

ZnO 薄膜发光器件的电抽运随机激射: 随机性的抑制*

纪然¹⁾ 蒋书明¹⁾ 夏程涛¹⁾ 杨德仁¹⁾²⁾ 马向阳^{1)2)†}

1) (浙江大学, 硅及先进半导体材料国家重点实验室, 杭州 310027)

2) (上虞半导体材料研究中心, 绍兴 312300)

(2024 年 10 月 14 日收到; 2024 年 12 月 18 日收到修改稿)

通过以大晶粒水热 ZnO 薄膜作为发光层并加以恰当图案化处理的策略, 显著抑制了基于 ZnO 薄膜的金属-绝缘体-半导体 (MIS) 结构发光器件的电抽运随机激射的随机性. 采用激光直写光刻工艺, 先将硅衬底上的晶粒大小超过 500 nm 的水热 ZnO 薄膜图案化为大量的小方块 (Block) 和“街道 (Street)”, 然后制备基于上述图案化 ZnO 薄膜的 MIS 结构 (Au/SiO₂/ZnO) 发光器件 (light-emitting device, LED). 研究表明: 在相同的注入电流下, 基于图案化 ZnO 薄膜的发光器件比基于未图案化 ZnO 薄膜的发光器件具有更少的随机激射模式; 且前者随 Block 边长的减小而具更少的激射模式, 同时其最强激射模式的波长在更窄的范围内波动. 值得指出的是: 在适当的条件 (小注入电流和小 Block 边长) 下, 基于图案化水热 ZnO 薄膜的发光器件还可产生单模随机激射. 此外, 对比研究还表明: 基于大晶粒水热 ZnO 薄膜的 LED 比基于小晶粒溅射 ZnO 薄膜的 LED 具有更小的激射阈值电流, 且在同样的注入电流下具有更少的激射模式和更高的激射光功率. 关于上述结果背后的物理机制, 分析指出: 对基于图案化 ZnO 薄膜的发光器件而言, 一方面由于单个 Block 内 ZnO 薄膜中的晶粒和晶界数量有限, 光多重散射被严重削弱, 那些能够通过光多重散射获得净光增益而产生随机激射的路径与 ZnO 薄膜未经图案化处理的情形相比要少得多. 另一方面, 由于单个 Block 空间有限, 不同激射模式之间的增益竞争使得空间上重叠较大的激射模式不能同时存在. 由于上述两方面的原因, 随着 Block 边长的减小, 发光器件随机激射的模式会变得更少. 此外, Block 之间的光学耦合效应会加剧单个 Block 内部激射模式之间的增益竞争, 从而进一步减少发光器件的随机激射模式.

关键词: 水热 ZnO 薄膜, 发光器件, 随机激射, 图案化, 随机性的抑制**PACS:** 42.55.Zz, 73.40.Qv, 78.60.Fi**DOI:** 10.7498/aps.74.20241440**CSTR:** 32037.14.aps.74.20241440

1 引言

1998 年, Cao 等^[1]实现了 ZnO 多晶薄膜的光抽运随机激射. 此后, 人们对各种 ZnO 材料的随机激射开展了大量研究, 实现了 ZnO 薄膜^[1,2]、粉末^[3]、块体^[4]及多种微纳米结构^[5-7]的光抽运随机激射. 2007 年, 本小组以硅衬底上的磁控溅射 ZnO 多晶

薄膜作为半导体发光层, 制备了基于金属 (Au)/绝缘体 (SiO₂)/半导体 (ZnO) (即 MIS) 结构的发光器件 (light-emitting device, LED), 首次实现了 ZnO 多晶薄膜的电抽运随机激射^[8]. 自此以后, 基于 ZnO 薄膜的其他结构发光器件的电抽运随机激射被相继报道. Chu 等^[9]以 Si 为衬底, 采用分子束外延法制备了嵌有 MgZnO/ZnO/MgZnO 量子阱的 p-ZnO:Sb/n-GaN:Ga 结构的量子阱 LED, 并实现

* 国家重点研发计划 (批准号: 2018YFB2200102) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: mxyoung@zju.edu.cn

了电抽运随机激射. Long 等^[10]以蓝宝石为衬底, 以磁控溅射法制备了 $n^+-\text{GaN}/n\text{-ZnO}/p\text{-NiO}$ 和 $n^+-\text{GaN}/n\text{-ZnO}/i\text{-Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}/p\text{-NiO}$ 异质结 LED, 并实现了电抽运随机激射. Zhu 等^[11]以玻璃为衬底, 制备了 $\text{Au}/\text{MgO}/\text{ZnO}$ 和 $\text{Au}/i\text{-ZnO}/\text{MgO}/\text{ZnO}$ 的两种 LED, 也实现了电抽运随机激射. 需要指出的是, 由溅射法制备的 ZnO 薄膜的晶粒大小通常仅为数十纳米, 以这类 ZnO 薄膜制备的 LED 存在电抽运随机激射阈值电流高和激射模式众多等问题^[8,12]. 为了解决激射阈值电流高这一问题, Wang 等^[13]以 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 作为前驱体, 利用水热法制备了晶粒大小约为 200 nm 的 ZnO 薄膜, 并对比了以上述水热法和磁控溅射法制备的 ZnO 薄膜为发光层制备的 MIS 结构 LED 在电抽运随机激射上的差异. 研究发现, 基于水热 ZnO 薄膜的 LED 比基于溅射 ZnO 薄膜的 LED 具有更低的电抽运随机激射阈值电流, 且在相同的注入电流下, 前者具有更大的输出光功率. 进一步, Wang 等^[14]以 $\text{Zn}(\text{AC})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和六亚甲基四胺 (HTMA) 为前驱体制备了晶粒更大 (~ 700 nm) 的水热 ZnO 薄膜, 发现以此 ZnO 薄膜为发光层的 MIS 结构 LED 具有更低的随机激射阈值电流, 且可以输出更大的光功率. 显然, 以水热法制备的大晶粒 ZnO 薄膜作为 MIS 结构 LED 的发光层, 在降低激射阈值电流和提高输出光功率方面具有显著的优势. 然而, 这一措施仍然不能解决基于 ZnO 薄膜的 MIS 结构 LED 随机激射模式众多的问题. 最近, Jiang 等^[15]通过激光直写和干法刻

蚀工艺将溅射 ZnO 薄膜图案化为大量的小方块 (Block), 通过调整 Block 的边长以及 Block 之间的“街道 (Street)”的宽度, 显著减少了以溅射 ZnO 薄膜为发光层的 MIS 结构 LED 的电抽运随机激射模式, 并使最强激射模式的波长稳定在一个较窄的范围. 能否在此工作的基础上, 进一步抑制以 ZnO 薄膜为发光层的 MIS 结构 LED 的电抽运随机激射的随机性? 针对这一问题, 本文以晶粒更大的水热 ZnO 薄膜为发光层, 使得 MIS 结构 LED 的电抽运随机激射的随机性得到进一步抑制; 在某些情况下, 甚至可以得到单模随机激射.

2 实验

制备基于水热 ZnO 薄膜的 MIS 结构 LED 的主要步骤如图 1 所示, 其中 ZnO 薄膜被激光直写光刻而形成图案. 器件的具体制备过程描述如下.

通过射频磁控溅射法在 (100) 取向、尺寸为 $1.5\text{ cm} \times 1.5\text{ cm}$ 、重掺杂 n 型、电阻率约 $1.2\text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ 的硅衬底上沉积 $\sim 70\text{ nm}$ 厚的 ZnO 薄膜, 所采用的 ZnO 陶瓷靶材的纯度 $\sim 99.99\%$. 然后, 将溅射 ZnO 薄膜在氧气中 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 退火 2 h, 以此 ZnO 薄膜作为后续水热法生长 ZnO 薄膜的籽晶层. 水热法生长 ZnO 薄膜的具体步骤为: 将上述溅射有 ZnO 薄膜的硅衬底移入由 0.1 mol/L 二水合醋酸锌 ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 0.1 mol/L 六亚甲基四胺 (HTMA) 和 0.34 mmol/L 二水合柠檬酸三钠 ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 混合而成的溶液中, 将装有上

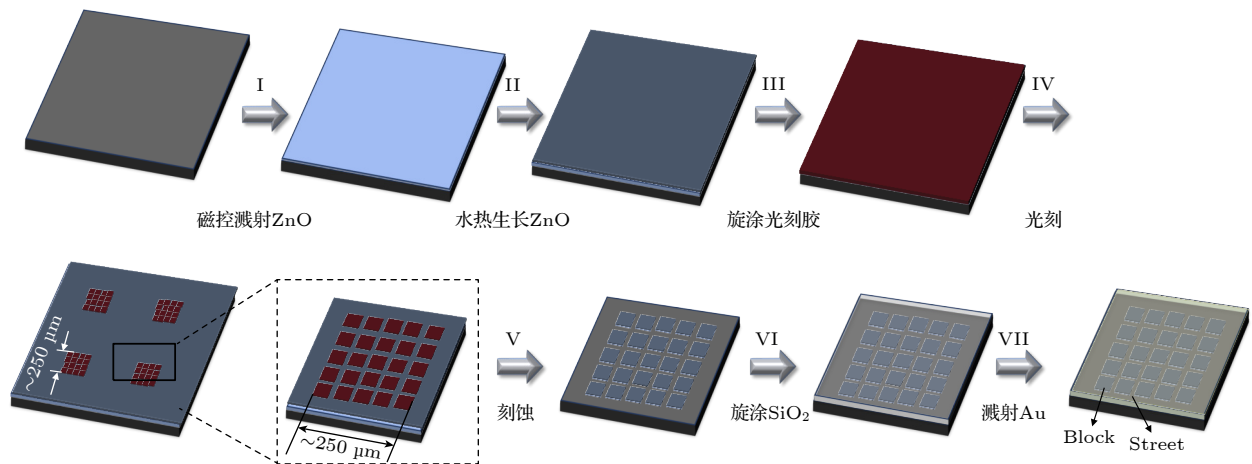


图 1 在硅衬底上制备基于图案化水热 ZnO 薄膜的 MIS 结构 LED 的步骤示意图

Fig. 1. Schematic diagram for the procedures of preparing MIS structured LEDs based on the patterned hydrothermal ZnO film on a silicon substrate.

述溶液的聚四氟乙烯内胆放入配套的水热釜中, 将水热釜密闭后放入烘箱中在 90 °C 保温 2 h. 待烘箱冷却至室温后取出, 接着在去离子水中漂洗 2 min, 最后用氮气吹干水热法生长的 ZnO 薄膜 (简称为水热 ZnO 薄膜).

在水热 ZnO 薄膜表面旋涂正性光刻胶 (AR-P 3740), 通过激光直写将设计好的图案转移到光刻胶表面, 然后进行显影处理. 通过上述激光直写光刻工艺, 在硅衬底上定义出 4 个 $250\text{ }\mu\text{m}\times 250\text{ }\mu\text{m}$ 的有源区域, 在这 4 个有源区域之外的所有 ZnO 薄膜都被干法刻蚀去除. 在每一个有源区域中, ZnO 薄膜被图案化为图 1 所示的 Block 阵列. 相邻 Block 之间的 ZnO 薄膜也被干法刻蚀去除. 这里, 干法刻蚀采用感应耦合等离子体 (inductively coupled plasma, ICP) 干法刻蚀系统 (英国 OXFORD, Plasmapro100 Cobra 180), 所使用的刻蚀气氛为 CH_4 , H_2 和 Ar ($n_{\text{CH}_4}:n_{\text{H}_2}:n_{\text{Ar}} = 30:8:16$). 使用丙酮溶剂去除每个 Block 上的光刻胶. 接着, 对 ZnO 薄膜表面进行 30 min 的紫外臭氧清洗. 然后, 将配好的用于制备 SiO_2 薄膜的正硅酸四乙酯 (TEOS) 溶胶旋涂在整片硅衬底上. 由于溶胶具有流动性, 如上所述的 4 个有源区之间、各个有源区内相邻 Block 之间都会被溶胶填充, 每个 Block 的表面则会被溶胶覆盖. 经过氧气氛下相继的 100 °C/20 min 和 550 °C/1 h 两步热处理, TEOS 溶胶转化为 SiO_2 薄膜. 这样, 4 个有源区之间以及相邻 Block 之间已被 SiO_2 介质绝缘. 最后, 在 4 个有源区的 SiO_2 薄膜表面和相应的硅衬底背面分别溅射厚度约为 20 nm 和 120 nm、直径为 2 mm 的圆形 Au 电极. 通过上述一系列工艺步骤, 制备出基于水热 ZnO 薄膜的 MIS 结构 LED. 显然, 在一片硅衬底上有 4 个几乎相同的 LED. 为了研究 Block 的大小对 LED 电抽运随机激射的影响, 我们用激光直写光刻工艺定义以下 3 种 Block 的边长: 10, 5 和 $2.5\text{ }\mu\text{m}$. 以下, 为描述方便起见, 相应的 LED 分别标记为: LED-10, LED-5 和 LED-2.5. 此外, 相邻 Block 之间 Street 的宽度被固定为 $1.5\text{ }\mu\text{m}$. 为了展示 ZnO 薄膜的图案化处理对 LED 随机激射的影响, 还制备了基于未经图案化处理的 ZnO 薄膜的 LED, 它们的发光区域面积也被定义为 $250\text{ }\mu\text{m}\times 250\text{ }\mu\text{m}$. 为了探究大晶粒水热 ZnO 薄膜在抑制随机激射的随机性方面是否存在优势, 采用溅射法在硅衬底上制备了与水热 ZnO 薄膜厚度几乎相同的 ZnO 薄

膜用于对比. 这里, 溅射 ZnO 薄膜经氧气氛下 700 °C 退火 2 h. 采用上述相同的工艺, 制备了基于溅射 ZnO 薄膜的 LED, 其发光区域面积也被定义为 $250\text{ }\mu\text{m}\times 250\text{ }\mu\text{m}$.

采用场发射扫描电子显微镜 (FESEM, Hitachi S-4800) 对 ZnO 薄膜的图案化、表面形貌以及旋涂制备 SiO_2 薄膜后的截面形貌等进行表征. 采用 X 射线衍射 (XRD, Rigaku D/max-gA) 和光致发光 (PL, SpectraPro 2500i) 表征水热 ZnO 薄膜的晶体结构和发光性能. 在电致发光表征中, 器件正面的 Au 电极与正电压相连, 而 n^+ -Si 衬底背面的 Au 电极与负电压相连, 这被称为正向偏压. 使用 Acton spectraPro 2500i 光谱仪获得室温电致发光 (electroluminescence, EL) 光谱, 采集光谱的分辨率为 $0.5\text{ }\text{\AA}$, 而精度为 $\pm 2\text{ }\text{\AA}$. 此外, 器件与探测器之间的距离约为 2 cm. 需要指出的是, 在反向偏压下 (即器件正面的 Au 电极与负电压相连), 器件不能发光.

3 实验结果

XRD 谱表明, 水热 ZnO 薄膜为纤锌矿结构, 主要沿 (002) 晶向择优生长. PL 谱显示水热 ZnO 薄膜在峰位为 380 nm 附近产生紫外发光, 而在可见光区没有出现与缺陷相关的发光峰. 图 2(a) 为水热 ZnO 薄膜经图案化处理后的表面形貌 SEM 照片, 可以看到薄膜被图案化为边长为 $5\text{ }\mu\text{m}$ 的 Block 的阵列, 相邻 Block 之间 Street 的宽度为 $1.5\text{ }\mu\text{m}$. 图 2(b) 的 SEM 照片显示了单个 Block 内 ZnO 薄膜的表面形貌. 可以看到, 由水热法生长的 ZnO 晶粒表面为相当规则的六边形, 边长约为 500 nm, 晶粒之间相互交错. 事实上, 这样的形貌有利于随机激射的产生. 图 2(c) 为 Block 和 Street 的截面 SEM 照片, 在 Street 和 Block 的上方均覆盖着一层由溶胶-凝胶法制备的 SiO_2 薄膜, 显示出溶胶-凝胶法制备的 SiO_2 薄膜具有良好的保形性. 图 2(d) 为图 2(c) 中框出的 Block 的截面 SEM 照片, 可见由水热 ZnO 薄膜呈柱状生长, 其厚度约为 500 nm.

图 3 展示了 4 种 LED 在不同注入电流下采集的典型 EL 谱. 图 3(a) 是未经图案化处理的 LED 的电抽运随机激射光谱, 而图 3(b)—(d) 为经图案化处理的规格 LED 的电抽运随机激射光谱.

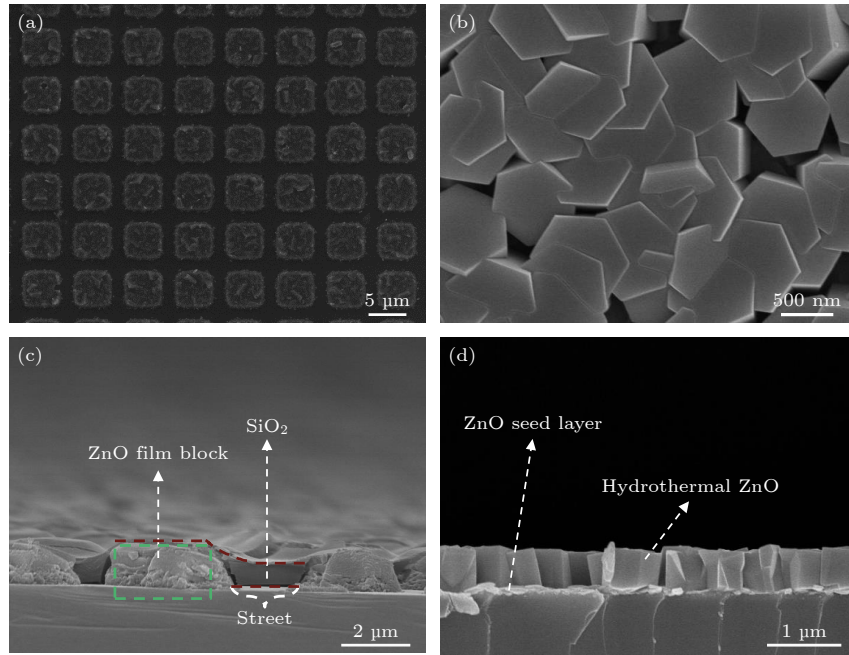


图2 (a) 水热 ZnO 薄膜经图案化处理后的表面形貌 SEM 照片; (b) 单个 Block 内 ZnO 薄膜表面形貌的 SEM 照片; (c) Block 和 Street 的截面 SEM 照片; (d) 单个 Block 的截面 SEM 照片

Fig. 2. (a) SEM image for the surface morphology of the patterned hydrothermal ZnO film; (b) SEM image for the surface morphology of the ZnO film within a single block; (c) cross-sectional SEM image for the blocks and streets; (d) cross-sectional SEM image for the ZnO film within a single block.

这里, 3 种经图案化处理的 LED 中 Block 的边长分别为 10, 5 和 2.5 μm , 为后续描述方便, 这 3 种 LED 分别标记为: LED-10, LED-5 和 LED-2.5 (即以 Block 的边长作为特征标识). 在图 3 所示的所有 EL 谱中, 都存在一些分立的尖锐峰, 它们的半高宽一般小于 0.5 nm. 对每种器件而言, 随着注入电流的增大, EL 谱中尖锐峰的数目增加, 尖锐峰的波长可变且相邻尖锐峰之间的波长间距并不固定. 上述情况表明, 各种 LED 在如上所述的电流驱动下均产生了随机激射 [8,16,17]. 关于本文制备的 LED 的电抽运随机激射的物理机制在我们以前的工作中已有充分的阐述 [8,12,16], 下文还将有所述及. 从图 3 中可见, 在相同的驱动电流下, 未经图案化处理的 LED 在随机激射模式数量上明显多于经图案化处理的 LED; 而对于 3 种经图案化处理的 LED, 总体而言, 电抽运随机激射模式随着 Block 的边长减小而减少.

为了定量研究 Block 的大小对 LED 电抽运随机激射模式的影响, 将发光强度不低于最强激射模式强度 15% 的激射模式定义为有效激射模式. 另外, 引入“边模抑制比 (side-mode suppression ratio, SMSR)”这一参量, 定义为

$$\text{SMSR} = 10 \times \log(I_1/I_2),$$

其中, I_1 和 I_2 分别代表最强激射模式和次强激射模式的强度. 为了在一定程度上进行 LED 电抽运随机激射的有效模式数和 SMSR 的统计学分析, 对每种 LED 分别在 7, 13, 25 和 50 mA 的注入电流下采集 20 幅 EL 谱. 图 4(a), (b) 分别给出了 4 种 LED 在不同注入电流下的有效激射模式数和 SMSR. 可以看到, 随着注入电流的增大, 各 LED 的有效激射模式数增大而 SMSR 降低. 这是由于在更大的注入电流下, 更多的激射模式被激发, 且次强激射模式的强度与最强激射模式的差距变小. 显然, 未经图案化处理的 LED 的有效激射模式更多而 SMSR 更小, 意味着这种 LED 的随机激射具有更加严重的随机性. 对 3 种经图案化处理的 LED 而言, 在相同的注入电流下, 随着 Block 边长的减小, 大体来说 LED 的随机激射有效模式变少而 SMSR 变大 (除注入电流为 50 mA 的情形外), 这意味着 LED 电抽运随机激射的随机性因其内部单元发光区域的减小而受到抑制.

另外, 通过比较各 LED 在相同注入电流下获得的 20 幅 EL 谱中最强激射峰波长的分布, 从另外一个方面反映激射随机性随 Block 边长变化的情况. 图 4(c), (d) 以箱线图的形式展示了在注入电流分别为 7 mA 和 25 mA 时, 未经图案化处理

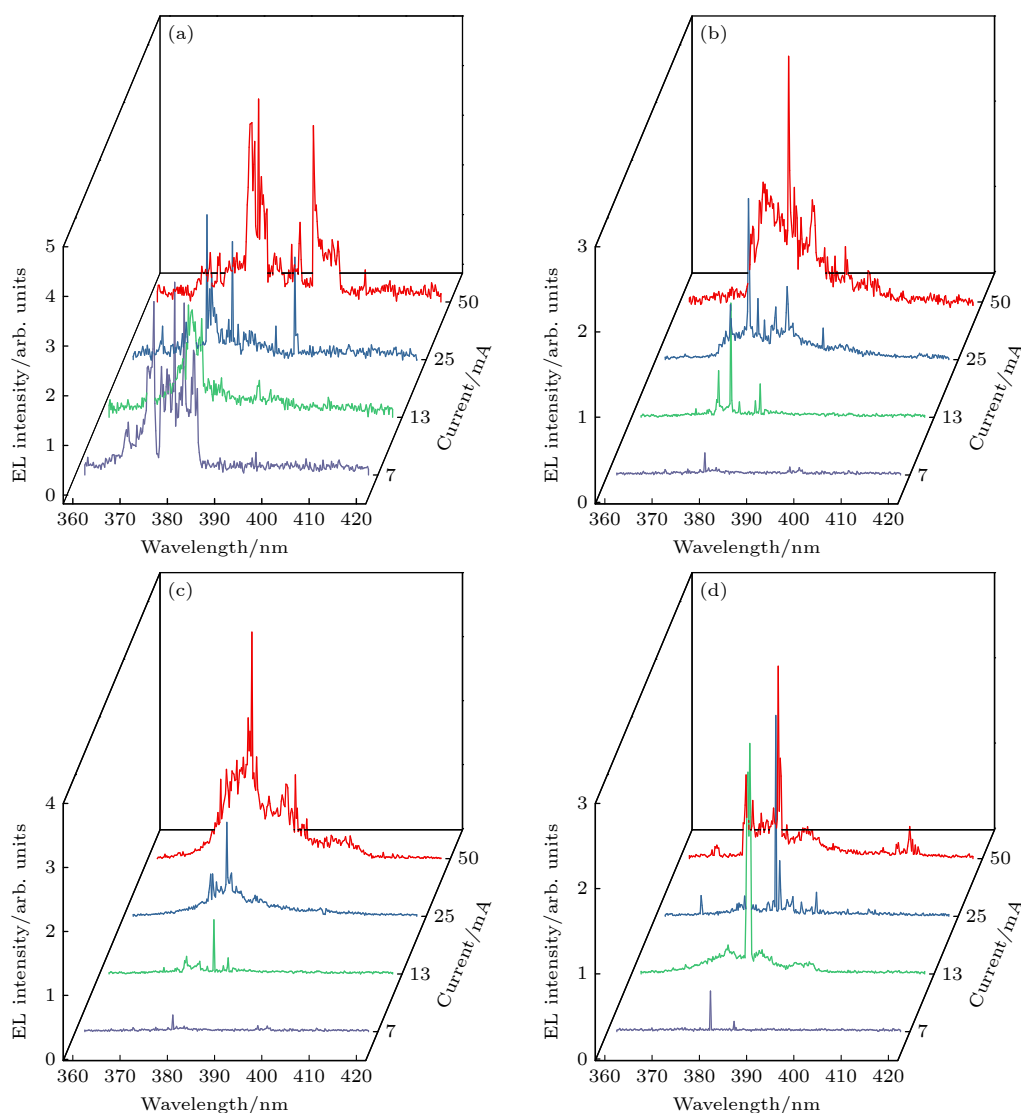


图 3 各种 LED 在不同注入电流下采集的电致发光谱 (a) 未经图案化处理的 LED; (b) LED-10; (c) LED-5; (d) LED-2.5

Fig. 3. EL spectra acquired at different injection currents for various LEDs: (a) Non-patterned LED; (b) LED-10; (c) LED-5; (d) LED-2.5.

的 LED, LED-10, LED-5 和 LED-2.5 的 20 幅 EL 谱中最强激射峰的波长分布情况. 可以看到, 未经图案化处理的 LED 的最强激射峰位的变化范围最大; 而对 LED-10, LED-5, LED-2.5 而言, 随着 Block 尺寸的减小, 最强激射峰位逐渐趋于在 380 nm 附近波动. 显然, LED-2.5 电抽运随机激射的随机性受到了最显著的抑制.

值得指出的是, 在注入电流为 7 mA 时, LED-2.5 可以产生单模激射. 图 5(a) 给出的是 LED-2.5 在注入电流为 7 mA 时采集的 20 幅 EL 谱中出现单模激射和多模 (2 或 3 个模式) 激射的数量. 可以看到, 20 幅 EL 谱中有 15 幅出现单模激射峰. 图 5(b) 给出的是 LED-2.5 在注入电流为 7 mA 时产生单模激射的波长分布情况, 可见单模激射的峰

位在约 4 nm 范围内波动. 这一结果再次表明, 在本文中 LED-2.5 的电抽运随机激射的随机性受到最为显著的抑制. 需要说明的是, 在我们以前的工作中, 从未发现单模随机激射的情形.

进一步比较了分别以水热法和溅射法制备的 ZnO 薄膜为发光层的两种 LED-2.5 的电抽运随机激射情况. 图 6(a) 展示了基于水热法和溅射法制备的 ZnO 薄膜的两种 LED-2.5 在不同注入电流下的电抽运随机激射有效模式数量. 同样地, 这里对每个电流下获得的有效激射模式数量的统计也是基于 20 幅 EL 谱. 可以看到, 在相同的注入电流下, 基于水热 ZnO 薄膜的 LED 在有效激射模式数上显著少于基于溅射 ZnO 薄膜的 LED. 图 6(b) 给出的是上述两种 LED 被探测到的输出光功率随注

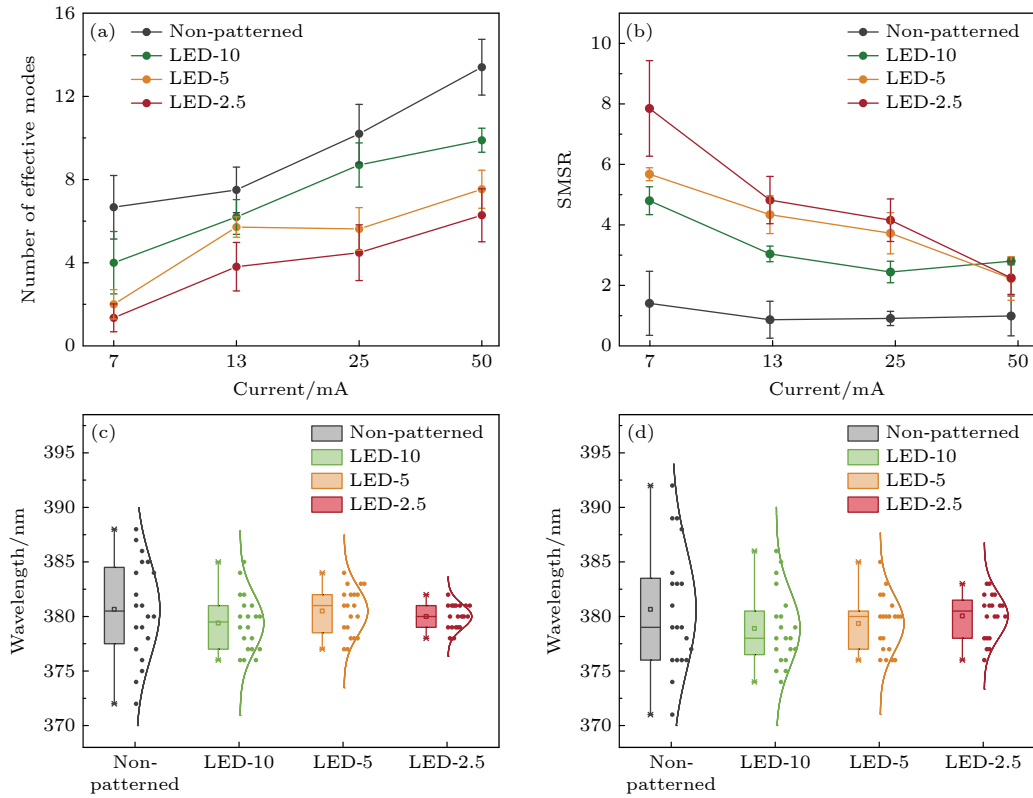


图4 未经图案化处理的LED, LED-10, LED-5, LED-2.5的电抽运随机激光 (a), (b) 有效激光模式数和SMSR随注入电流的变化情况; (c), (d) 在注入电流分别为7 mA和25 mA时采集的20幅EL谱中最强激光峰的波长分布情况, 其中误差棒的最高点和最低点分别代表最大值和最小值, 方框的中间线代表中值、上边线和下边线分别代表第三四分位数和第一四分位数

Fig. 4. Electrically pumped random lasing from non-patterned LED, LED-10, LED-5, and LED-2.5: (a), (b) Number of effective lasing modes and SMSR as a function of injected current; (c), (d) distributions of the wavelengths of the strongest lasing peaks in the 20 EL spectra acquired at the injection currents of 7 mA and 25 mA, respectively, the error bar represents the minimum and maximum values, and the middle line in the box represents the median value, the upper and lower lines of the box represent the third quartile (Q3) and first quartile (Q1), respectively.

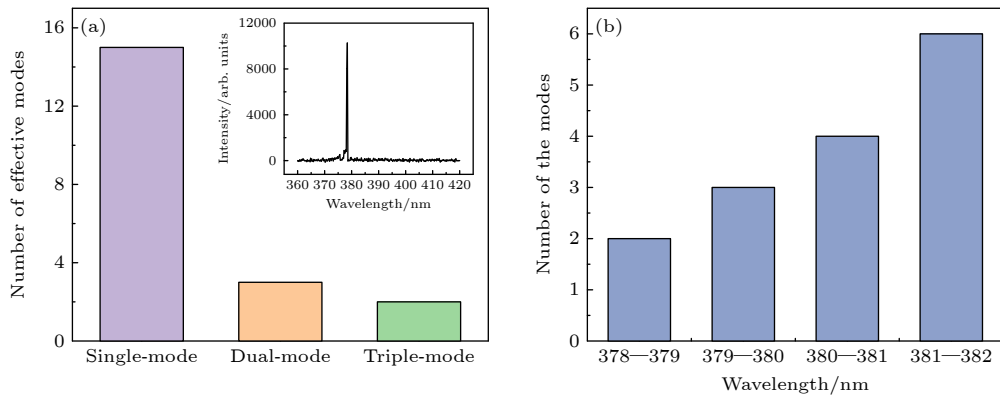


图5 对于LED-2.5在注入电流为7 mA时采集的20幅EL谱 (a) 出现单模、双模、三模激光的例数, 插图为出现单模激光的EL谱; (b) 单模激光的峰位分布情况

Fig. 5. For the 20 EL spectra of LED-2.5 acquired at the injection current of 7 mA: (a) Number of cases exhibiting single-mode, dual-mode or triple-mode lasing, the inset shows the EL spectrum of single-mode random lasing; (b) distribution of wavelengths for the single-mode lasing actions.

入电流的变化情况. 两种LED的输出光功率都随着注入电流的增大而增大; 当注入电流超过一定阈值后, 输出光功率随注入电流的增大而增加得更迅

速, 这表明了激光的产生^[14,18]. 显然, 基于水热ZnO薄膜的LED的激光阈值电流约为7 mA, 低于基于溅射ZnO薄膜的LED的阈值电流(约为10 mA).

此外,在相同注入电流下,基于水热 ZnO 薄膜的 LED 在激光功率上要显著高于基于溅射 ZnO 薄膜的 LED. 上述结果与我们之前的研究结果一致^[13,14]. 总之,图 6 的结果表明水热 ZnO 薄膜在作为发光层方面比溅射 ZnO 薄膜更具优势,不仅可以显著抑制 LED 电抽运随机激光的随机性,而且可以提高 LED 的激光功率. 相关的机理不在此赘述,可参见文献^[13,14].

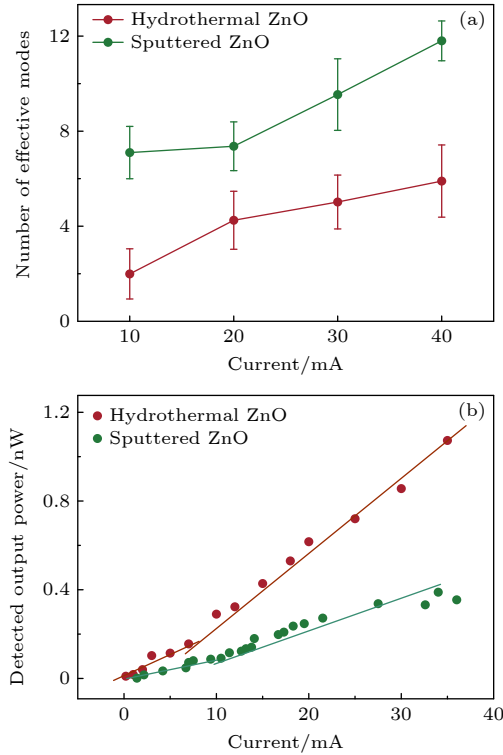


图 6 基于水热法和溅射法制备的 ZnO 薄膜的两种 LED-2.5 的电抽运随机激光 (a) 有效激光模式数随注入电流的变化情况; (b) 探测到的输出光功率随注入电流的变化关系曲线

Fig. 6. Electrically pumped random lasing actions from the two LED-2.5 respectively based on the hydrothermal and sputtered ZnO film: (a) Number of effective lasing modes as a function of the injection current; (b) curves of the detected output optical power changing with the injection current.

4 讨论

光增益和光多重散射是产生随机激光的两个必要条件^[13,14]. 对本文的基于水热 ZnO 薄膜的 LED 而言,在足够高的正向偏压/注入电流下,即可产生随机激光. 尽管我们以前的工作对基于 ZnO 薄膜的 MIS 结构 LED 的电抽运随机激光的机理已有详细阐述^[8,12,16,19],但为了本文的完整性与易读

性,我们仍然以图 7 给出基于 ZnO 薄膜的 MIS 发光器件在足够高的正向偏压/注入电流下的能带结构示意图以及在 ZnO 薄膜内光多重散射的示意图. 从图 7(a) 可以看到,在 SiO₂/ZnO 界面处附近区域中,由于注入的非平衡电子和空穴的浓度相当高,使得电子的准费米能级 (E_{fn}) 和空穴的准费米能级 (E_{fp}) 之差大于 ZnO 的禁带宽度,即 $E_{fn} - E_{fp} > E_g$,这满足了受激辐射的条件,由此可以产生光增益. 此外,从图 7(b) 可以看到,受激辐射产生的光在 ZnO 薄膜内受到 ZnO 薄膜中晶界的多重散射. 在散射过程中,受激辐射产生的光一方面不断获得光增益(放大),另一方面由于晶界导致的光散射而不可避免地遭到光损耗. 只有那些光增益大于光损耗的多重散射路径才能产生激光^[14]. 显然,能产生激光的多重散射路径的形成具有一定的随机性,因而产生了所谓的随机激光,它们对应于 EL 谱中一定波长范围(能产生光增益的波长区间)随机分布的尖锐发光峰. 水热 ZnO 薄膜比溅射 ZnO 薄膜具有大得多的晶粒,这一方面有利于光增益的提高;另一方面由于晶界更少而有利于光损耗的减小. 因此,基于水热 ZnO 薄膜的 LED 比基于溅射 ZnO 薄膜的 LED 具有更小的激光阈值电流,且在同样的注入电流下具有更高的激光功率,这一点在图 6(b) 给出的结果中得到证实.

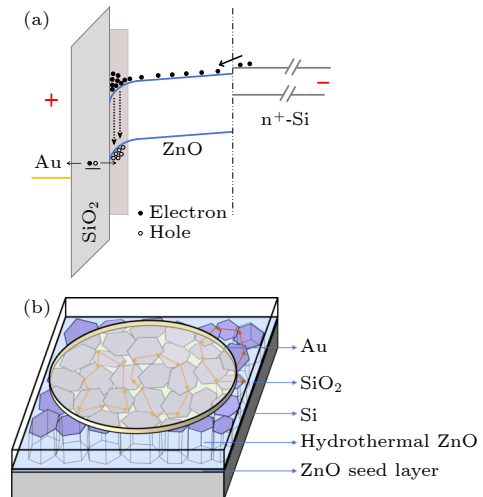


图 7 (a) 基于硅衬底上 ZnO 薄膜的 MIS 结构 LED 在足够高的正向偏压/注入电流下的能带结构示意图; (b) ZnO 薄膜内光多重散射的示意图

Fig. 7. (a) Schematic diagram of the energy band structure for the MIS-structured LED using ZnO film on silicon substrate under sufficiently high forward bias/injection current; (b) schematic diagram of multiple light scattering within the ZnO film.

对经图案化处理的 LED 而言, 因为单个 Block 内 ZnO 薄膜中的晶粒和晶界数量有限, 光多重散射被严重削弱, 能够通过多重散射获得净光增益而产生随机激射的路径与未经图案化处理的 LED 相比要少得多, 所以在单个 Block 内产生的随机激射模式显著减少. 如前所述, 水热 ZnO 薄膜比溅射 ZnO 薄膜有更大的晶粒, 因此在单个 Block 内的水热 ZnO 薄膜中可产生的随机激射模式会更少, 这就解释了图 6(a) 给出的结果. 进一步地, 激光理论指出: 在空间受限的增益介质中, 由于增益竞争, 在空间上重叠较大的激射模式不能被同时激发产生^[20-24]. 换言之, 不同的模式必须在空间上有所分离. 因此, 在空间受限的单个 Block 内由于增益竞争也会使激射模式变少. 此外, 从我们前期的工作中可知, 在经图案化处理的 LED 中, 当 Street 为 1.5 μm 时, Block 之间存在较强的光学耦合效应^[15]. 也就是说, 对于单个 Block 而言, 其周围 4 个 Block 内产生的激射模式也会进入其中, 这样使得更多的激射模式“拥挤”在单个 Block 内而产生更显著的空间重叠, 从而诱发更加剧烈的增益竞争, 使得增益系数更强的模式在竞争中胜出. 另外一方面, 每个 Block 内产生的激射模式所处的频率范围是相近的. 有研究指出^[25-27], 频率相近的两个激射模式通过从一个模式共振吸收另一个模式的电场而产生耦合, 最终使得这两个耦合的模式最终被同步为一个激射模式. 因此, Block 之间的光学耦合效应也会使得激射模式进一步减少. 根据以上分析, 不难理解图 4 的结果, 即在相同的注入电流下, 经图案化处理的 LED 比未经图案化处理的 LED 具有更少的激射模式; 且随着 Block 尺寸的减小, 激射模式随之减少、而最强激射模式的波长变动范围变窄. 对于前面所述的基于水热 ZnO 薄膜的 LED-2.5 在小注入电流 (7 mA) 下可以产生单模激射的情形, 这是由于在小注入电流下, 非平衡载流子注入水平较低, 只有少数光增益系数居于最大值附近的模式才能抵消光损耗而获得净光增益, 再加上如前所述的因单个 Block 发光区域受限与 Block 之间的光学耦合效应共同导致的激烈增益竞争, 就有可能导致只有净光增益最大的模式产生单模激射.

5 结 论

在硅衬底上以溅射 ZnO 薄膜为籽晶层, 利用

水热法制备了晶粒大小超过 500 nm 的 ZnO 薄膜. 利用激光直写光刻和干法刻蚀工艺, 将上述 ZnO 薄膜图案化为大量的 Block 和 Street. 其中, Street 宽度固定为 1.5 μm , 而 Block 的边长设定为 10, 5 或 2.5 μm . 在此基础上, 制备出 MIS (Au/SiO₂/ZnO) 结构 LED. 为了对比, 还制备了基于未经图案化处理的 ZnO 薄膜的 MIS 结构 LED. 在相同的注入电流下, 经图案化处理的 LED 比未经图案化处理的 LED 具有更少的随机激射模式; 且随着 Block 边长的减小, LED 的激射模式变得更少、同时最强激射模式的波长在更窄的范围内波动. 此外, 在 7 mA 的注入电流下, Block 边长为 2.5 μm 的 LED (LED-2.5) 可以出现波长在 378—382 nm 范围内的单模激射. 进一步的研究还表明, 以大晶粒水热 ZnO 薄膜为发光层的 LED 比以小晶粒溅射 ZnO 薄膜为发光层的 LED 具有更少的随机激射模式, 更低的激射阈值电流和更高的激射光功率. 分析指出, 在经图案化处理的 LED 中, 单个 Block 内数量有限的 ZnO 晶粒和晶界显著减少了光多重散射事件使得随机激射模式减少, 再加上空间受限情形下增益竞争导致的激射模式减少, 从而显著抑制了单个 Block 内随机激射的随机性. 此外, Block 之间较强的光学耦合效应会加剧单个 Block 内模式之间的增益竞争而进一步抑制激射的随机性. 总之, 本文的工作表明: 采用大晶粒水热 ZnO 薄膜作为发光层并加以恰当的图案化处理, 可以显著抑制基于 ZnO 薄膜的 MIS 结构 LED 的电抽运随机激射的随机性.

参考文献

- [1] 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
- [2] Yu S F, Leong E S P 2004 *IEEE J. Quantum Electron.* **40** 1186
- [3] Cao H, Zhao Y G, Ong H C, Chang R P H 1999 *Phys. Rev. B* **59** 15107
- [4] Thareja R K, Mitra A 2000 *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **71** 181
- [5] Lau S P, Yang H Y, Yu S F, Li H D, Tanemura M, Okita T, Hatano H, Hng H H 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 013104
- [6] Ursaki V V, Burlacu A, Rusu E V, Postolake V, Tiginyanu I M 2009 *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **11** 075001
- [7] Yu S F, Yuen C, Lau S P, Park W I, Yi G C 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 3241
- [8] Ma X Y, Chen P L, Li D S, Zhang Y Y, Yang D R 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 251109
- [9] Chu S, Olmedo M, Yang Z, Kong J Y, Liu J L 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 181106

- [10] Long H, Fang G J, Huang H H, Mo X M, Xia W, Dong B Z, Meng X Q, Zhao X Z 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 013509
- [11] 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
- [12] Chen P L, Ma X Y, Li D S, Zhang Y Y, Yang D R 2009 *Opt. Express* **17** 4712
- [13] Wang C X, Jiang H T, Li Y P, Ma X Y, Yang D R 2013 *J. Appl. Phys.* **114** 133105
- [14] Wang C X, Zhu C, Lü C Y, Li D S, Ma X Y, Yang D R 2015 *Appl. Surf. Sci.* **332** 620
- [15] Jiang S M, Xia C T, Ji R, Pang H W, Li D S, Yang D R, Ma X Y 2024 *Acs Appl. Mater. Interfaces* **16** 3719
- [16] Ma X Y, Pan J W, Chen P L, Li D S, Zhang H, Yang Y, Yang D R 2009 *Opt. Express* **17** 14426
- [17] Ryglowski L, Cypriach K, Mysliwiec J 2022 *Opt. Commun.* **510** 127939
- [18] Li Y P, Wang C X, Jin L, Ma X Y, Yang D R 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 161112
- [19] Xu Y, Li Y P, Jin L, Ma X Y, Yang D R 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 084207 (in Chinese) [徐韵, 李云鹏, 金璐, 马向阳, 杨德仁 2013 物理学报 **62** 084207]
- [20] Jiang X Y, Soukoulis C M 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 70
- [21] Sebbah P, Vanneste C 2002 *Phys. Rev. B* **66** 144202
- [22] Du W B, Leng J Y, Zhu J J, Zhou P, Xu X J, Shu B H 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 114203 (in Chinese) [杜文博, 冷进勇, 朱家健, 周朴, 许晓军, 舒柏宏 2012 物理学报 **61** 114203]
- [23] Zhu G Y, Tian M F, Almokhtar M, Qin F F, Li B H, Zhou M Y, Gao F, Yang Y, Ji X, He S Q, Wang Y J 2022 *Chin. Phys. Lett.* **39** 123401 (in Chinese)
- [24] Liu H, Li S J, You Y Q, Wang J W, Sun J, Zhang L, Xiong L L 2023 *Optik* **281** 170853
- [25] Wang Y Y, Xu C X, Jiang M M, Li J T, Dai J, Lu J F, Li P L 2016 *Nanoscale* **8** 16631
- [26] Wei W H, Li M T, Liu M N 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 064203 (in Chinese) [魏伟华, 李木天, 刘墨南 2018 物理学报 **67** 064203]
- [27] Ma G H, Zhang J B, Zhang H, Jin L, Wang G X, Xu Y T 2019 *Chin. Opt.* **12** 649 (in Chinese) [马光辉, 张家斌, 张贺, 金亮, 王灌鑫, 徐英添 2019 中国光学 **12** 649]

Suppression of randomness of electrically pumped random lasing from light-emitting devices based on ZnO films*

JI Ran¹⁾ JIANG Shuming¹⁾ XIA Chengtao¹⁾
 YANG Deren¹⁾²⁾ MA Xiangyang^{1)2)†}

1) (*State Key Laboratory of Silicon and Advanced Semiconductor Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China*)

2) (*Shangyu Institute of Semiconductor Materials, Shaoxing 312300, China*)

(Received 14 October 2024; revised manuscript received 18 December 2024)

Abstract

In this work, the randomness of electrically pumped random laser (RL) from ZnO-based metal-insulator-semiconductor (MIS) structured light-emitting device (LED) is significantly suppressed, by using appropriately patterned hydrothermal ZnO film with large crystal grains as the light-emitting layer. The hydrothermal ZnO film on silicon substrate, with the crystal grains sized over 500 nm, is first patterned into a number of square blocks separated by streets by using laser direct writing photolithography. Based on such a patterned ZnO film, the MIS (Au/SiO₂/ZnO) structured LEDs are prepared on silicon substrates. Under the same injection current, the LED with the patterned ZnO film exhibits much fewer RL modes than that with the non-patterned ZnO film and, moreover, the former displays ever-fewer RL modes with the decrease of block size. Besides, the wavelength of the strongest RL mode from the LED with the patterned ZnO film fluctuates in a much narrower range than that with the non-patterned ZnO film. It is worth mentioning that the LED with the patterned hydrothermal ZnO film can even be pumped into the single-mode RL under the desirable conditions such as low injection current and small patterned blocks. Moreover, the comparative investigation indicates that the LED with the large-grain hydrothermal ZnO film exhibits the smaller RL threshold current than that with the small-grain sputtered ZnO film, and the former has fewer RL modes and a higher output lasing power than the latter under the same injection current. As for the physical mechanism behind the aforementioned results, it is analyzed as follows. Regarding the LED with the patterned ZnO film, on the one hand, due to the limited numbers of crystal grains and grain boundaries within a single block, the multiple optical scattering is remarkably suppressed. Then, the paths through which the net optical gain and therefore the lasing action can be achieved via multiple optical scattering are much fewer than those in the case of the non-patterned ZnO film. On the other hand, due to optical gain competition among different RL modes occurring within the limited space of a single block, the RL modes with significant spatial overlap cannot lase simultaneously. For the two-fold reasons as mentioned above, the LED exhibits ever-fewer RL modes with the decrease of the size of blocks. Moreover, the inter-block optical coupling enables the optical gain competition among different RL modes to be more violent within a single block, leading to further reduction of RL modes.

Keywords: hydrothermal ZnO film, light-emitting device, random lasing, patterning, suppression of randomness

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

DOI: 10.7498/aps.74.20241440

CSTR: 32037.14.aps.74.20241440

* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2018YFB2200102).

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

ZnO薄膜发光器件的电抽运随机激光: 随机性的抑制

纪然 蒋书明 夏程涛 杨德仁 马向阳

Suppression of randomness of electrically pumped random lasing from light-emitting devices based on ZnO films

Ji Ran JIANG Shuming XIA Chengtao YANG Deren MA Xiangyang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 044204 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20241440

CSTR: 32037.14.aps.74.20241440

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241440>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

适用于喷墨打印制备发光二极管的ZnO量子点配体研究

Study on ZnO quantum dot ligands for inkjet printing of light-emitting diodes

物理学报. 2023, 72(13): 137301 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230312>

磷光敏化荧光白色有机电致发光器件

White organic light-emitting devices based on phosphor-sensitized fluorescence

物理学报. 2025, 74(2): 028101 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241294>

薄膜微盘激射性质

Directional emission properties of thin film microdisk

物理学报. 2024, 73(8): 084201 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231754>

$\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3 \cdot (\text{BF}_4)_2$ 掺杂聚芴的有机电致发光器件

Research on $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3 \cdot (\text{BF}_4)_2$ doped polyfluorene organic light-emitting devices

物理学报. 2021, 70(7): 077202 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201444>

非磁性发光材料的磁场效应: 从有机半导体到卤化物钙钛矿

Magnetic field effects in non-magnetic luminescent materials: from organic semiconductors to halide perovskites

物理学报. 2022, 71(6): 068502 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211872>

基于改性空穴注入层与复合发光层的高效钙钛矿发光二极管

Perovskite light-emitting diode based on combination of modified hole-injection layer and polymer composite emission layer

物理学报. 2021, 70(4): 048502 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201379>