

基于岛状多晶氧化锌薄膜的电泵浦紫外随机激光

刘春阳, 鞠莹, 王帅, 母一宁*

(长春理工大学理学院, 吉林 长春 130022)

摘要: 光电子集成是当前光电技术和信息工程领域的新趋势和研究热点, 其中光源集成化和工艺相容性已成为制约其进一步发展和应用的关键问题。报道了一种设计简单的、可直接集成在硅衬底上面的激子型激光二极管器件和工艺。基于岛状多晶氧化锌薄膜构建了一个金属/绝缘体/半导体 (Au/MgO/ZnO MIS) 异质结器件。利用 Si 衬底与 ZnO 外延层之间天然的大晶格失配, 诱导 ZnO 薄膜表面形成了高度无序的多晶岛状纳米结构, 从而在异质结激活层 (ZnO/MgO 界面区域) 形成了高度无序的折射率随空间变化的散射介质。这极大增强了光学散射, 有利于获得低阈值的随机激光。文中这种简单的光源器件结构设计和制备工艺提供了一种自下而上的实现氧化锌基集成光电子器件的新思路。

关键词: 氧化锌; 电泵浦激光; 随机激光; 光电子集成

中图分类号: O469 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA201847.1220002

Electrically pumped ultraviolet random lasing from island-like polycrystalline ZnO film

Liu Chunyang, Ju Ying, Wang Shuai, Mu Yining*

(School of Science, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

Abstract: Currently, optoelectronic integration (OEI) has been new trend and hot topic in the fields of optoelectronics technology and information engineering. Especially, light source integration and technology compatibility have hindered the development and application of OEI. In this work, a simple structure of electrically-pumped excitonic laser diode was rationally designed and fabricated, which could be directly integrated on Si substrate. An Au/MgO/ZnO metal-insulator-semiconductor (MIS) heterojunction device was constructed based on the island-like polycrystalline ZnO film. Ascribed to the large natural lattice mismatch between Si wafer and ZnO epitaxy layer, the heteroepitaxy growth induced highly-disordered polycrystalline island-like nanostructure on the surface of ZnO film. Thence, the active region (nearby ZnO/MgO heterojunction interface) yielded a strong scatter media due to the spatial variation of refractive index. It greatly enhanced optical scattering and favored a low-threshold random lasing. The simple

收稿日期: 2018-07-10; 修订日期: 2018-08-20

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金(51602028); 吉林省科技发展计划中青年科技创新领军人才及团队项目(20180519019JH); 吉林省科技发展计划青年科研基金(20160520114JH); 吉林省教育厅“十三五”科学技术研究规划重点项目(JJKH20170602KJ); 长春理工大学科技创新基金(XJLJG-2015-02, XJLJG-2017-01); 吉林省中小企业创新创业资金(20170308029HJ)

作者简介: 刘春阳(1984-), 男, 讲师, 博士, 主要从事宽带隙半导体光电材料和器件方面的研究。Email: liucy169@nenu.edu.cn

通讯作者: 母一宁(1985-), 男, 副教授, 博士, 主要从事物理电子学与空间光通信方面的研究。Email: muyining1985@163.com

device structure design and fabrication technology provide a feasible way towards the bottom-up ZnO based optoelectronic integration.

Key words: Znic Oxide; electrically pumped lasing; random laser; optoelectronic integration

0 引言

光电子集成已成为当前光电技术和信息工程领域的新趋势和研究热点。如果能将光源器件和电子器件集成在同一基片上,有利于未来进一步实现光电子集成和复合多功能器件,可以减弱以往有源光器件和电子器件(比如说驱动电路和调制电路等)之间因互连效应引起的响应延迟和噪声,从而提高传递信息的容量和高保真度,又能使器件微型化,便于信息工程的应用。当前,如何解决光源的集成化以及光学和电子器件间的工艺相容性是制约光电子集成进一步发展和应用的关键技术问题。

另一方面,相比于与传统的电子-空穴等离子体(EHP)激光,激子型激光更容易实现低阈值的激光^[1]。在宽禁带半导体材料中,氧化锌(ZnO)由于具有高达 60 meV 的激子束缚能而备受关注^[2-3],室温时(300 K)的热激发能约为 25 meV。因此,即使在室温乃至更高温度下,ZnO 也可以实现高效率的激子激发。当前,ZnO 材料的光泵浦激光已被广泛研究^[4-7],而电泵浦的 ZnO 基激光二极管器件显然具有更高的应用价值和研究意义^[8-14]。与目前研究较多的 III-V 族半导体器件相比,ZnO 的另一个优点就是可以实现低温结晶制备。因此,ZnO 薄膜可以直接沉积在硅衬底上,与当前的硅基集成电路技术兼容^[15],在硅衬底上构建 ZnO 基光发射器件已吸引了研究人员的广泛关注。浙江大学的杨德仁等报道了一个硅衬底上基于 ZnO 纳米柱阵列的 MIS 异质结器件。他们首先在 Si 衬底上溅射了 ZnO 晶种层,随后采用水热合成方法制备了 ZnO 纳米柱阵列,并构建了“Au/SiO₂/ZnO 纳米柱阵列”异质结器件,实现了源自 ZnO 纳米柱阵列的电泵浦激光^[16]。吉林大学史志峰等报道了一个非对称型的“n-MgZnO/i-ZnO/SiO₂/p-Si”双异质结器件,其中 p-Si 衬底不仅是作为基片,还作为空穴注入层。通过在 p-i-n 异质结中引入了 SiO₂ 中空介质层,实现了低阈值的激光^[17]。对于光电集成技术而言,简单的光源器

件设计对于解决光源集成化和工艺相容性具有明显的优势。因而,寻求更简单的器件结构及工艺是实现光电集成的重要发展思路。由于 ZnO 与硅衬底之间存在着天然的大晶格失配,硅衬底上生长的 ZnO 薄膜多为表面粗糙度较大的多晶结构,这在传统的薄膜技术和半导体工艺中是竭力避免的。因为 ZnO 晶粒难以在生长方向上自然形成法布里-珀罗谐振腔,构建垂直腔面发射激光器件。而近年来,随机模式的激光已经在许多无序介质中被观察到,其不需要借助法布里-珀罗谐振腔,而是可以在无腔镜的闭环回路中实现激射^[17]。这使得在无外延关系的硅衬底上直接制备实现 ZnO 基随机激光二极管成为可能。

文中,笔者直接在硅衬底上制备了激子型半导体激光二极管器件。基于岛状多晶 ZnO 薄膜构建了一个金属/绝缘体/半导体(Au/MgO/ZnO MIS)异质结器件。利用 Si 衬底与 ZnO 外延层之间天然的较大晶格失配,诱导获得了 ZnO 薄膜表面形成了高度无序的多晶岛状纳米结构,从而在异质结激活层(ZnO/MgO 界面区域)形成了高度无序的折射率随空间变化的散射介质。这极大增强了光学散射,有利于获得低阈值的随机激射。

1 实验

首先,通过脉冲激光沉积(PLD)技术,在相同的实验条件下,在预先清洁好的 n 型硅衬底上直接生长制备两片 ZnO 薄膜。实验中采用了<100>晶面的 n 型导电硅衬底,其载流子浓度为 $8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$,电阻率为 $5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 。PLD 使用的激光器为波长 355 nm 的 YAG:Nd 激光器,脉冲重复频为 10 Hz,峰值输出功率为 100 mJ;生长工艺的背景真空度为 $5 \times 10^{-5} \text{ Pa}$,生长气氛为超纯氧气,生长气压为 20 Pa,衬底温度为 600 °C,靶基距为 5.5 cm,ZnO 薄膜的沉积时间为 120 min。在之前的研究中已发现,等离子体刻蚀处理可以重构样品表面。将其中的一个 ZnO 薄膜直接暴露在氩等离子体中,对薄膜表面进行刻蚀处

理,而另一个不作任何处理。离子体刻蚀处理实验的背景真空度为 1×10^{-4} Pa,采用超纯氩气,流速为 20 sccm,真空室内气压为 1 Pa,反应功率为 10 W,刻蚀反应时间为 30 min。然后在相同的生长条件下,采用 PLD 技术在两片 ZnO 薄膜上,继续沉积氧化镁(MgO)薄膜,时间为 60 min。最后,采用真空热蒸发方法在 MgO 表面和去除掩模的硅衬底上分别制备金电极和铝电极。

2 结果与讨论

图 1(a)和 1(b)所示为采用扫描电子显微镜表征的 ZnO 薄膜的表面形貌图。由图 1(a)可见,在异质外延的岛状生长模式下,未刻蚀的 ZnO 薄膜由不规则的岛状纳米晶粒组成,呈现出无序的表面形貌。图 1(a)插图中的 SEM 横截面图像显示未刻蚀的 ZnO 薄膜厚度存在明显的起伏。ZnO 膜层底部与硅衬底界面附近的晶粒堆积紧密,没有明显的晶粒间隙,但是在 ZnO 薄膜顶部晶粒变得疏松,呈现出较大的表面粗糙度。通过 ZnO 薄膜表面的明/暗对比可清晰地观察到晶粒间隙和晶界。而经过氩等离子体刻蚀处理后,晶界消失,ZnO 薄膜表面变得致密平滑。图 1(b)中的插图显示,等离子体刻蚀处理后的 ZnO 薄膜呈现出均匀的厚度。原子力显微镜的表征结果进一步证实了等离子体刻蚀处理前后的 ZnO 薄膜表面形貌变化。图 1(c)中的三维原子力显微镜

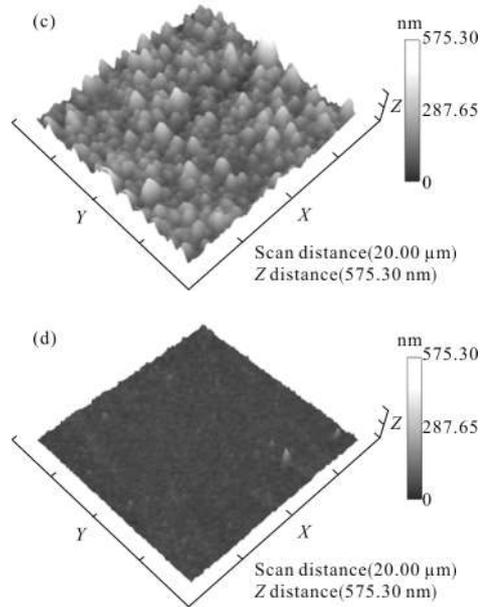
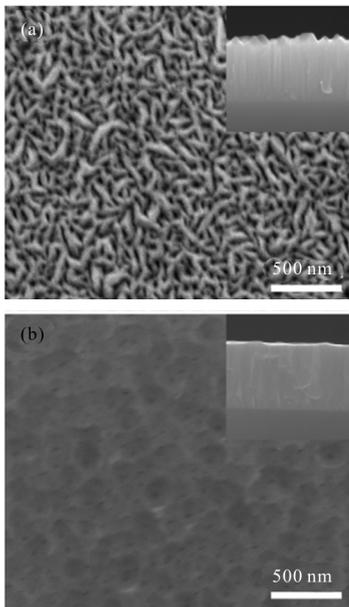
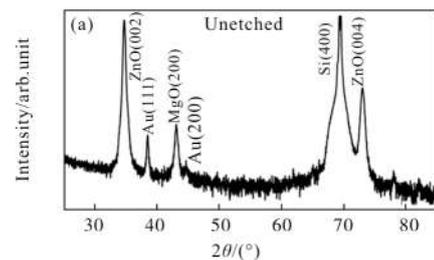


图 1 未经过等离子刻蚀处理的(a)和等离子刻蚀处理的(b)ZnO 薄膜表面的扫描电子显微图像。插图为对应的横截面扫描电镜图像。未经过等离子刻蚀处理的(c)和等离子刻蚀处理的(d)ZnO 薄膜的原子力显微镜图像

Fig.1 (a),(b) SEM images of the unetched (a) and etched (b) ZnO films by plasma, respectively. The insets are the corresponding cross-sectional SEM images. (c), (d) AFM images of the unetched (c) and etched (d) ZnO films by plasma, respectively

图像显示出未刻蚀的 ZnO 薄膜呈现高度无序的岛状纳米结构,其均方根表面粗糙度(RMS)高达 62.5 nm。而经过氩等离子体刻蚀处理后,ZnO 薄膜表面更加平整,表面粗糙度减小为 13.5 nm。这里有必要指出的是,等离子体处理仅仅改变了 ZnO 薄膜的表面形貌,而不影响 ZnO 的结晶性质。从图 2 中可以观察到,两片 ZnO 薄膜都为纤锌矿晶体结构,并呈现出明显的 c 轴择优取向性,都只观察到了 ZnO 的 (002)和 (004)X 射线衍射峰,并且衍射峰的线宽很窄,说明其结晶质量较好。



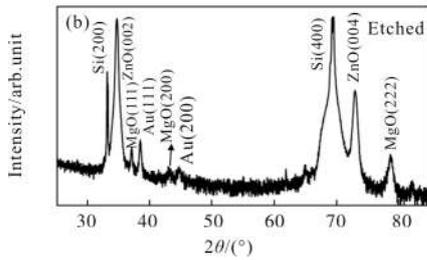


图 2 未经过等离子刻蚀处理的(a)和等离子刻蚀处理的(b) ZnO 薄膜的 X 射线衍射图谱

Fig.2 XRD patterns of the unetched (a) and etched (b) ZnO films by plasma, respectively

鉴于目前仍难以实现高效、稳定的 p 型 ZnO 掺杂，所以近年来众多研究组均采用了 MIS 异质结结构来实现 ZnO 基发光器件^[9-15]。在前期研究中，课题组已在相似的 MIS 异质结结构中实现了近紫外波段的电泵浦 ZnO 纳米线的激光。MgO 薄膜的厚度会影响器件导电性和载流子注入效率。通过电子显微镜表征，测得沉积的 MgO 膜层厚度约为 250 nm。图 3 中分别给出了基于采用和未采用等离子体刻蚀处理的 ZnO 薄膜的 MIS 异质结二极管的 I-V 特性曲线。从图中可以看到，基于刻蚀 ZnO 薄膜的 MIS 结二极管器件没有展现出良好的整流特性，反向偏压下漏电流较大。而基于未刻蚀 ZnO 薄膜的 MIS 结二极管器件具有优异的整流特性，在反偏状态下，器件呈现出截止状态。而在正向偏置下，当达到开启电压后，电流迅速增加。显然，两个器件伏安特性的这种明显区别应该与 ZnO/MgO 界面的变化直接相关。图 3(a)和(b)中插图分别显示了 Au/MgO/ZnO 薄膜的器件结构和能带结构示意图。可以借助能带结构图来理解 MIS 异质结的电学输运行行为和电致发光机制。由于 MgO 的介电性质，绝大部分外加偏压被给与了 MgO 层。当局部电场强度足够高时，在 MgO 层中可通过所谓的“碰撞-离化”过程产生大量的电子和空穴，这一过程对 MIS 结二极管的载流子输运行行为产生重要影响。在正向注入电流下，由于导带失配(ΔE_c)较大，ZnO 层中的电子会被限制在异质结界面附近，而 MgO 薄层中产生的空穴可以注入到 ZnO 层中。因此，在异质结的 ZnO 一侧会积累大量电子，并发生电子-空穴的辐射复合^[9-15]。

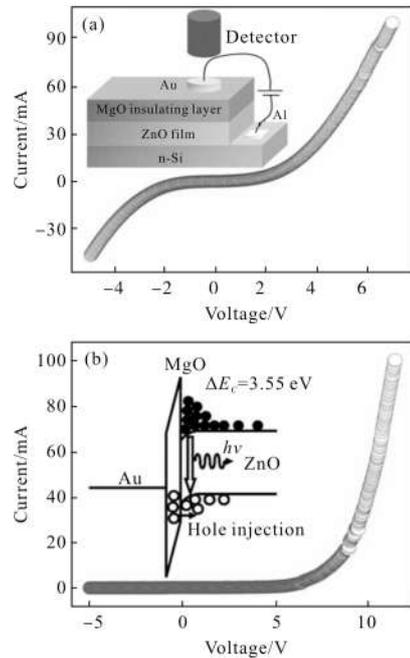


图 3 采用(a)和未采用(b)等离子体刻蚀处理的 ZnO 薄膜的 MIS 异质结二极管的 I-V 特性曲线，(a)和(b)插图中分别为器件结构示意图和正向偏置下的能带结构示意图

Fig.3 I-V characteristics curves of the MIS heterojunction diode employing (a) etched and (b) unetched ZnO films by plasma as the active layer, the inset shows the schematic of device structure and band alignment under forward bias respectively

如前所述，等离子体刻蚀处理只影响了 ZnO 薄膜的形貌，刻蚀的和未刻蚀的 ZnO 薄膜也同样都表现出了良好的光学性质。图 4(a)为采用 Ar 等离子体刻蚀处理后的 ZnO 薄膜的光致发光光谱。在 325 nm 激光的激发下，几乎观察不到 ZnO 薄膜的深能级发射。光谱中占主导的是波长~378 nm 的近带边发射，其可认为来自于室温下 ZnO 的激子复合。插图中对近带边发射进行了分峰拟合，位于激子发射低能侧的复合可归结为激子的声子伴线。然而，对于基于等离子体刻蚀处理 ZnO 薄膜的 MIS 二极管，即使在 200 mA 的大电流注入下，在电致发光光谱中也只能观察到较微弱的可见光辐射(图 4(b))。可以从异质结界面质量不同的角度理解这一电致发光和光致发光之间的差别。在器件制备过程中，立方晶格的 MgO 薄膜生长在六方晶格的 ZnO 薄膜表面上，二者之间巨大的晶格失配会引起晶格应变和大量

的界面缺陷,并影响 MgO 层的介电性质。这与图 3(a) 中器件 I-V 特性曲线的结果相一致,并且与图 2 中观察到 MgO 薄膜呈现出多个晶体取向的结果相符合。因此,虽然等离子体刻蚀处理后 ZnO 薄膜表面平整光滑,但在 ZnO/MgO 的异质界面处会有很多缺陷,这些缺陷可能包括了无辐射复合中心和深能级缺陷,从而抑制了 ZnO 的带边辐射复合。

相比之下,基于未采用等离子体刻蚀处理的 ZnO 薄膜作为激活层的 MIS 异质结器件却展现出更良好的电致发光性质。由图 4(c)可见,在 20 mA 的低注入电流下,光谱中只观察到了波长 379 nm 附近的自发发射峰,而在可见光区内检测不到电致发光信号。在基于未刻蚀 ZnO 薄膜的 MIS 异质结电致发光光谱中,近带边的紫外发射占据了主导,与光致发光光谱相符合,二者均可归为 ZnO 薄膜的激子复合发射。当电流达到 30 mA 时,在较宽的自发辐射带上叠加出现了一些尖锐的窄峰。随着注入电流进一步增加到 40 mA 时,在 370~395 nm 的波长范围内,可以观察到数个非常明显的尖锐峰。这些窄峰的半高宽小于 0.6 nm,尖锐窄峰的出现表明 ZnO 薄膜产生了受激发射^[9-15]。图4(c)中插图显示了电致发光积分强度与电流密度之间的超线性变化关系,这进一步证实了 ZnO 薄膜的激射行为,并且得到 MIS 结激光二极管的阈值电流密度为 3.1 A/cm²。基于未刻蚀 ZnO 薄膜的 MIS 异质结表现出更良好的

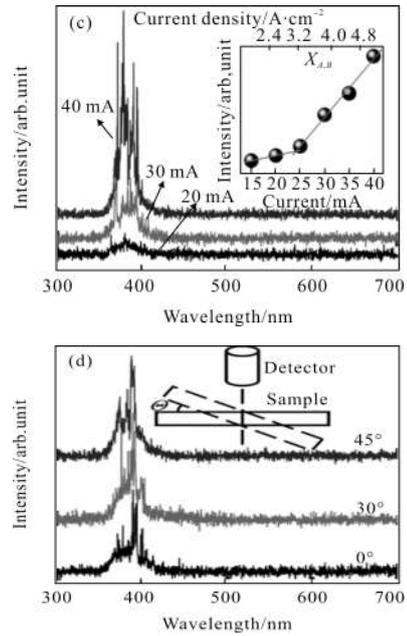
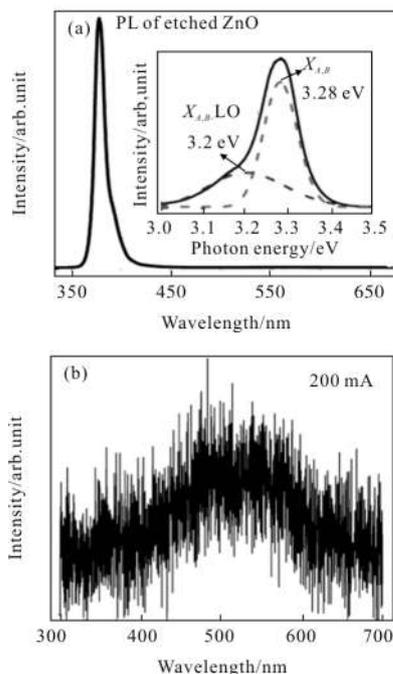


图 4 (a)为等离子体刻蚀处理的 ZnO 薄膜的光致发光光谱,插图中为其分峰拟合;(b)为基于等离子体刻蚀处理 ZnO 薄膜的 MIS 二极管的电致发光光谱;(c)为不同注入电流下,基于未采用等离子体刻蚀处理的 ZnO 薄膜的 MIS 异质结的电致发光光谱。插图中显示了电致发光积分强度与电流密度之间的超线性变化关系;(d)为从不同角度测得的基于未采用等离子体刻蚀处理的 ZnO 薄膜的 MIS 异质结的电泵浦激光光谱

Fig.4 (a) PL spectrum of the etched ZnO film by plasmas, the inset shows the fits of this emission. (b) EL spectrum of the MIS heterojunction diode employing etched ZnO film by plasma. (c) EL spectra of the MIS heterojunction employing unetched ZnO film by plasma under different injection currents. The inset exhibits the superlinear dependence of integrated emission intensity upon current density. (d) Lasing spectra from different angles of of the MIS heterojunction employing unetched ZnO film by plasma

电致发光性质,可以归为更好的异质界面。已有很多文献报道了纳米图案模板可以有效地释放薄膜中的应力,从而可以提高异质外延生长质量。文中未刻蚀处理的 ZnO 薄膜的岛状形貌可以发挥类似纳米图案模板的作用,进而可以降低异质界面的缺陷密度。因而其电致发光仍然为激子复合占主导。为确定 MIS 异质结二极管的激光模式,进行了变角度的电致发光测试。图 4(d)为从不同角度测得的基于未刻蚀 ZnO 薄膜的 MIS 异质结的电泵浦激

光光谱。在所有角度都观察到了明显的且随机变化的激射峰,证明其激光模式为随机激射。

图 5 中的示意图可以帮助我们理解随机激光的产生过程。在 MIS 异质结器件中,ZnO 晶粒既充当增益介质又作为散射单元。辐射复合的光子经过这些不规则岛状纳米晶粒的连续多重随机散射后,返回到起点形成闭合环路。当光学增益超过损耗时就会产生随机激光。值得注意的是,未刻蚀 ZnO 薄膜的岛状形貌导致了特殊的异质结界面结构,有利于随机激光的产生。具体而言,在形成异质结的过程中,沉积在 ZnO 薄膜上的 MgO 薄膜能够填满 ZnO 晶粒之间的空隙。因此,在 ZnO/MgO 异质结界面区域,形成了高度无序且折射率随空间变化的二维强散射介质,这增强了光的多重散射,提高了形成闭合环路的可能。另一方面,在足够大的正向偏压下,ZnO 中的电子会在异质结界面附近积累,导致 ZnO 层中异质结界面附近的电子密度远大于其内部的电子密度,提高了异质结界面区域 ZnO 膜的折射率。而 MgO 的折射率比 ZnO 更小,所以在横向方向上将会产生一个光学限域层,这进一步增强了异质结界面区域的多重光散射,有利于实现随机激射^[9-15]。正是这种特殊的异质结构以及 ZnO 激子复合的优点,有利于实现低阈值的 ZnO 随机激射。

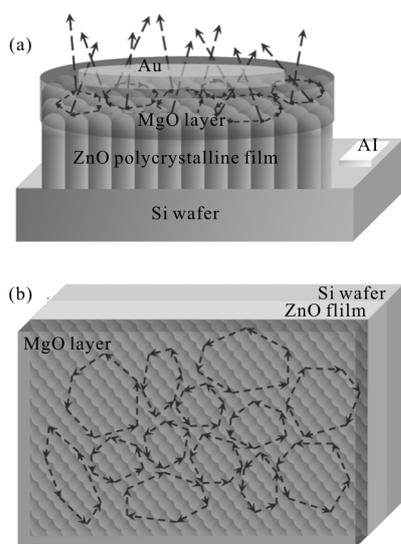


图 5 从侧面(a)和顶部(b)两个角度的随机激射过程示意图
Fig.5 Schematic illustrations of the random lasing process from the side (a) and top (b) views, respectively

3 结 论

综上所述,课题组基于多晶 ZnO 薄膜设计制备了一种简单的激子型激光二极管器件。笔者直接在硅衬底上制备了 MIS 异质结器件,巧妙地利用了 ZnO 薄膜与硅衬底之间天然的较大晶格失配,诱导 ZnO 薄膜形成了多晶的岛状纳米结构。实验证明,ZnO 薄膜的岛状形貌在 MIS 异质结器件中起到了关键的积极作用。在异质结激活层(ZnO/MgO 界面区域)形成了高度无序的二维强散射介质,有利于获得低阈值的随机激射。这种简单的结构设计和制备工艺有利于实现光源集成化和工艺兼容,提供了一种自下而上的实现 ZnO 基集成光电子器件的新思路。

参考文献:

- [1] Zu P, Tang Z K, Wong G K L, et al. Ultraviolet spontaneous and stimulated emissions from ZnO microcrystallite thin films at room temperature [J]. *Solid State Commun*, 1997, 103: 459.
- [2] Liu C Y, Xu H Y, Wang L X, et al. Pulsed laser deposition of high Mg -content MgZnO films: Effects of substrate temperature and oxygen pressure [J]. *Appl Phys*, 2009, 106: 073518.
- [3] Liu C, Xu H, Ma J, et al. Origin of ultraviolet electroluminescence in n-ZnO/p-GaN and n-MgZnO/p-GaN heterojunction light-emitting diodes [J]. *Phys Status Solidi A*, 2013, 210: 2751.
- [4] Tang Z K, Wong, G K L, Yu P, et al. Room-temperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO microcrystallite thin films[J]. *Appl Phys Lett*, 1998, 72: 3270.
- [5] Cao H, Zhao Y G, Ho S T, et al. Random laser action in semiconductor powder[J]. *Phys Rev Lett*, 1999, 82: 2278.
- [6] Fallert J, Dietz R J B, Sartor J, et al. Co-existence of strongly and weakly localized random laser modes [J]. *Nat Photonics*, 2009, 3: 279.
- [7] Yang H Y, Yu S F, Li G P, et al. Random lasing action of randomly assembled ZnO Nanowires with MgO coating [J]. *Opt Express*, 2010, 18: 13647.
- [8] Long H, Fang G, Li S, et al. A ZnO/ZnMgO multiple-quantum-well ultraviolet random laser diode [J]. *IEEE Electron Dev Lett*, 2011, 32: 54.

- [9] Zhu H, Shan C X, Zhang J Y, et al. Low -threshold electrically pumped random lasers [J]. *Adv Mater*, 2010, 22: 1877.
- [10] Liu C Y, Xu H Y, Ma J G, et al. Electrically pumped near-ultraviolet lasing from ZnO/MgO core/shell nanowires [J]. *Appl Phys Lett*, 2011, 99: 063115.
- [11] Liu C Y, Xu H Y, Sun Y, et al. ZnO ultraviolet random laser diode on metal copper substrate[J]. *Opt Express*, 2014, 22: 16731.
- [12] Huang J, Chu S, Kong J, et al. ZnO p-n homojunction random laser diode based on nitrogen -doped p -type nanowires[J]. *Adv Optical Mater*, 2013, 1: 179.
- [13] Ma X, Chen P, Li D, et al. Electrically pumped ZnO film ultraviolet random lasers on silicon substrate [J]. *Appl Phys Lett*, 2007, 91: 251109.
- [14] Li Y, Ma X, Jin L, et al. A chemical strategy to reinforce electrically pumped ultraviolet random lasing from ZnO films [J]. *J Mater Chem*, 2012, 22: 16738.
- [15] Liu C Y, Xu H Y, Sun Y, et al. Ultraviolet electroluminescence from Au/MgO/MgZn_{1-x}O heterojunction diodes and the observation of Zn-rich cluster emission[J]. *J Lumin*, 2014, 148: 116.
- [16] Ma Xiangyang, Pan Jingwei, Chen Peiliang, et al. Room temperature electrically pumped ultraviolet random lasing from ZnO nanorod arrays on Si [J]. *Opt Express*, 2009, 17: 14426.
- [17] Shi Zhifeng, Zhang Yuantao, Xia Xiaochuan, et al. Electrically driven ultraviolet random lasing from an n - MgZnO/i -ZnO/SiO₂/p -Si asymmetric double heterojunction [J]. *Nanoscale*, 2013, 5: 5080.