

# 制备工艺对 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜结构及光学性能的影响

王伟娜<sup>†</sup> 方庆清<sup>‡</sup> 周 军 王胜男 闫方亮 刘艳美 李 雁 吕庆荣

(安徽大学物理与材料科学学院, 光电信息获取与控制教育部重点实验室, 合肥 230039)

(2008 年 9 月 24 日收到, 2008 年 11 月 15 日收到修改稿)

采用脉冲激光沉积(PLD)方法在单晶 Si(100) 衬底上沿  $c$  轴方向生长单晶  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜, 通过 X 射线衍射(XRD)、原子力显微镜(AFM)、扫描电镜(SEM)和荧光光谱(PL)研究了膜厚、Mg 含量、退火温度及氧气氛等制备工艺对  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜的结构、形貌和光学性质的影响. 实验结果表明, Mg 含量  $x \leq 0.15$  时,  $Zn_{1-x}Mg_xO$  保持六角纤锌矿结构,  $0.25 \leq x \leq 0.35$  时为立方结构, 经过 600 °C 退火之后,  $Zn_{0.75}Mg_{0.25}O$  转化为六角纤锌矿结构, 后续退火有利于晶粒长大, 一定的氧气氛也有利于减少晶体缺陷和薄膜的  $c$  轴应力, 但是过量的氧气容易与 Mg 元素结合形成 MgO, 不利于 ZnO 六角纤锌矿结构的生长. 对  $Zn_{0.925}Mg_{0.075}O$  薄膜进行荧光光谱分析, 分析结果表明缺陷发光峰主要与锌空位、锌位氧( $O_{Zn}$ )或氧间隙( $O_i$ )等缺陷有关, 退火可以使紫外发射峰蓝移.

关键词:  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜, 制备工艺, 结构, 光学性质

PACC: 7360F, 7855

## 1. 引 言

ZnO 是一种重要的宽禁带半导体, 禁带宽度为 3.36 eV, 其化学性能稳定、材料来源丰富、价格低廉, 由于在激光二极管(LD)和在紫外甚至是蓝色光的光发射二极管(LED)的潜在的应用价值得到了广泛的关注, 是目前极具发展潜力的材料之一. 而  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜作为一种新兴的光电材料, 引起了人们的广泛关注, 通过改变 Mg 含量可以实现禁带宽度从 3.36 eV—7.8 eV 连续可调, 从而可以制得覆盖从蓝光到紫外光区域的半导体激光器. 据 Yang 等人<sup>[1]</sup>报道, 当  $x < 0.37$  时  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜仍然保持六角纤锌矿结构. 六角相的  $Zn_{1-x}Mg_xO$  合金薄膜适合做 ZnO/ $Zn_{1-x}Mg_xO$  超晶格<sup>[2]</sup>和多量子阱的势垒层<sup>[3]</sup>.

$Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜的制备方法很多, 如脉冲激光沉积(PLD)、分子束外延(MBE)、化学气相沉积(CVD)、磁控溅射(FMS)、溶胶-凝胶(sol-gel)等. PLD 是近年来发展起来的一种真空物理沉积工艺, 与其他的制膜技术相比有其独特的优势, 如靶膜成分保持一致, 生长条件易控, 薄膜质量高, 适用性强, 沉积

速率快, 污染小等. 目前, 质量较好的  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜大多采用蓝宝石或者  $ScAlMgO_4$  为衬底, Si 单晶使用的也比较广泛, 相对而言 Si 单晶价格更便宜, 更易于实现与现有的微电子器件集成. 本文采用 PLD 的方法在单晶 Si(100) 衬底上制备  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜, 研究工艺参数对薄膜结构、形貌及光学性质的影响.

## 2. 实 验

本文的靶是采用氧化物的方法, 将 ZnO、MgO (分析纯)粉末按照一定的配比经过研磨、预烧、压片, 最终在 1050 °C 下烧结 12 h 制备的不同 Mg 含量的  $Zn_{1-x}Mg_xO$  陶瓷靶. 采用 PLD 法在 Si(100) 衬底上制备出  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜, 衬底温度  $T_s = 450$  °C, 靶间距  $d = 50$  mm, 激光能量  $E_{pulse} = 190$  mJ/pulse, 激光频率  $f = 4$  Hz, 本底真空  $P = 5 \times 10^{-4}$  Pa, 沉积时间  $t$  为 30 min、40 min、45 min, 沉积氧压为 0 Pa、1.0 Pa, 为了镀膜均匀, 将靶托和基托转速设定为 6 r/min. 制备的薄膜再经过空气退火, 退火温度为 450 °C、500 °C、550 °C、600 °C、650 °C. 采用 X 射线衍射仪(XRD)、原子力显微镜(AFM)、扫描电镜(SEM)、能量弥散 X 射线探测器(EDX)、荧光光谱仪对样品进行表征, 研究

<sup>†</sup> E-mail: wangweina000@yahoo.com.cn

<sup>‡</sup> 通讯联系人. E-mail: physfangqq@126.com

了制备工艺对薄膜结构、形貌及光学性能的影响.

### 3. 实验结果与分析

#### 3.1. 厚度对 $\text{Zn}_{0.925}\text{Mg}_{0.075}\text{O}$ 薄膜结构及形貌的影响

我们利用 XRD 对不同厚度的  $\text{ZnMg}_{0.075}\text{O}$  薄膜进行表征,如图 1 所示,所有样品只出现  $34.2^\circ$  附近的 (002) 衍射峰,说明我们所制备的样品为六角纤锌矿结构且具有非常高的  $c$  轴择优取向的单晶薄膜.同时我们利用 EDX 对沉积时间为 40 min 样品的成分进行定性分析,如图 2 所示,由此可以证明薄膜中确有  $\text{Mg}$  的存在.结合 XRD 图谱,我们认为  $\text{Mg}^{2+}$  进入了  $\text{ZnO}$  晶格中,  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  薄膜仍然保持  $\text{ZnO}$  纤锌矿结构.

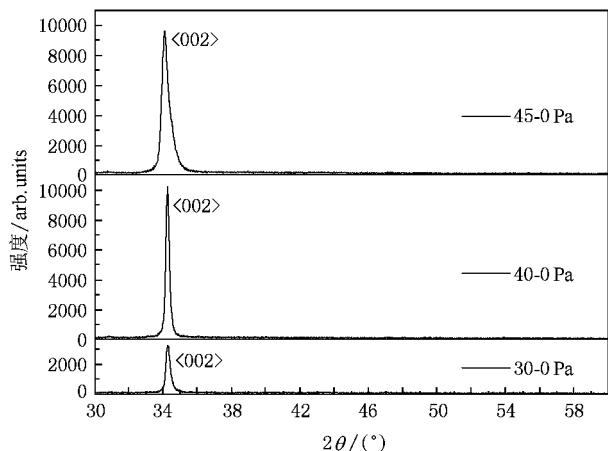


图 1 不同厚度  $\text{ZnMg}_{0.075}\text{O}$  薄膜的 XRD 图

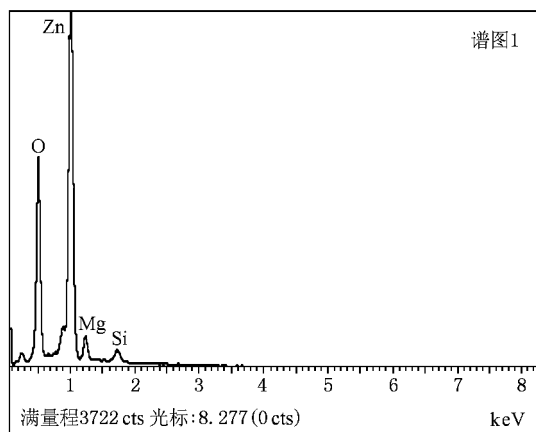


图 2  $\text{ZnMg}_{0.075}\text{O}$ -40 薄膜的 EDX 能谱图

我们计算了不同厚度  $\text{Zn}_{0.925}\text{Mg}_{0.075}\text{O}$  薄膜的晶体结构常数、晶粒尺寸  $D$  和  $c$  轴应力  $\sigma$  大小.计算公式

如下:

$$D = 0.89\lambda / B \cos\theta, \quad (1)$$

$$2d \sin\theta = \lambda, \quad (2)$$

$$a = d_{hkl} \sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2) + l^2(a/c)^2}, \quad (3)$$

$$c = 2d_{002} = \frac{\lambda}{\sin\theta}, \quad (4)$$

(1) 式中  $D$  为晶粒尺寸,  $\lambda$  为 X 射线源波长  $1.54056 \text{ \AA}$ ,  $B$  为半高全宽,  $\theta$  为衍射角. (2) 式中  $d$  为晶面间距. (3) 式中的  $d$  为晶面间距,  $h, k, l$  为密勒指数,  $a$  与  $c$  是晶格常数. 将 (4) 式计算出来的  $c$  轴晶格常数与  $\text{ZnO}$  晶体的  $c$  轴晶格常数  $c_0$  相比可以计算出来  $c$  轴方向上的应力  $\sigma$  (简称应力),

$$\sigma = [(2C_{13} - (C_{11} + C_{12})(C_{33}/C_{13}))] \xi_c, \quad (5)$$

代入  $\text{ZnO}C_j$  的值可以计算出

$$\sigma = -4.5 \times 10^{11} \xi_c (\text{N/m}^2). \quad (6)$$

$\sigma$  是负值为张应力, 表现为  $c$  轴的拉伸, 正值为压应力, 表现为  $c$  轴的压缩. 计算结果表明沉积时间为 40 min 的样品张应力最小, 晶粒尺寸最大, (002) 衍射峰最强, 这说明沉积时间为 40 min 薄膜结晶质量较好. 我们认为这种张应力是由衬底不匹配和位错引起的. 薄膜越薄, 衬底不匹配带来的应力越大, 但是随着薄膜厚度的增加, 柱状晶粒很难继续与衬底保持垂直生长, 在衬底表面附近晶格位错增多, 从而导致薄膜应力增加. 因此要获得高质量的  $\text{ZnMgO}$  薄膜控制生长时间是非常重要的.

我们利用 SEM 测试了结晶质量较好的沉积 40 min 的  $\text{ZnMg}_{0.075}\text{O}$  薄膜的截面, 如图 3 所示. 可以看出薄膜厚度为 124 nm, 薄膜表面平整, 生长均匀, 垂直于衬底表面柱状生长, 有高的致密度. 图 4(a), (b) 是沉积 30 min 和 40 min 的两个样品的 AFM 图, 可以看到薄膜的颗粒大小比较均匀, 平均颗粒直径

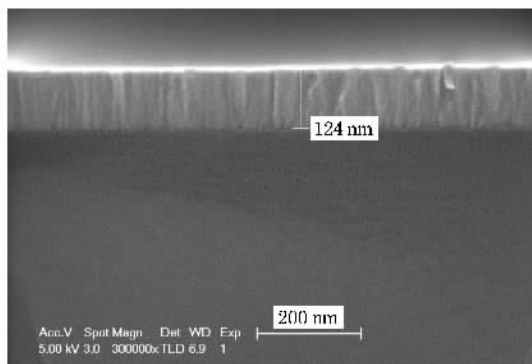


图 3  $\text{ZnMg}_{0.075}\text{O}$ -40 样品横截面 SEM 图

分别为 31.464 nm 和 31.618 nm,这与谢乐公式的计算结果较为接近.两个样品的表面粗糙度分别为 0.729 nm 和 0.615 nm,可以看到沉积时间为 40 min 的样品表面更为平整.这也说明了沉积时间为 40 min 薄膜结晶质量较好.根据成膜原理,我们认为溅射到衬底表面的原子首先在表面形成 1—2 层单原

子层,然后再在这些原子层上吸附沉积原子,并以三维生长的方式形成小岛,最终成膜.由于  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜各个晶面的表面能不同(002)晶面的表面能最低,所以(002)面的生长速率最快<sup>[4]</sup>.因为  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜是(002)择优取向,并且岛状生长,可以看到薄膜表面柱状晶顶部呈现三角形形状.

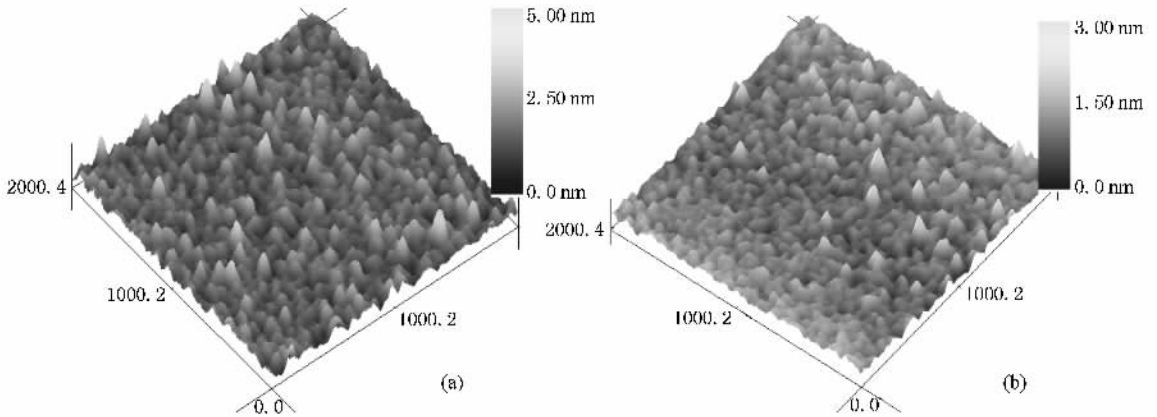


图 4 (a)  $ZnMg_{0.075}O-30-0Pa$  薄膜 AFM 图 (b)  $ZnMg_{0.075}O-40-0Pa$  薄膜 AFM 图

### 3.2. Mg 含量对 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜结构及形貌的影响

图 5(a)(b)分别是 450 °C 温度下生长不同 Mg 含量的  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜在退火前和 600 °C 退火后的 XRD 图,从图中可以看到:当靶材中 Mg 含量  $x \leq 0.15$  时,薄膜仍然保持六角纤锌矿结构;当  $0.25 \leq x \leq 0.35$  时,样品为立方结构;当  $x = 0.65$  时,为非晶态.同时可以看到,无论是六角纤锌矿结构还是立方结构,随着 Mg 含量的增加衍射峰强度减小,半高宽增大,而且  $x = 0.25$  的薄膜经 600 °C 后续退火转化为六角纤锌矿结构.

从图 5(a)中还可以看出随着 Mg 含量的增加(002)衍射峰向大角度方向移动,这是因为  $Mg^{2+}$  离子半径(0.057 nm)比  $Zn^{2+}$  离子半径(0.060 nm)小, $Mg^{2+}$  取代  $Zn^{2+}$  后引起晶格常数变小所致<sup>[5,6]</sup>.Chang 等人<sup>[7]</sup>的研究也发现 Mg 含量增加导致(002)衍射峰向大角度方向移动,强度减小,晶粒尺寸减小,表面粗糙度增加.但因为  $Zn^{2+}$  和  $Mg^{2+}$  的离子半径很相似,所以晶格常数的下降很小.由 XRD 计算薄膜的晶粒尺寸得到,Mg 的掺入不利于晶粒的长大.随着 Mg 含量的增加,薄膜结晶质量变差,晶粒尺寸减小.这与吴春霞等人的研究较为一致<sup>[7,8]</sup>.

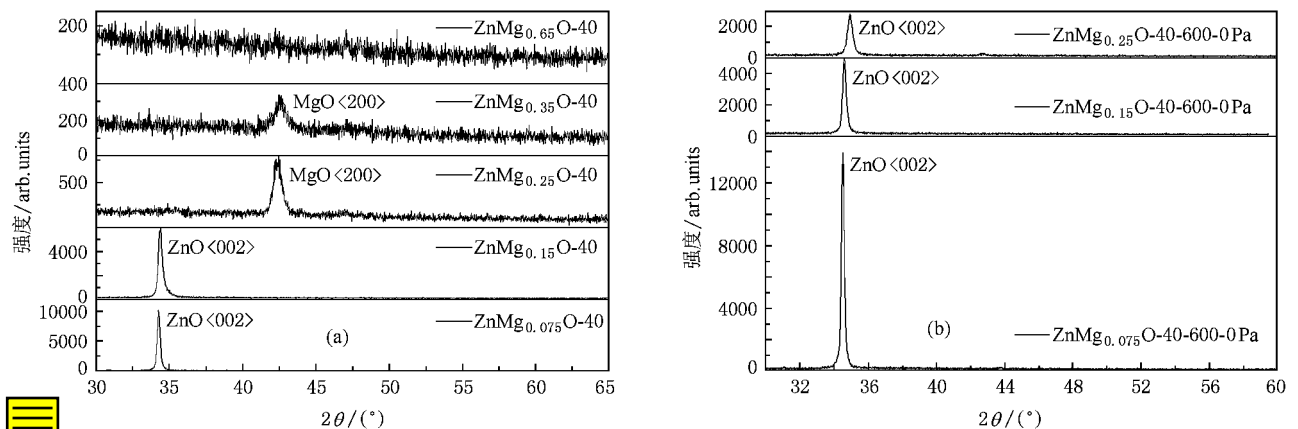


图 5 (a)不同 Mg 含量  $ZnMg_xO$  薄膜的 XRD 图 (b)600 °C 退火不同 Mg 含量  $ZnMg_xO$  薄膜的 XRD 图

### 3.3. 退火对 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜结构及形貌的影响

我们通过对在沉积时间为 40 min, 衬底温度  $T_s = 450\text{ }^\circ\text{C}$  条件下制备的样品进行后退火, 后续退火升温速率为  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , 保温时间 1 h. 图 6 是不同退火温度  $ZnMg_{0.25}O$  薄膜的 XRD 图, 从图中可以得出, 未退火样品的 XRD 图谱中只有  $MgO$  立方相 (200) 峰, 经空气中  $450\text{ }^\circ\text{C}$  退火之后 (200) 衍射峰向大角度方向移动, 由原来的  $42.46^\circ$  增加到  $42.70^\circ$ , 晶格常数  $c$  减小. 这是因为  $Mg^{2+}$  离子半径 ( $0.057\text{ nm}$ ) 比  $Zn^{2+}$  离子半径 ( $0.060\text{ nm}$ ) 小, 后续退火导致立方相  $ZnMgO$  中  $Zn^{2+}$  离子含量下降, 使得晶格常数减小. 当退火温度进一步增加到  $550\text{ }^\circ\text{C}$  时, 薄膜由立方结构转变为六角纤锌矿结构. 随着退火温度继续增加到  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , 晶格常数  $c$  减小, 应力增大, 到达  $650\text{ }^\circ\text{C}$  时晶格常数  $c$  增大, 应力减小, 同时在  $42.66^\circ$  的位置出现  $MgO$  (200) 峰. 这是因为  $Zn$  的饱和蒸气压比  $Mg$  的大<sup>[9]</sup>, 更容易挥发. 随着退火温度增加  $Zn/Mg$  相对含量减小, 晶格常数  $c$  减小, 但是当退火温度达到  $650\text{ }^\circ\text{C}$  时, 六方晶格中的  $Mg$  游离出来与空气中的  $O_2$  结合, 形成立方相的  $MgO$  致使纤锌矿晶格中  $Mg$  含量下降, 因而晶格常数  $c$  增大.

同时我们也对  $ZnMg_{0.075}O$  薄膜进行后续退火, 研究了退火对其结构和形貌的影响. 图 7 是  $ZnMg_{0.075}O$  薄膜的 XRD 图, 从图中可以看出  $Mg$  含量为 0.075 的样品经过  $600\text{ }^\circ\text{C}$  退火之后,  $ZnMgO$  (002) 衍射峰向大角度方向移动, 这是由于退火导致  $Zn$  挥发的结果. 通过计算得到退火之后晶粒尺寸变大, 由退火前的  $31.88\text{ nm}$  增大到  $31.91\text{ nm}$ . 图 8 (a) (b) 是  $ZnMg_{0.075}O$  薄膜退火前后的 AFM 图 (a) 样品和 (b)

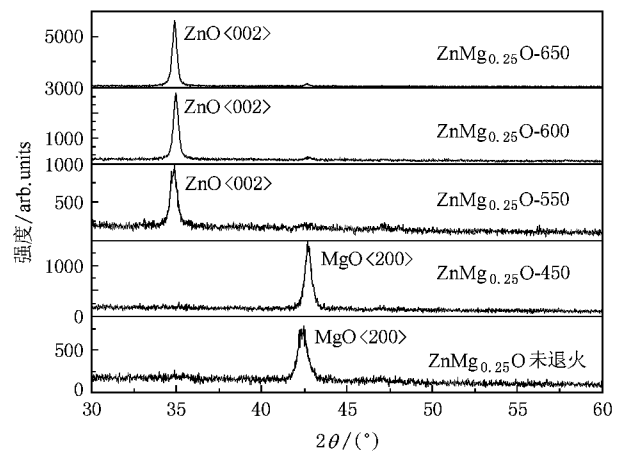


图 6 不同退火温度  $ZnMg_{0.25}O$  薄膜的 XRD 图

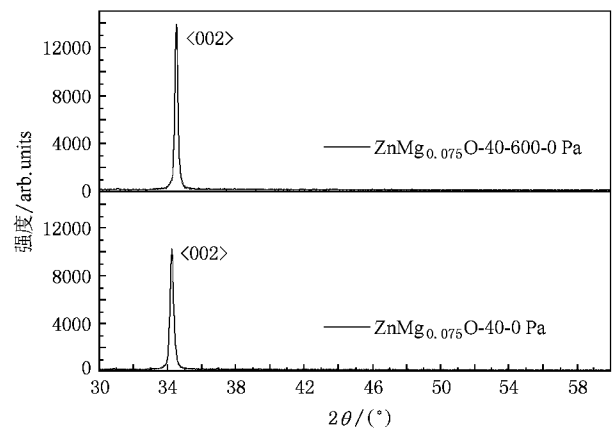


图 7 不同退火温度  $ZnMg_{0.075}O$  薄膜的 XRD 图

样品的平均颗粒大小为  $31.618\text{ nm}$  和  $87.280\text{ nm}$ , 从图中也可以看出  $600\text{ }^\circ\text{C}$  退火之后, 晶粒尺寸变大, 这与我们通过 XRD 数据计算的结果符合. Li 等<sup>[10]</sup>的

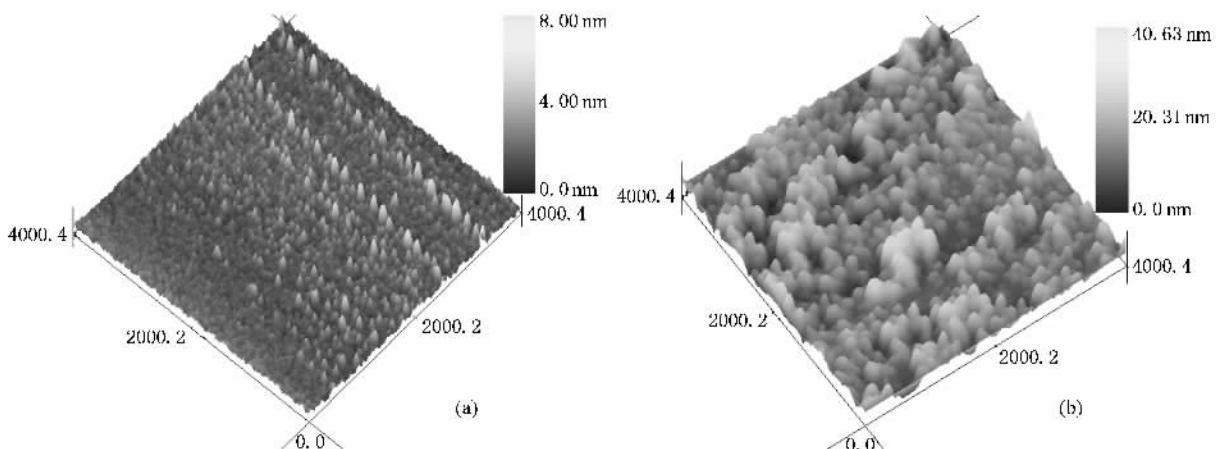


图 8 (a)  $ZnMg_{0.075}O$ -40-0Pa 薄膜 AFM 图 (b)  $ZnMg_{0.075}O$ -40-600-0Pa 薄膜 AFM 图

实验也得出退火过程使得晶粒长大. 我们认为这是因为退火过程中  $ZnMgO$  发生再结晶, 较大的晶粒合并周围的小晶粒而长大. 晶粒长大, 表面粗糙度增加, 粗糙度为 7.408 nm.

### 3.4. 氧压对 $Zn_{0.925}Mg_{0.075}O$ 薄膜结构及形貌的影响

图 9(a) 是氧压为 0 Pa 和 1.0 Pa 两样品的 XRD 图 (b) 是 1.0 Pa 氧压下生长的样品 600 °C 退火前后的 XRD 图. 我们计算了样品的微结构参数, 计算结果表明, 未退火样品在 1.0 Pa 下生长的样品的 (002) 衍射峰强度是 0 Pa 高真空下生长的样品的 4 倍多, 晶粒尺寸比高真空下生长的薄膜小, 应力也小, 结晶质量明显变好. 这是因为在富氧条件下 (1.0 Pa), 等离子体与氧气分子碰撞的机会大, 薄膜更加符合化学计量比, 晶体缺陷减少, 内应力也减小. 而样品经过 600 °C 后续退火后 (002) 衍射峰强度又明显减小 (见图 9(b)). 这是因为在 600 °C 下退火,  $Zn$  挥发, 晶体表面缺陷又增多, 导致应力增大. 另外, 与 1.0 Pa 氧压下生长的样品相比, 真空下生长的样品的 (002) 衍射峰强度明显减小 (见图 9(a)), 这是由于在  $\sim 10^{-4}$  Pa 真空下, 处于严重缺氧状态, 晶体缺陷较多, 如氧空位缺陷等. 因此, 适量的氧压有利于提高薄膜的晶体质量.

另一方面, 氧压对薄膜厚度也有影响, 实验发现, 在其他条件不变的情况下, 适量氧压下的薄膜比真空下生长的厚度要厚些. 我们认为真空条件下, 激光烧蚀靶表面溅射出来的等离子体达到衬底表面的原子能量大, 大部分离子被反射出来, 导致沉积速率减慢, 厚度相比于 1.0 Pa 氧压下生长的样品要薄, Wang 等人<sup>[11]</sup> 实验得出氧压小于 1.5 Pa 时, 随着氧压加大膜厚增加, 和我们的实验结果是一致的.

图 9(a) 中的插图, 是 1.0 Pa 下生长的样品在 43.72° 处的放大图, 可以看到样品出现相的分离, 有  $MgO$  (200) 相析出. 我们认为在富氧条件下生长样品,  $Mg$  容易与  $O_2$  结合形成  $MgO$ , 这不利于  $Mg$  进入  $ZnO$  六方晶格, 因此, 氧压不能太大.

图 10 是在 1.0 Pa 氧气氛下制备的样品的 AFM 图. 样品的平均颗粒度为 26.985 nm, 比真空条件下获得的样品颗粒度要小, 表面颗粒圆滑. 我们认为真空条件下, 成膜室气体分子较少, 激光烧蚀靶表面溅射出来的等离子体与气体分子碰撞的机会较小, 达到衬底表面的原子能量大, 有足够的能量迁移到合

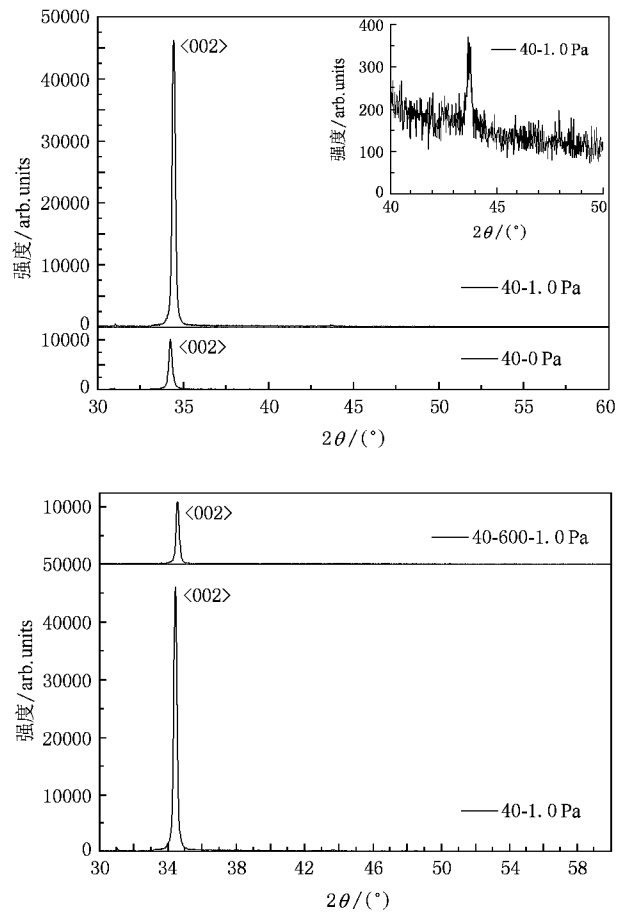


图 9 (a) 0 Pa 和 1.0 Pa 两个  $ZnMg_{0.075}O$  样品的 XRD 图 (b) 1.0 Pa 下生长的  $ZnMg_{0.075}O$  薄膜退火前后的 XRD 图

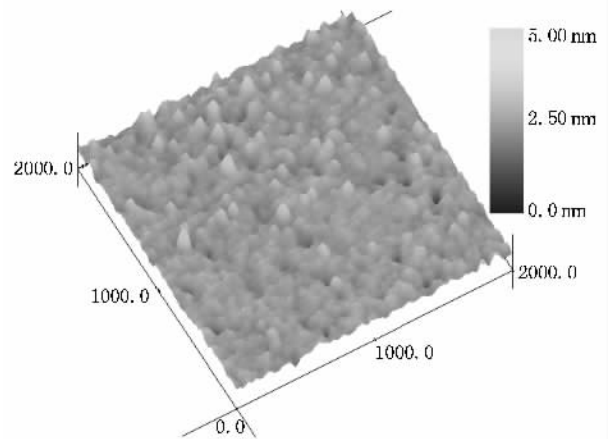


图 10  $ZnMg_{0.075}O$ -40-1Pa 薄膜 AFM 图

适的位置成核, 同时部分原子被反射出来, 导致沉积速率减慢, 晶核有足够的时间长大. Yang 等人<sup>[12]</sup> 也指出过量的氧会抑制晶粒的长大. 另外从图中可以明显看出薄膜表面出现孔洞, 粗糙度 (0.725 nm) 有

所增加. 1.0 Pa 氧气氛条件下等离子体与气体分子碰撞的机会大, 达到衬底表面的原子能量变小, 不利于原子迁移, 同时被反射的原子数目也减小, 沉积速率加快, 晶核没有足够的能量和时间长大, 从而导致晶粒细小, 薄膜偏厚. 因而较细小的晶粒达到一定的长度开始弯曲, 与近邻的晶粒分离而出现孔洞.

### 3.5. 退火和氧气氛对 $Zn_{0.925}Mg_{0.075}O$ 薄膜荧光光谱的影响

光致荧光光谱不仅能够反映薄膜的发光特性, 而且还可以反映薄膜的缺陷情况. 为了进一步研究  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜的光学性质, 我们对沉积时间为 40 min 的  $ZnMg_{0.075}O$  薄膜 A, B, C 进行光致荧光分析 (激发波长为 325 nm), 其中 A, B, C 分别为 0 Pa 高真空生长的后退火样品、0 Pa 高真空生长的未退火样品和 1 Pa 氧压下生长未退火样品, 如图 11 所示. 从图中可以看到 A 样品相对于 B 样品紫外峰强度减小, 绿光发光带强度增强. 这是因为退火导致薄膜表面 Zn 挥发, O 元素吸附, 晶体缺陷浓度增加, 增强了由缺陷引起的绿光带发射强度. 仔细观察 A, B 两样品紫外发光峰峰位, 可以发现退火之后紫外发光峰蓝移. 我们认为这也是由于薄膜表面 Zn 挥发导致 Mg 在薄膜中相对含量增加, 从而改变了薄膜的晶格常数, 改变了能带间隙, 导致了紫外发光峰蓝移. C 样品相对于 B 样品, 紫外发光峰的半高宽减小, 紫外发光峰和绿光带发射强度都有所增加. 大多数研究认为近紫外发光来源于近带边激子跃迁, 对绿光带的发光机理则有不同的观点, 主要集中在氧缺陷上, 其中部分研究人员认为是由氧空位 ( $V_o$ ) 引起的<sup>[13, 14]</sup>. 从我们的实验可以看出, 样品 A 和 C 绿光带发射强度比高真空下制备的样品 B 要强很多. 对于样品 A, 600 °C 退火可以导致 Zn 挥发、O 吸附, 而在富氧下生长的样品 C 也应比高真空下生长的样品的氧空位缺陷少, 因此我们认为绿光发光带与氧空位缺陷关系不大, 主要与锌空位、锌位氧 ( $O_{Zn}$ ) 或者是氧间隙 ( $O_i$ ) 等缺陷有关.

研究 B, C 两样品紫外峰峰位移动情况, 可以发现 B 样品相对 C 样品紫外发光峰蓝移 5.6 nm. C 样品是在富氧下制备的, 沉积到薄膜中的 Mg 元素容易与 O 结合形成 MgO, 这在图 9(a) 中已经反应出

来. Mg 元素形成 MgO 必然导致进入 ZnO 六方晶格中的 Mg 含量降低, 因此 B 样品中进入六方晶格中的 Mg 相对含量高于 C 样品, 从而导致紫外发光峰蓝移.

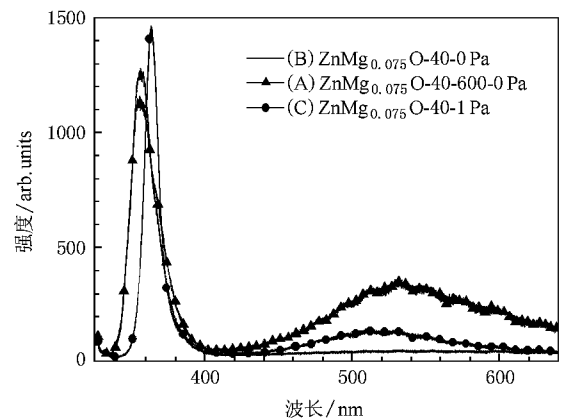


图 11 不同制备条件下  $ZnMg_{0.075}O$  薄膜室温光致发光光谱

## 4. 结 论

在我们所制备的薄膜中, 沉积时间为 40 min 的薄膜厚度为 124 nm 的薄膜, 表面张应力最小, 粗糙度较低. 制备的  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜在  $x \leq 0.15$  时, 为六角纤锌矿结构.  $0.25 \leq x \leq 0.35$  时, 属于立方结构;  $x = 0.65$  时, 则为非晶态.  $x = 0.25$  的样品经过 550 °C 退火后可转为六角纤锌矿结构, 但过高的退火温度不利于 Mg 的掺杂. 同时发现, 随着 Mg 掺入量的增加, 晶格常数减小, 薄膜表现为张应力, 结晶质量受到影响. 退火可以释放薄膜的内应力, 有利于原子在衬底表面跃迁到合适的位置, 有利于晶粒的长大, 但膜表面粗糙度增加. 1.0 Pa 的氧气氛有利于减少晶体缺陷, 减小膜的  $c$  轴应力, 但是过量的氧气很容易与 Mg 元素结合形成 MgO, 不利于 Mg 掺入到 ZnO 的六方晶格中. 同时发现, 进一步退火可致 1.0 Pa 氧压下生长的薄膜缺陷增多. 通过对  $Zn_{0.925}Mg_{0.075}O$  薄膜发光性质研究, 我们认为绿光发光带与氧空位缺陷关系不大, 主要与锌空位、锌位氧 ( $O_{Zn}$ ) 或氧间隙 ( $O_i$ ) 等缺陷有关. 退火使紫外峰蓝移、强度减弱, 绿光带强度增加. 制备高质量的  $Zn_{1-x}Mg_xO$  薄膜应严格控制膜厚、氧压以及退火温度等因素.

- [ 1 ] Yang W , Hullavarad S S , Nagaraj B , Takeuchi I , Sharma R P , Venkatesan CSRT 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 3424
- [ 2 ] Ohtomo A , Kawasaki M 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 980
- [ 3 ] Makino T , Chia C H , Tuan N T , Sun H D , Segawa Y 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 975
- [ 4 ] Chen M , Wei H L , Liu Z L , Yao K L 2001 *Acta. Phys. Sin.* **50** 2446 ( in Chinese ) 陈 敏、魏合林、刘祖黎、姚凯伦 2001 物理学报 **50** 2446 ]
- [ 5 ] Zhao D X , Liu Y C , Shen D Z , Lu Y M , Zhang J Y , Fan X W 2001 *Journal of Applied Physics* **90** 5561
- [ 6 ] Shan F K , Kim B I , Liu G X , Liu Z F , Sohn J Y , Lee W J , Shin B C , Yu Y S 2004 *Journal of Applied Physics* **95** 4772
- [ 7 ] Chang R C , Chu S Y , Yeh P W , Hong C S , Kao P C , Huang Y J 2008 *Sensors and Actuators B* **132** 290
- [ 8 ] Wu C X , Lü Y M , Li B H , Wei Z P , Liu Y C , Shen D Z , Zhang J Y , Fan X W 2004 *Chinese Journal of Luminescence* **25** 277 ( in Chinese ) 吴春霞、吕有明、李炳辉、魏志鹏、刘益春、申德振、张吉英、范希武 2004 发光学报 **25** 277 ]
- [ 9 ] Ohtomo A , Kawasaki M , Koida T , Masubuchi K , Koinuma H 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 2466
- [ 10 ] Li Z J , Shen W Z , Xue S W , Zu X T 2008 *Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects* **320** 156
- [ 11 ] Wang K , Ding Z B , Yao S D , Zhang H , Tan S L , Xiong F , Zhang P X 2008 *Materials Research Bulletin*
- [ 12 ] Yang C T , Zeng Z Y , Chen Z , Liu J S , Zhang S R 2006 *Journal of Crystal Growth* **293** 299
- [ 13 ] Lin B X , Fu Z X 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 943
- [ 14 ] Vanheusden K , Seager C H , Warren W L , Tallant D R , Voigt J A 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 403

## Influence of fabrication technique on structure and photoluminescence of $Zn_{1-x}Mg_xO$ thin films

Wang Wei-Na<sup>†</sup> Fang Qing-Qing<sup>‡</sup> Zhou Jun Wang Sheng-Nan Yan Fang-Liang Liu Yan-Mei Li Yan Lü Qing-Rong

( Key Laboratory of Opto-electronic Information Acquisition , School of Physics and Material Science , Anhui University , Hefei 230039 , China )

( Received 24 September 2008 ; revised manuscript received 15 November 2008 )

### Abstract

Single-crystalline  $Zn_{1-x}Mg_xO$  thin films with  $c$ -axis orientation have been deposited on  $Sr(100)$  substrate by pulsed laser deposition. The effect of the thickness , Mg content , annealing temperature and oxygen atmosphere on the structure , morphology and photoluminescence of the  $Zn_{1-x}Mg_xO$  thin films are studied by X-ray diffraction , atomic force microscopy , scanning electron microscopy and photoluminescence spectra. The results indicate that the hexagonal wurtzite type of  $Zn_{1-x}Mg_xO$  can be stabilized up to Mg content  $x < 0.15$  , and the cubic type can be observed when  $0.25 \leq x \leq 0.35$ . The grain size of the samples increased by the post-annealing , and the structure of the  $Zn_{0.75}Mg_{0.25}O$  film changed from cubic to hexagonal wurtzite type when annealed at  $600^\circ C$  . An appropriate oxygen pressure can reduce both the number of defects and the  $c$ -axis stress. But superfluous oxygen is apt to combine with Mg and hinders the growth of hexagonal wurtzite type ZnO. Photoluminescence spectrum indicates that the defect-level peak is mainly related with the zinc vacancy , substitutional O on the zinc site (  $O_{Zn}$  ) and interstitial oxygen vacancies (  $O_i$  ) , and the ultraviolet emission peak has a blue shift due to annealing.

**Keywords :**  $Zn_{1-x}Mg_xO$  thin films , fabrication technique , structure , optical property

**PACC :** 7360F , 7855

<sup>†</sup> E-mail : wangweina000@yahoo.com.cn

<sup>‡</sup> Corresponding author. E-mail : physfangqq@126.com