

脉冲激光沉积法制备的 ZnO 薄膜的低阈值电抽运紫外随机激射*

徐韵 李云鹏 金璐 马向阳[†] 杨德仁

(浙江大学, 硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

(2012年12月5日收到; 2012年12月18日收到修改稿)

分别采用直流反应溅射法和脉冲激光沉积法在硅衬底上沉积 ZnO 薄膜, 用 X 射线衍射、扫描电镜、光致发光谱等手段对两种方法沉积的 ZnO 薄膜的结晶状态、表面形貌和光致发光等进行了表征. 进一步对比研究了以上两种方法制备的 ZnO 薄膜作为发光层的金属-绝缘体-半导体结构器件的电抽运紫外随机激射. 结果表明, 与以溅射法制备的 ZnO 薄膜作为发光层的器件相比, 以脉冲激光沉积法制备的 ZnO 薄膜为发光层的器件具有更低的紫外光随机激射阈值电流和更高的输出光功率. 这是由于脉冲激光沉积法制备的 ZnO 薄膜中的缺陷更少, 从而显著地减少了紫外光在光散射过程中的光损耗.

关键词: 随机激射, ZnO 薄膜, 脉冲激光沉积, 溅射

PACS: 42.55.Zz, 73.40.Qv, 78.60.Fi

DOI: 10.7498/aps.62.084207

1 引言

随机激射是一种产生于无序增益介质中的发光现象^[1]. 当光在无序增益介质中经过多重散射而获得的光增益超过光损耗时就产生了随机激射. 与传统激光相比, 随机激光器的制备工艺简单, 无需制备精密的谐振腔. 随机激射的发光峰线宽很窄, 无特定的出射方向, 其独特的发光性能在成像^[2]、平面显示^[3]、生物医药^[4]等方面都具有潜在的应用价值. ZnO 由于具有较高的光增益系数和折射率, 被认为是制备紫外随机激光器的理想材料. 自 Cao 等^[5,6]报道了 ZnO 薄膜和颗粒的光抽运随机激射现象后, 基于各种类型的 ZnO 材料的随机激射引起了人们的广泛研究^[7-12]. 2006 年, Leong 等^[13]利用 ZnO-SiO₂ 纳米复合结构首次实现了 ZnO 纳米颗粒聚集体的电抽运紫外随机激射; 2007 年, Ma 等^[14]利用金属绝缘体半导体 (MIS) 结构实现了 ZnO 多晶薄膜的电抽运随机激射. 随后,

人们利用多种器件结构实现了 ZnO 的电抽运随机激射^[15-17]. 上述工作为 ZnO 随机激射走向实际应用打下了基础. 与传统激光器一样, 低阈值电流也是电抽运随机激射所追求的目标之一. 显然, 在特定的器件结构下, ZnO 薄膜随机激射的阈值电流的大小应与薄膜本身的性能有关, 而 ZnO 薄膜的性能则在相当程度上取决于制备方法. 制备 ZnO 薄膜的方法多种多样, 其中磁控溅射法和脉冲激光沉积 (PLD) 法是常用的物理气相沉积法. 这两种方法所涉及的物理过程很不相同, 形成薄膜的“前驱体粒子”的能量也不一样, 因此由它们制备的 ZnO 薄膜在性能上必然存在差异. 这两种薄膜的电抽运随机激射的阈值存在何种差异, 到目前为止还未见报道. 本文采用 MIS 结构, 分别以溅射法和 PLD 法制备的 ZnO 薄膜为半导体发光层制备发光器件. 比较这两种器件的电致发光可以发现, 以 PLD 法制备的 ZnO 薄膜为发光层的器件产生随机激射的阈值电流更低, 且在相同电流下的光输出功率更大. 本文从随机激射的物理机理出发对此现象进行了解释.

* 国家自然科学基金 (批准号: 61176042)、国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2013CB632102)、浙江省自然科学基金 (批准号: R4090055) 和浙江省创新团队项目 (批准号: 2009R50005) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: mxyoung@zju.edu.cn

2 实验

用 PLD 法和直流反应溅射法在 (100) 取向, 电阻率 $0.0015 \Omega\cdot\text{cm}$, 尺寸为 $15 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$ 的重掺磷 n 型单晶硅衬底片上生长 ZnO 薄膜. 用 PLD 法制备 ZnO 薄膜时, 先将生长室的背景真空抽至 $5 \times 10^{-5} \text{ Pa}$, 然后通入高纯氧气至 0.5 Pa 的工作气压. 将 Nd: YAG 脉冲激光器的波长为 355 nm , 脉冲频率为 10 Hz , 单脉冲能量为 100 mJ 的激光聚焦在纯度为 99.99% 的 ZnO 陶瓷靶上, 聚焦面积大约为 1 mm^2 , 薄膜沉积在温度为 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 的硅衬底上, 沉积时间为 90 min , 由此获得的薄膜约 100 nm 厚. 用直流反应溅射生长 ZnO 薄膜时, 使用的溅射靶材为纯度 99.99% 的金属 Zn 靶. 先将生长室的背景真空抽至 $5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$; 然后往腔体内通入高纯氩气和氧气, 它们的流量分别为 30 和 15 sccm ($1 \text{ sccm} = 1 \text{ mL/min}$), 在 8 Pa 的工作气压下进行反应溅射, 溅射功率为 100 W , 衬底硅片的温度也为 $300 \text{ }^\circ\text{C}$, 生长时间为 30 min , 沉积的薄膜也是约 100 nm 厚. 为改善薄膜的结晶性, 由上述两种方法生长的 ZnO 薄膜在氧气气氛下再进行 2 h 的 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 热处理. 然后, 利用溶胶-凝胶法在 ZnO 薄膜上旋涂 SiO_2 薄膜. 具体步骤如下: 配制正硅酸乙酯 (TEOS): 乙醇 (EtOH) = $1:10$ (摩尔比) 的前驱体溶液, 并加入微量的 HCl 作为催化剂, 搅拌 2 h 后, 作为 SiO_2 的前驱体溶胶. 在 ZnO 薄膜上以 3500 r/min 的速度旋涂上述 SiO_2 前驱体溶胶薄膜, 接着在 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干 20 min , 最后在空气中于 $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 1 h 形成 SiO_2 薄膜. 接下来, 在 SiO_2 薄膜上溅射约 20 nm 厚的半透明 Au 电极作为器件的正面电极, 而在硅衬底背面溅射沉积约 100 nm 厚的 Au 电极作为背面电极. 这里的正面与背面 Au 电极均呈直径为 10 mm 的圆形. 通过上述步骤形成的基于 ZnO 薄膜的 MIS 结构发光器件的结构如图 1 所示.

ZnO 薄膜的表面形貌和结晶状况分别由 Hitachi S-4800 型场发射扫描电镜 (SEM) 和 Rigaku D/max 2550-pc 型 X 射线衍射仪 (XRD)(波长为 0.15406 nm 的 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射) 表征. ZnO 薄膜的光致发光 (PL) 和上述发光器件的电致发光 (EL) 都采用 Acton spectraPro 2500i 型光谱仪检测. PL 的激发光源为波长 325 nm 的 He-Cd 连续激光. 为获得器件的 EL 光谱, 采用 Agilent E3645A 直流电源, 在器件上施加正向偏压, 这时正面 Au 电极接正电压. 采用 Newport 1931-C 型功率计测量发光器件的光输

出功率. 经估算, 实际测到的光输出功率约为器件总出射功率的 2% .

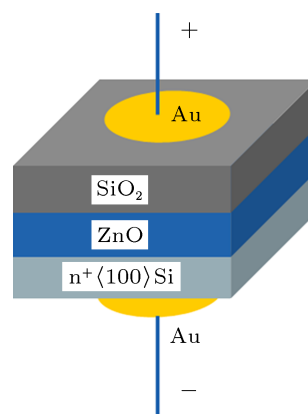


图 1 硅衬底上基于 ZnO 薄膜的 MIS 器件的结构示意图

3 结果与讨论

以溅射法与 PLD 法沉积的 ZnO 薄膜经过 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 2 h 后的 SEM 照片分别如图 2(a) 和 (b) 所示. 可以看出, 两种 ZnO 薄膜均呈现相当致密的状态, 晶粒尺寸相近, 均在 $100\text{--}200 \text{ nm}$ 范围内. 相对而言, PLD 法生长的 ZnO 薄膜的晶粒端面更不规则, 我们认为这与 ZnO 靶材在激光照射下熔融产生的“液滴”化有关. 总体而言, 两种薄膜中的 ZnO 晶粒都表现为无序聚集的状态, 形成典型的无序介质. 因两种薄膜中的晶粒大小和晶界数目不存在显著差别, 可以推论, 在两种薄膜中的光散射强度不应存在明显差异.

图 3(a) 给出的是两种方法生长的 ZnO 薄膜的 XRD 谱. 可以看出, 两种方法生长的 ZnO 薄膜具有相同的晶面取向, 即 XRD 谱上均出现较强的对应于 (103) 晶面和较弱的对应于 (002) 晶面的两个衍射峰. 图 3(b) 为两种方法生长的 ZnO 薄膜的室温 PL 谱. 显然, PL 谱中的紫外发光峰来自于 ZnO 的近带边辐射, 而 PL 谱中的可见发光峰一般认为与 ZnO 中的 Zn_v , Zn_i , O_v , O_i 等点缺陷有关^[18]. 在溅射 ZnO 薄膜的室温 PL 谱中, 近带边紫外发光峰 (380 nm) 明显弱于与缺陷相关的可见发光峰 ($500\text{--}750 \text{ nm}$), 这说明溅射 ZnO 薄膜中存在着大量的缺陷, 这可能与溅射过程中氧化反应不完全导致的偏离化学计量比有关. 在 PLD 法生长的 ZnO 薄膜的室温 PL 谱中, 紫外发光峰非常显著而可见发光峰几乎被完全抑制. PLD 法生长薄膜的一个优点就是可以很好地保证薄膜的组分与靶材的组分

相一致. 因此, PLD 法生长的 ZnO 薄膜更接近于理想化学计量比, 从而显著减少了 Zn 和 O 的点缺陷. 总之, 从发光的角度来说, 经过相同条件的热处理

后, PLD 法制备的 ZnO 薄膜具有更好的晶体质量. 显然, 对 ZnO 薄膜来说, 可见光区的发光受到抑制是有利于其紫外发光的.

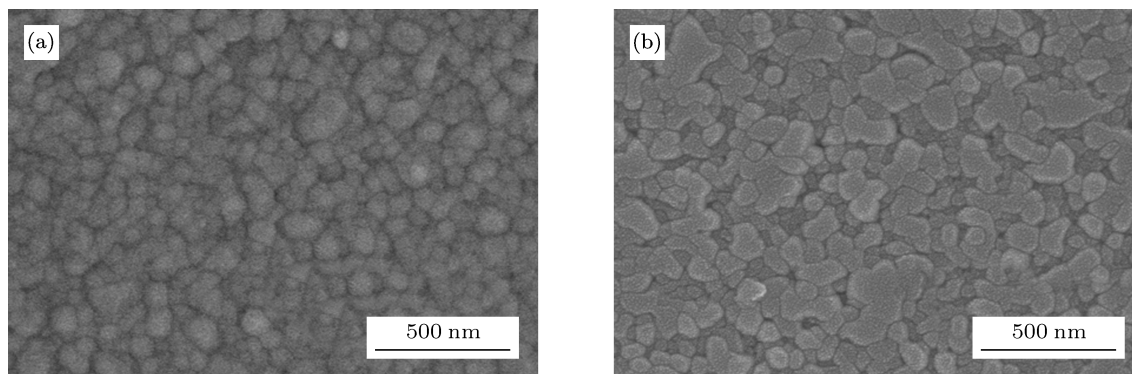


图2 两种方法沉积的 ZnO 薄膜的表面形貌 SEM 照片 (a) 直流反应溅射法; (b) PLD

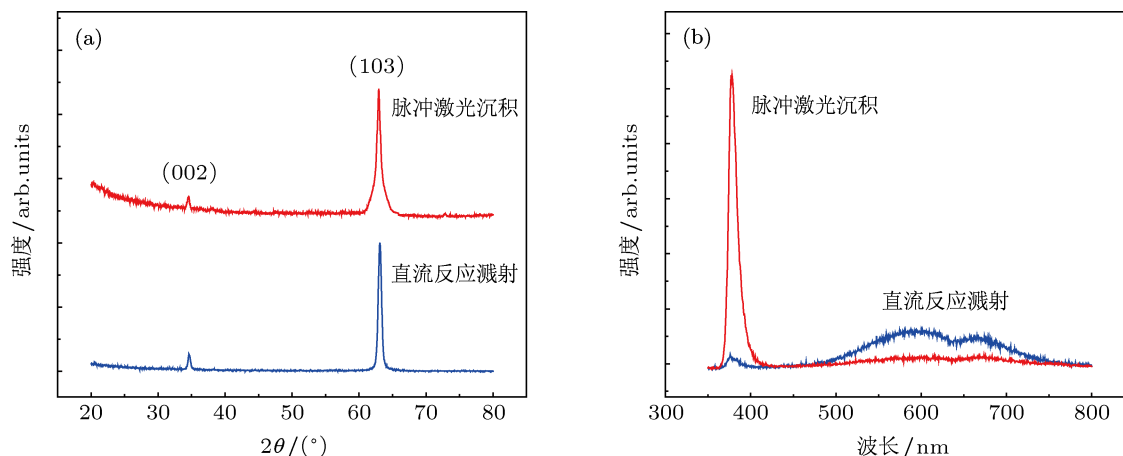


图3 直流反应溅射法与 PLD 法制备的 ZnO 薄膜的 (a) XRD 谱; (b) 室温 PL 谱

以溅射法和 PLD 法沉积的 ZnO 薄膜为发光层的 MIS 器件在不同正向偏压/电流下的室温紫外 EL 图谱分别如图 4(a) 和 (b) 所示. 顺便指出, 两种器件在可见光区都未表现出电致发光. 从图 4 中可知, 当注入电流超过一定值后, EL 谱线上出现分立而尖锐的发光峰, 这些发光峰的半高宽不超过 0.5 nm, 相邻两峰之间的间距是不均匀的. 随着注入电流的增加, EL 谱中尖峰数目和强度也随之增加. EL 谱表现出的上述特征表明基于 ZnO 薄膜的 MIS 器件在一定的阈值电流之上产生了随机激射. 对比图 4(a) 和 (b) 可以发现, 相比于以溅射法生长的 ZnO 薄膜作为发光层的器件, 以 PLD 法生长的 ZnO 薄膜为发光层的器件可在更低的注入电流下

实现随机激射.

图 5 为两种器件实际测得输出光功率随注入电流的变化曲线. 从图 5 中可知, 对两者而言, 当注入电流超过某一数值 (即阈值电流) 时, 光功率随注入电流的增加而更快速地增大, 即曲线的斜率增加. 这是由于器件的发光机制由自发辐射转变为随机激射所致. 从图 5 中可以看到, 以 PLD 法制备的 ZnO 薄膜为发光层的器件产生随机激射的阈值电流约为 3 mA, 远低于以溅射法制备的 ZnO 薄膜为发光层的器件的阈值电流 (约为 15 mA). 此外, 在相同注入电流下, 前者的输出光功率也明显高于后者. 上述情况说明以 PLD 法制备的 ZnO 薄膜为发光层的器件具有更好的随机激射性能.

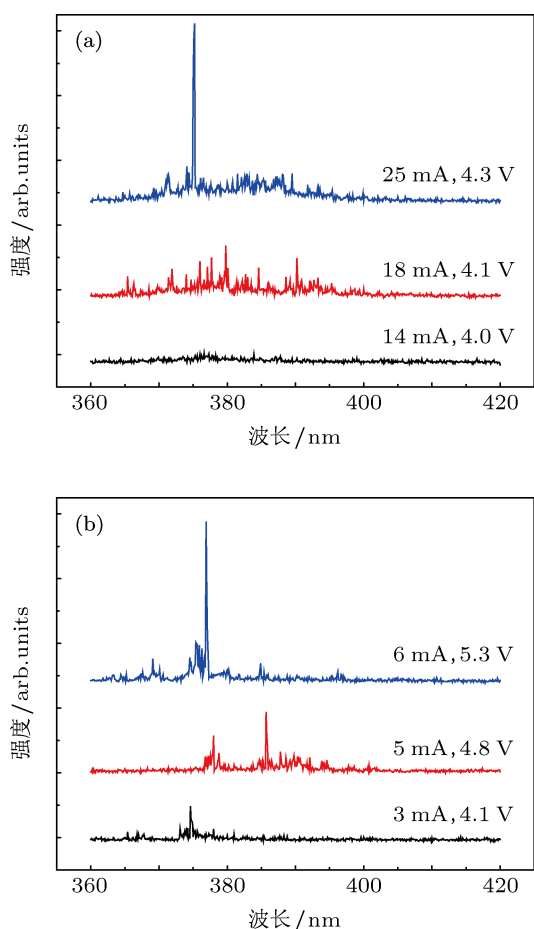


图4 两种方法制备的 ZnO 薄膜为发光层的 MIS 器件在不同正向电压/电流下的室温 EL 谱 (a) 直流反应溅射法; (b) PLD 法

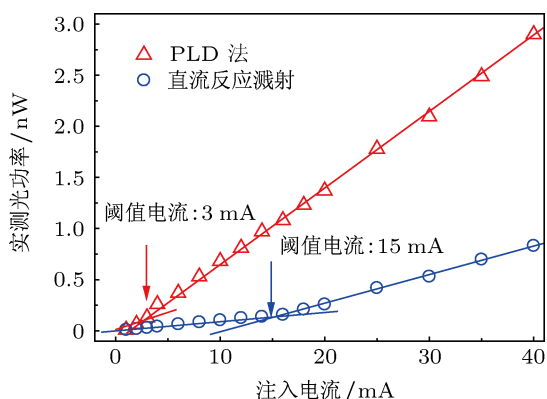


图5 以直流反应溅射法与 PLD 法制备的 ZnO 薄膜为发光层的 MIS 器件实际测得的光功率随注入电流的变化

产生随机激光的先决条件是介质必须具备光增益,而产生光增益的前提条件是受激辐射.我们从能带结构的角度出发,分析基于 ZnO 薄膜的 MIS 器件产生受激辐射的物理机理.图 6(a) 是处于正向偏压下的基于 ZnO 薄膜的 MIS 器件的能带结构示意图.在正向偏压下, ZnO 能带向下弯曲,因此

在 SiO₂ 薄膜一侧的附近区域形成电子的积累.由于溶胶-凝胶法制备的 SiO₂ 薄膜的热处理温度较低 (550 °C),因此薄膜中存在大量的缺陷态.靠近 SiO₂ 薄膜一侧的 ZnO 薄膜价带中的一部分电子在电场驱动下进入 SiO₂ 薄膜中的缺陷态,而在 ZnO 价带中产生等量的空穴.因此,在 SiO₂/ZnO 界面附近区域,积累的电子与空穴复合,产生紫外发光.随着正向偏压的增大,导带中积累的电子数目与价带中产生的空穴数目增加.当正向偏压增大到一定程度时,电子的准费米能级 (E_{Fn}) 会进入导带,而空穴的准费米能级 (E_{Fp}) 会接近甚至低于价带顶 (如图 6(b) 所示),从而满足受激辐射的条件,即 $E_{Fn} - E_{Fp} > E_g$. 由受激辐射导致的光增益因子随注入电流的增加而增大,因此,只要当注入电流足够大时,就可使光在传播过程中获得的光增益大于光损耗,从而产生随机激光.另外需要指出的是,随机激光峰的波长分布范围对应于受激辐射光子的能量范围.考虑到 ZnO 的激子束缚能较大 (约 60 meV),并结合图 6(b) 可知:受激辐射光子的能量覆盖近带边 (约为禁带宽度减去激子束缚能) 到 $E_{Fn} - E_{Fp}$ (电子和空穴的准费米能级之差).这就不难理解,在短于和长于 ZnO 禁带宽度对应的波长处均可出现随机激光峰.具体到本文来说,随机激光行为覆盖了约 365—395 nm 的波长范围.

产生随机激光的另一个条件是光的多重散射.对于 ZnO 多晶薄膜来说,光在其内部传播过程中必然受到多重散射,它主要来自于 ZnO 多晶薄膜内的晶界散射.由图 2 可知,两种方法制备的 ZnO 薄膜在晶粒尺寸和晶界密度上是相近的,因此可以认为在这两种薄膜内光的多重散射的强度不会有本质上的差异.因此,我们认为在多重散射强度可比拟的情况下,两种器件在随机激光阈值电流和光输出功率上的差异主要是与光获得的净光增益不同有关.如前所述,当光在多重散射过程中获得的光增益大于光损耗 (即具有净光增益) 时,产生随机激光.对 ZnO 薄膜来说,缺陷对近带边辐射紫外光的吸收是产生光损耗的一个重要原因.从图 3(b) 已知, PLD 法制备的 ZnO 薄膜比溅射法制备的 ZnO 薄膜具有更好的晶体质量,即缺陷数目更小.换句话说,近带边辐射的紫外光在 PLD 法制备的 ZnO 薄膜中传播时被缺陷吸收得更少,即遭到的光损耗更小.另一方面,注入到 ZnO 中的载流子参与缺陷发光的

数目更少,即更多地参与了近带边辐射.因此,可以理解以 PLD 法制备的 ZnO 薄膜为发光层的器件可以在更低的阈值电流下产生随机激光.进一步地,在相同的注入电流下,由于光损耗更小和更多的载流子参与近带边辐射,以 PLD 法制备的 ZnO 薄膜为发光层的器件产生更大的光输出功率.

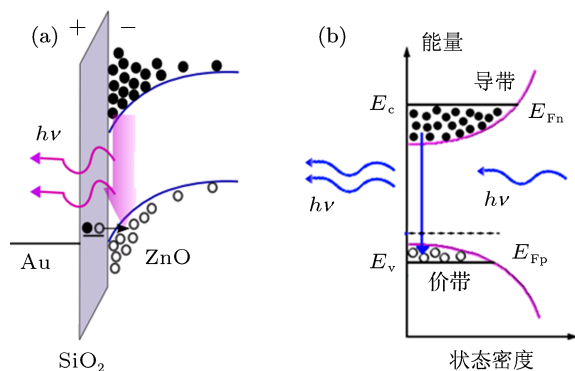


图6 (a) 基于 ZnO 薄膜的 MIS 器件在正向偏压下的能带示意图; (b) ZnO 薄膜产生受激辐射的原理示意图

4 结论

以反应溅射法和 PLD 法在硅衬底上制备 ZnO 薄膜,并以它们为发光层,制备了 MIS 结构的发光器件.研究表明,以 PLD 法制备的 ZnO 薄膜为发光层的器件产生随机激光的阈值电流更低且具有更高的电-光转换效率. XRD 显示两种 ZnO 薄膜具有相似的结晶状态,而从 SEM 形貌上推论光在这两种 ZnO 薄膜中的多重散射不会存在显著差异.不过,PL 谱分析表明 PLD 法制备的 ZnO 薄膜具有更好的晶体质量,即薄膜中的缺陷更少.因此, ZnO 近带边辐射的紫外光在该薄膜内的传播过程中遭受的光损耗更小.我们认为,这是以 PLD 法制备的 ZnO 薄膜为发光层的器件具有更好电抽运随机激光性能的主要原因.

- [1] Wiersma D S 2008 *Nat. Phys.* **4** 359
- [2] Redding B, Choma M A, Cao H 2012 *Nat. Photon.* **6** 355
- [3] Gottardo S, Cavalieri S, Yaroshchuk O, Wiersma D S 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 3901
- [4] Polson R C, Vardeny Z V 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 1289
- [5] Cao H, Zhao Y G, Ong H C, Ho S T, Dai J Y, Wu J Y, Chang R P H 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 3656
- [6] Cao H, Zhao Y G, Ho S T, Seelig E W, Wang Q H, Chang R P H 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 2278
- [7] Chai L, Wang Q Y, Zhang W L, Sun T, Huang J S, Wang K L 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2127 (in Chinese) [柴路, 王清月, 张伟力, 孙涛, 黄锦圣, 王克伦 2003 物理学报 **52** 2127]
- [8] Yu S F, Yuen C, Lau S P, Lee H W 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 3244
- [9] Chen L, Lou Q H, Wang Z J, Dong J X, Wei Y R 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 920 (in Chinese) [陈雷, 楼祺洪, 王之江, 董景星, 魏运荣 2006 物理学报 **55** 920]
- [10] Wang C S, Chen Y L, Lin H Y, Chen Y T, Chen Y F 2007 *Appl. Phys. Lett.* **97** 191104
- [11] Fallert J, Dietz R J B, Sartor J, Schneider D, Klingshirn C, Kalt H 2009 *Nat. Photon.* **3** 279
- [12] Yang H Y, Yu S F, Li G P, Wu T 2010 *Opt. Express* **18** 13647
- [13] Leong E S P, Yu S F 2006 *Adv. Mater.* **18** 1685
- [14] Ma X Y, Chen P L, Li D S, Zhang Y Y, Yang D R 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 251109
- [15] Chu S, Olmedo M, Yang Z, Kong J Y, Liu J L 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 181106
- [16] Long H, Fang G, Huang H, Mo X, Xia W, Dong B, Meng X, Zhao X 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 013509
- [17] Zhu H, Shan C X, Zhang J Y, Zhang Z Z, Li B H, Zhao D X, Yao B, Shen D Z, Fan X W, Tang Z K, Hou X H, Choy K L 2010 *Adv. Mater.* **22** 1877
- [18] Özgür Ü, Alivov Ya I, Liu C, Teke A, Reshchikov M A, Doğan S, Avrutin V, Cho S J, Morkoç H 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 041301

Low-threshold electrically pumped ultraviolet random lasing from ZnO film prepared by pulsed laser deposition*

Xu Yun Li Yun-Peng Jin Lu Ma Xiang-Yang[†] Yang De-Ren

(State Key Laboratory of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

(Received 5 December 2012; revised manuscript received 18 December 2012)

Abstract

ZnO films on silicon substrates are prepared by reactive sputtering and pulsed laser deposition, respectively. Their crystallinities, surface morphologies and photoluminescence actions are characterized using X-ray diffraction, scanning electron microscopy and photoluminescence spectroscopy correspondingly. Furthermore, the electrically pumped random laser actions of the two metal-insulator-semiconductor structured devices based on the sputtered and pulse laser deposition ZnO films respectively are comparatively investigated. It is found that the device fabricated using the pulse laser deposition ZnO film possesses a much lower threshold current for random lasing and higher output optical power. This is due to the fact that the pulse laser deposition ZnO film has much fewer defects, leading to remarkably lower optical loss during the multiple scattering within such a ZnO film.

Keywords: random lasing, ZnO thin film, pulsed laser deposition, sputtering

PACS: 42.55.Zz, 73.40.Qv, 78.60.Fi

DOI: 10.7498/aps.62.084207

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61176042), the National Basic Research Program of China (Grant No. 2013CB632102), the Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China (Grant No. R4090055), and the Innovation Team Project of Zhejiang Province, China (Grant No. 2009R50005).

[†] Corresponding author. E-mail: mxyoung@zju.edu.cn