

ZnO₂ 与其热分解所得的 ZnO 粉末的拉曼光谱研究

张生睿, 陈羿廷, 宋胜华, 金元浩, 杜为民*

北京大学物理学院, 北京 100871

摘要 利用 ZnO₂ 热分解方法制备的 ZnO 粉末的拉曼光谱, 通过分析不同加热温度下所得样品强激光烧蚀后拉曼峰位的差异并对比其他方法所制样品的光谱, 指出 333 cm⁻¹ 拉曼峰应当归结为 E₂(high) 和 E₂(low) 的差频, 而 661 cm⁻¹ 峰为其二倍频。此外, 在量化计算和红外光谱的辅助下, 对文献中关于 ZnO₂ 粉末在 400~500 cm⁻¹ 之间所观测到的拉曼峰的指认提出了不同看法。

关键词 ZnO; ZnO₂; 拉曼光谱; 红外光谱

中图分类号: O657.3 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2008)11-2569-05

引言

ZnO 是 II-VI 族半导体, 具有六角纤锌矿结构, 禁带宽度在室温下约为 3.3 eV, 激子束缚能量约为 60 meV。由于其优良的光电功能特征故被广泛应用于电子及光电装置, 是一种很有前途的紫外光电子器件材料, 因此对 ZnO 的研究受到广泛的关注^[1-3]。拉曼光谱是一种快速获得材料化学结构的方法, 具有检验灵敏度高, 所需样品量少且对样品无破坏性等优点, 利用它可以得到晶体内部有关晶体缺陷, 晶格畸变及相变等情况的丰富信息。早在 1966 年, Damen 等就对 ZnO 单晶的拉曼光谱作了报道^[4], 近年来随着 ZnO 研究热潮的兴起, 不同环境下生长和不同掺杂状况的 ZnO 薄膜以及不同方法制备的纳米 ZnO 颗粒的拉曼光谱被广泛报道, 但通过 ZnO₂ 分解所得 ZnO 样品的拉曼谱却未见详细研究, 并且在不同文章中对 333 和 661 cm⁻¹ 拉曼峰的指认并不一致。本文在分析了不同加热温度下利用 ZnO₂ 热分解方法制备的 ZnO 粉末在强激光烧蚀后的拉曼光谱的差异, 并与其他方法所制样品的光谱进行对比的基础上, 为 333 和 661 cm⁻¹ 拉曼峰的指认提供了强有力的证据。同时, 通过对光谱实验数据(Raman, IR)和量化计算结果进行对比, 还对前人关于 ZnO₂ 拉曼峰的指认提出了不同的看法。

1 实验

使用化学试剂 NH₄(OH), NH₄Cl, ZnCl₂, H₂O₂ 通过

化学沉淀方法制得 ZnO₂ 粉末^[5], 然后分别在 473, 573, 773, 973 K 下加热, ZnO₂ 热分解得到 ZnO 粉末。参比 ZnO 样品利用 Zn(Ac)₂ 和 NaOH 通过化学沉淀反应生成^[6]。所用试剂均为分析纯。所有样品的拉曼光谱测量和激光烧蚀均在法国 Jobin Yvon 公司 Dilor XY 三光栅拉曼光谱仪上进行。在可见光范围内, 光谱仪分辨率在激发波长附近优于 1 cm⁻¹, 光谱仪外光路采用背散射非共焦模式工作, 拉曼激发光源采用半导体泵浦 Nd:YAG 激光器, 利用 KTP 晶体实现倍频, 输出波长 532 nm, 连续输出, 功率 0~2 W 可调, 激光烧蚀时烧蚀点功率可达 400 mW。拉曼光谱信号采集使用英国 Andor 公司 TE cold CCD 探测器, 正常工作温度 -40 °C, 单次取谱宽度约 20 nm。红外光谱测量采用 Nicolet 公司 Magna IR 750 傅里叶变换红外光谱系统, 最高分辨率优于 0.1 cm⁻¹。X 射线衍射实验使用荷兰 Philips 公司 X'PERT-MRD 衍射仪(CuK α 0.154 056 nm)。ZnO₂ 粉末形貌通过美国 FEI 公司 STARTA DB235 双束纳米工作站来表征。

2 结果与讨论

2.1 ZnO₂

X 射线衍射分析表明制备的粉末样品化学成分主要为 ZnO₂(图 1)^[7]。从图 2 可以看出 ZnO₂ 微粒的粒径在 200 nm 到 1 μ m 之间不等。

ZnO₂ 为黄铁矿结构, 属于 Pa $\bar{3}$ 空间群, 每个单胞含 4 个分子, 共有 12 个原子, 36 个基本振动模式。利用群论可以得到 ZnO₂ 晶体的简振模式的对称性分类^[8]

收稿日期: 2007-01-08, 修订日期: 2007-04-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(10244001)资助

作者简介: 张生睿, 1982 年生, 北京大学物理学院硕士研究生 e-mail: zhrnld@yahoo.com.cn

* 通讯联系人 e-mail: wd00@pku.edu.cn

$$\Gamma = A_g + E_g + 3T_g + 2A_u + 2E_u + 6T_u$$

其中: IR active ($5T_u$) optically inactive ($2A_u + 2E_u$) lattice translation (T_u) Raman active ($A_g + E_g + 3T_g$).

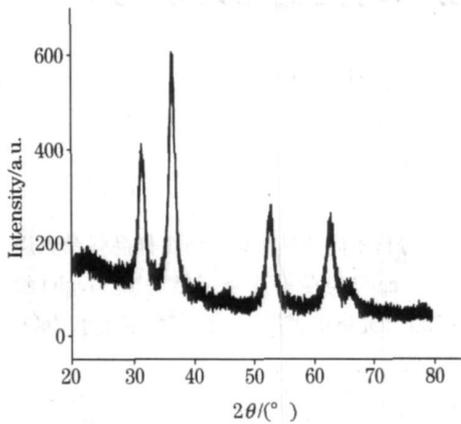


Fig. 1 XRD patterns of the prepared ZnO_2 powders

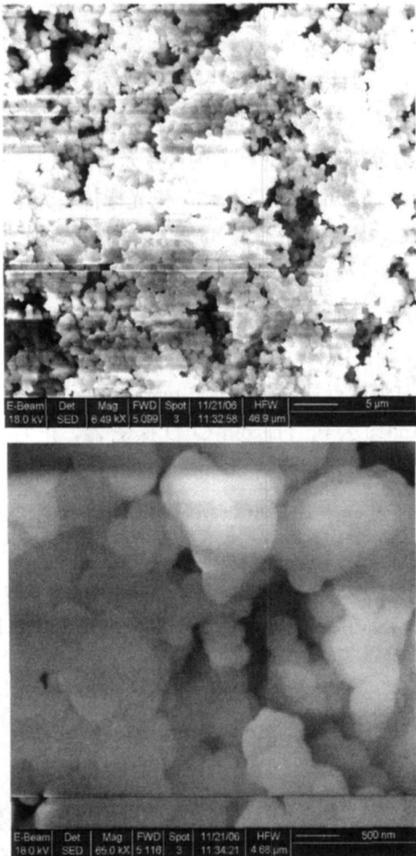


Fig. 2 Morphology of the prepared ZnO_2 powders

图 3 给出了多次用蒸馏水漂洗并烘干后的 ZnO_2 沉淀和其在真空干燥箱脱水 24 h 之后的拉曼光谱, 在 200 cm^{-1} 之下没有观测到其他峰。显然, 841 cm^{-1} 处的拉曼峰归结为 O—O 伸缩振动^[7, 91]。从图中可以看出干燥前后所有的拉曼峰基本没有频移, 只是干燥后强度发生了变化, 不过各个峰之间的强度却几乎几乎没有改变。除了在 841 cm^{-1} 处的强峰外, 实验结果与 Eysel 等在 1975 年使用 632.8 nm 激光作为

激发光源得到的结果有很大不同。他们把在 161 , 203 和 947 cm^{-1} 观测到的 3 个相对很弱的峰归结为 ZnO_2 的简振模式, 而这些峰我们均未看到, 他们还认为在 400 cm^{-1} 以上附近看到的弱峰是由表面结合水引起的。

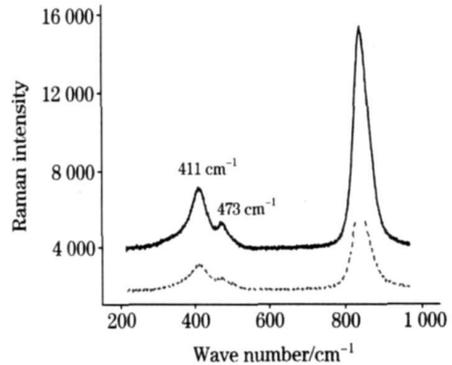


Fig. 3 Raman spectra of the prepared and dehydrated ZnO_2 powders

我们进一步测定了这两个样品的红外光谱(图 4)。 $1000 \sim 2000\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰是由表面吸附的杂质引起的^[10]。从图 4 可以看出远红外区域的吸收峰与表面杂质和结合水无关, 应当是 ZnO_2 的晶体振动模式。我们又利用量化软件 Material Studio 中的 Dmol3 模块对 ZnO_2 的简振频率进行了计算, 结果在表 1 列出。

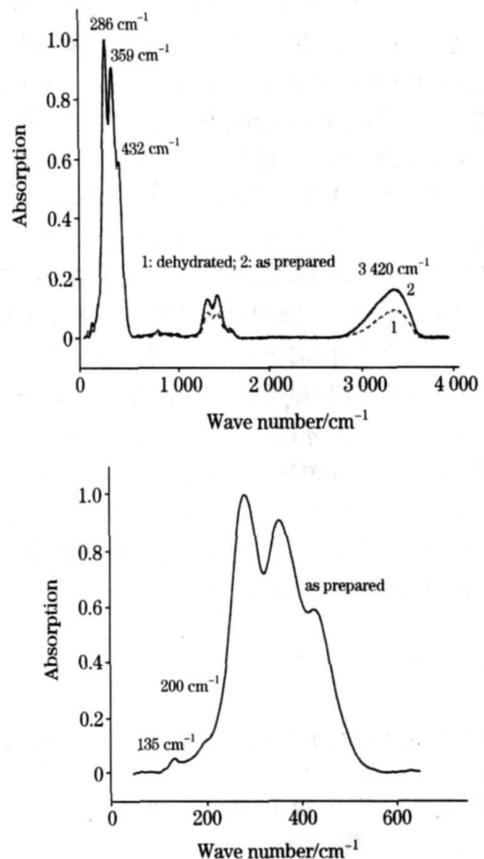


Fig. 4 IR spectra of the prepared and dehydrated ZnO_2 powders

Table 1 Results of the ab initio calculation using Dmol3

	计算结果/ cm^{-1}	实验结果 / cm^{-1} (IR)	实验结果 / cm^{-1} (Raman)
1	138 180 000 00		
2	138 190 000 00	135	
3	138 190 000 00		
4	139 120 000 00		
5	139 130 000 00		
6	148 810 000 00		
7	202 320 000 00		
8	202 330 000 00	200	
9	202 330 000 00		
10	274 770 000 00		
11	274 780 000 00	286	
12	274 820 000 00		
13	299 580 000 00		
14	339 470 000 00		
15	339 480 000 00	359	
16	339 490 000 00		
17	363 680 000 00		
18	363 720 000 00		
19	409 320 000 00		
20	409 350 000 00		411
21	409 380 000 00		
22	414 360 000 00		
23	414 370 000 00	432	
24	414 380 000 00		
25	428 960 000 00		
26	428 990 000 00		
27	466 650 000 00		
28	466 680 000 00		473
29	466 720 000 00		
30	881 890 000 00		
31	881 900 000 00		
32	881 920 000 00		
33	886 340 000 00		841

计算结果和实验数据虽然有出入, 不过大体上还是符合的。受软件功能限制, 我们没能得到各个峰的强度和对应的对称性。由于计算结果指出在 400 与 500 cm^{-1} 之间存在晶体振动模式, 同时真空干燥后各个拉曼峰的强度比并无变化, 结合 XRD 数据, 并考虑到 411 和 473 cm^{-1} 这两个拉曼峰的强度以 841 cm^{-1} 峰为标准来看还是比较强的, 所以他们既和表面结合水无关, 也不是由粉末内的杂质引起的, 而是 ZnO_2 的晶体简振模式。至于其他的拉曼峰, 可能因为他们非常弱, 并且不同激发波长激发的拉曼光谱的峰的强度会有差别^[10, 11], 所以我们没有观测到。此外, 注意到 841 cm^{-1} 拉曼峰明显不对称, 很可能是在此强峰下还隐藏着另外一个弱峰。

2.2 ZnO

六角形纤锌矿结构 ZnO 共有 6 个一阶拉曼模式 ($E_2(\text{low})$, $A_1(\text{TO})$, $E_1(\text{TO})$, $E_2(\text{high})$, $A_1(\text{LO})$, $E_1(\text{LO})$)^[4]。其中 E_2 模式是纤锌矿结构的特征振动模式。图 5 是不同加热温度下所得 ZnO 粉末的拉曼光谱。从图中可

以看出, 粉末晶格质量随加热温度的提高而有明显改善, 而激光烧蚀的效果更是显著, 这是因为激光烧蚀可以在烧蚀点产生良好的纳米微晶结构^[6]。位于 102, 381, 408, 438 cm^{-1} 的峰分别对应于 $E_2(\text{low})$, $A_1(\text{TO})$, $E_1(\text{TO})$ 和 $E_2(\text{high})$ 模式^[4], 205 cm^{-1} 处的峰是 102 cm^{-1} 拉曼峰的二倍频^[4, 13, 14]。位于 584 cm^{-1} 的峰通常被认为是 $E_1(\text{LO})$ 或 $A_1(\text{LO})$ 模式^[4, 6, 14, 15], 但在高质量的 ZnO 薄膜里, 此峰却几乎观察不到, 反而随掺杂浓度的增大而增强, 并在退火后消失, 而且对于掺杂许多不同杂质的样品都是如此, 这点很多文献都有报道^[14-20]。此外, 对于 ZnO 来讲, 其大于 3.2 eV 的紫外发光是人们已经熟知的直接带带发射, 但带间的可见荧光的发光机制尚没有定论^[21-23], 最近有报道指出此拉曼峰与 ZnO 的绿光发射有着紧密的联系^[24]。这里, 可以看到当加热温度升高时它明显向高频移动, 同时强度增加, 并在激光烧蚀后消失。关于此峰的详细研究以及其和绿光发射可能存在的联系, 我们将在其他地方另作讨论。

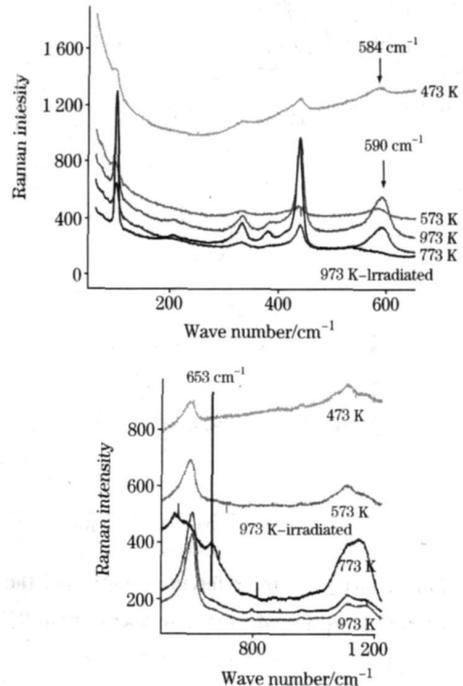


Fig 5 Raman spectra of the ZnO samples obtained at different firing conditions including focused laser irradiation

可以观察到, $E_2(\text{high})$ 和 $E_2(\text{low})$ 与模式一样, 333 cm^{-1} 峰在所有样品中都出现了, 此外注意到在它的二倍频附近也就是 653 cm^{-1} 处, 激光烧蚀后, 出现了一个峰。对于 333 cm^{-1} 这个峰, 不同文章的解释并不相同。一部分文章认为它应当归结为布里源区边界声子的二阶谱 $2E_2(\text{M})$ ^[13, 14], 另一部分则持此峰是 $E_2(\text{high})$ 和 $E_2(\text{low})$ 的差频的观点^[15, 16], 本文支持后一种看法, 并指出 653 cm^{-1} 峰就是它的二倍频。

把在 973 K 加热制得的 ZnO 粉末经激光烧蚀后的拉曼光谱与参比样品的光谱进行对比, 得图 6。为了叙述方便, 这里把位于 333 cm^{-1} 附近的峰称为峰 1, 而位于 660 cm^{-1} 附近的峰称为峰 2。参比样品的 $E_2(\text{high})$, $E_2(\text{low})$ 模式以及峰

1 和峰 2 分别位于 439, 100.5, 333.5, 661 cm^{-1} , 而烧蚀样品对应的峰在 437, 102.5, 330, 653 cm^{-1} , 简单计算可以发现, 从参比样品到烧蚀样品, 峰 2 的峰位的变化量差不多恰好是 $E_2(\text{high}) - E_2(\text{low})$ 的两倍, 也接近峰 1 的两倍, 结果列在表 2 中。考虑到光谱仪的精度约为 1 cm^{-1} , 并注意到峰 1 和 $E_2(\text{high})$ 和 $E_2(\text{low})$ 一样, 在所有不同加热温度所制样品中都曾出现, 并随着粉末晶格质量的提高而增强, 且 653 cm^{-1} 峰在强激光烧蚀后才出现, 我们认为 333 cm^{-1} 峰应当归结为 $E_2(\text{high}) - E_2(\text{low})$, 而 653 cm^{-1} 峰是它的二倍频。分析在不同加热温度下所制 ZnO 粉末激光烧蚀后的拉曼光谱的差异可以进一步说明这个问题。

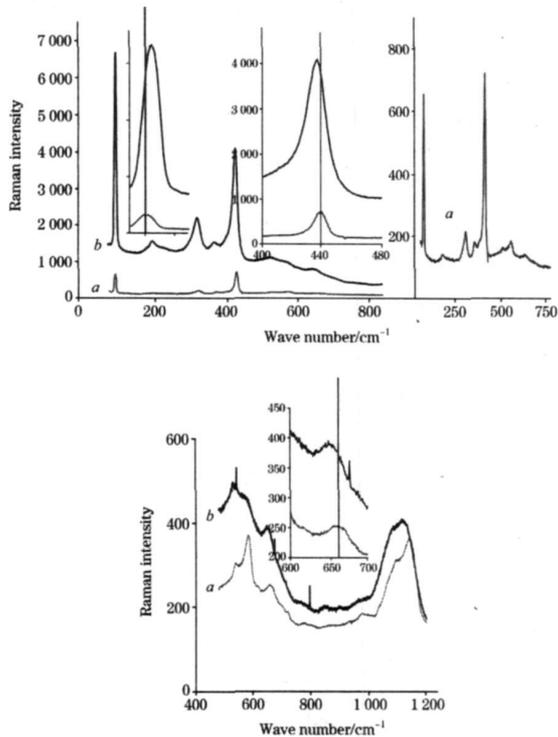


Fig 6 Raman spectra of the reference sample and the irradiated ZnO powders with firing temperature at 973 K
a: reference sample; b: 973 K irradiated

Table 2 Comparison of the related Raman frequency in the irradiated powders and the reference sample

	$E_2(\text{high})$	$E_2(\text{low})$	峰 1 (peak 1)	峰 2 (peak 2)
参比样品	439 cm^{-1}	100.5 cm^{-1}	333.5 cm^{-1}	~ 661 cm^{-1}
灼烧样品	437 cm^{-1}	102.5 cm^{-1}	330 cm^{-1}	~ 653 cm^{-1}
峰值变化	+ 2 cm^{-1}	- 2 cm^{-1}	+ 3.5 cm^{-1}	~ + 8 cm^{-1}

如图 7 所示, 随着加热温度的升高, 烧蚀样品的 $E_2(\text{high})$ 和 $E_2(\text{low})$ 都向高频方向移动。这是因为 ZnO 分解时加热温度越高, 得到的 ZnO 的氧空位含量就越低, 那么烧蚀后所得微晶的晶格常数也就越小^[7], 故会出现拉曼峰随加热温度的升高而蓝移的现象。我们以在 973 K 下加热所得的样品为基准, 与前面相类似, 计算了频率变化的关系, 结果列在表 3。可以看出, 在考虑光谱仪精度的基础上, 计算结果的确进一步证明了我们前述观点。

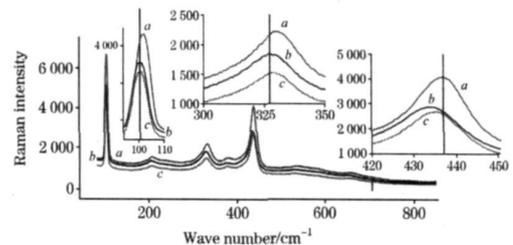


Fig 7 Raman spectra of the irradiated ZnO powders with different firing temperature
a: 973 K; b: 573 K; c: 773 K

Table 3 Comparison of the related Raman frequency in the irradiated powders with different firing temperature

加热温度 / K	$E_2(\text{high})$	$E_2(\text{low})$	峰 1 (peak 1)
973	437 cm^{-1}	102.5 cm^{-1}	330 cm^{-1}
773	435.5 cm^{-1} (- 1.5 cm^{-1})	101.5 cm^{-1} (- 1 cm^{-1})	329 cm^{-1} (- 1 cm^{-1})
573	434 cm^{-1} (- 3 cm^{-1})	101.5 cm^{-1} (- 1 cm^{-1})	328 cm^{-1} (- 2 cm^{-1})

参 考 文 献

- [1] SHANG Hong-kai, ZHANG Xi-qing, YAO Zhi-gang, et al (商红凯, 张希清, 姚志刚, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2006, 26(3): 415.
- [2] SONG Yang, YAN Yan, XING Ying-jie, et al (宋洋, 阎研, 邢英杰, 等). Chinese Journal of Light Scattering (光散射学报), 2004, 16(2): 103.
- [3] GUO Shu-xia, ZHANG Zhong-suo, ZHANG Xing-tang, et al (郭书霞, 张忠锁, 张兴堂, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2005, 25(11): 1764.
- [4] Damen T C, Porto S P S, Tell B. Phys. Rev., 1966, 142: 570.
- [5] Ortega Lopez M, Avila Garcia A, Albor Aguilera ML, et al. Materials Research Bulletin, 2003, 38: 1241.
- [6] Weitao Cao, Weimin Du. Journal of Luminescence, 2007, 124(Issue 2): 260.
- [7] Naofumi Uekawa, Naomi Mochizuki, Jyunichi Kajiwara, et al. Phys. Chem. Chem. Phys., 2003, 5: 929.
- [8] Blanchard M, Alfredsson M, Brodholt J. J. Phys. Chem. B, 2005, 109: 22067.
- [9] Vacque V, Sombret B, Huvonne J P, et al. Spectrochimica Acta Part A, 1997, 55: 53.

- [10] Anthony A Rywak, Burlitch J M, Loehr T M, et al. Chem. Mater., 1995, 7: 2028.
- [11] Calleja J M, Cardona Manuel. Phys. Rev. B, 1977, 16: 3753.
- [12] Rajalakshmi M, Aror A K, Bendre B S, et al. J. Appl. Phys., 2000, 87(5) : 2448.
- [13] Kaschner A, Hoffmann A, Thomsen C, et al. Appl. Phys. Lett., 2002, 80: 1909.
- [14] Xing Y J, Xi Z H, Xue Z Q, et al. Appl. Phys. Lett., 2003, 83: 1689.
- [15] Ye J D, GU S M, Zhu S M, et al. Appl. Phys. Lett., 2006, 88(10): 101905.
- [16] Manjon F J, Mari B, Serranoet J, et al. J. Appl. Phys., 2005, 97: 053516.
- [17] Wang J B, Zhong H M, Li Z F, et al. Appl. Phys. Lett., 2006, 88(10): 101913.
- [18] Bundesmann C, Ashkenov N, Schubert M, et al. Appl. Phys. Lett., 2003, 83: 1974.
- [19] Chen Z Q, Kawasuso A, Xu Y, et al. J. Appl. Phys., 2005, 97: 013528.
- [20] Chen Z Q, Kawasuso A, Xu Y, et al. Phys. Rev. B, 2005, 71: 115213.
- [21] LÜ Shu chen, SONG Guo li, ZHANG Jia hua, et al(吕树臣, 宋国利, 张家骅, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(6): 1049.
- [22] CHEN You cun, ZHANG Yuan guang(陈友存, 张元广). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(9): 1032.
- [23] GUO Shu xia, ZHANG Zhong suo, ZHANG Xing tang, et al(郭书霞, 张忠锁, 张兴堂, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(11): 1764.
- [24] YANG Ying ling, YAN Hong wei, FU Zheng ping, et al. Appl. Phys. Letter, 2006, 88(10): 191909.

A Raman Study of ZnO Powders with ZnO₂ as Precursor

ZHANG Sheng rui, CHEN Yi ting, SONG Sheng hua, JIN Yuan hao, DU Wei min*
School of Physics, Peking University, Beijing 100871, China

Abstract Raman spectra of ZnO powders prepared by firing ZnO₂ precipitate were reported in detail for the first time. By comparing the spectra with that of the sample fabricated by another method and analyzing frequency difference between the focused laser irradiated samples with different firing temperature in preparation, it was concluded that the ~ 333 cm⁻¹ peak is ascribed to E₂(high)-E₂(low) and the ~ 661 cm⁻¹ peak to its overtone. In addition, a new interpretation for the observed Raman peaks between 400 and 500 cm⁻¹ in ZnO₂ powders was presented based on the IR data and ab initio calculation.

Keywords ZnO₂; ZnO; Raman spectroscopy; Infrared absorption spectroscopy

(Received Jan. 8, 2007; accepted Apr. 16, 2007)

* Corresponding author