

氧分压对 Mg 掺杂 ZnO 薄膜结晶质量和光学特性的影响*

鲍善永 董武军 徐 兴 栾田宝 李 杰 张庆瑜[†]

(大连理工大学物理与光电工程学院三束材料改性教育部重点实验室, 大连 116024)

(2010年5月26日收到; 2010年6月21日收到修改稿)

利用脉冲激光沉积技术, 通过改变沉积过程中的氧气压力, 在蓝宝石(0001)基片上制备了一系列 ZnMgO 合金. 通过 X 射线衍射、反射和透射光谱以及室温和变温荧光光谱, 对薄膜的结构和光学性能进行了系统地表征, 分析了工作气压对 ZnMgO 合金薄膜的结晶质量及光学特性的影响. 研究表明: 随着沉积环境中氧气压力的增大, ZnMgO 薄膜的结晶质量下降, 富氧环境下, 与蓝宝石晶格平行的 ZnO 晶粒的出现是导致薄膜结晶质量下降的主要原因; 相对于本征 ZnO, 不同氧气环境下沉积的 ZnMgO 薄膜的紫外荧光峰均出现了不同程度的蓝移. 随着工作气压的增大, ZnMgO 薄膜的紫外荧光峰峰位从 3.374 eV 逐渐红移到 3.332 eV, 氧气压力增加导致的 ZnMgO 薄膜中 Mg 含量的减少是紫外荧光峰红移主要原因; 与 ZnO 薄膜相比, ZnMgO 薄膜的紫外 PL 光谱存在着明显的宽化现象, 而且主要由两个荧光峰构成, 分别对应为束缚激子复合过程和局域激子复合过程; ZnMgO 薄膜中束缚激子的激活能较大, 并随薄膜沉积环境中氧气压力的增加有逐渐增大的趋势.

关键词: ZnO, Mg 掺杂, 脉冲激光沉积, 薄膜生长, 光学特性

PACS: 68.55. ag, 78.55. Et, 78.66. Hf, 81.05. Dz

1. 引 言

ZnO 是新一代 II-VI 族宽禁带半导体材料, 室温下的光学禁带宽度约为 3.28 eV, 晶体结构为六方纤锌矿结构, 激子束缚能为 60 meV. 作为以光电器件为应用目的的 ZnO 材料研究, 通过选择掺杂元素及控制掺杂元素的浓度来调节 ZnO 的禁带宽度是人们普遍关注的重点之一^[1-7]. 用 Mg 原子来替代部分 Zn 原子形成 ZnMgO 合金, 可以导致 ZnO 材料的禁带宽度增加, 从而使 ZnMgO 合金在深紫外光波段光电器件以及 ZnO 基量子阱中有着广阔的应用前景^[8-11].

研究表明, 与本征 ZnO 类似, ZnMgO 合金也有较大的激子束缚能, 约为 50 meV^[12], 在室温的条件下就可以观察到激子效应; 当 Mg 的含量达到 33 at% 时, ZnMgO 合金的室温光学禁带宽度达到 3.99 eV^[1], 比 ZnO 的带隙 3.28 eV 宽约 0.7 eV. 与本征 ZnO 的低温光致荧光(PL)光谱不同, 由于阳离

子替位的随机性, ZnMgO 合金的低温紫外荧光峰存在明显的宽化现象, 而且不对称^[13], 与尖锐的本征 ZnO 紫外 PL 峰形成鲜明的对比. ZnMgO 合金的紫外荧光峰的宽化现象在 MgO 含量达到 4 at% 时就相当明显, 已经不能直接指认出它们是由那些复合过程产生的. 目前, 有关 ZnMgO 合金紫外荧光的识别还存在一定的争论^[14].

本文利用脉冲激光沉积(PLD)技术, 通过改变沉积过程中的氧气压力, 在蓝宝石(0001)基片上制备了一系列 ZnMgO 合金. 通过 X 射线衍射(XRD)、反射和透射光谱以及室温和变温 PL 光谱, 对薄膜的结构和光学性能进行了系统地表征, 分析了工作气压对 ZnMgO 合金薄膜的结晶质量及光学特性的影响, 并且对紫外荧光峰的起源进行了探讨.

2. 实验方法

Zn_{1-x}Mg_xO 薄膜的制备是在 PLD-450b 型脉冲激光沉积设备上完成的. 激光光源采用 Brilliant B

* 国家自然科学基金(批准号:10774018)和国家重点基础研究发展计划(批准号:2007CB616902)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: qzhang@dlut.edu.cn

型 Nd: YAG 脉冲激光器, 倍频后的输出波长为 532 nm, 脉冲宽度为 27 ns, 单脉冲能量为 110 mJ, 脉冲频率为 10 Hz. 激光束经焦距为 200 mm 的球面镜聚焦后, 经光学石英窗口入射到 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 陶瓷靶上. $Zn_{1-x}Mg_xO$ 陶瓷靶是用 99.99% 的 ZnO 粉末和纯度为 99.999% 的 MgO 粉末均匀混合后, 在 950 °C 的高温下烧结而成, 其中 $x = 0.05$. $Zn_{1-x}Mg_xO$ 陶瓷靶的直径为 60 mm. 薄膜生长用的基片采用 10 mm × 10 mm × 1 mm 的 (0001) 取向的蓝宝石单晶片. 蓝宝石基片的清洗方法为: 首先将蓝宝石基片依次放入丙酮、乙醇和去离子水中, 分别用超声波清洗 5 min; 然后, 用干燥 N_2 气吹干后, 快速放入真空室. 基片温度加热到 600 °C, 沉积时间为 120 min. $ZnMgO$ 薄膜生长的工作气压分别为 1.0×10^{-4} , 1.0×10^{-2} , 1.0 和 10 Pa, 工作气压由纯度为 99.995% 的高纯氧气控制. 真空室的本底压力为 1.0×10^{-4} Pa. 为了保证沉积薄膜和靶材烧蚀的均匀性, 靶材和基片均匀速旋转.

$Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜的结构和结晶质量分析是在 Bruker-D8 型多功能薄膜 X 射线衍射仪上进行的, X 射线源为 CuK_{α} 辐射, 波长为 $\lambda = 0.15418$ nm. $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜的室温和低温 PL 光谱是在卓立汉光 SBP500 型光栅光谱仪上完成的, 采用 He-Cd 激光器作为激发源, 激光波长是 325 nm, 发光光谱的波长扫描范围为 330—600 nm. 透射光谱和反射光谱是在 MAYA2000PRO 型光谱仪上完成的, 采用 DH-2000-BAL 型氘-卤复合光源. 通过拟合薄膜的透射和反射光谱得到有关薄膜的厚度和光学禁带宽度等物理参数.

3. 结果与分析

3.1. 工作气压对 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜结晶质量的影响

图 1 是不同工作气压下 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜的 XRD 谱, 其中的插图是 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 合金 (0002) 衍射峰的归一化谱. 从图中可以看出, 不同工作气压下沉积的薄膜仅有 ZnO 的 (0002) 和 (0004) 衍射峰, 说明薄膜具有良好的 c 轴取向, 而且 Mg 的掺入也没有导致新相的形成. 随着工作气压的增加, (0002) 衍射峰的峰位逐渐向高角移动, 对应的 c 轴的晶格常数变化约为 5%. 有多种可能导致晶格常数的变化, 主要有薄膜中 Mg 的含量和薄膜应力. 第

一性原理计算表明, $ZnMgO$ 合金的晶格常数随 Mg 含量的增加而减小, 但 $x = 0.125$ 时的晶格常数 c 相对于 ZnO 减小不足 2%; 而且, 我们的薄膜制备采用同一成分的陶瓷靶, 不同氧气压力下沉积的薄膜成分可能存在 Mg 含量的变化, 但不应该太大. 因此, 薄膜中 Mg 含量的变化不可能是导致晶格常数变化的主要原因. 另外, 薄膜沉积是在同一温度下进行的, 因基片和薄膜之间热膨胀系数的差异所产生的热应力不应该是晶格变化的主要原因. 所以, 我们认为, 薄膜晶格常数的变化应该是薄膜结晶质量不同而导致的晶格应变不同所引起的. $Zn_{1-x}Mg_xO$ 合金 (0002) 衍射峰的信噪比随沉积气压的增加而下降, 就是薄膜结晶质量下降的有力证据.

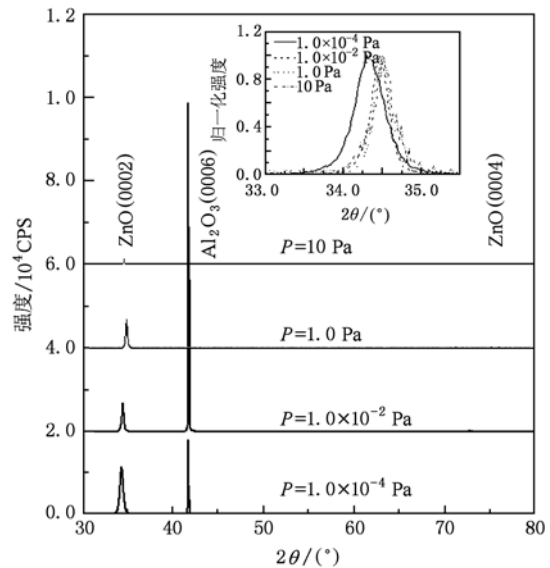


图 1 不同工作气压下沉积的 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜的 XRD 曲线

为了更准确地评价薄膜的结晶质量, 我们对 $ZnMgO$ 合金的 (0002) 衍射峰进行了摇摆曲线 (rocking curve) 分析, 如图 2 所示. 从图中可以看到, 随着工作气压的增加, 摇摆曲线的半峰宽从 1.0×10^{-4} Pa 时的 1.3° 逐渐增加到 10 Pa 时的 3.8° , 且与 $\theta-2\theta$ 扫描结果具有很好的关联, 说明工作气压的增加确实导致了 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜的结晶质量下降, 并引起薄膜应变的不同. 在工作压力为 1.0×10^{-4} Pa 下沉积的本征 ZnO 薄膜的摇摆曲线半峰宽仅为 $0.2^\circ-0.3^\circ$, 而相同条件下沉积的 $ZnMgO$ 合金 (0002) 衍射峰的摇摆曲线半峰宽增加了约 1° , 说明 Mg 掺杂也是导致薄膜结晶质量下降的重要原因之一.

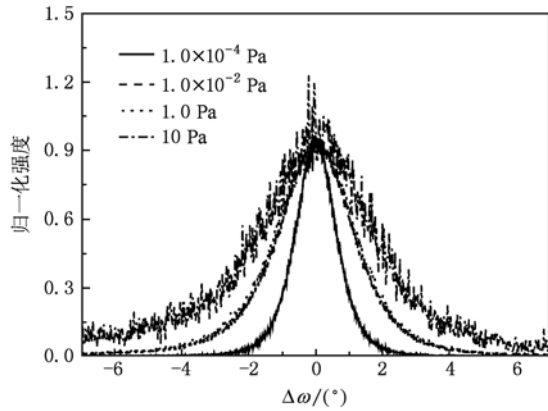


图2 不同工作气压下沉积的 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜的摇摆曲线

为了进一步了解氧气环境对薄膜生长的影响,我们测量了不同工作压力下沉积的 $ZnMgO$ 薄膜与蓝宝石基片之间的外延关系,如图3所示,其中蓝宝石 ϕ 扫描的是 $(11\bar{2}3)$ 晶面, $ZnMgO$ 薄膜 ϕ 扫描的是 $(10\bar{1}3)$ 晶面. 从图中可以看出,氧气环境对 $ZnMgO$ 薄膜与蓝宝石基片之间的外延关系影响非常明显. 当工作压力为 1.0×10^{-4} Pa 时, $ZnMgO$ 薄膜与蓝宝石基片之间的外延关系为 $ZnMgO(0001)//Al_2O_3(0001)$, $ZnMgO[10\bar{1}0]//Al_2O_3[11\bar{2}0]$, 说明此时的 $ZnMgO$ 晶粒与蓝宝石基片间的晶格都是以旋转 30° 的形式匹配的;但是,当工作压力增加到 1.0×10^{-2} Pa 时,除了上述的外延关系外,还出现了 $ZnMgO(0001)//Al_2O_3(0001)$, $ZnMgO[10\bar{1}0]//Al_2O_3[10\bar{1}0]$ 的外延关系,即出现了与蓝宝石晶格平行的 $ZnMgO$ 晶粒. 由于通过旋转 30° 的形式匹配的失配度为 18% , 而晶格平行时的失配度高达 32% , 所以,与蓝宝石晶格平行的 $ZnMgO$ 晶粒的结晶质量远远低于以旋转 30° 的形式生长的晶粒,是 $ZnMgO$ 薄膜结晶质量下降的主要原因. 当工作压力增加到 10 Pa 时,由于薄膜结晶质量的下降,薄膜与基片的外延关系已经无法确定.

Yoshikawa 等人在 ZnO 薄膜制备中也观察到这种外延关系的变化,并认为是蓝宝石基片表面 Al 层和 O 层的差异所导致的^[15]. 显然,这种观点无法解释我们的实验结果. 我们认为,工作压力导致的外延关系的变化可能与 PLD 方法沉积 $ZnMgO$ 薄膜的生长机制有关. 当沉积压力比较低时, $ZnMgO$ 薄膜生长处于缺氧状态,表面原子的成核以 Zn(和 Mg)原子的扩散为主,扩散活性比较强;同时,由于真空度比较高,激光蒸发出来的靶原子具有比较大平均

自由程,使得沉积原子具有比较大的动能. 因此,可以使表面原子成核弛豫到晶格形变能相对较低的旋转 30° 匹配. 当工作压力比较高时,一方面, $ZnMgO$ 薄膜生长处于富氧状态,到达表面的氧原子的比例增加使得表面原子的成核过程转变为以 ZnO (和 MgO)分子扩散为主,扩散活性相对较低;另一方面,工作气压增加导致激光蒸发出来的靶原子平均自由程减小,使得沉积原子因原子间的碰撞损失了大部分的动能,进而影响到表面原子的运动活性,使得部分表面原子成核无法弛豫到晶格形变能相对较低的旋转 30° 匹配.

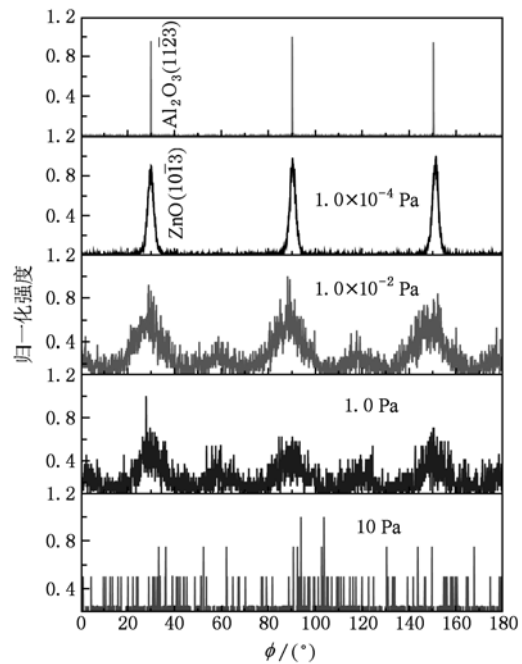


图3 不同工作气压下沉积的 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜与蓝宝石基片之间的外延关系

3.2. 工作气压对 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜光学性能的影响

根据半导体的能带理论, ZnO 直接带隙半导体材料的吸收系数与光学带隙宽度 E_g 之间的关系为^[16,17]

$$\alpha^2 \propto h\nu - E_g, \quad (1)$$

其中 E_g 为薄膜的光学带隙宽度, $h\nu$ 为入射光子能量, α 为相应波长处的吸收系数. 因此,可以根据 $\alpha^2-h\nu$ 曲线确定薄膜的光学带隙宽度. 图4是不同工作气压下 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜的 $\alpha^2-h\nu$ 曲线. 从图中可以看出,尽管采用的是同一 Mg 掺杂比例的陶瓷靶,但由于工作气压的不同,薄膜的紫外吸收边存在一定的差异. 对于不同工作气压下沉积的 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄

膜,根据透射光谱所确定的光学禁带宽度为 3.305 ± 0.015 eV,比本征 ZnO 的光学禁带宽度 3.27 ± 0.01 eV 有明显的蓝移^[17].

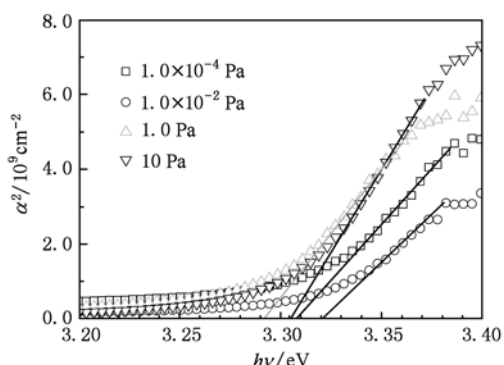


图4 不同工作气压下 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜的 $\alpha^2-h\nu$ 关系

为了进一步了解氧气环境对 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜禁带宽度的影响,我们测量了不同工作气压下 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜的 PL 光谱,如图 5 所示.为了比较,图中同时给出了 PLD 沉积的纯 ZnO 薄膜的 PL 光谱.从图中可以看出,纯 ZnO 的紫外荧光峰位于 3.272 eV,而不同工作压力下沉积的 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜的紫外荧光峰均出现了不同程度的蓝移.随着工作气压的增大, $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜的紫外荧光峰峰位从 3.374 eV 逐渐红移到 3.332 eV,这意味着氧气压力增加导致 ZnMgO 薄膜中 Mg 含量的减少.这一结果说明, $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜中 Mg 含量不仅取决于陶瓷靶中 MgO 的掺杂比例,而且,氧气压力也对 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜中 Mg 含量有一定的影响. Ohtomo 等人发现^[1],在 6.7×10^{-3} Pa 的纯氧环境下, $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜中 Mg 含量约为陶瓷靶中 Mg 含量的 2.5 倍,并认为是由于 ZnO 和 Zn 的蒸气压分别大于 MgO 和 Mg 所引起的,但这无法完全解释薄膜中 Zn、Mg 比例随氧气压力的变化.我们认为,薄膜中 Zn、Mg 比例的变化仍然与薄膜的生长机理有关.实际上,尽管 ZnO 和 Zn 的蒸气压分别大于 MgO 和 Mg,但金属原子的表面脱附能力远远大于化合物分子.因此,当薄膜以金属原子扩散为主生长时,因为 Zn 的蒸气压大于 Mg,使得薄膜中 Mg 含量增加明显;当薄膜以化合物扩散为主生长时,尽管 ZnO 的蒸气压仍大于 MgO,但二者的脱附能力均比较小,从而导致薄膜中 Mg 含量的增加不大.另外,我们注意到,随着工作压力的增加,ZnMgO 薄膜的可见荧光逐渐增强.一般认为,ZnO 的可见发光是薄膜中的缺陷引起的,主要有

氧空位机理或者锌空位机理^[18].我们的实验结果表明,富氧条件导致可见荧光增强,因此,可见荧光更可能是由锌空位引起的,这与 Janotti 和 Van de Walle 最新的理论分析是符合的^[19].

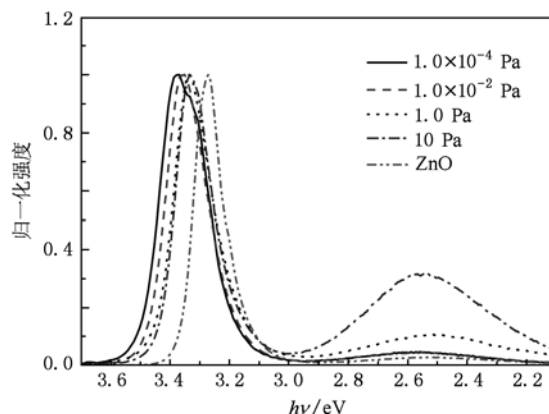


图5 不同工作气压下沉积的 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜的室温 PL 光谱

3.3. 工作气压对 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜低温 PL 光谱的影响

低温光谱是研究半导体能带结构和荧光发射机理的重要手段.图 6 是 15 K 下不同工作气压生长的 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜的紫外 PL 谱.为了与本征 ZnO 进行对比,图中同时给出了 ZnO 薄膜的低温光谱.与 ZnO 薄膜相比, $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜的紫外 PL 光谱存在着明显的宽化现象,而且主要由两个荧光峰构

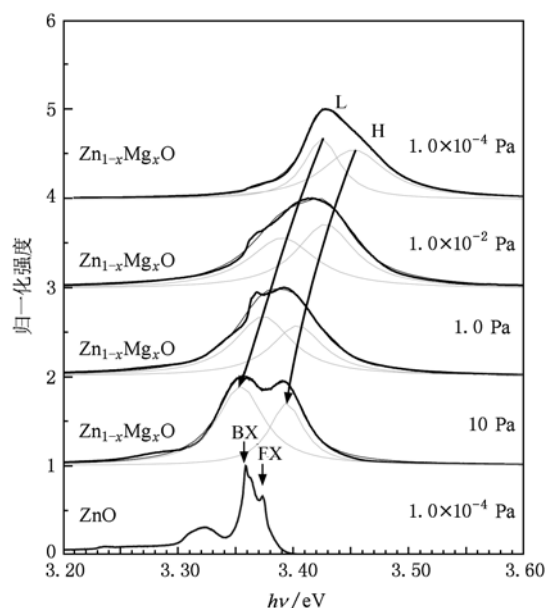


图6 不同工作气压下沉积的 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜 15 K 时的紫外 PL 光谱

成,其特征明显区别于 ZnO 的自由激子复合(FX)和束缚激子复合(BX),可以分别定义为 H 峰和 L 峰. 随着工作压力的增加,H 峰峰位从 1.0×10^{-4} Pa 时的 3.428 eV 红移至 10 Pa 时的 3.391 eV;而 L 峰峰位从 1.0×10^{-4} Pa 时的 3.381 eV 红移至 10 Pa 时 3.356 eV. 同时,随着工作气压的增加,H 峰和 L 峰的相对强度有所不同,但二者之间的能量差却从约 27 meV 增加到约 40 meV.

带隙发光峰的宽化是掺杂半导体中普遍存在的现象,一般认为是合金化的必然结果,其产生机理主要有掺杂构型的影响、成分偏析和结晶质量下降等. 但 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜中紫外 PL 光谱的双峰结构的起源却一直存在着争论. Kubota 等人^[20]通过测量生长在 $ScAlMgO_4$ 基片上的 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜的低温 PL 光谱发现,紫外荧光的寿命比较长,认为 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜的近带边(NBE)发射主要与束缚激子或者局域激子复合有关. Yoo 等人^[21]通过对 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 纳米棒的室温时间分辨荧光(TRPL)测量发现,NBE 发射的寿命随着 Mg 含量的增加而增长,认为局域激子复合是 NBE 发射的起源. Muller

等人^[14]通过测量利用 PLD 方法在蓝宝石基片上生长的 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜的低温 TRPL 发现,NBE 发射实际存在两个过程,一个是束缚激子复合引起的快复合过程,对应于低温 PL 光谱中的 L 峰;另一个是由薄膜合金化而产生的局域激子复合导致的慢复合过程,对应于低温 PL 光谱中的 H 峰.

我们通过测量 $ZnMgO$ 薄膜的变温 PL 光谱发现,Muller 等人^[14]的双激子复合机理更符合 PL 光谱随温度变化的规律. 图 7 是不同工作气压下沉积的 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜的变温 PL 光谱,温度变化范围为 15—130 K. 从图中可以看到,随着测量温度的增加,H 峰和 L 峰的强度均逐渐减弱,是温度猝灭的结果;但不同氧气环境下沉积的 $ZnMgO$ 薄膜的 H 峰与 L 峰之间的相对强度的变化却都是逐渐增加,与 ZnO 的 FX 和 BX 荧光强度变化的规律类似,这是因为局域激子的本质就是自由激子,只是合金化导致了自由激子的局域化. 因此,随着测量温度的增加,H 峰与 L 峰之间的相对强度变化实际是束缚激子转化为局域激子的结果,而束缚激子转化为局

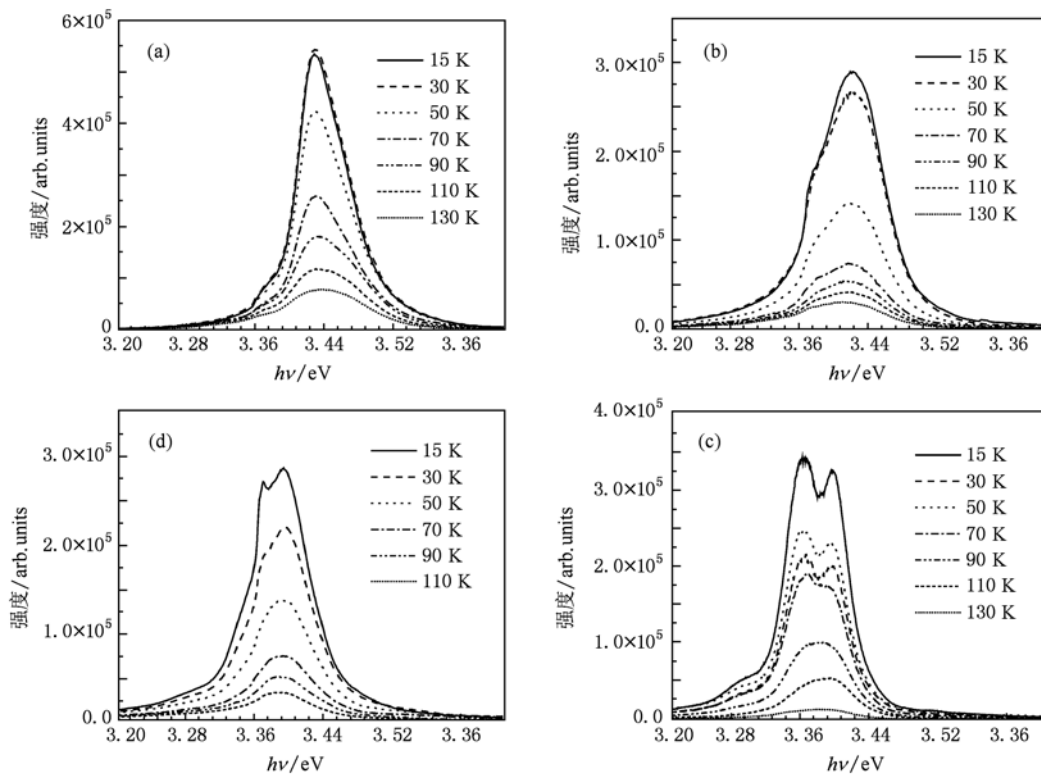


图 7 不同工作气压下沉积的 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 薄膜的变温紫外 PL 光谱 (a) $1.0(10^{-4}$ Pa; (b) $1.0(10^{-2}$ Pa; (c) 1.0 Pa; (d) 10 Pa

域激子的激活能与 H 峰和 L 峰之间的能量差有关. 因此,随着薄膜沉积环境中氧气压力的增加,H 峰和 L 峰之间能量差的增加(图 6),意味着 ZnMgO 薄膜中束缚激子的激活能增大,这可能与薄膜结晶质量下降有直接关系.

此外,我们注意到,ZnMgO 薄膜中 H 峰和 L 峰之间的能量差比 ZnO 薄膜中 FX 和 BX 之间的能量差(约 15 meV)大得多,说明 ZnMgO 薄膜中束缚激子更难以脱离缺陷的束缚,甚至在室温下都有相当比例的束缚激子存在. 仔细对比低温和室温的紫外 PL 光谱(图 5 和图 6)可以发现,ZnMgO 薄膜的室温紫外 PL 光谱相对低温光谱的红移量比 ZnO 薄膜小很多. 最为明显的对比是氧气压力为 10 Pa 时沉积的 ZnMgO 薄膜,其低温 PL 峰位与 ZnO 薄膜基本相同,但 ZnMgO 薄膜的室温 PL 光谱却相对 ZnO 薄膜发生了明显蓝移,这正是由于 ZnMgO 薄膜中束缚激子的激活能比较大(约 40 meV),室温下有相当大比例的束缚激子不能被温度激活成自由激子的结果,因为束缚激子与晶格的耦合强度比自由激子或局域激子弱,声子辅助的激子复合较少,从而导致荧光峰位变化比较小. 另外,合金化引起的自由激子局域化,即局域化激子的出现也是导致声子辅助的激子复合数量减少的重要原因.

4. 结 论

1. 随着沉积环境中氧气压力的增大,ZnMgO 薄膜的结晶质量下降,并引起薄膜应变的不同;低氧气压有利于 ZnO 晶粒与蓝宝石基片间的晶格以旋转 30° 的形式匹配;富氧环境下,与蓝宝石晶格平行的 ZnO 晶粒的出现导致薄膜结晶质量的下降.

2. 相对于本征 ZnO,不同氧气环境下沉积的 ZnMgO 薄膜的紫外荧光峰均出现了不同程度的蓝移. 随着工作气压的增大,ZnMgO 薄膜的紫外荧光峰峰位从 3.374 eV 逐渐红移到 3.332 eV,氧气压力增加导致的 ZnMgO 薄膜中 Mg 含量的减少是紫外荧光峰红移主要原因.

3. 与 ZnO 薄膜相比,ZnMgO 薄膜的紫外 PL 光谱存在着明显的宽化现象,而且主要由两个荧光峰构成,分别对应为束缚激子复合过程和局域激子复合过程.

4. 与 ZnO 薄膜相比,ZnMgO 薄膜中束缚激子的激活能比较大;随着薄膜沉积环境中氧气压力的增加,ZnMgO 薄膜中束缚激子的激活能有逐渐增大的趋势. Mg 掺杂引起的束缚激子激活能的增加有可能导致室温下有相当大比例的束缚激子不能被激活成自由激子.

- [1] Ohtomo A, Kawasaki M, Koida T, Koimama H, Masubuchi K, Sakurai Y, Yoshida Y, Yasuda T, Segawa Y 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 2466
- [2] Sharma A K, Narayan J, Muth J F, Teng C W, Lin C, Kvit A, Kolbas R M, Holland O W 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 3327
- [3] Sun C W, Liu Z W, Zhang Q Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 430 (in Chinese) [孙成伟、刘志文、张庆瑜 2006 物理学报 **55** 430]
- [4] Gao L, Zhang J M 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 1263 (in Chinese) [高立、张建民 2010 物理学报 **59** 1263]
- [5] Zhang X T, Xiao Z Y, Zhang W L, Gao H, Wang Y X, Liu Y C, Zhang J Y, Xu W 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 740 (in Chinese) [张喜田、肖芝燕、张伟力、高红、王玉玺、刘益春、张吉英、许武 2003 物理学报 **52** 740]
- [6] Yuan Y H, H X, Gao H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 446 (in Chinese) [袁艳红、侯洵、高恒 2006 物理学报 **55** 446]
- [7] Liu H X, Zhou S M, Li S Z, Hang Y, Xu J, Gu S L, Zhang R 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1398 (in Chinese) [刘红霞、周圣明、李抒智、杭寅、徐军、顾书林、张荣 2006 物理学报 **55** 1398]
- [8] Service R F 1997 *Science* **276** 895
- [9] Tian Z R, Voigt T A, Liu J 2003 *Nature Materials* **2** 821
- [10] Jin X L, Lou S Y, Kong D G, Li Y C, Du Z L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4809 (in Chinese) [靳锡联、娄世云、孔德国、李蕴才、杜祖亮 2006 物理学报 **55** 4809]
- [11] Tampo H, Shibata H, Maejima K, Yamada A, Matsubara K, Fons P, Niki S, Tainaka T, Chiba Y, Kanie H 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 261907
- [12] Schmidt R, Rheinlander B, Schubert M, Spemann D, Butz T, Lenzner J, Kaidashev E M, Lorenz M, Rahm A, Semmelhack H C, Grundmann M 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 2260
- [13] Ip K, Heo Y W, Norton D P, Pearton S J, LaRoche J R, Ren F 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 1169
- [14] Muller A, Stolzel M, Dietrich C, Benndorf G, Lorenz M, Grundmann M 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 013704
- [15] Yoshikawa A, Wang X Q, Iwaki H, Murakami M, Du X L, Ishitani Y 2003 *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** L99
- [16] Liu Z W, Gu J F, Fu W J, Sun C W, Li Y, Zhang Q Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 5479 (in Chinese) [刘志文、谷建峰、付伟佳、孙成伟、李勇、张庆瑜 2006 物理学报 **55** 5479]

- [17] Sun C W, Liu Z W, Qin F W, Zhang Q Y, Liu K, Wu S F 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1390 (in Chinese) [孙成伟、刘志文、秦福文、张庆瑜、刘琨、吴世法 2006 物理学报 **55** 1390]
- [18] McCluskey M D, Jokela S J 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 071101
- [19] Janoti A, Van de Walle C G 2007 *Phys. Rev. B* **76** 165202
- [20] Kubota M, Omuma T, Tsukazaki A, Ohtomo A, Kawasaki M, Sota T, Chichibu S F 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 141903
- [21] Yoo J, Hong Y J, Yi G, Chon B, Joo T 2008 *Semicond. Sci. Technol.* **23** 095015

Influence of oxygen partial pressure on the crystal quality and optical properties of Mg-doped ZnO films^{*}

Bao Shan-Yong Dong Wu-Jun Xu Xing Luan Tian-Bao Li Jie Zhang Qing-Yu[†]

(Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams, School of Physics and Opto-electronic Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

(Received 26 May 2010; revised manuscript received 21 June 2010)

Abstract

Zn_{1-x}Mg_xO films have been deposited on Al₂O₃(0001) substrates at different oxygen pressures by using pulsed laser deposition method. The influence of oxygen pressure on the crystal quality and optical properties of the films is studied with X-ray diffraction (XRD), transmittance spectra, and photoluminescence (PL). It is found that the crystal quality of the films lowers with increasing of oxygen pressure from 10⁻⁴ Pa to 10 Pa. At the pressure of 10⁻⁴ Pa, the epitaxial relationship between the film and sapphire substrate is determined to be ZnMgO (0001)//Al₂O₃(0001), ZnMgO[10 $\bar{1}$ 0]//Al₂O₃[11 $\bar{2}$ 0]. In the oxygen rich environment, however, another epitaxial relationship, ZnMgO (0001)//Al₂O₃(0001) and ZnMgO[10 $\bar{1}$ 0]//Al₂O₃[10 $\bar{1}$ 0], is also present in the films, which is suggested to be responsible for the decline of the crystal quality. Compared with pure ZnO films, the UV peak of Zn_{1-x}Mg_xO alloys shows red-shift from 3.374 to 3.332 eV with increasing oxygen working pressure increasing from 10⁻⁴ Pa up to 10 Pa. The difference in red-shifts can be attributed to the decrease of Mg content in the films resulting from the variation of oxygen pressure. A broad UV PL spectrum was observed at 10 K in the films deposited under different pressures and can be decomposed into two recombination processes of excitons, corresponding to the bound and the localized exciton luminescence, respectively. The binding energy of bound excitons in the ZnMgO films is larger than that in pure ZnO and has an increasing trend with increasing oxygen pressure.

Keywords: ZnO, Mg doped, pulsed laser deposition, thin film growth, optical property

PACS: 68.55.ag, 78.55.Et, 78.66.Hf, 81.05.Dz

^{*} Projected supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10774018) and the Key Basic Research Project from the Ministry of Science and Technology of China (Grant No. 2007CB616902).

[†] Corresponding author. E-mail: qzhang@dlut.edu.cn