R. P. H. Chang. Random Laser Action in Semiconductor Powder. *Phys. Rev. Lett.*, **82**:2278, Mar 1999.
- [14] M. van Albada und A. Lagendijk. Observation of Weak Localization of Light in a Random Medium. *Phys. Rev. Lett.*, **55**:2692, 1985.
- [15] P.-E. Wolf und G. Maret. Weak localization and coherent backscattering of photons in disordered media. *Phys. Rev. Lett.*, **55**:2696, 1985.
- [16] P. W. Anderson. The question of classical localization A theory of white paint? *Philosophical Magazine Part B*, **52**(3):505, 1985.
- [17] P. W. Anderson. Absence of Diffusion in Certain Random Lattices. *Phys. Rev.*, **109**:1492, Mar 1958.
- [18] C. Vanneste und P. Sebbah. Selective Excitation of Localized Modes in Active Random Media. *Phys. Rev. Lett.*, **87**:183903, Oct 2001.
- [19] C. Vanneste, P. Sebbah und H. Cao. Lasing with Resonant Feedback in Weakly Scattering Random Systems. *Phys. Rev. Lett.*, **98**:143902, Apr 2007.
- [20] J. Fallert, R. J. B. Dietz, J. Sartor, D. Schneider, C. Klingshirn und H. Kalt. Coexistence of strongly and weakly localized random laser modes. *Nat Photon*, **3**:279, 2009.
- [21] D. P. Craig und T. Thirunamachandran. *Molecular Quantum Electrodynamics*. Academic press, London, 1984.
- [22] J. D. Jackson. *Classical Electrodynamics, 2te ed.*. John Wiley and Sons, New York, 1983.
- [23] P. W. Anderson. The question of classical localization A theory of white paint? *Philosophical Magazine B*, **52**:505, 1985.
- [24] D. S. Wiersma, M. Colocci, R. Righini und F. Aliev. Temperature-controlled light diffusion in random media. *Phys. Rev. B*, **64**:144208, Sep 2001.
- [25] M. P. V. Albada und A. Lagendijk. Observation of Weak Localization of Light in a Random Medium. *Phys. Rev. Lett.*, **55**:2692, Dec 1985.

-
- [26] R. Corey, M. Kissner und P. Saulnier. Coherent backscattering of light. *American Journal of Physics*, **63**(6):560, 1995.
- [27] D. S. Wiersma, P. Bartolini, A. Lagendijk und R. Righini. Localization of light in a disordered medium. *J. Opt. Soc. Am. A*, **390**:271, 1997.
- [28] D. Dragoman, and M. Dragoman. *Quantum-classical analogies*. Springer, Heidelberg, 2004.
- [29] S. Fishman, D. R. Grempel und R. E. Prange. Chaos, Quantum Recurrences, and Anderson Localization. *Phys. Rev. Lett.*, **49**:509, Aug 1982.
- [30] J. Eichler, and H. J. Eichler. *Laser - Bauformen, Strahlführung, Anwendungen, 6. Auflage*. Springer, Heidelberg, 2006.
- [31] G. van Soest und A. Lagendijk. β factor in a random laser. *Phys. Rev. E*, **65**:047601, Mar 2002.
- [32] Y. Ling, H. Cao, A. L. Burin, M. A. Ratner, X. Liu und R. P. H. Chang. Investigation of random lasers with resonant feedback. *Phys. Rev. A*, **64**:063808, Nov 2001.
- [33] J. Andreasen, A. A. Asatryan, L. C. Botten, M. A. Byrne, H. Cao, L. Ge, L. Labonté, P. Sebbah, A. D. Stone, H. E. Türeci und C. Vanneste. Modes of random lasers. *Adv. Opt. Photon.*, **3**(1):88, Mar 2011.
- [34] C. M. Aegerter, M. Störzer, S. Fiebig, W. Bührer und G. Maret. Observation of Anderson localization of light in three dimensions. *J. Opt. Soc. Am. A*, **24**:A23, 2007.
- [35] H. E. Türeci, L. Ge, S. Rotter und A. D. Stone. Strong Interactions in Multi-mode Random Lasers. *Science*, **320**(5876):643, 2008.
- [36] J. P. Richters. *Optische Eigenschaften von ZnO-Nanodrähten: Einfluss von Oberflächenbehandlungen und hohen Anregungsdichten*. Dissertation, Universität Bremen, 2010.
- [37] U. Özgür, I. Y. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S. J. Cho und H. Morkoç. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Appl. Phys.*, **98**, 2005.
- [38] L. Pauling. The nature of the chemical bond. IV. The energy of single bonds and the relative electronegativity of atoms. *Journal of the American Chemical Society*, **54**(9):3570, 1932.
-

- [39] Z. Fan und J. G. Lu. Zinc Oxide Nanostructures: Synthesis and Properties. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **5**(10):1561, 2005.
- [40] S. J. Jiao, Z. Z. Zhang, Y. M. Lu, D. Z. Shen, B. Yao, J. Y. Zhang, B. H. Li, D. X. Zhao, X. W. Fan und Z. K. Tang. ZnO p-n junction light-emitting diodes fabricated on sapphire substrates. *Applied Physics Letters*, **88**(3):031911, 2006.
- [41] S. Chu, G. Wang, W. Zhou, Y. Lin, L. Chernyak, J. Zhao, J. Kong, L. Li, J. Ren und J. Liu. Electrically pumped waveguide lasing from ZnO nanowires. *JNat Nano*, **6**(8):506, 2011.
- [42] C. Klingshirn, B. Meyer, A. Waag, A. Hoffman und J. Geurts. *Zinc Oxide: From fundamental properties towards novel applications*. Materials Science. Springer, Heidelberg, 2010.
- [43] U. Rössler. Zinc Oxide (ZnO). In *II-VI and I-VII Compounds; Semimagnetic Compounds*, Bd. 41B von *Landolt-Börnstein*. Springer, Heidelberg, 1999.
- [44] C. Klingshirn. ZnO: From basics towards applications. *Phys. Stat. Sol. (b)*, **244**:3027, 2007.
- [45] B. K. Meyer, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Straßburg, M. Dworzak, U. Haboeck und A. V. Rodina. Bound exciton and donor acceptor pair recombinations in ZnO. *physica status solidi (b)*, **241**(2):231, 2004.
- [46] B. K. Meyer, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Straßburg, M. Dworzak, U. Haboeck und A. V. Rodina. Bound exciton and donor acceptor pair recombinations in ZnO. *physica status solidi (b)*, **241**(2):231, 2004.
- [47] B. K. Meyer, J. Sann, D. M. Hofmann, C. Neumann und A. Zeuner. Shallow donors and acceptors in ZnO. *Semicond. Sci. Technol.*, **20**(4):S62, 2005.
- [48] C. X. Xu, X. W. Sun, X. H. Zhang, L. Ke und S. J. Chua. Photoluminescent properties of copper-doped zinc oxide nanowires. *Nanotechnology*, **15**(7):856, 2004.
- [49] C. Klingshirn. Über die spontane und stimulierte Emission von ZnO nach Zweiquantenanregung. *Sol. Stat. Comm.*, **13**:297, 1973.
- [50] E. V. Chelnokov, N. Bityurin, I. Ozerov und W. Marine. Two-photon pumped random laser in nanocrystalline ZnO. *Applied Physics Letters*, **89**(17):171119, 2006.

- [51] C. Klingshirn. *Semiconductor Optics, 3. Auflage*. Springer, Heidelberg, 2007.
- [52] J. M. Hvam. Exciton Interaction in Photoluminescence from ZnO. *physica status solidi (b)*, **63**(2):511, 1974.
- [53] Klingshirn, C. and Haug, H. Optical properties of highly excited direct gap semiconductors. *Phys. Reports*, **70**:315, 1981.
- [54] C. Klingshirn, R. Hauschild, J. Fallert und H. Kalt. Room-temperature stimulated emission of ZnO: Alternatives to excitonic lasing. *Phys. Rev. B*, **75**:115203, 2007.
- [55] E. Mollwo, O. Madelung, M. Schulz und H. Weiss. Zinc Oxide (ZnO). In *Physics of II-VI and I-VII Compounds*, Bd. 17 von *Landolt-Börnstein, New Series*. Springer, Berlin, 1982.
- [56] H. Priller, J. Brückner, T. Gruber, C. Klingshirn, H. Kalt, A. Waag, H. J. Ko und T. Yao. Comparison of linear and nonlinear optical spectra of various ZnO epitaxial layers and of bulk material obtained by different experimental techniques. *physica status solidi (b)*, **241**(3):587, 2004.
- [57] P. Vashishta und R. K. Kalia. Universal behaviour of exchange-correlation energy in electron-hole liquid. *Phys. Rev. B*, **15**:6492, 1982.
- [58] H. Swoboda, M. Sence, F. A. Majumder, M. Rinker, J.-Y. Bigot, J. B. Grun und C. Klingshirn. Properties of the electron-hole plasma in II-VI compounds as a function of temperature. *Phys. Rev. B*, **39**:11019, 1989.
- [59] Y.-C. Lee, S.-Y. Hu, W. Water, Y.-S. Huang, M.-D. Yang, J.-L. Shen, K.-K. Tiong und C.-C. Huang. Improved optical and structural properties of ZnO thin films by rapid thermal annealing. *Solid State Communications*, **143**(4-5):250, 2007.
- [60] Varshni, Y. P. Temperature dependence of the energy gap in semiconductors. *Physica*, **34**:149, 1967.
- [61] R. Hauschild, H. Priller, M. Decker, J. Brückner, H. Kalt und C. Klingshirn. Temperature dependent band gap and homogeneous line broadening of the exciton emission in ZnO. *Phys. Stat. Sol. (c)*, **3**:976, 2006.
- [62] B. E. A. Saleh und M. C. Teich. *Fundamentals of photonics*. Jon Wiley & Sons, New York, 1991.

- [63] Y. Chen, N. T. Tuan, Y. Segawa, H. ju Ko, S. ku Hong und T. Yao. Stimulated emission and optical gain in ZnO epilayers grown by plasma-assisted molecular-beam epitaxy with buffers. *Applied Physics Letters*, **78**(11):1469, 2001.
- [64] K. Bohnert, G. Schmieder und C. Klingshirn. Gain and reflection spectroscopy and the present understanding of the electron-hole plasma. *Phys. Stat. Sol. (b)*, **98**:175, 1980.
- [65] G. Labeyrie, F. de Tomasi, J.-C. Bernard, C. A. Müller, C. Miniatura und R. Kaiser. Coherent Backscattering of Light by Cold Atoms. *Phys. Rev. Lett.*, **83**:5266, Dec 1999.
- [66] F. C. MacKintosh und S. John. Coherent backscattering of light in the presence of time-reversal-noninvariant and parity-nonconserving media. *Phys. Rev. B*, **37**:1884, Feb 1988.
- [67] R. Frank und A. Lubatsch. Scalar wave propagation in random amplifying media: Influence of localization effects on length and time scales and threshold behavior. *Phys. Rev. A*, **84**(1):013814, 7 2011.
- [68] M. Scharrer, A. Yamilov, X. Wu, H. Cao und R. P. H. Chang. Ultraviolet lasing in high-order bands of three-dimensional ZnO photonic crystals. *Applied Physics Letters*, **88**(20):201103, 2006.
- [69] M. Hauser, A. Hepting, R. Hauschild, H. Zhou, J. Fallert, H. Kalt und C. Klingshirn. Absolute external luminescence quantum efficiency of zinc oxide. *Applied Physics Letters*, **92**(21):211105, 2008.
- [70] C. M. Aegerter, M. Störzer, S. Fiebig, W. Bührer und G. Maret. Observation of Anderson localization of light in three dimensions. *J. Opt. Soc. Am. A*, **24**(10):A23, Oct 2007.
- [71] J. A. Fallert. *Stimulierte Emission in Zinkoxid-Nanostrukturen*. Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 2009.
- [72] H. Cao, Y. G. Zhao, H. C. Ong und R. P. H. Chang. Far-field characteristics of random lasers. *Phys. Rev. B*, **59**:15107, Jun 1999.
- [73] D. S. Wiersma. The physics and applications of random lasers. *Nat Phys*, **4**(5):359, 2008.
- [74] S. Mujumdar, M. Ricci, R. Torre und D. S. Wiersma. Amplified Extended Modes in Random Lasers. *Phys. Rev. Lett.*, **93**:053903, Jul 2004.

- [75] C. Klingshirn, B. K. Meyer, A. Waag, A. Hoffmann und J. M. M. Geurts. *From Fundamental Properties Towards Novel Applications*. Springer, Heidelberg, 2010.
- [76] K. L. van der Molen, R. W. Tjerkstra, A. P. Mosk und A. Lagendijk. Spatial Extent of Random Laser Modes. *Phys. Rev. Lett.*, **98**:143901, Apr 2007.
- [77] G. van Soest, F. J. Poelwijk, R. Sprik und A. Lagendijk. Dynamics of a Random Laser above Threshold. *Phys. Rev. Lett.*, **86**:1522, Feb 2001.
- [78] E. S. P. Leong, S. F. Yu, A. P. Abiyasa und S. P. Lau. Polarization characteristics of ZnO rib waveguide random lasers. *Applied Physics Letters*, **88**(9):091116, feb 2006.
- [79] K. Nakanishi, I. Suemune, Y. Fujii, Y. Kuroda und M. Yamanishi. Extremely-low-threshold and high-temperature operation in a photopumped ZnSe/ZnSSe blue laser. *Appl. Phys. Lett.*, **59**:1401, 1991.
- [80] J. Fallert, F. Stelzl, H. Zhou, A. Reiser, K. Thonke, R. Sauer, C. Klingshirn und H. Kalt. Lasing dynamics in single ZnO nanorods. *Opt. Express*, **16**(2):1125, Jan 2008.
- [81] H. Haug, and S. Schmitt-Rink. Basic mechanisms of the optical nonlinearities of semiconductors near the band edge. *J. Opt. Soc. Am. B*, **2**:1135, 1985.
- [82] M. Bahoura, K. Morris und M. Noginov. Threshold and slope efficiency of Nd_{0.5}La_{0.5}Al₃(BO₃)₄ ceramic random laser: effect of the pumped spot size. *Optics Communications*, **201**(4-6):405, 2002.
- [83] G. van Soest, M. Tomita und A. Lagendijk. Amplifying volume in scattering media. *Opt. Lett.*, **24**(5):306, Mar 1999.
- [84] Y. Ling, H. Cao, A. L. Burin, M. A. Ratner, X. Liu und R. P. H. Chang. Investigation of random lasers with resonant feedback. *Phys. Rev. A*, **64**:063808, Nov 2001.
- [85] T. DeTemple und C. Herzinger. On the semiconductor laser logarithmic gain-current density relation. *Quantum Electronics, IEEE Journal of*, **29**(5):1246, may 1993.
- [86] X. Jiang, S. Feng, C. M. Soukoulis, J. Zi, J. D. Joannopoulos und H. Cao. Coupling, competition, and stability of modes in random lasers. *Phys. Rev. B*, **69**:104202, Mar 2004.

- [87] M. Leonetti. The mode-locking transition of random lasers. *Nat. Photon.*, **5**:615, 2011.
- [88] H. Kalt. Random lasers: Towards mode-locking. *Nat. Photon.*, **5**:573, 2011.
- [89] R. Paschotta. *Encyclopedia of Laser Physics and Technology*. Wiley-VCH, 2008.
- [90] B. Deveaud. *Physics of Semiconductor Microcavities: From Fundamentals to Nanoscale Devices*. Wiley-VCH, 2006.
- [91] W. Demtröder. *Laserspektroskopie: Grundlagen und Techniken 5te Auflage*. Springer.
- [92] H. Cao, X. Jiang, Y. Ling, J. Y. Xu und C. M. Soukoulis. Mode repulsion and mode coupling in random lasers. *Phys. Rev. B*, **67**:161101, Apr 2003.
- [93] L. I. Deych. Effects of Spatial Nonuniformity on Laser Dynamics. *Phys. Rev. Lett.*, **95**:043902, Jul 2005.
- [94] D. Schneider. *Random-Lasing Moden in mikroskopischen Strukturen aus nanokristallinem Zinkoxidpulver*. Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH), 2009.
- [95] Y. Tian, X. Ma, D. Li und D. Yang. Electrically pumped ultraviolet random lasing from heterostructures formed by bilayered MgZnO films on silicon. *Applied Physics Letters*, **97**(6):061111, 2010.
- [96] Y. Tian, X. Ma, P. Chen, Y. Zhang und D. Yang. Electrically pumped wavelength-tunable ultraviolet random lasing from $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}$ films on Si. *Opt. Express*, **18**(10):10668, May 2010.

Danksagung

Diese Arbeit wäre ohne die Unterstützung meiner Kollegen und Freunde nicht möglich gewesen. Deshalb möchte ich an dieser Stelle jenen Menschen danken, die durch ihre Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Ich danke:

- Prof. Dr. Heinz Kalt für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die Betreuung dieser Arbeit. Insbesondere für sein Interesse an den Ergebnissen meiner Arbeit, das in mich gesetzte Vertrauen und den Freiraum bei der Untersuchung von Random Lasern und ZnO-Nanostrukturen, sowie die Möglichkeit wissenschaftliche Tagungen rund um den Globus zu besuchen.
- Prof. Dr. Claus Klingshirn für die hilfreichen Diskussionen über das Thema Zinkoxid und für die Bereitschaft, das Korreferat dieser Arbeit zu übernehmen.
- den von mir betreuten und teilweise betreuten Diplomanden welche sich ebenfalls mit Zinkoxid beschäftigt haben für die gute und erfolgreiche Zusammenarbeit: Daniel Schneider, Florian Maier-Flaig, Cornelius Thiele, Felix Eilers, Dirk Silber.
- meinem Vater, meiner Mutter und Jonas Conradt für das Korrekturlesen dieser Arbeit und meinen Eltern auch insbesondere für die Unterstützung während des gesamten Studiums.
- Alexander Hepting, Heinz Leonhard und den Mitarbeitern der Feinmechanischen Werkstatt und der Glasbläserei für die technische Beratung und Umsetzung meiner Ideen. Insbesondere auch für den Werkstattkurs und die Inspiration für private Projekte.

Danksagung

- den ehemaligen und aktuellen Mitarbeitern der Elektronikwerkstatt, Heinz Hoffmann, Helmuth Lay, Werner Gilde und Michael Hippe für die Unterstützung bei allen Computerproblemen sowie der Hilfe bei allen Lötarbeiten.
- den ehemaligen und aktuellen Mitarbeiterinnen des Sekretariats für die Hilfe bei allen verwaltungstechnischen Problemen und den Überblick über die Finanzen.
- allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Kalt für die tolle Arbeitsatmosphäre.
- den Mitarbeitern des Instituts für Elektronenmikroskopie (LEM) für die Hilfe bei der Nutzung der Elektronenmikroskope und des Elektronenstrahl-Verdampfers.
- der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die Finanzierung des Projekts.
- der Karlsruhe House of Young Scientists (KHYS) für die finanzielle Unterstützung während der Fertigstellung der Dissertation.

Janos Sartor

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Institut für Angewandte Physik
Wolfgang-Gaede-Straße 1
D-76131 Karlsruhe

www.aph.kit.edu
Sartor@kit.edu