



(12)

Patentschrift

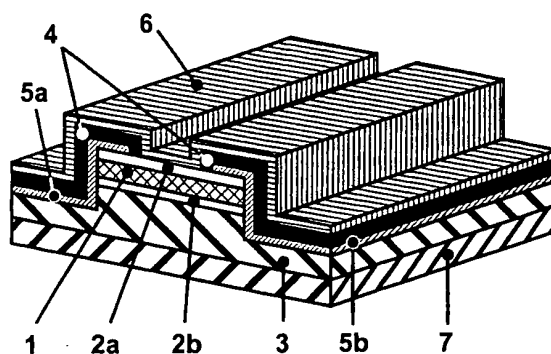
- (21) Anmeldenummer: A 1980/2007 (51) Int. Cl.⁸: **H01S 5/026**
H01S 5/34
(22) Anmeldetag: 2007-12-05
(43) Veröffentlicht am: 2009-05-15

- (56) Entgegenhaltungen:
US 2004/0223529A1
JP 63-313888A JP 2000-183449A
LEE ET AL NONLINEAR ORGANIC
POLYMERS, PHOTONICS SPECTRA
APRIL 1989, S. 169-170, 172, 174, ISSN
0919-0647

- (73) Patentanmelder:
TECHNISCHE UNIVERSITÄT WIEN
A-1040 WIEN (AT)
(72) Erfinder:
BASNAR BERNHARD DR. TECH.
WIEN (AT)
STRASSER GOTTFRIED DR.
PFAFFSTÄTTEN (AT)
AUSTERER MAXIMILIAN DIPL.ING.
WIEN (AT)
ANDREWS MAXWELL AARON DR.
WIEN (AT)

(54) HALBLEITERLASER

- (57) Die Erfindung betrifft einen Halbleiterlaser, der eine aktive Zone (1) aus gegebenenfalls dotierten Halbleiterschichten zur Erzeugung von elektromagnetischer Strahlung nach elektrischer Anregung, die in vier Raumrichtungen von Wellenleiterschichten (2a, 2b, 5a, 5b) umgeben ist, gegebenenfalls ein Substrat (3), und zumindest eine Stromzuführung (4) zur Anregung der Photonenbildung in den Halbleiterschichten, wobei manche Wellenleiterschichten (5a, 5b) gegebenenfalls Isolierschichten zwischen aktiver Zone (1) und Stromzuführung (4) bilden, umfasst und dadurch gekennzeichnet ist, dass zumindest ein Teil zumindest einer Wellenleiterschicht (2a, 2b, 5a, 5b) mit einer mit der elektromagnetischen Strahlung wechselwirkenden Absorptionsschicht (6) aus anorganischem und/oder organischem Material, das im Emissionswellenlängenbereich des Lasers nichthomogene Absorbanz zeigt und einen niedrigeren effektiven Brechungsindex als die aktive Zone (1) aufweist, in Kontakt steht oder aus diesem Material besteht sowie dass zumindest eine Absorptionsbande des Materials der Absorptionsschicht (6), die zumindest teilweise im Emissionswellenlängenbereich des Lasers liegt, durch zumindest einen auf die Schicht einwirkenden Chromieffekt veränderbar ist.



Figur 1

Die Erfindung betrifft einen Halbleiterlaser mit einer die Emissionswellenlänge verändernden Absorptionsschicht.

Spektroskopieverfahren, insbesondere im mittleren Infrarot- (IR-), Terahertz- und ultravioletten (UV-) Wellenlängenbereich, sind auf den Gebieten Umweltanalytik sowie organischer und pharmazeutischer Synthese von großer Bedeutung und sind zudem viel versprechende Kandidaten für einen zukünftigen Einsatz im Securitybereich (z.B. auf Flughäfen). Durch die Verwendung von Halbleiterlasern (Diodenlasern) wird dieses Wellenlängenspektrum weitgehend abgedeckt, wobei seit einigen Jahren zunehmend Quantenkaskadenlaser (QCLs), deren Emissionswellenlängen (Gain-Spektrum) typischerweise im mittleren bis fernen Infrarot liegen, zum Einsatz kommen.

Halbleiterlaser bestehen im Wesentlichen aus einer zwischen Wellenleitern befindlichen aktiven Zone aus Halbleitermaterial, wie z.B. GaAs, durch die elektrischer Strom geleitet, zumeist gepulst ("gepumpt") wird, um aufgrund der Rekombination von Elektronen aus dem Leitungsband mit Löchern im Valenzband des Halbleiters (Interband-Übergänge) Photonen freizusetzen, die ihrerseits die Bildung weiterer Photonen derselben Wellenlänge stimulieren. Im Gegensatz dazu wird bei QCLs die Strahlung (vor allem IR-, d.h. Wärmestrahlung) durch Inter-Subband-Übergänge von Elektronen innerhalb des in eine Vielzahl von Minibändern aufgespaltenen Leitungsbands erzeugt.

Beide Lasertypen haben die inhärenten Nachteile gemein, dass die Wellenlänge des emittierten Lichts einerseits von zahlreichen Faktoren wie dem Material der aktiven Zone, der Betriebstemperatur, den Dimensionen der aktiven Zone, dem Brechungsindex des an den Wellenleiter angrenzenden Mediums etc. abhängt und andererseits nach beendeter Fertigung des Lasers, die v.a. durch Epitaxie von aktiven Schichten auf ein Substrat erfolgt, fix vorgegeben ist. Dies bedeutet, dass für verschiedene Wellenlängen jeweils ein eigener Laser hergestellt werden muss.

Zur nachträglichen Justierung der Emissionswellenlängen können optische Gitter eingesetzt werden, wobei durch Interferenzeffekte vor allem eine Homogenisierung des Laserlichts bewirkt wird. Das Gitter kann entweder auf den Wellenleiter (z.B. durch Ätzen) aufgebracht ("distributed feedback", DFB), durch die aktive Zone geätzt ("distributed Bragg reflector", DBR) oder extern vorgesehen werden ("external cavity"). Vor kurzem wurde herausgefunden, dass durch Verkippen eines externen Gitters die Wellenlänge eines QCLs kontinuierlich (zwischen 8,2 und 10,4 μm) verschoben werden kann (Appl. Phys. Lett. 89, 41115 (2006)). Aufgrund der Notwendigkeit, Antireflexbeschichtungen vorzusehen, ist die Herstellung solcher External-Cavity-Laser freilich sehr aufwändig, und sie sind aufgrund des externen Gitters für manche Anwendungen, wie z.B. "Lab-on-Chip"- (LOC-) Systeme, nicht einsetzbar.

Eine Verschiebung der Wellenlänge wurde auch durch Aufbringen bestimmter Medien mit einer höheren Brechzahl als Luft auf den Wellenleiter erzielt, um so den effektiven Brechungsindex des Wellenleiters zu beeinflussen. Dazu wurden einerseits QCLs in eine Mikrofluidik-Durchflussszelle verkapselt, durch die mehrere Flüssigkeiten (diverse Tauchöle, Methanol) geleitet wurden. Die damit erzielbare Verschiebung der Emission belief sich allerdings auf nur etwa 1 cm^{-1} (Optics Express 14(24), 11660-11667 (2006)). Andererseits wurde der Wellenleiter mit einem optischen Mantel (Cladding) aus Chalcogenid-Glas, z.B. aus As_2S_3 , versehen, was eine Verschiebung des Laserlichts von (im besten Fall) 3,8 cm^{-1} bewirkte. Bestrahlung des Mantels mit Schwarzlicht, d.h. UV-Licht, mit 368 nm Wellenlänge und daher einem die Bandlücke des Claddingmaterials übersteigenden Energiegehalt ergab eine weitere, irreversible Verschiebung um 1,3 cm^{-1} (Appl. Phys. Lett. 89, 41115 (2006)). In jedem der Fälle war ein hoher verfahrenstechnischer, zeitlicher und finanzieller Aufwand vonnöten, um eine geringfügige Veränderung der Emission herbeizuführen.

Ziel der Erfindung war vor diesem Hintergrund, eine Möglichkeit zu finden, die Emission eines

Halbleiterlasers nach dessen Fertigung auf alternative, relativ einfache Weise und in stärkerem Ausmaß als nach dem Stand der Technik modulieren zu können.

OFFENBARUNG DER ERFINDUNG

5

Dieses Ziel wurde erfindungsgemäß durch Bereitstellung eines Halbleiterlaser erreicht, der Folgendes umfasst:

10 eine aktive Zone zur Erzeugung von elektromagnetischer Strahlung nach elektrischer Anregung, die aus gegebenenfalls dotierten Halbleiterschichten besteht und in zwei Raumachsen entsprechenden vier Raumrichtungen von Wellenleiterschichten umgeben ist, wobei zumindest ein Abschnitt der von der aktiven Zone abgewandten Oberfläche einer Wellenleiterschicht gegebenenfalls mit einem Substrat verbunden ist; und
15 zumindest eine Stromzuführung, z.B. durch Goldkontakte, zur aktiven Zone zur Anregung der Bildung von Photonen in den Halbleiterschichten;
wobei gegebenenfalls eine oder mehrere der Wellenleiterschichten elektrisch nichtleitend sind und Isolierschichten zwischen aktiver Zone und Stromzuführung(en) bilden;
und der dadurch gekennzeichnet ist, dass zumindest ein Teil zumindest einer Wellenleiterschicht mit einer mit der in der aktiven Zone erzeugten elektromagnetischen Strahlung durch
20 Absorption wechselwirkenden Schicht, die im Folgenden als Absorptionsschicht bezeichnet wird, aus anorganischem und/oder organischem Material, das im Emissionswellenlängenbereich des Lasers nichthomogene Absorbanz zeigt und einen niedrigeren effektiven Brechungsindex als die aktive Zone aufweist, in Kontakt steht oder aus diesem Material besteht
und dass zumindest eine Absorptionsbande des Materials der Absorptionsschicht, die zumindest teilweise im Emissionswellenlängenbereich des Lasers liegt, durch zumindest einen auf die
25 Schicht einwirkenden Chromieeffekt veränderbar ist.

Diese Absorptionsschicht absorbiert einen Teil der in der aktiven Zone gebildeten Photonen. Auf diese Weise können je nach Absorbanz des Materials der Absorptionsschicht sowohl Ver-
30 schiebungen und Verstärkungen von Emissionsmaxima des ursprünglichen Lasers über den gesamten Gainbereich - der sich üblicherweise über mehrere Dutzend Wellenzahlen erstreckt - als auch eine Einengung ("Schärfung") seiner Emission erzielt werden. Durch Veränderung der Absorptionscharakteristik der Absorptionsschicht aufgrund von Chromieeffekten, auf die nachstehend näher eingegangen wird, kann die Emission des Lasers ein oder mehrere weitere Male
35 verändert werden, d.h. mit einer einzigen Absorptionsschicht sind mehrere unterschiedliche Emissionsspektren des Halbleiterlasers erzeugbar. Eine solche Absorptionsschicht ist zudem leicht herstellbar und erfordert keine komplexen, die Herstellungskosten deutlich erhöhenden Verfahrensschritte.

40 Mit "nichthomogener Absorbanz" ist gemeint, dass das Absorptionsvermögen des Materials der Absorptionsschicht im Gainbereich des Lasers variiert, um eine Wellenlängenselektion durch Absorption von Photonen bestimmter Wellenlänge vornehmen zu können. Das Material braucht kein Absorptionsmaximum im Emissionsbereich des Lasers aufzuweisen. Vorzugsweise ist dies nicht der Fall, da sonst möglicherweise eine zu starke Dämpfung des Leistungsausgangs erfolgt.
45 Es muss jedoch eine Flanke oder ein Ausläufer eines Absorptionsmaximums in den Gainbereich hinein reichen. Vorzugsweise ändert sich die Absorption des Materials der Absorptionsschicht im Emissionsbereich stark, d.h. bestimmte Wellenlängen werden deutlich stärker absorbiert als andere, da dies deutliche Veränderungen des Emissionsspektrums des Lasers ergibt.

50 Dasselbe gilt für die zumindest eine, durch zumindest einen auf die Schicht einwirkenden Chromieeffekt veränderbare "Absorptionsbande des Materials der Absorptionsschicht, die zumindest teilweise im Emissionswellenlängenbereich des Lasers liegt". Auch von dieser Bande liegt vorzugsweise nur eine Flanke oder ein Ausläufer im Gainbereich. Besonders bevorzugt reichen zwei Absorptionsbanden des Materials der Absorptionsschicht, d.h. eine im Grundzustand und
55 eine nach darauf ausgeübtem Chromieeffekt, von gegenüberliegenden Seiten in den Emissi-

onswellenlängenbereich des Lasers hinein, wodurch dessen Emissionmaximum wirksam über einen großen Teil des Gainspektrums verschiebbar ist.

In der vorliegenden Beschreibung ist unter "Chromieeffekt" nicht nur die chromatische Verschiebung von Absorptionsbanden eines Materials oder Materialgemischs der Absorptionsschicht ("Farbänderung") zu verstehen, sondern auch eine chromatische Dämpfung oder Verstärkung von Absorptionen bei denselben Wellenlängen.

Unter der Veränderung der Bande aufgrund von Chromieeffekten sind sowohl gezielt herbeigeführte Änderungen als auch vom Anwender nicht beeinflussbare Veränderungen der Umgebungsbedingungen zu verstehen. Das bedeutet, dass ein erfindungsgemäßer Laser einerseits gezielt zwischen zumindest zwei Zuständen umschaltbar ist und andererseits auf externe Änderungen der Umgebung durch Aussendung eines veränderten Lichtsignals reagieren kann. Dadurch sind erfindungsgemäße Laser beispielsweise als Schaltelemente, Signalgeber oder Sensoren einsetzbar.

Eine solche Veränderung ist dabei vorzugsweise eine Verschiebung eines oder mehrerer Absorptionsmaxima des Materials zu unterschiedlichen Wellenlängen. Es kann jedoch durch die Chromieeffekte auch lediglich eine Verstärkung oder Abschwächung der Absorption bei einer bestimmten Wellenlänge hervorgerufen werden. In beiden Fällen muss die Veränderung zumindest ausreichend stark sein, um das Emissionsspektrum des Halbleiterlasers signifikant zu beeinflussen.

Die zur Änderung der Absorption der Absorptionsschicht nutzbaren Chromieeffekte sind nicht speziell eingeschränkt. Beispielsweise können aus Halochromie, Acidochromie, Ionochromie, Solvatochromie, Thermochromie, Photochromie, einschließlich Heliochromie, Elektrochromie, Piezochromie und Kombinationen davon ausgewählte Effekte eingesetzt werden, um das Material der Absorptionsschicht eine Veränderung erfahren zu lassen, die dessen Absorptionscharakteristik signifikant ändert.

Unter Halochromie ist dabei allgemein eine Absorptionsänderung aufgrund von Änderungen des Ladungszustands von Molekülen, vor allem (wie der Name sagt) durch Salzbildung zu verstehen. Als Spezialformen davon können Acidochromie und Ionochromie angesehen werden. Erstere beruht auf der Protonierung von Molekülen, Letztere auf der Anlagerung anderer Ionen als H^+ . Solvatochromie umfasst Absorptionsänderungen aufgrund von Solvatisierung, Thermochromie und Piezochromie jene aufgrund von Temperatur- bzw. Druckänderungen. Elektrochromie beruht auf von einem äußeren elektrischen Feld ausgelösten elektrochemischen Reaktionen, wie z.B. Redoxreaktionen. Photochromie schließlich umfasst lichtinduzierte Änderungen des Absorptionsverhaltens, d.h. Zustandsänderungen in der Absorptionsschicht aufgrund von Änderungen des darauf einfallenden Lichts. Ein Spezialfall ist das Gebiet der Heli-ochromie, das sich mit Änderungen im Spektrum des Sonnenlichts, d.h. im nahen UV-Bereich, befasst.

Vorzugsweise werden gemäß vorliegender Erfindung Halochromie, Thermochromie, Elektrochromie und/oder Photochromie genutzt, da diese Effekte auch in miniaturisierten Vorrichtungen wie den gegenständlichen Halbleiterlasern ohne größeren Aufwand anwendbar sind und zudem verhältnismäßig rasche Zustandsänderungen in der Absorptionsschicht bewirken können, was die "Schaltbarkeit" des Lasers verbessert.

Besonders bevorzugt sind die durch Chromieeffekte bewirkten Änderungen der Absorptionscharakteristik der Absorptionsschicht zumindest teilweise, noch bevorzugter vollständig, reversibel, da dies ein wiederholtes Schalten des Lasers ermöglicht.

In weiteren bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung ist die Absorptionsschicht, sofern sie lediglich auf eine oder mehrere Wellenleiterschichten aufgebracht ist und diese nicht daraus

bestehen, nicht fix mit diesen Schichten verbunden, sondern davon ablösbar oder trennbar. Das heißt, dass die Absorptionsschicht auf dem Wellenleiter lediglich aufliegt und z.B. mechanisch davon abgehoben werden kann, wodurch der Laser insgesamt zwischen zumindest drei Emissionsmoden, nämlich dem unbeschichteten Zustand durch Ablösung der Absorptionsschicht und zumindest zwei chromatisch unterschiedlichen Zuständen in beschichteter Form, schaltbar ist. Dies ist für zahlreiche Anwendungen von Vorteil, beispielsweise in der Analytik, wo ein oder mehrere emittierte Lichtstrahlen beispielsweise zur Messung von Eigenschaften einer Probe und ein oder mehrere modifizierte Strahlen als Referenz dienen können, oder auch zur digitalen Informationsübertragung in bi- oder trinärer Form (Zustände "aus" und "ein" oder 0 und 1 oder 0, 1 und 2).

Das Entfernen der Absorptionsschicht kann auf beliebige Weise, z.B. durch Abheben eines mit einem Film aus dem Absorptionsschichtmaterial beschichteten Bauteils, z.B. Plättchens, durch einfache Hebelwirkung oder auch mittels eines Elektromagneten, erfolgen. Vorzugsweise wird jedoch ein solcher Bauteil durch Elektrostriktion an den Wellenleiter angedrückt und von diesem entfernt. Dazu muss der Bauteil aus einem Material gefertigt werden, der reziprok piezoelektrisches, d.i. elektrostriktives, Verhalten zeigt, d.h. bei Anlegen von elektrischer Spannung eine Verformung erfährt und bei Wegfall der Spannung wieder in den Grundzustand zurückkehrt. Ob der Bauteil im spannungsfreien Zustand am Wellenleiter anliegt oder erst unter Spannung an diesen angedrückt wird, ist nicht entscheidend. Falls das Material der Absorptionsschicht selbst elektrostriktives Verhalten zeigt, kann der Bauteil auch ausschließlich aus einer Folie aus dem Absorptionsmaterial bestehen. Eine solche Entfernung der Absorptionsschicht kann freilich auch erfolgen, wenn diese eine Wellenleiterschicht bildet. In diesem Fall würde nach dem Entfernen eine Luftschicht den Wellenleiter bilden.

Die Absorptionsschicht kann prinzipiell aus jedem beliebigen Material oder Materialgemisch bestehen, das zur Absorption von in der aktiven Zone gebildeten Photonen in der Lage ist und dessen Absorptionscharakteristik durch einen oder mehrere Chromieeffekte veränderbar ist. Dieses kann fest, flüssig oder gasförmig sein, wobei feste und flüssige Materialien, u.a. aus Konzentrationsgründen, bevorzugt werden. Ohne sich auf eine bestimmte Theorie festlegen zu wollen, wird angenommen, dass die Absorption in dem in der Absorptionsschicht vorliegenden evaneszenten Feld der an der Grenzfläche zwischen Wellenleiter und Absorptionsschicht geführten Photonen erfolgt. Diese werden dadurch aus dem Spektrum entfernt und können keine Emission weiterer Photonen mehr induzieren, so dass sich die Auswirkung der Absorption eines Photons in der Folge potenziert. Im Falle einer gasförmigen Absorptionsschicht hielten sich wohl zu wenige zur Absorption befähigte Moleküle im evaneszenten Feld auf, so dass zu wenige Absorptionsvorgänge möglich wären, um signifikante Auswirkungen auf das Gain-Spektrum des Lasers haben zu können. Eine Erhöhung der Gaskonzentration an der Grenzfläche durch höheren Gasdruck in einer druckfesten Ausführungsform eines erfindungsgemäßen Lasers ist zwar möglich, aber nicht bevorzugt, da eine solche Ausführungsform in der Herstellung aufwändig ist.

Wie zuvor erwähnt können eine oder mehrere Wellenleiterschichten auch zur Gänze oder teilweise aus dem Material der Absorptionsschicht bestehen und somit sowohl als Wellenleiter als auch als Absorptionsschicht dienen. Wesentlich ist lediglich, dass der effektive Brechungsindex des Absorptionsmaterials niedriger ist als jener der benachbarten Schicht, d.h. der aktiven Zone oder einer zwischen aktiver Zone und Absorptionsschicht liegenden Wellenleiterschicht. Ansonsten könnte es nicht zur Entstehung eines evaneszenten Feldes in der Absorptionsschicht kommen, so dass keine Absorption von Photonen und damit auch keine Modulierung der Laseremissionen möglich wären. Ob Wellenleiterschichten zwischen aktiver Zone und Absorptionsschicht vorgesehen werden, hängt unter anderem maßgeblich von der Konstruktion des Lasers, vom Material der Absorptionsschicht und von der Position des jeweiligen Wellenleiters in der Laservorrichtung ab. Bei Verwendung von bei Betriebstemperatur festen Materialien als Absorptionsschicht ist ein Ersatz des Wellenleiters durch die Absorptionsschicht mitunter leichter möglich als mit Flüssigkeiten, insbesondere wenn eine von außen unzugängliche Wellenlei-

terschicht als Absorptionsschicht ausgeführt sein soll, worauf später noch näher eingegangen wird.

Flüssige, aber auch feste Absorptionsschichten können auf einfache Weise beispielsweise durch Streich-, Spritz-, Schleuder- oder Tauchbeschichtung, z.B. Rotationsbeschichtung (Spin-Coating), Aufdampfen oder Aufputtern, auf den Wellenleiter oder als Wellenleiter aufgebracht werden, oder der Laser kann in ein flüssiges Medium getaucht betrieben werden. Weiters kann auch eine mit Flüssigkeit gefüllte Kammer oder eine eingangs beschriebene Durchflusszelle, für die jeweils die angrenzende Wellenleiterschicht oder die Oberfläche der aktiven Zone die Grundfläche (oder ein Teil davon) ist, als Absorptionsschicht dienen.

Falls Materialien für die Absorptionsschicht verwendet werden sollen, deren Absorption im gewünschten Bereich zu stark ist - besonders, wenn diese auch nicht chromatisch dämpfbar ist -, können diese mit Substanzen verdünnt werden, die keine oder schwächere Absorption im Gainbereich des Lasers zeigen. Dies gilt für sämtliche Aggregatzustände der Absorptionsschicht. Generell können Reinsubstanzen oder Gemische davon ebenso eingesetzt werden wie Lösungen (einschließlich fester Lösungen), Suspensionen, Dispersionen, Aufschlämmungen, Pasten, Gele usw., die diese Substanzen umfassen. Feste Materialien als Absorptionsschicht bieten den Vorteil einer stabilen, hohen Dichte an absorptionsfähigen Molekülen an der Grenzfläche und somit von dauerhaft guter Leistungsfähigkeit. In flüssigen Absorptionsschichten können andererseits die von den Chromieeffekten bewirkten Zustandsänderungen in vielen Fällen rascher erfolgen. Werden Substanzgemische eingesetzt, sollten die einzelnen Komponenten zu keinen oder nur zu vorhersagbaren, erwünschten Reaktionen miteinander in der Lage sein, um stabile, reproduzierbare Bedingungen während des Laserbetriebs zu ermöglichen.

Die Dicke der Absorptionsschicht ist nicht entscheidend, solange sie ausreicht, um die beabsichtigte Wirkung zu erzielen. Sie hängt von den gewünschten Betriebsbedingungen des Lasers und von den Eigenschaften des Absorptionsmaterials, vor allem natürlich von dessen Absorbanz und dem oder den einsetzbaren Chromieeffekt(en), aber auch vom Aggregatzustand und sonstigen physikalischen und chemischen Eigenschaften (wie Schmelzpunkt, Siedepunkt, Brechzahl, thermischer Beständigkeit, etwaiger chemischer Reaktivität mit der Umgebung usw.) unter den Betriebsbedingungen ab. Bei ausreichend starker Absorbanz kann eine monomolekulare Schicht des Absorptionsmaterials ausreichen, andererseits braucht die Dicke der Absorptionsschicht die Tiefe des evaneszenten Felds nicht zu übersteigen, da es in diesem Bereich zu keinerlei Absorptionen mehr kommen kann. Je nach Material der Absorptionsschicht kann der Fachmann leicht die optimale Dicke für seinen Laser ermitteln, wobei auch die Wirtschaftlichkeit des Aufbringverfahrens zu berücksichtigen ist. Die Erfinder haben gute Ergebnisse mit Schichtdicken von mehreren hundert Nanometern erzielt, dieser Bereich kann jedoch im Bedarfsfall deutlich über- oder unterschritten werden.

Wie erwähnt ist jedes Material für die Absorptionsschicht geeignet, das im Wellenlängenbereich des Lasers zu nichthomogener Absorption befähigt ist und dessen Zustand durch Chromieeffekte veränderbar ist. Der Halbleiterlaser gemäß vorliegender Erfindung weist vorzugsweise eine Emissionswellenlänge im Bereich von UV-Strahlung, vorzugsweise naher UV-Strahlung, bis Terahertzstrahlung, d.h. von etwa 100 nm bis etwa 1 mm auf. Noch bevorzugter liegt die Emissionswellenlänge im Infrarotbereich, insbesondere im mittleren Infrarotbereich, d.h. zwischen etwa 1 μm , vorzugsweise etwa 3 μm , und etwa 15 μm . Dadurch kann in besonders bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung ein Quantenkaskadenlaser herkömmlicher Bauweise eingesetzt werden, der bekanntermaßen zumeist im IR- bis Terahertzbereich emittiert. Zudem existieren zahlreiche Verbindungen, die in diesen Bereichen des elektromagnetischen Spektrums Absorbanz zeigen. Speziell für Wärmestrahlung emittierende Laser kommt eine sehr breite Palette anorganischer und speziell organischer Verbindungen infrage. Im UV- oder sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums absorbierende Verbindungen stehen ebenfalls in großer Zahl zur Verfügung. Für den Fachmann ist es problemlos möglich, anhand eines

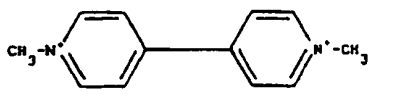
hochaufgelösten IR- bzw. Terahertz- oder UV-Spektrums geeignete Verbindungen für die Absorptionsschicht auszuwählen, die auf den jeweiligen Laser aufgebracht werden. Dabei sind neben der Absorbanz, wie oben erwähnt, Faktoren wie Kosten, Reaktivität, Stabilität und andere physikalisch-chemische Eigenschaften zu berücksichtigen, um eine für den Laser sozusagen "maßgeschneiderte" Absorptionsschicht bilden zu können. Speziell, aber nicht ausschließlich, für den UV-Bereich werden gemäß vorliegender Erfindung aromatische und/oder heteroaromatische Ringe enthaltende Moleküle bevorzugt, da diese eine stabile, starke Absorbanz aufweisen, verhältnismäßig unreaktiv sind, sofern sie keine reaktiven Funktionalitäten enthalten, und häufig starke Chromieeffekte zu zeigen imstande sind. Auch organische Polymere, wie z.B. Poly(meth)acrylsäure, sowie Derivate davon sind erfindungsgemäß bevorzugt, da mit diesen auf einfache Weise einheitliche, beständige Filme auf dem Wellenleiter erzeugt werden können.

Wie bereits erwähnt kann das Material der Absorptionsschicht mehr als einen Chromieeffekt, z.B. Thermochromie und Photochromie, zeigen, was vorzugsweise bewirkt, dass es zumindest drei Absorptionszustände besitzt, d.h. (für das obige Beispiel) den Grundzustand, einen thermochromatisch und einen photochromatisch veränderten Zustand. Unter "mehr als einen Chromieeffekt" sind jene Fälle zu verstehen, in denen die Absorption des Materials der Absorptionsschicht auf zwei oder mehr verschiedene Arten chromatisch beeinflussbar ist - entweder weil ein einziges Material der Absorptionsschicht dazu in der Lage ist, oder weil es sich um ein Materialgemisch handelt -, aber auch jene, in denen die Absorption eines einzigen Materials durch denselben Chromieeffekt zu mehr als einem vom Grundzustand abweichenden Maximum hin verschiebbar ist. Letzteres kommt in Anbetracht des engen Gainbereichs der Laser aber natürlich selten vor. Unter den vielfältigen Verbindungen und Verbindungsklassen, die Chromieeffekte zeigen, gibt es auch eine Reihe von Verbindungsklassen, Verbindungen sowie Kombinationen davon, die auf mehr als eine Art der Umgebungsänderung ansprechen. Die Erfindung ist diesbezüglich nicht speziell eingeschränkt. Wie bereits zuvor erläutert, ist der durchschnittliche Fachmann durch Suche in entsprechenden Spektraldatenbanken problemlos in der Lage, für den jeweiligen Laser mit spezifischem Emissionsspektrum potenziell geeignete Materialien für die Absorptionsschicht ausfindig zu machen. Aufgrund des sehr engen Emissionsbereichs von Halbleiterlasern ist es nur schwer möglich, hierin allgemeine Zuordnungen von spezifischen Verbindungen oder Verbindungsklassen zu definierten Wellenlängen zu treffen.

Allgemein seien folgende organische Verbindungen erwähnt, die bekanntermaßen zumindest einen (mehrerheitlich sogar mehr als einen) Chromieeffekt zeigen: Spiropyrane, Spirooxazine, Spirodihydroindolizine, Azoverbindungen, polyzyklische aromatische Verbindungen, polyzyklische Chinone, Chromene, Acetanilide, Anile, Aldehydhydrazone, Fulgide, Fulgimide, Diarylethene, Stilbene, Rhodamine, Triarylmethane, Viologene, Retinale und Phytochrom.

Bei anorganischen Verbindungen ist Elektrochromie von großer Bedeutung, da beispielsweise Metalle, die in mehreren Ladungszuständen vorliegen können, leicht durch Redoxreaktionen zwischen zwei oder mehr Absorptionszuständen veränderbar sind. Als Beispiele seien folgende Systeme genannt: Oxide von Co, In/Sn, Ir, Mo, Ni, W, V, Ce, Fe, Mn, Nb, Pa, Rh, Ru und Ti; Phthalocyanine von Metallen, z.B. von Lu; Berlinerblau, alleine oder im Gemisch mit anderen anorganischen (z.B. WO_3), organischen (z.B. Anilin) oder Mischverbindungen (z.B. Ytterbiumbisphthalocyanin); Analoge von Berlinerblau, wie z.B. Rutheniumrot, Osmiumrot und Hexacyanoferrate von V, Ni und Cu; sowie Hexacyanometallate verschiedener Metalle.

Für Elektrochromie geeignete organische Verbindungen sind beispielsweise Viologene, d.h. Bipyridiniumsysteme, die z.B. 1,1'-Dimethyl-4,4'-bipyridinium-Ionen der nachstehenden Formel umfassen



elektroaktive, elektrisch leitende Polymere, wie z.B. Elektrochrome, basierend auf Polyanilinen, Polypyrrolen, Polythiophenen und Polycarbazolen; und andere organische Elektrochrome, wie z.B. Methoxybiphenyle, Chinone, Diphenylamine und Phenylendiamine und Pyrazoline.

5 Für das sichtbare Spektrum kommt prinzipiell jede im Normalzustand und/oder nach chromatischer Verschiebung gefärbte Verbindung infrage. Daher gilt es - bei sämtlichen Arten der Chromie - für den Fachmann, jene Verbindungen zu ermitteln, die im spezifischen, engen Gainbereich des jeweiligen Lasers inhomogene Absorption zeigen und innerhalb oder vorzugsweise in der Nähe des Gainbereichs zumindest zwei Absorptionszustände aufweisen, zwischen denen
10 das Material mittels Chromieeffekten zumindest einmal, vorzugsweise jedoch wiederholt, hin und her "geschaltet" werden kann. Ein Beispiel für eine solche Auswahl wird in den später folgenden Ausführungsbeispielen beschrieben.

15 Gemäß vorliegender Erfindung besonders bevorzugte Materialien für die Absorptionsschicht sind Poly(meth)acrylsäure, 7-Acetoxycumarin, N-(Chlorphenyl)salicylaldimin, Dehydrodianthron, o-Nitrobenzyliden, Indigo und Thioindigo, Kombinationen und Derivate davon, wie unter anderem in den Ausführungsbeispielen ausgeführt wird.

20 In bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung bestehen zwei gegenüberliegende Wellenleiterschichten aus elektrisch nichtleitendem Material und können daher gleichzeitig als Isolierschichten zwischen aktiver Zone und Stromzuführungen dienen. Wenn das Material der Absorptionsschicht elektrisch isolierend ist, kann zumindest eine der Isolierschichten, nur ein Teil davon, aber auch sämtliche Isolierschichten, ebenfalls aus diesem Material bestehen, was die Wirkung der Erfindung verstärken kann, wenn dadurch mehr als eine, die aktive Zone umgebende Wellenleiterschicht als Absorptionsschicht dient. Es ist jedoch darauf zu achten, dass die Dämpfungswirkung nicht zu stark wird. Ansonsten wird als Isolierschicht in Abhängigkeit vom Wellenlängenbereich des Lasers üblicherweise SiO₂ oder SiN_x verwendet, es kann aber auch ein mit Luft gefüllter Raum als Isolator dienen.

30 Gemäß vorliegender Erfindung steht vorzugsweise zumindest eine Wellenleiterschicht zur Gänze mit einer Absorptionsschicht in Kontakt bzw. besteht zur Gänze aus dem Absorptionsmaterial, um eine möglichst starke Wirkung zu erzielen. Dies ist besonders bei Materialien mit nicht allzu starker Absorbanz im Gainbereich die Methode der Wahl. Speziell in solchen Fällen können auch mehrere Wellenleiterschichten eine Absorptionsschicht aufweisen oder eine solche bilden. Allerdings kann auch nur ein Teil einer oder mehrerer Wellenleiterschichten mit der Absorptionsschicht in Kontakt stehen oder daraus bestehen. Diese Variante kann beispielsweise bei besonders stark absorbierenden Verbindungen als Material der Absorptionsschicht gewählt werden. In diesem Fall kann die Absorptionsschicht auch in Form eines regelmäßigen Musters ausgebildet sein, beispielsweise um zusätzlich zur materialabhängigen Wechselwirkung auch als optisches Gitter auf dem Wellenleiter zu dienen. Auch Kombinationen von vollflächiger und teilweiser Bedeckung der aktiven Zone und/oder mehrerer Wellenleiterschichten in unterschiedlichen Raumrichtungen sind möglich. Beispielsweise können gleichzeitig als Isolierschichten dienende Wellenleiterschichten zur Gänze aus dem (nichtleitenden) Absorptionsmaterial bestehen, während eine weitere Wellenleiterschicht mit einer rasterförmigen Absorptionsschicht bedeckt ist.
45

Was die Position der Absorptionsschichten in den Laservorrichtungen betrifft, so hängt diese unter anderem maßgeblich von der Art der Chromieeffekte ab, die auf das Absorptionsmaterial einwirken sollen. So muss im Falle von Thermochromie die Absorptionsschicht nicht notwendigerweise von außen zugänglich sein, da Temperaturänderungen in der gesamten Laservorrichtung zur Wirkung kommen. Dasselbe gilt für Elektro-, Piezo- und Photochromie, solange die jeweilige Absorptionsschicht, wenn sie im Inneren der Vorrichtung liegt, mit elektrischen Leitern versehen bzw. unter Druck gesetzt bzw. mit einer inneren Lichtquelle, z.B. einer Leuchtdiode, bestrahlt werden kann.

Im Falle von Halochromie (einschließlich Iono- und Acidochromie) und Solvatochromie sind zwar prinzipiell auch durch äußere Schichten oder Begrenzungen der Vorrichtung führende Zuleitungen von entsprechenden Reagenzien zu den Absorptionsschichten möglich. Da dies jedoch einen erhöhten apparativen Aufwand und ein komplizierteres Herstellungsverfahren erfordern würde, sind Absorptionsschichten, auf welche diese Chromieeffekte einwirken sollen, vorzugsweise von außen zugänglich. Dies gilt jedoch auch für photochromatisch beeinflussbare Absorptionsschichten, um keine zusätzlichen Lichtquellen innerhalb des Lasers vorsehen zu müssen.

KURZBESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

Fig. 1 zeigt eine schematische Darstellung einer Ausführungsform eines erfindungsgemäßen Lasers.

Fig. 2 illustriert schematisch das allgemeine Funktionsprinzip der Erfindung.

Fig. 3 zeigt einen Ausschnitt der IR-Spektren von Polyacrylsäure und deren Kaliumsalz als halochromatisches Material der Absorptionsschicht.

Fig. 4 zeigt die Emissionsspektren der in den Beispielen 1 bis 4 hergestellten Laser in unbeschichtetem Zustand sowie mit freier Polyacrylsäure und mit Kaliumpolyacrylat als Material der Absorptionsschicht.

Fig. 5 zeigt die Emissionsspektren der in den Beispielen 1 bis 4 hergestellten Laser in unbeschichtetem Zustand sowie mit Kaliumpolyacrylat als Material der Absorptionsschicht.

Fig. 6 zeigt die Emissionsspektren der in den Beispielen 1 bis 4 hergestellten Laser in unbeschichtetem Zustand sowie mit freier Polyacrylsäure als Material der Absorptionsschicht.

Fig. 7 illustriert schematisch die Schaltbarkeit eines Polyacrylat-Systems zwischen Salz und freier Säure.

Fig. 8 zeigt einen Ausschnitt der IR-Spektren von 7-Acetoxycumarin und dessen Dimer als photochromatisches Material der Absorptionsschicht.

Eine Ausführungsform eines Halbleiterlasers der vorliegenden Erfindung in Form eines Quantenkaskadenlasers ist zu Illustrationszwecken in Fig. 1 schematisch dargestellt. Dabei bezeichnen die Bezugszeichen 1 die aktive Zone, in der die elektromagnetische Strahlung generiert wird; 2a und 2b zwei ober- bzw. unterhalb der aktiven Zone angeordnete Wellenleiterschichten; 3 ein Substrat als Träger für die aktive Zone sowie zur Wärmeableitung und zur Verbesserung der Stromverteilung in der aktiven Zone 1; 4 eine zweigeteilte Zuführung für elektrischen Strom; 5a und 5b Isolierschichten zwischen der aktiven Zone bzw. dem Substrat und den Stromzuleitern 4; 6 eine erfindungsgemäße Absorptionsschicht; und 7 ein Trägerplättchen für den Laser, das gleichzeitig als Gegenelektrode dient.

Bei Inbetriebnahme des Lasers fließt über die Stromzuleiter 4, die üblicherweise aus Gold- oder Ge/Au/Ni/Au-Schichten, vorzugsweise mit einer Titanschicht als Haftvermittler, bestehen, ein gegebenenfalls gepulster Gleichstrom, der an zwei Stellen im Querschnitt des Lasers in den Wellenleiter 2a eintritt, worin sich das elektrische Feld homogen ausbreiten kann. In der Folge fließen Elektronen von oben nach unten durch die aktive Zone 1, Wellenleiter 2b und Substrat 3 zum Träger 7 hin. In der aktiven Zone gehen Elektronen innerhalb des Leitungsbands der verwendeten Halbleiter durch elektrische Anregung von einem elektronischen Zustand auf einen energetisch höher liegenden Zustand über, um von diesem in einer Kaskade in einem Inter-Subband-Übergang unter Aussendung eines Photons in einen Grundzustand zurückzukehren, der dem angeregten Zustand der nächsten Kaskade entspricht. In überwiegendem Ausmaß

kommt es jedoch nicht zu spontaner, sondern zu induzierter Emission. Das heißt, die durch elektrische Anregung gebildeten Primärphotonen induzieren die Sprünge von angeregten Elektronen auf niedrigere Energieniveaus, was einen Verstärkereffekt darstellt. Die so entstehenden Photonen sind zudem bezüglich Energie, Ausbreitungsrichtung und Phase mit den einlaufenden stimulierenden Photonen identisch, weswegen die dabei ausgesandte Strahlung kohärent ist.

Die Isolierschichten 5a und 5b dienen nicht nur zur Verhinderung einer Stromzufuhr an den Seitenflächen der aktiven Zone 1, sondern auch zur Lichtführung, wodurch die Laseremission schließlich in der Ebene der aktiven Zone bzw. in einem kleinen Winkel dazu aus dem Laser austritt.

Im mittleren Bild von Fig. 2 ist schematisch ein Emissionsspektrum eines Quantenkaskadenlasers ohne Absorptionsschicht dargestellt.

Die erfindungsgemäße Absorptionsschicht beeinflusst allerdings dieses Spektrum, wofür folgender Mechanismus angenommen wird. Die in der aktiven Zone 1 entstandene Strahlung wird auch an der Grenzfläche zwischen Wellenleiter 2a und der Absorptionsschicht 6 geführt, wobei es jedoch aufgrund der niedrigeren Brechzahl der Absorptionsschicht zur Ausbildung eines evaneszenten Feldes kommt, das bis zu einer der halben Wellenlänge der Strahlung entsprechenden Tiefe in die Absorptionsschicht 6 hinein reicht, obwohl - wie die Erfinder in ihren Experimenten zeigen konnten - nur für wenige Prozent der geführten optischen Mode eine reelle Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der Absorptionsschicht besteht. In der Absorptionsschicht kann dadurch vom Material der Schicht, das bei diesen Wellenlängen Absorbanz zeigt, wie im oberen Bild von Fig. 2 schematisch gezeigt wird, ein Teil dieser Photonen absorbiert werden, die somit keine weitere Emission induzieren können und bei deren Wellenlängen daher das Emissionsspektrum des Lasers entsprechend gedämpft wird. Im Optimalfall verschwinden die zugehörigen Peaks gänzlich aus dem Spektrum. In Fig. 2 endet das Absorptionsspektrum des Materials der Absorptionsschicht bei niedrigeren Wellenlängen an einem weiteren Absorptionsmaximum, was bewirkt, dass ein mit einem Material dieser Absorptionscharakteristik in Kontakt stehender, idealisierter Laser lediglich Wellenlängen emittieren könnte, die zwischen den beiden Absorptionsmaxima liegen, wie im unteren Bild von Fig. 2 dargestellt ist.

Wie bereits erwähnt braucht kein Absorptionsmaximum des Materials oder der Materialien der Absorptionsschicht im Gainspektrum des Lasers zu liegen und soll dies aufgrund der ansonsten möglicherweise zu starken Dämpfung der Laserleistung auch nicht. Das bedeutet, dass gemäß vorliegender Erfindung eine der Lage des linken Maximums im oberen Bild von Fig. 2 entsprechende Absorbanz der Absorptionsschicht bevorzugt wird, die allerdings stärker sein sollte als das Maximum in der Figur. So könnten beispielsweise sämtliche Peaks im hochenergetischen Abschnitt des Emissionsspektrums des unbeschichteten Lasers aus dem Spektrum "gelöscht" werden, was zu einer engeren, verstärkten Emission bei niedrigerer Energie (höherer Wellenlänge) führen würde. Auch das chromatisch veränderte Absorptionsmaximum des Materials der Absorptionsschicht sollte aus Dämpfungsgründen nicht im Gainspektrum des Lasers liegen. In besonders bevorzugten Ausführungsformen reichen die Absorptionsbanden des Materials der Absorptionsschicht, d.h. im Grundzustand und nach darauf ausgeübtem Chromieeffekt, von gegenüberliegenden Seiten in den Emissionswellenlängenbereich des Lasers hinein, wodurch dessen Emissionsmaximum wirksam über einen großen Teil des Gainspektrums verschiebbar ist. Wenn mehrere Chromieeffekte eines oder mehrerer Materialien der Absorptionsschicht genutzt werden, muss die Emission dadurch zu voneinander deutlich unterschiedlichen Positionen verschoben und/oder signifikant gedämpft oder verstärkt werden, damit der so beschichtete Laser unterscheidbare Signale emittieren kann.

Eine Ausführungsform der Erfindung besteht demnach auch in einem mit einem Material oder Materialgemisch beschichteten Halbleiterlaser, dessen Absorption sowohl chromatisch verschoben als auch chromatisch gedämpft oder verstärkt werden kann. So kann das Material beispielsweise sowohl Thermo- als auch Photochromie zeigen und seine Absorption photo-

chromatisch verschoben und thermochromatisch gedämpft/verstärkt werden oder umgekehrt. Eine weitere Ausführungsform ist ein Material der Absorptionsschicht, das sowohl eine Einarbeitung ("Schärfung") des Emissionsspektrums des Lasers als auch zumindest eine Verschiebung desselben bewirkt, wovon (zumindest) ein Effekt chromatisch induziert wird.

Die Absorptionsschicht 6 ist in Fig. 1 als ein die gesamte Oberfläche des Lasers bedeckender Film dargestellt, was eine mögliche Ausführungsform der Erfindung ist. Bei Verwendung von entsprechend preisgünstigem Material der Absorptionsschicht wird dies die Variante der Wahl sein, da ein beliebiges, rasches Aufbringungsverfahren, z.B. Schleuder- oder Rotationsbeschichtung mit einem flüssigen Absorptionsmaterial oder einer Lösung eines Feststoffs und Abdampfen des Lösungsmittels, zum Einsatz kommen kann. Soll die Absorptionsschicht nur auf dem Wellenleiter oder sogar nur auf Teilen davon, z.B. als optisches Gitter, oder als Wellenleiter direkt auf der aktiven Zone vorgesehen werden, können Verfahren wie etwa verschiedene Varianten der Lithographie angewandt werden.

Die Erfindung wird nachstehend anhand von nichteinschränkenden Beispielen illustriert.

BEISPIELE

In den Synthesebeispielen wurden Quantenkaskadenlaser (QCL) durch epitaxiales Aufwachsen von Schichten der aktiven Zone auf ein Substrat hergestellt, die anschließend wie in den Beispielen 1 bis 4 beschrieben mit einer Absorptionsschicht versehen wurden.

Synthesebeispiel 1

Die aktive Zone wurde durch Molekülstrahl-Epitaxie abwechselnder InGaAs/InAlAs-Schichten in einem $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ -4-Well-Design hergestellt. Ausgehend von einem stark dotierten ($2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) InP-Substrate wurde eine $2,2 \mu\text{m}$ dicke, schwach dotierte ($1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) InP-Schicht als dielektrischer unterer Wellenleiter aufgewachsen, gefolgt von einer 100 nm dicken InGaAs-Pufferschicht ($1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$). Anschließend wurde aus 35 aktiven Schichten eine $1,84 \mu\text{m}$ dicke aktive Zone, gefolgt von einer weiteren, 600 nm dicken InGaAs-Pufferschicht ($1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) einer 10 nm dicken, stark dotierten ($7,2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) InGaAs-Schicht zur Kontaktverbesserung erzeugt. Der obere Teil des Wellenleiters wurde als Luftwellenleiter ausgeführt, um einen Wechselwirkungsbereich mit der Absorptionsschicht bereitzustellen. Daher wurden oberhalb der Laserstege Luftfenster freigelassen, und die Laservorrichtungen wurden über äußere Kontaktkissen mit $2 \mu\text{m}$ breiten, seitlichen Kontaktstreifen auf beiden Seiten entlang der Stege kontaktiert. Die Kontaktsschichten bestanden aus Ti/Au-Streifen ($10/500 \text{ nm}$), die auf eine 300 nm dicke SiN_x -Isolierschicht aufgesputtert wurden. Auf diese Weise wurden vier Laserstrukturen mit einer Länge von $2,02 \text{ mm}$ und variabler Breite von $28, 38, 48$ bzw. $58 \mu\text{m}$ erzeugt. Fabry-Perot-Moden wurden zwischen 1285 und 1317 cm^{-1} emittiert.

Beispiele 1 bis 4 - QCLs mit einer Absorptionsschicht aus Polyacrylat

Auf den oberen Wellenleiter der vier in Synthesebeispiel 1 hergestellten QCLs unterschiedlicher Breite wurde ein Tropfen einer Lösung von Polyacrylsäure (PAA) in wässriger KOH-Lösung, die durch Erhitzen von $0,15 \text{ g}$ PAA (mittlere Viskosität, Fluka) mit $0,11 \text{ g}$ KOH in 50 ml destilliertem Wasser bis zum vollständigen Auflösen des Polymers hergestellt worden war, auf den jeweiligen Laser aufgebracht, der QCL mit 3000 U/min rotiert und anschließend durch Abdampfen des Wassers bei 120°C eine Absorptionsschicht aus Kaliumpolyacrylat mit einer Dicke von etwa 500 nm gebildet. Danach wurden die Absorptionsschichten aus Kaliumpolyacrylat durch Aufblasen von HCl-Gas für 1 min jeweils in die freie Säure übergeführt. Das Emissionsspektrum des Lasers wurde in allen drei Zuständen, d.h. unbeschichtet, mit Salzbeschichtung und mit Säurebeschichtung, aufgenommen und ist in den Fig. 4 bis 6 dargestellt.

In Fig. 3 ist ein Ausschnitt der IR-Spektren von Kaliumpolyacrylat und von freier Polyacrylsäure

dargestellt. Kaliumpolyacrylat besitzt ein Absorptionsmaximum um etwa 1345 cm^{-1} , das zu niedrigeren Wellenzahlen hin bis etwa 1280 cm^{-1} abfällt. Da die unbeschichteten Laser bei etwa 1285 bis 1317 cm^{-1} emittierten (in Fig. 3 als "Laseremission" gekennzeichnet), sollte die Absorptionsschicht aus dem Kaliumsalz das Emissionsmaximum der Laser zu niedrigeren Wellenzahlen hin verschieben (Rotverschiebung). Die freie Säure besitzt hingegen ein Absorptionsmaximum bei etwa 1260 cm^{-1} , so dass die Absorptionsschicht daraus das Emissionsmaximum der Laser zu höheren Wellenzahlen hin verschieben sollte (Blauverschiebung).

Fig. 4 zeigt von oben nach unten die Emissionsspektren der in den Beispielen 1 bis 4 hergestellten QCLs mit Breiten von 28 , 38 , 48 und $58\text{ }\mu\text{m}$ jeweils ohne (punktierte Linien) Absorptionsschicht, mit der Absorptionsschicht aus Kaliumpolyacrylat (durchgehende Linien) und mit der Absorptionsschicht aus freier Polyacrylsäure (strichlierte Linien). In Fig. 5 sind zu Vergleichs- und Interpretationszwecken nur die Zustände "unbeschichtet" (punktiert) und "salzbeschichtet" (durchgehend) dargestellt, und in Fig. 6 die Zustände "unbeschichtet" (punktiert) und "säurebeschichtet" (durchgehend). Auffällig ist zunächst vor allem, dass auch die Breite des Lasers einen merklichen Einfluss auf dessen Emission ausübt: Die Emissionsmaxima der unbeschichteten QCLs unterscheiden sich um mehrere Wellenzahlen voneinander.

Wie in Fig. 5 besonders gut zu erkennen ist, bewirkten die Absorptionsschichten aus Kaliumpolyacrylat der Beispiele 1, 3 und 4 gegenüber den unbeschichteten QCLs relativ geringfügige Verschiebungen der Emissionsmaxima. In Beispiel 2 wurde das Maximum jedoch um etwa 8 Wellenzahlen von etwa 1293 cm^{-1} zu etwa 1301 cm^{-1} verschoben. In den Beispielen 1 bis 3, vor allem in den Beispielen 1 und 2, kam es außerdem zu einer erheblichen Einengung oder Homogenisierung der Emissionen gegenüber den unbeschichteten Lasern. In allen Fällen lag der Emissionsbereich nach Aufbringung der Absorptionsschicht aus Kaliumpolyacrylat zwischen etwa 1290 cm^{-1} und etwa 1303 cm^{-1} . Noch deutlicher fielen die Unterschiede zu den unbeschichteten Lasern beim Übergang zur freien Säure durch HCl-Einwirkung, d.h. aufgrund von Halochromie aus. Die Fig. 4 und 6 zeigen diesen Umstand deutlich.

Der QCL aus Beispiel 1 mit einer Breite von $28\text{ }\mu\text{m}$ wies ohne Beschichtung drei starke Emissionsmaxima um etwa 1292 , 1298 und 1302 cm^{-1} auf. Diese wurden durch die Absorptionsschicht aus Kaliumpolyacrylat stark, d.h. auf ein einziges Maximum bei etwa 1298 cm^{-1} , eingeeengt. Durch die halochromatische Verschiebung des Absorptionsspektrums der Absorptionsschicht bei Freisetzung der Polyacrylsäure wurden diese Absorptionsbanden vollständig "gelöscht". Stattdessen wies der PAA-beschichtete Laser einen äußerst scharfen Emissionspeak bei etwa 1309 cm^{-1} auf, wo zuvor nur geringfügige Emission zu beobachten gewesen war. Die Emission wurde durch die Absorptionsschicht aus PAA somit sowohl gegenüber dem unbeschichteten Zustand als auch gegenüber der Kaliumsalz-Absorptionsschicht stark, d.h. um bis zu etwa 17 bzw. etwa 9 Wellenzahlen, verschoben und zudem gegenüber der Ausgangsemission deutlich homogenisiert. Der beschichtete Laser der vorliegenden Erfindung emittiert demnach in beiden chromatischen Zuständen scharfe Emissionspeaks, die klar voneinander unterschiedbar sind.

Der in Beispiel 2 verwendete QCL mit einer Breite von $38\text{ }\mu\text{m}$ wies ohne Beschichtung nur ein starkes Emissionsmaximum um etwa 1293 cm^{-1} sowie zwei schwache Maxima um etwa 1285 und etwa 1303 cm^{-1} auf. Die beiden schwachen Maxima wurden durch die Absorptionsschicht in beiden Zuständen vollständig aus dem Spektrum "gelöscht", das starke Maximum wurde durch die Salzschicht erheblich gedämpft und durch die Säureschicht ebenfalls vollständig gelöscht. Stattdessen wies der beschichtete Laser ein Emissionsmaximum von etwa 1301 cm^{-1} (Salz) bzw. etwa 1307 cm^{-1} (Säure) auf, wo in beiden Fällen zuvor kaum Emission zu beobachten gewesen war. Das Emissionsmaximum wurde durch die Absorptionsschicht aus PAA-Kaliumsalz somit um 8 Wellenzahlen verschoben - allerdings entgegen den Erwartungen blauverschoben - und homogenisiert und durch den Chromieeffekt um weitere 6 , d.h. um insgesamt 14 Wellenzahlen blauverschoben. Der Unterschied von 6 Wellenzahlen zwischen den beiden chromatischen Zuständen der Absorptionsschicht ist wiederum klar erkenn- und detektierbar.

Der in Beispiel 3 verwendete QCL mit einer Breite von 48 μm wies ohne Beschichtung ein sehr breites Emissionsmaximum um etwa 1301 cm^{-1} (von etwa 1288 bis 1310 cm^{-1}) auf. Durch die Absorptionsschicht aus dem Kaliumsalz wurde dieses breite Maximum eingengt und um etwa 4 Wellenzahlen auf etwa 1297 cm^{-1} rotverschoben. Bei chromatischer Verschiebung der Absorptionsschicht wurden beide Maxima erneut praktisch vollständig "gelöscht" bzw. zu einem Emissionsmaximum um etwa 1310 cm^{-1} blauverschoben, wo zuvor kaum Emission zu beobachten gewesen war. Das Emissionsmaximum des Lasers aus Beispiel 3 wurde durch die Absorptionsschicht aus PAA somit um 9 Wellenzahlen (vom Grundzustand) bzw. um 13 Wellenzahlen halochromatisch verschoben und homogenisiert. Der halo-chromatische Effekt kommt demnach in diesem Beispiel noch stärker zur Geltung als in den Beispielen 1 und 2.

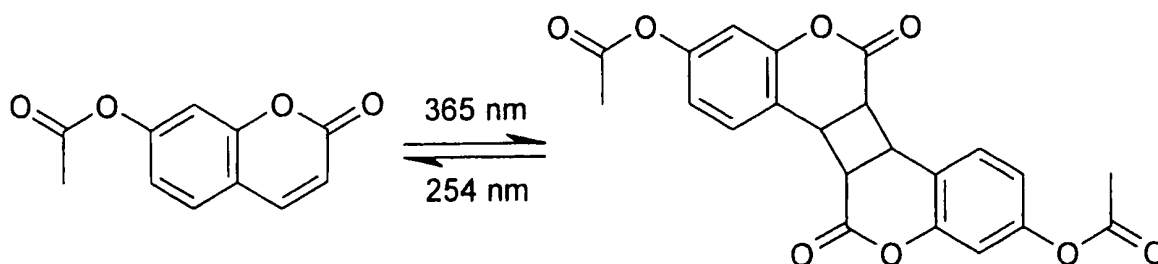
Der in Beispiel 4 verwendete QCL mit einer Breite von 58 μm wies ohne Beschichtung einen recht scharfen Emissionspeak bei etwa 1297 cm^{-1} auf. Dieser wurde durch die Salzbeschichtung um etwa 3 Wellenzahlen auf etwa 1294 cm^{-1} rotverschoben. Diese Emissionen wurden halochromatisch vollständig zu einem Emissionsmaximum um etwa 1311 cm^{-1} (Doppelpeak bei etwa 1310 und 1312 cm^{-1}) blauverschoben, wo zuvor keinerlei Emission zu beobachten gewesen war. Das Emissionsmaximum des Lasers wurde durch die Absorptionsschicht aus PAA somit gegenüber dem Grundzustand um 14 Wellenzahlen und gegenüber der Salzbeschichtung halochromatisch um 17 Wellenzahlen blauverschoben, was somit den stärksten Chromieeffekt aller vier Beispiele darstellt.

Der beschriebene Chromieeffekt ist vollständig reversibel, was sowohl durch Umsetzung der aus freier Polyacrylsäure bestehenden Absorptionsschicht durch Auftropfen von verdünnter KOH-Lösung zur Regenerierung des Kaliumsalzes als auch durch Aufblasen von Ammoniakgas zur Bildung des Ammoniumsalzes bestätigt wurde. Anschließend wurde jeweils mit HCl-Gas erneut die Säure gebildet. In Fig. 7 ist diese "Umschaltung" zwischen den beiden chromatischen Zuständen für den Laser aus Beispiel 2 dargestellt. Bei der Umsetzung mit Ammoniak war allerdings mit der Zeit ein Ausdampfen von Ammoniak unter erneuter Freisetzung der Polyacrylsäure zu beobachten, während das Kaliumsalz stabil blieb. Im Gegenzug muss jedoch bei Verwendung von Kalilauge sehr rasch gearbeitet werden, da diese ja ein Lösungsmittel für das Polymer darstellt.

Somit sind die in den Beispielen 1 bis 4 hergestellten sowie ähnlich konzipierte Quantenkaskadenlaser der vorliegenden Erfindung nicht nur ein Beweis für die Modulierbarkeit des Emissionsspektrums solcher Laser durch Chromieeffekte, sondern auch in der Praxis als Signalgeber oder Schalter oder auch als Sensoren zur Detektion von Umgebungsveränderungen einsetzbar. Beispielsweise wäre der Austritt von Ammoniakgas in einem chemischen Labor oder aus einem Tank mittels eines darin bzw. daran angebrachten Halbleiterlasers der vorliegenden Erfindung anhand des veränderten Lichtsignals binnen Sekunden festzustellen.

Beispiel 5 - Auswahl von geeigneten Absorptionsschichtmaterialien; Halbleiterlaser mit 7-Acetoxy-cumarin als Absorptionsschicht

In diesem Beispiel wird die Vorgangsweise bei der Auswahl geeigneter chromatisch veränderbarer Materialien für Absorptionsschichten von erfindungsgemäßen Halbleiterlasern demonstriert. 7-Acetoxycumarin (7-Acetoxychromen-2-on), als Beispiel für eine photochromatisch veränderbare Verbindung, erfährt bei Bestrahlung mit ultravioletterem Licht, genauer gesagt bei 365 nm, eine reversible Dimerisierung unter Ausbildung eines Cyclobutanrings zwischen den Pyronringen zweier Cumarin-Moleküle, wie dies in nachstehender Formel dargestellt ist.



10 Die Rückreaktion erfolgt bei Bestrahlung mit einer Wellenlänge von 254 nm.

Ein Ausschnitt der Absorptionsspektren beider Verbindungen wird in Fig. 8 gezeigt, worin die strichlierte Linie die Absorption des monomeren 7-Acetoxycumarins (d.h. des bei 254 nm vorliegenden Produkts) und die durchgehende Linie jene des Dimers (d.h. des bei 365 nm vorliegenden Produkts) darstellt. Es ist zu erkennen, dass in der Nähe von 1250 cm^{-1} ein Bereich existiert, in dem sich die beiden Verbindungen in ihrer Absorption deutlich unterscheiden. Das Dimer weist bei rund 1240 cm^{-1} ein stärkeres Absorptionsmaximum auf als das Monomer, welches im Gegenzug bei rund 1270 cm^{-1} stärker absorbiert.

Wird nun ein Material zur Herstellung einer Absorptionsschicht für einen Laser gesucht, dessen Emissionen vorwiegend zwischen diesen beiden Maxima liegen (in Fig. 8 mit "Laseremission" gekennzeichnet), ist das 7-Acetoxycoumarin-System hervorragend zur chromatischen Modulation des Laserlichts geeignet. Da eine Wellenzahl von 1250 cm^{-1} einer Wellenlänge von $8\text{ }\mu\text{m}$ entspricht, sind zwar wiederum Infrarotstrahlung emittierende Laser betroffen, das Prinzip lässt sich jedoch in analoger Weise auf sämtliche Wellenlängenbereiche anwenden.

So kann der Fachmann für vorgegebene Halbleiterlaser, insbesondere Quantenkaskadenlaser, mit ihren spezifischen Gainbereichen durch Suche geeigneter Verbindungen in den zahlreichen existierenden Spektrendatenbanken die jeweils zur chromatischen Modulierung des Emissionsspektrums am besten geeigneten Materialien ermitteln.

Aus den obigen Ausführungen ist jedenfalls klar zu erkennen, dass durch die vorliegende Erfindung die Emissionen von Halbleiterlasern auf signifikante Weise modifiziert und chromatisch moduliert werden können. Es ist den Erfindern gelungen, sowohl deutliche Verschiebungen der Emissionsmaxima um bis zu 17 Wellenzahlen, was um eine Größenordnung über den nach dem Stand der Technik erzielbaren Werten liegt, als auch erhebliche Verbesserungen der Homogenität der Emissionen zu bewirken. Durch Einsatz verschiedener Arten von Chromie können die Emissionen von Halbleiterlasern außerdem zwischen mehreren Zuständen umschaltbar verändert werden, wodurch eine neue Art von Lasersensoren bereitgestellt wird. Mit erfindungsgemäßen Absorptionsschichten versehene Halbleiterlaser, vor allem Quantenkaskadenlaser, sind zudem rasch, einfach und kostengünstig herstellbar und stellen demnach eine wertvolle Erweiterung des Standes der Technik dar.

45 Patentansprüche:

1. Halbleiterlaser, Folgendes umfassend:
eine aktive Zone (1) zur Erzeugung von elektromagnetischer Strahlung nach elektrischer Anregung, die aus gegebenenfalls dotierten Halbleiterschichten besteht und in zwei Raumachsen entsprechenden vier Raumrichtungen von Wellenleiterschichten (2a, 2b, 5a, 5b) umgeben ist, wobei zumindest ein Abschnitt der von der aktiven Zone (1) abgewandten Oberfläche einer Wellenleiterschicht (2b) gegebenenfalls mit einem Substrat (3) verbunden ist; und
zumindest eine Stromzuführung (4), z.B. durch Goldkontakte, zur aktiven Zone (1) zur Anregung der Bildung von Photonen in den Halbleiterschichten;

wobei gegebenenfalls eine oder mehrere der Wellenleiterschichten (5a, 5b) elektrisch nichtleitend sind und Isolierschichten zwischen aktiver Zone (1) und Stromzuführung(en) (4) bilden;

dadurch gekennzeichnet, dass zumindest ein Teil zumindest einer Wellenleiterschicht (2a, 2b, 5a, 5b) mit einer mit der in der aktiven Zone (1) erzeugten elektromagnetischen Strahlung durch Absorption wechselwirkenden Schicht (6) aus anorganischem und/oder organischem Material, das im Emissionswellenlängenbereich des Lasers nichthomogene Absorbanz zeigt und einen niedrigeren effektiven Brechungsindex als die aktive Zone (1) aufweist, in Kontakt steht oder aus diesem Material besteht,

und dass zumindest eine Absorptionsbande des Materials der Absorptionsschicht (6), die zumindest teilweise im Emissionswellenlängenbereich des Lasers liegt, durch zumindest einen auf die Schicht einwirkenden Chromieeffekt veränderbar ist.

2. Halbleiterlaser nach Anspruch 1, *dadurch gekennzeichnet*, dass der Chromieeffekt aus Halochromie, Acidochromie, Ionochromie, Solvatochromie, Thermochromie, Photochromie, einschließlich Heliochromie, Elektrochromie, Piezochromie und Kombinationen davon ausgewählt ist.

3. Halbleiterlaser nach Anspruch 2, *dadurch gekennzeichnet*, dass die zumindest eine Absorptionsbande halochromatisch durch Änderung des Ladungszustands von Molekülen der Absorptionsschicht (6), z.B. durch Salzbildung, veränderbar ist.

4. Halbleiterlaser nach Anspruch 2 oder 3, *dadurch gekennzeichnet*, dass die zumindest eine Absorptionsbande thermochromatisch durch Änderung der Temperatur der Absorptionsschicht (6) veränderbar ist.

5. Halbleiterlaser nach einem der Ansprüche 2 bis 4, *dadurch gekennzeichnet*, dass die zumindest eine Absorptionsbande elektrochromatisch durch Änderung eines auf die Absorptionsschicht (6) einwirkenden elektrischen Feldes und dadurch induzierte elektrochemische, z.B. Redox-, Reaktionen veränderbar ist.

6. Halbleiterlaser nach einem der Ansprüche 2 bis 5, *dadurch gekennzeichnet*, dass die zumindest eine Absorptionsbande photochromatisch durch Änderung des auf die von der aktiven Zone (1) abgewandte Oberfläche der Absorptionsschicht (6) einfallenden Lichts veränderbar ist.

7. Halbleiterlaser nach einem der vorangegangenen Ansprüche, *dadurch gekennzeichnet*, dass die Veränderung der zumindest einen Absorptionsbande reversibel ist.

8. Halbleiterlaser nach einem der vorangegangenen Ansprüche, *dadurch gekennzeichnet*, dass zwei gegenüberliegende Wellenleiterschichten (5a, 5b) als Isolierschichten ausgeführt sind.

9. Halbleiterlaser nach Anspruch 8, *dadurch gekennzeichnet*, dass das Material der Isolierschichten (5a, 5b) Luft ist.

10. Halbleiterlaser nach einem der vorangegangenen Ansprüche, *dadurch gekennzeichnet*, dass das Material der Absorptionsschicht (6) elektrisch isolierend ist und zumindest eine der Isolierschichten (5a, 5b) ebenfalls aus diesem Material besteht.

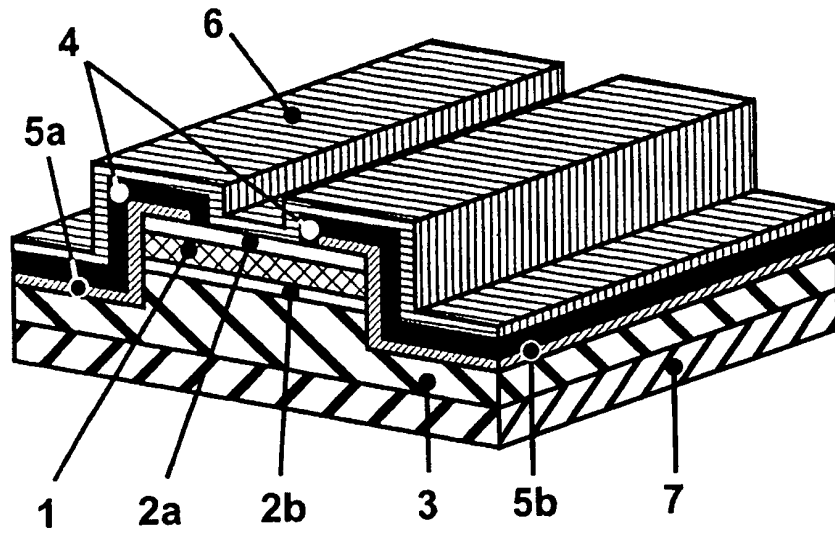
11. Halbleiterlaser nach einem der vorangegangenen Ansprüche, *dadurch gekennzeichnet*, dass dieser ein Quantenkaskadenlaser ist.

12. Halbleiterlaser nach einem der vorangegangenen Ansprüche, *dadurch gekennzeichnet*, dass das Material der Absorptionsschicht (6) aus Poly(meth)acrylsäure, 7-Acetoxycumarin,

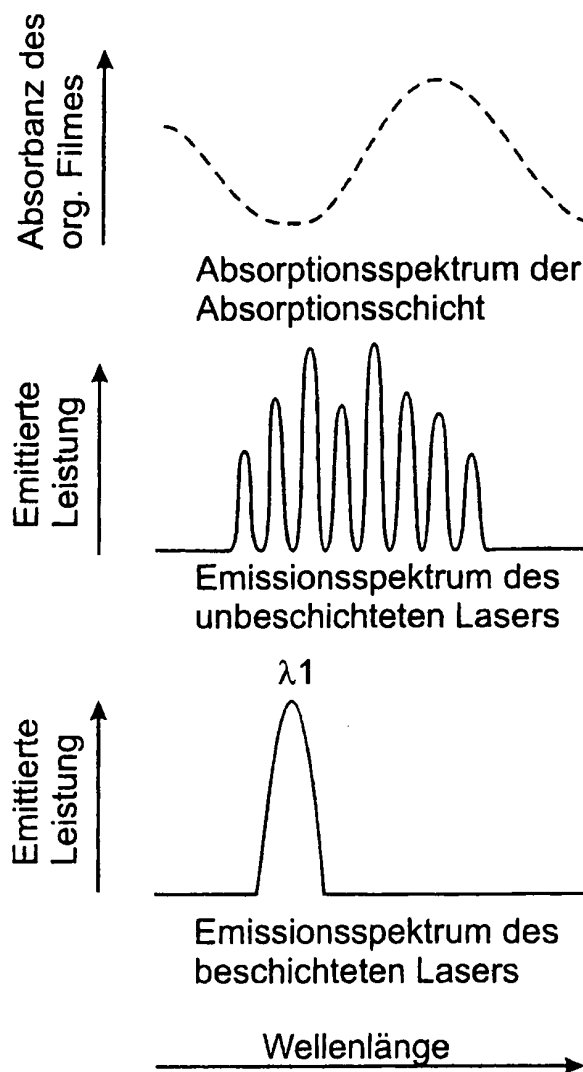
N-(Chlorphenyl)salicylaldimin, Dehydrodianthron, o-Nitrobenzyliden, Thioindigo, Kombinationen und Derivaten davon ausgewählt ist.

- 5 13. Halbleiterlaser nach einem der vorangegangenen Ansprüche, *dadurch gekennzeichnet*, dass die Emissionswellenlänge des Lasers im Bereich von UV-Strahlung, vorzugsweise naher UV-Strahlung, bis Terahertzstrahlung liegt.
- 10 14. Halbleiterlaser nach Anspruch 13, *dadurch gekennzeichnet*, dass die Emissionswellenlänge im Infrarotbereich, vorzugsweise im mittleren Infrarotbereich, liegt.
- 15 15. Halbleiterlaser nach einem der Ansprüche 1 bis 14, *dadurch gekennzeichnet*, dass zumindest eine Wellenleiterschicht (2a, 2b, 5a, 5b) zur Gänze mit der Absorptionsschicht (6) in Kontakt steht oder daraus besteht.
- 20 16. Halbleiterlaser nach einem der Ansprüche 1 bis 14, *dadurch gekennzeichnet*, dass nur ein Teil zumindest einer Wellenleiterschicht (2a, 2b, 5a, 5b) mit der Absorptionsschicht (6) in Kontakt steht oder daraus besteht.
- 25 17. Halbleiterlaser nach Anspruch 16, *dadurch gekennzeichnet*, dass die Absorptionsschicht (6) ein regelmäßiges Muster bildet.
- 30 18. Halbleiterlaser nach einem der vorangegangenen Ansprüche, *dadurch gekennzeichnet*, dass die Absorptionsschicht (6) von den damit in Kontakt stehenden Wellenleiterschichten (2a, 2b, 5a, 5b) ablösbar ist.
19. Verwendung eines Halbleiterlasers nach einem der Ansprüche 1 bis 18 als Sensor.
20. Verwendung eines Halbleiterlasers nach einem der Ansprüche 1 bis 18 als Schaltelement oder Signalgeber.

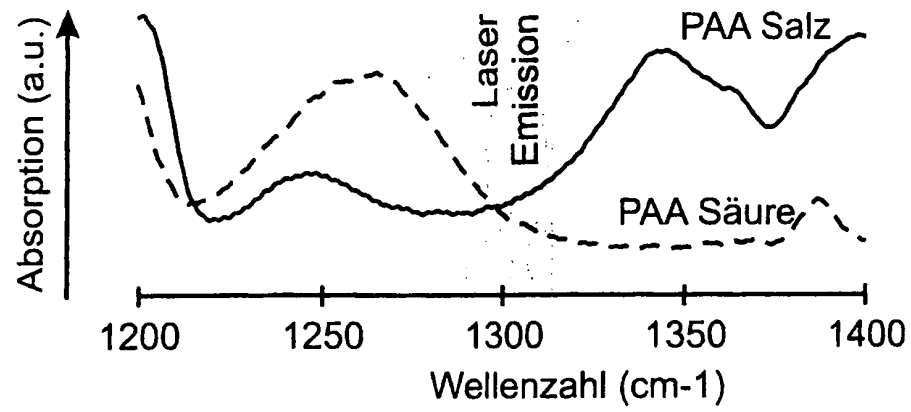
Hiezu 8 Blatt Zeichnungen



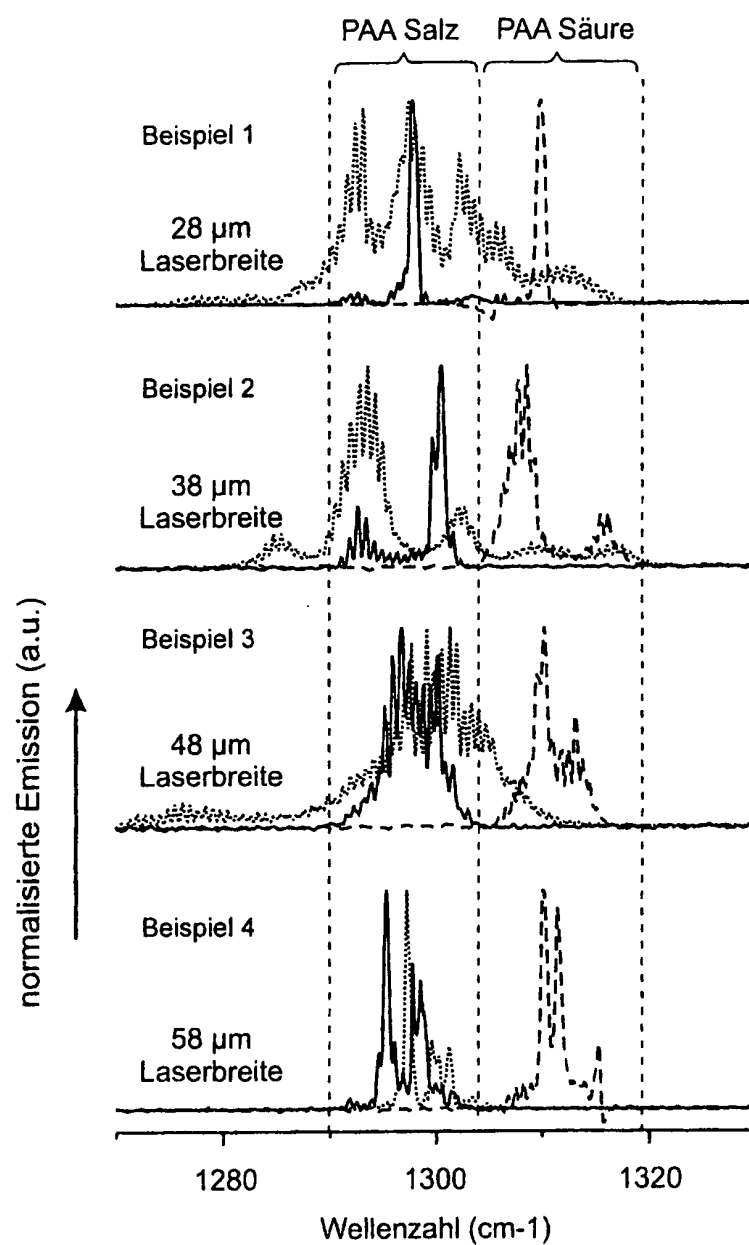
Figur 1



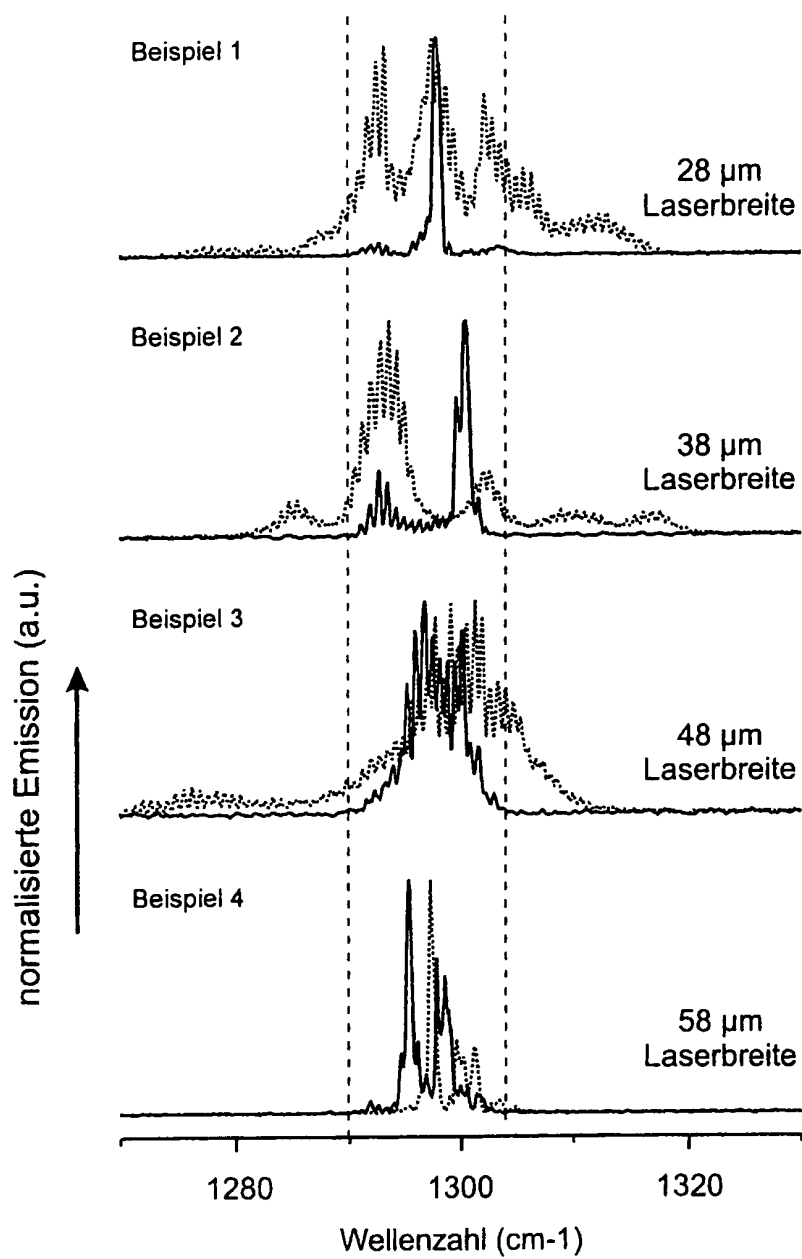
Figur 2



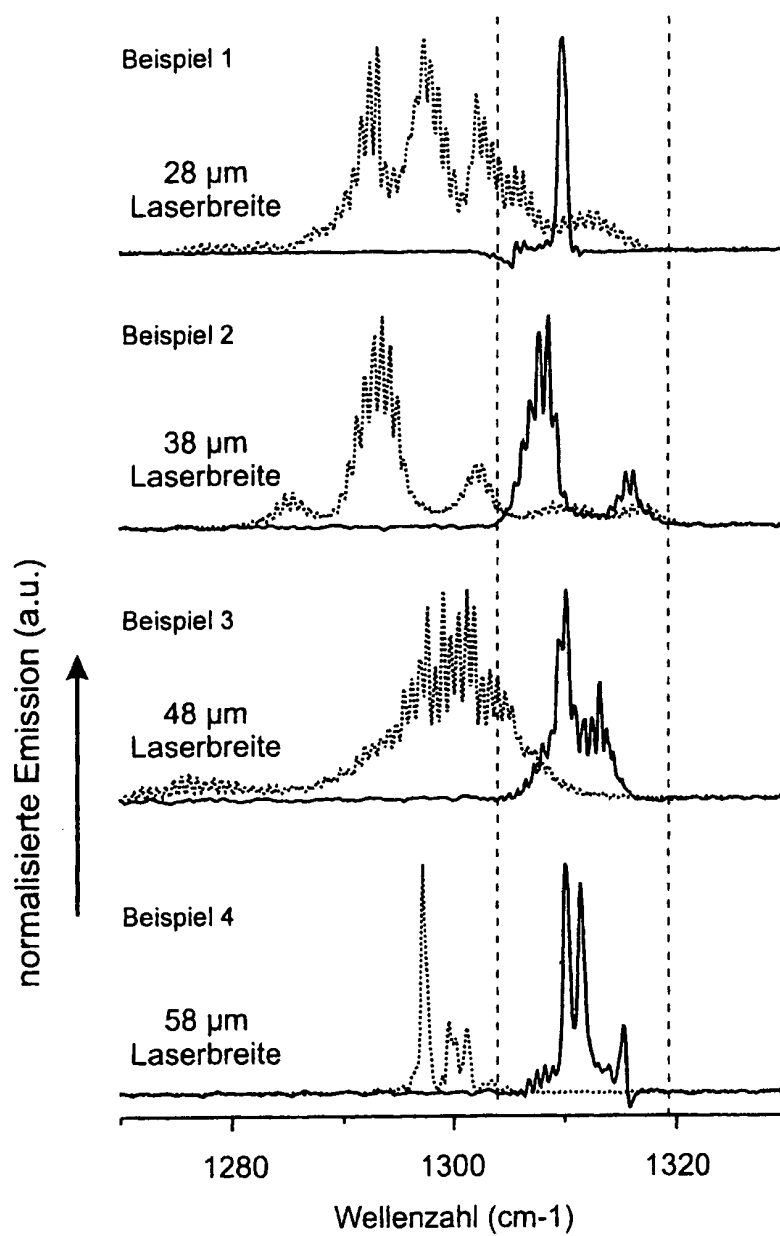
Figur 3



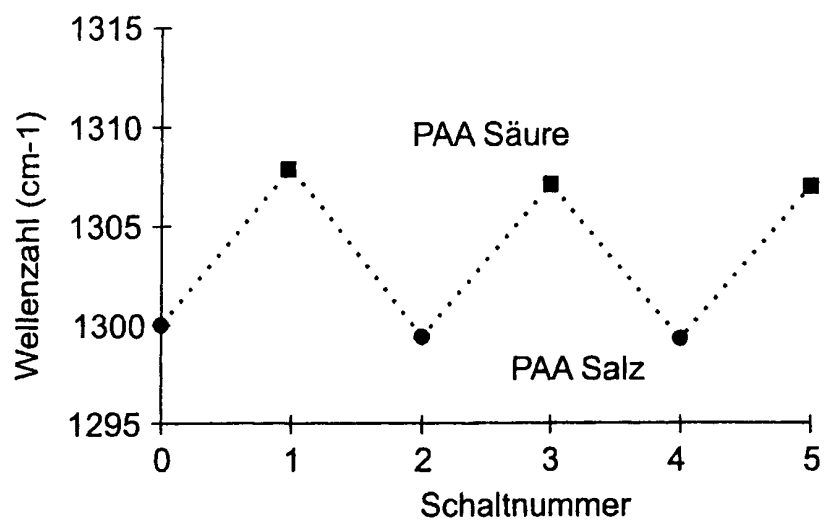
Figur 4



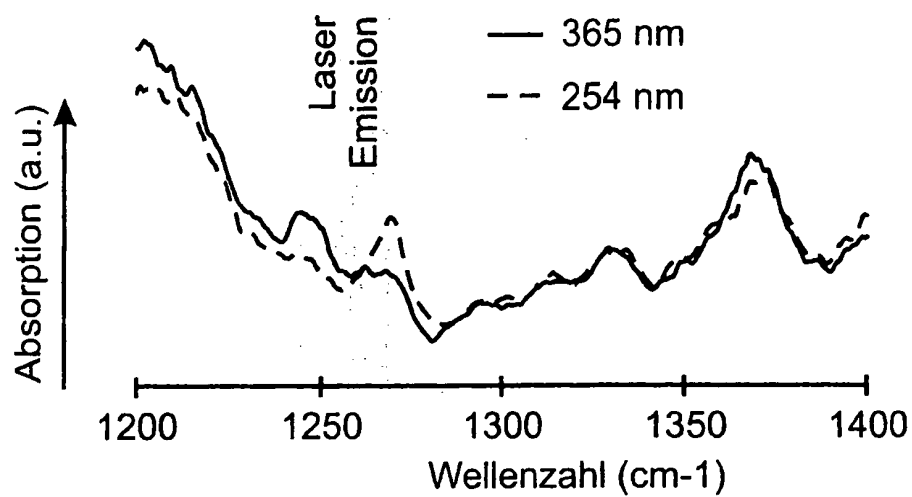
Figur 5



Figur 6



Figur 7



Figur 8