

掺 Ni 的 ZnO 粉末的 Raman 光谱研究

俞慧强¹ 李斌斌² 张 荣² 修向前² 谢自力² 叶宇达¹ 张孟群¹ 陈强¹ 沈剑沧²

(¹南京大学现代分析中心, 江苏 南京 210093
²江苏省光电信息功能材料重点实验室 南京大学物理系, 江苏 南京 210093)

摘要 利用拉曼(Raman)光谱对掺镍(Ni)氧化锌(ZnO)粉末的声子谱进行了研究。在掺杂样品的 Raman 光谱中仍能观察到未掺杂 ZnO 的声子模式,此外还观察到两个额外模式。掺杂粉末中观察到 ZnO 的 $E_2(h)$ 模式表明掺 Ni 的 ZnO 仍然保持六角对称结构。652 cm^{-1} 额外模式的起源是掺杂引起的 ZnO 本底缺陷。为了查明 544 cm^{-1} 处额外模式的起源,分别对掺 Ni, 掺钴(Co), 和掺锰(Mn)的 ZnO 粉末的 Raman 光谱进行了对比研究。结果表明 544 cm^{-1} 额外模式起源于 Ni 相关的局域振动模式。对光谱中的其他声子模式的起源也进行了讨论;同时还报告了利用 325nm 激光作激发源观察到掺 Ni 样品的多重纵光学(LO)声子模式的结果。

关键词 散射; 掺杂; 拉曼光谱; ZnO; Ni

中图分类号 O436 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS20092905.1324

Raman Studies on Ni-Doped ZnO Powders

Yu Huiqiang¹ Li Binbin² Zhang Rong² Xiu Xiangqian² Xie Zili² Ye Yuda¹
Zhang Mengqun¹ Chen Qiang¹ Shen Jiancang¹

¹ Centre of Materials Analysis, Nanjing University, Nanjing, Jiangsu 210093, China;
² Jiangsu Provincial Key Laboratory of Advanced Photonic and Electronic Materials,
Department of Physics, Nanjing University, Nanjing, Jiangsu 210093, China

Abstract Raman spectrum is performed to study the phonon modes of Ni-doped ZnO powders. The phonon mode of undoped ZnO and two additional modes (AMs) have been observed in the Raman spectra of doped swatch. The observation of $E_2(h)$ phonon mode in the samples indicates that the doped ZnO powders still keep the hexagonal structure. The AM at 652 cm^{-1} is ascribed as local vibrational mode due to the host defects. In order to identify the origin of the AM at 544 cm^{-1} , Raman spectrums of the Ni-, Co-, and Mn-doped ZnO powders have been carried out respectively. The results show that the AM at 544 cm^{-1} is related to Ni impurity. Origins of other phonon modes in the spectra are discussed as well. The multi-LO phonons scattering observed by an exciting source of 325 nm on Ni-doped ZnO powders is reported.

Key words scattering; doped; Raman spectrum; ZnO; Ni

1 引 言

ZnO 在蓝紫光光学器件和稀释磁性半导体领域都有广泛的应用前景。研究人员对 ZnO 的光学性质已经并且正在进行深入的研究^[1~4]。近年来,研究人员分别在掺 V, 掺 Mn, 掺 Fe, 掺 Co 和掺 Ni 等的 ZnO 中观察到这些材料具有室温铁磁性^[5~11]。Raman 光谱作为一种研究掺杂材料的方法,具有快速和无损伤的优点。到目前为止,有部分的额外模

式只能在掺入特定杂质的 ZnO 薄膜的 Raman 光谱中观察到。例如,531 cm^{-1} 处的模式只在掺 Sb 的 ZnO 的光谱中观察到;其他如 631 cm^{-1} 、690 cm^{-1} 和 720 cm^{-1} 等模式分别只能在掺 Ga、掺 Co 和掺 Fe 的 ZnO 光谱中观察到^[12,13]。因此可以认为这些额外的模式是和这些特定掺杂元素有关。但是,另外一些额外模式的起源却仍然存在争议,如在掺 Mn 的 ZnO 材料中观察到的 523 cm^{-1} 模式。有些研究

收稿日期: 2008-08-29; 收到修改稿日期: 2008-10-09

基金项目: 国家 863 计划(2004AA31G050)和国家自然科学基金(60290083, 60136020)资助项目。

作者简介: 俞慧强(1973—),男,讲师,博士,主要从事半导体材料方面的研究。E-mail: yuhuiqiang@hotmail.com

小组认为这一模式是和掺入的 Mn 有关的局域模式^[14~17];而其他研究小组却认为该模式是掺入 Mn 后,ZnO 的本征晶格缺陷引起的^[18,19]。Raman 光谱不仅能追溯掺入杂质的组分,而且在探测某些杂质引起的第二相时也有较好的灵敏度。有研究小组报告,在研究掺 Co 的 ZnO 材料时,尽管在 X 射线衍射(XRD)谱中没有发现第二相的存在,但 Raman 光谱结果却表明有第二相存在^[20];同样的结果也被另外的研究小组所注意到^[21]。目前,在研究过渡金属掺杂的 ZnO 材料中广泛利用 Raman 光谱这一方法。不过,有关掺 Ni 的 ZnO 材料的 Raman 光谱的报告很少。本文的主要研究对象是具有室温铁磁性的掺 Ni 的 ZnO 粉末,主要目的是研究掺 Ni 的 ZnO 中不同 Raman 模式的起源,同时也报告其共振 Raman 光谱。

2 实 验

Ni、Co 和 Mn 分别掺杂的 ZnO 粉末均用溶胶凝胶法(sol-gel)制备。样品制备的细节已经在其他论文中报告^[8]。

样品中杂质浓度是用 Perkin-Elmer 公司的电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测量,仪器型号为 Optima 5300DV。XRD 测量使用 Thermo Fisher 公司的型号为 XTRA 的 X 射线衍射仪。红外光谱测量使用 Nexus 公司的 870 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)。磁性测量使用 Quantum Design 公司的 MPMS XL-7 超导量子干涉仪(SQUID)。

Raman 测量是使用 Jobin-Yvon 公司的 HR800 Raman 光谱仪。激发源分别选用了氩(Ar)离子激光器(波长 488 nm)和氦(He)一镉(Cd)激光器(波长 325 nm)。光谱在室温下,采用背散射模式测量。

3 实验结果和讨论

所有的粉末样品都是均匀的。利用 ICP-OES 进行测试,对名义浓度原子数分数为 2%, 3% 和 5% 的掺 Ni 的 ZnO 粉末,其实际浓度和名义浓度是一致的。红外光谱的结果显示在 2%~5% 的掺 Ni 的 ZnO 中没有观察到有机物的存在。XRD 的测试结果显示,在 2%~5% 的掺 Ni 的样品中,只观察到纤锌矿结构 ZnO 的衍射峰,而没有其他相的峰。使用 SQUID 进行磁性测试,结果表明 2%~5% 的掺 Ni 的 ZnO 在室温下也具有铁磁性。有关 XRD 和

磁性测量的详细结果请参见相关文献^[8]。

ZnO 纤锌矿结构所属的空间群是 $P6_3mc$ 。布里渊区 Γ 点的光学声子具有下列不可约表示: $\Gamma(\text{opt}) = 1A_1 + 2B_1 + 1E_1 + 2E_2$, 其中 A_1 和 E_1 模式是极性的,可以分裂为横光学声子(TO)和纵光学声子(LO)。 A_1 和 E_1 模式都是 Raman 和红外激活。非极性的 E_2 模式是 Raman 激活和红外非激活,而模式 B_1 是 Raman 和红外非激活。

图 1 所示是未掺杂和掺 Ni(2%~5%)的 ZnO 粉末的 Raman 光谱,激发源是波长 488 nm 的激光。在未掺杂样品的谱上可以观察到 330, 379, 436, 和 575~590 cm^{-1} 等位置的 ZnO 声子模式,分别对应 2 阶声子 $2-E_2(\text{M})$, 1 阶声子 $A_1(\text{TO})$, $E_2(\text{h})$, 以及 $A_1(\text{LO})$ 和/或 $E_1(\text{LO})$ ^[22]。在所有掺杂样品中都可以清楚地观察到 $2-E_2(\text{M})$, $A_1(\text{TO})$ 和 $E_2(\text{h})$ 等三个 ZnO 模式。在所有样品中都观察到 $E_2(\text{h})$ 声子模式表明掺杂的 ZnO 粉末仍然保持着六方对称结构。XRD 的结果同样证明了这一点。在所有掺 Ni 的 ZnO 的光谱中,在 516~590 cm^{-1} 位置观察到一个额外的 Raman 模式带,在大约 652 cm^{-1} 位置还观察到一个额外模式。652 cm^{-1} 处额外模式的强度很弱,但在掺杂样品的单独 Raman 图谱中仍能观察到(单独的图谱此处没有给出)。在其他元素掺杂的 ZnO 样品中也能观察到该模式,因此,652 cm^{-1} 的起源是掺杂引起的 ZnO 本底缺陷^[12,16,22]。在未掺杂 ZnO 中没有观察到 Raman 模式带(516~590 cm^{-1})。通过 Lorentz 拟合,可以从这一模式带中分离得到 Raman 峰,在图 1 中分别用 I_1 (544 cm^{-1}) 和 I_2 (572 cm^{-1}) 表示。其中 I_1 模式的标准化强度(I/I_{E_2})随 Ni 掺杂浓度的提高而增加。在已经报道过的各种杂质掺入 ZnO 的 Raman 实验中,在 510~590 cm^{-1} 范围内,也观察到一些 ZnO 声子模式和一些额外模式。通常将 570~583 cm^{-1} 处的模式标定为 ZnO 的 $A_1(\text{LO})$ 和/或 $E_1(\text{LO})$ ^[22];研究人员有一致看法的还有 556 cm^{-1} , 531 cm^{-1} 和约 511 cm^{-1} 处的额外模式,它们分别起源于掺 Co、掺 Sb 和 ZnO 的本底缺陷^[12,17]。此外,前面已经指出,对于在掺 Mn 样品中观察到的 524 cm^{-1} 处的额外模式,其起源还存在争论。因此我们认为图 1 中的 I_2 (572 cm^{-1}) 模式是 ZnO 的 $A_1(\text{LO})$ 声子模式;同时,由于样品只进行了 Ni 掺杂, I_1 (544 cm^{-1}) 模式可能是和 Ni 杂质有关的局域模,也可能起源于掺杂引起的 ZnO 本底缺陷。

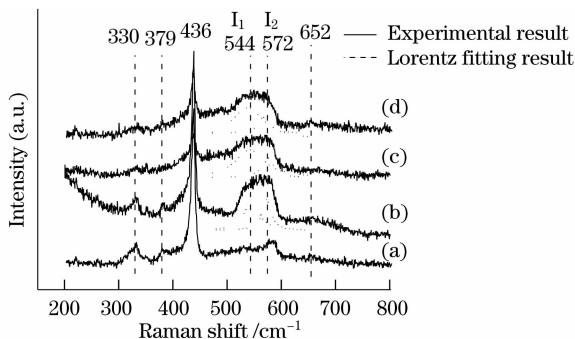


图1 激发源为488 nm激光条件下(a)未掺杂;(b)2%;
(c)3%和(d)5%掺Ni的ZnO粉末的Raman光谱
Fig. 1 Raman spectra of (a) undoped, (b) 2%,
(c) 3%, and (d) 5% Ni-doped ZnO
powders, excited by laser line 488 nm

为了证实额外模式 544 cm^{-1} 的起源,分别对掺Ni、掺Co和掺Mn的ZnO粉末进行了Raman光谱测试。Ni、Co和Mn分别掺杂样品的名义浓度都是2%。实验结果如图2所示。未掺杂ZnO的Raman光谱作为对比也列在图上。图中掺Co和掺Mn的ZnO的光谱强度放大了10倍。Raman峰的频率都通过Lorentz拟合得出。从图上可以看到,所有样品的光谱中都有ZnO的 $E_2(h)$ 模式(436 cm^{-1})。此外,认为 566 cm^{-1} 的模式属于ZnO的 A_1 (LO)^[22]。在掺Co样品的光谱上可以观察到485和 691 cm^{-1} 两个额外模式,这和Sudakar等^[13]的结果是一致的。Sudakar等^[13]认为模式 485 cm^{-1} 起源于Co有关的复合体,而 691 cm^{-1} 起源于无序结构的振动。只有在掺Ni的ZnO样品中观察到 544 cm^{-1} 的额外模式(即图1中的 I_1 模式),因而我们认为这一模式不是无序引起的,而是起源于Ni相关的局域模式。在掺Co和掺Mn的样品中都观察到约为 526 cm^{-1} 的额外模式。不过,目前还不能断言这一模式起源于本底缺陷。Sudakar等在掺Co的ZnO样品中也观察到这一模式;由于在 Co_3O_4 或者 ZnCo_2O 等尖晶石结构中也有相同模式,所以他们把 526 cm^{-1} 模式归因于类似 $\text{Zn}_y\text{Co}_{3-y}\text{O}$ 的复合体^[13]。因此,要确切的判断 526 cm^{-1} 模式的起源还需要更进一步的研究。

未掺杂ZnO的带隙约为 370 nm (3.4 eV),因而要实现共振散射需要紫外激光作为激发源。众所周知, 325 nm 的激光作为激发源,得到光谱的显著特点是单重和多重LO模式占主要地位。图3显示了未掺杂和2%掺Ni的ZnO粉末的Raman谱,激发源是 325 nm 的激光。光谱明显地具有六角结构

晶体的共振Raman散射(RRS)的特点^[23]。可以观察到4重LO(4LO)的模式。有关多重LO声子RRS的报道可以见于多种ZnO化合物,包括薄膜、纳米结构和单晶,还有ZnO掺杂薄膜RRS的报道^[16, 24]。但是到目前为止,还没有看到有关ZnO掺杂粉末RRS的报道。对于掺Ni的ZnO粉末,由于fröhlich相互作用的增强,因而LO声子以及其倍频声子在RRS中占据了支配地位;这一机制和ZnO晶体RRS的是相同的^[24, 25]。

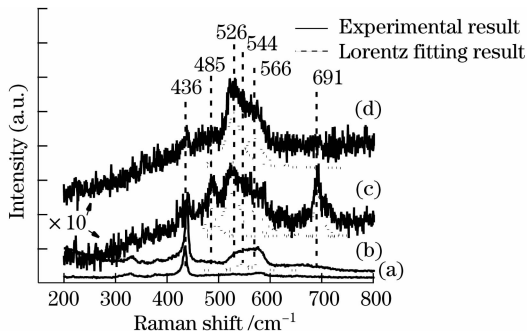


图2 激发源为488 nm激光的条件下(a)未掺杂;(b)掺Ni;
(c)掺Co和(d)掺Mn的ZnO粉末的Raman光谱
Fig. 2 Raman spectra comparison among (a) undoped,
(b) Ni-, (c) Co-, and (d) Mn-doped ZnO
powders, excited by laser line 488 nm

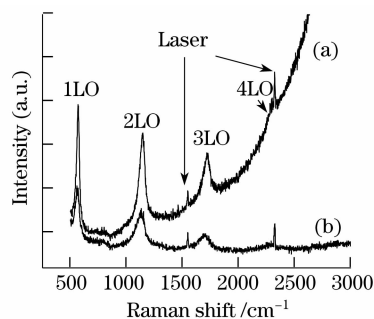


图3 激发源为325 nm的激光条件下(a)未掺杂和
(b)2%掺Ni的ZnO样品的多重纵光学声子Raman光谱
Fig. 3 Raman spectra of the multi-LO phonons for
(a) undoped and (b) 2% Ni doped ZnO
powders with laser line 325 nm excitation

4 结 论

Raman研究表明掺Ni的ZnO粉末仍然保持六角结构, 652 cm^{-1} 的额外模式起源于杂质掺入ZnO中引起的本底缺陷。通过比较掺Ni、掺Co和掺Mn的ZnO的Raman光谱,我们认为 $\sim 544\text{ cm}^{-1}$ 的额外模式起源于Ni相关的局域模式。同时,还观察到掺Ni的ZnO粉末的RRS。其共振机制和未掺杂ZnO的是相同的。

参 考 文 献

- 1 Huang Taohua, Zhou Shengming, Teng Hao *et al.*. Structural and optical characteristics of ZnO films on LiGaO₂ substrate[J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(7):1420~1424
黄涛华, 周圣明, 滕浩等. LiGaO₂ 衬底上 ZnO 外延膜的结构与光学特性[J]. *光学学报*, 2008, **28**(7):1420~1424
- 2 Su Hongbo, Dai Jiangnan, Wang Li *et al.*. Optical properties of ZnO thin film grown by atmospheric pressure-metal organic chemical vapor deposition using N₂O as oxygen precursor[J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(7):1112~1114
苏宏波, 戴江南, 王立等. N₂O 为氧源金属有机化学气相沉积生长 ZnO 薄膜的光学性能研究[J]. *光学学报*, 2006, **26**(7):1112~1114
- 3 Zhao Yan, Jiang Yijian. Spectroscopy properties of ZnO nanoparticles prepared by pulse laser ablation[J]. *Chin. J. Lasers*, 2007, **34**(s1):206~209
赵艳, 蒋毅坚. 激光烧蚀法制备氧化锌纳米颗粒及其光谱特性[J]. *中国激光*, 2007, **34**(s1):206~209
- 4 Liu Yaodong, Zhao Lei. Preparation of ZnO thin films by pulsed laser deposition[J]. *Chin. J. Lasers*, 2007, **34**(4):534~537
刘耀东, 赵磊. 脉冲激光沉积法制备氧化锌薄膜[J]. *中国激光*, 2007, **34**(4):534~537
- 5 H. Saeiki, H. Tabata, T. Kawai. Magnetic and electric properties of vanadium doped ZnO films[J]. *Solid State Commun.*, 2001, **120**(11):439~443
- 6 H. W. Zhang, Z. R. Wei, Z. Q. Li *et al.*. Room-temperature ferromagnetism in Fe-doped, Fe- and Cu-codoped ZnO diluted magnetic semiconductor [J]. *Mater. Lett.*, 2007, **61**(17):3605~3607
- 7 Y. Belghazi, G. Schmerber, S. Colis *et al.*. Room-temperature ferromagnetism in Co-doped ZnO thin films prepared by sol-gel method[J]. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2007, **310**(2):2092~2094
- 8 B. B. Li, X. Q. Xiu, R. Zhang *et al.*. Study of structure and magnetic properties of Ni-doped ZnO-based DMSs[J]. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 2006, **9**(1-3):141~145
- 9 G. J. Huang, J. B. Wang, X. L. Zhong *et al.*. Synthesis, structure, and room-temperature ferromagnetism of Ni-doped ZnO nanoparticles[J]. *J. Mater. Sci.*, 2007, **42**(15):6464~6468
- 10 V. K. Sharma, G. D. Varma. Oxygen vacancies induced room temperature ferromagnetism in hydrogenated Mn-doped ZnO[J]. *J. Appl. Phys.*, 2007, **102**(05):056105(1~3)
- 11 S. J. Pearton, D. P. Norton, M. P. Ivill *et al.*. Ferromagnetism in transition-metal doped ZnO[J]. *J. Electron. Mater.*, 2007, **36**(4):462~471
- 12 C. Bundesmann, N. Ashkenov, M. Schubert *et al.*. Raman scattering in ZnO thin films doped with Fe, Sb, Al, Ga, and Li [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **83**(10):1974~1976
- 13 C. Sudakar, P. Kharel, G. Lawes *et al.*. Raman spectroscopic studies of oxygen defects in Co-doped ZnO films exhibiting room-temperature ferromagnetism[J]. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 2007, **19**(2):026212(1~9)
- 14 L. W. Yang, X. L. Wu, G. S. Huang *et al.*. In situ synthesis of Mn-doped ZnO multileg nanostructures and Mn-related Raman vibration[J]. *J. Appl. Phys.*, 2005, **97**(1):014308(1~4)
- 15 J. Alaria, P. Turek, M. Bernard *et al.*. No ferromagnetism in Mn doped ZnO semiconductors[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2005, **415**(4-6):337~341
- 16 C. L. Du, Z. B. Gu, M. H. Lu *et al.*. Raman spectroscopy of (Mn, Co)-codoped ZnO films[J]. *J. Appl. Phys.*, 2006, **99**(12):123515(1~4)
- 17 M. Jouanne, J. F. Morhange, W. Szuskiewicz *et al.*. Raman scattering on Mn or Co doped ZnO crystals[J]. *Phys. Stat. Sol. (c)*, 2006, **3**(4):1205~1208
- 18 H. M. Zhong, J. B. Wang, X. S. Chen *et al.*. Effect of Mn+ ion implantation on the Raman spectra of ZnO[J]. *J. Appl. Phys.*, 2006, **99**(10):103905(1~3)
- 19 J. B. Wang, G. J. Huang, X. L. Zhong *et al.*. Raman scattering and high temperature ferromagnetism of Mn-doped ZnO nanoparticles[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**(25):252502(1~3)
- 20 H. J. Zhou, L. M. Chen, V. Malik *et al.*. Raman studies of ZnO:Co thin films[J]. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 2007, **204**(1):112~117
- 21 M. Millot, J. Gonzalez, I. Molina *et al.*. Raman spectroscopy and magnetic properties of bulk ZnO:Co single crystal[J]. *J. Alloy. Compd.*, 2006, **423**(1-2):224~227
- 22 H. Harima. Raman studies on spintronics materials based on wide bandgap semiconductors[J]. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 2004, **16**(4):S5653~S5660
- 23 J. F. Scott. uv Resonant Raman Scattering in ZnO[J]. *Phys. Rev. B*, 1970, **2**(4):1209~1211
- 24 J. F. Scott, R. C. C. Leite, T. C. Damen. Resonant Raman effect in semiconductors[J]. *Phys. Rev.*, 1969, **188**(3):1285~1290
- 25 R. H. Callende, S. S. Sussman, M. Selders *et al.*. Dispersion of Raman cross-section in CdS and ZnO over a wide energy range [J]. *Phys. Rev. B*, 1973, **7**(8):3788~3798