

Photoluminescence and Raman Scattering Properties of ZnO:Eu³⁺ Thin Films*

Jingfen Hou, Zhifeng Pan[#], Ning Yao, Wei Wang

Key Laboratory of Materials Physics of Ministry of Education, School of Physics and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou
Email: houjingfen123@126.com, [#]panzf3780@163.com

Received: Aug. 7th, 2013; revised: Oct. 20th, 2013; accepted: Oct. 24th, 2013

Copyright © 2013 Jingfen Hou et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract: ZnO:Eu³⁺ film shows a strong and sharp red character peak from the ⁵D₀→⁷F₂ transitions in Eu³⁺ ions, which would be very fit for luminescent material of photoelectric device. A ZnO seed layer is first prepared on a glass substrate by CS-300 DC magnetron sputtering device, and then Eu³⁺-doped ZnO thin films are assembled on the ZnO seed layer using a simple hydrothermal method. X-ray diffraction (XRD) spectrum, Photoluminescence (PL) spectrum and Raman scattering spectrum are used to characterize the ZnO:Eu³⁺ thin films at last. The XRD analysis results show that all ZnO:Eu³⁺ thin films have hexagonal wurtzite structure and along the (002) C-axis preferred orientation growth, beyond that there is no other diffraction peak in the diffraction spectrum, and crystallinity of thin films is decreased after doping with Eu³⁺. The PL spectrum results show that strong intrinsic ZnO characteristic peak was almost completely suppressed with the excitation of 325 nm ultraviolet photons, and a sharp and intense red characteristic peak located at around 615 nm wavelength in the visible region can be observed from the PL spectras of ZnO:Eu³⁺ thin film. So Eu³⁺ successfully substitutes Zn²⁺ in the ZnO lattice. In the different doping ratio, the highest peak of ZnO:Eu³⁺ film have some slight deviation. The Raman spectroscopy comparison of before and after doping analysis reveals that after Eu³⁺ substitutes Zn²⁺, bonding with O²⁻ or Zn²⁺, new Raman peaks appear in the Raman spectra.

Keywords: ZnO:Eu³⁺; Thin Film; Photoluminescence; Raman Scattering

ZnO:Eu³⁺薄膜的光致发光和拉曼散射特性的研究*

侯景芬, 潘志峰[#], 姚宁, 王巍

郑州大学物理工程学院, 材料物理教育部重点实验室, 郑州
Email: houjingfen123@126.com, [#]panzf3780@163.com

收稿日期: 2013年8月7日; 修回日期: 2013年10月20日; 录用日期: 2013年10月24日

摘要: ZnO:Eu³⁺薄膜具有来自Eu³⁺的⁵D₀→⁷F₂跃迁产生的强而尖锐的红色特征峰, 非常适合作为光电器件的发光材料。本文首先利用直流磁控溅射在普通载玻片上制备ZnO种子层, 然后采用水热法在ZnO种子层上成功制备了ZnO:Eu³⁺薄膜, 最后利用X射线衍射仪、光致发光(PL)光谱仪以及拉曼光谱仪对样品进行表征。XRD分析结果表明: ZnO:Eu³⁺薄膜具有六角纤锌矿结构, 且沿(002)C轴择优取向生长, 另外没有其它衍射峰的出现, 掺杂后薄膜的结晶度降低。PL谱测量结果显示, 在325 nm波长激发下, 强的本征ZnO特征峰几乎完全被抑制, 在615 nm附近呈现出Eu³⁺强而尖锐的红色特征峰, 所以Eu³⁺成功取代Zn²⁺进入ZnO晶格。另外不同的掺杂比例, ZnO:Eu³⁺薄膜的主峰位置略微有一些偏移。通过掺杂前后的拉曼光谱对比分析发现掺杂后Eu³⁺取代Zn²⁺与O²⁻成键或者与Zn²⁺成键而产生新的拉曼峰。

*基金项目: 河南省基础与前沿技术研究计划项目(112300410020); 河南省教育厅自然科学基金项目(2011A140024)。

[#]通讯作者。

关键词: ZnO:Eu³⁺; 薄膜; 光致发光; 拉曼散射

1. 引言

由于我国丰富的稀土资源以及稀土离子发光的众多优点,近年来稀土掺杂半导体材料得到了广泛的研究。稀土元素的4f电子被外电子层屏蔽,4f态间的跃迁,发射出特征锐线状光谱,稀土Eu³⁺的⁵D₀→⁷F₂跃迁产生红光,被广泛应用到光电器件中^[1-3]。ZnO是一种在室温下具有带隙为3.37 eV、激子束缚能为60 meV的n型直接宽禁带半导体材料^[4],由于具有优越化学稳定性和热稳定性常用于光电子应用的基质材料。以ZnO为基质材料进行掺杂可以使ZnO薄膜特性向有利于技术应用的方面发展,大多数掺杂元素集中在离子半径较小以及熔点与Zn²⁺的熔点相近,对于半径较大的稀土离子掺杂ZnO薄膜的研究较少。由于稀土离子半径大于锌离子半径,而且电荷不等价,致使稀土离子很难掺入氧化锌晶格中,另外氧化锌中激子辐射或非辐射衰减快于稀土离子与氧化锌直接传递的速度,因此要成功制备稀土掺杂ZnO纳米材料相当的困难。迄今为止人们已经使用了很多方法去合成稀土掺杂ZnO纳米材料,例如:溶胶-凝胶法^[5]、喷雾热分解法^[6]、射频反应磁控溅射^[7]和溅射辅助化学气相沉积法^[8]、固相反应法^[9]等。

目前水热法因具有原料易得、工艺简单、成本相对较低等众多优点已成为一种制备纳米材料较为流行的方法。本文先在普通载玻片上利用直流磁控溅射制备ZnO种子层,然后采用水热法在ZnO种子层上生长ZnO:Eu³⁺薄膜,深入研究Eu³⁺掺杂摩尔百分比对ZnO薄膜的微结构、光致发光特性影响,以及弄清Eu³⁺在ZnO中存在方式,因此研究ZnO:Eu³⁺薄膜的光致发光和拉曼特性有很大的意义。

2. 实验

首先利用CS-300直流磁控溅射镀膜机在普通载玻片上制备ZnO种子层,镀膜前先将普通载玻片依次在洗洁精、丙酮、无水乙醇、去离子水中超声清洗15分钟,去除表面污垢和杂质,本底真空度为 5.2×10^{-4} ,溅射压强为0.75 Pa,溅射温度250℃,Ar/O₂为4:1,溅射功率为125 W,溅射时间15 min。然后采用水热法在ZnO种子层上生长ZnO:Eu³⁺,以Zn(NO₃)₂·6H₂O、

Eu(NO₃)₃·6H₂O和NaOH为原料,用天平称取一定量的NaOH,加入去离子水配制成浓度为5mol/L溶液,将配制好的NaOH溶液储存在100mL的容量瓶中备用;然后按($M_{Eu^{3+}}/M_{Zn^{2+}}$)%(摩尔百分比)分别为(a)0%;(b)5%;(c)10%;(d)15%,用天平称取Zn(NO₃)₂·6H₂O和Eu(NO₃)₃·6H₂O,将称取的Zn(NO₃)₂·6H₂O和Eu(NO₃)₃·6H₂O放入200 ml的容量瓶中,加入100 ml的去离子水将其溶解,然后放在磁力搅拌器上强力搅拌40分钟;再将配制好的NaOH溶液缓慢的滴入上述溶液中,在滴加的过程中稍微加热,避免过早沉淀,直到PH=8~9,得到白色絮状溶液,再继续搅拌40分钟。配制成的溶液转移到带有聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,同时将制得的ZnO种子层衬底水平放入其中并密封;最后将密封好的高压反应釜置于鼓风干燥箱中,在95℃的条件下反应12小时;待反应完毕且自然冷却到室温后,用镊子取出载玻片,用去离子水反复冲洗数次以清除表面的吸附离子,清洗后放入培养皿中;然后放入鼓风干燥箱中在80℃的条件下干燥2小时;最后放入AY-BF-555-125箱式低温炉中进行600℃退火30分钟。

采用X射线衍射仪(Philips PANA-lytical X'pert)、光致发光(PL)光谱仪(FluoroMax-4)研究薄膜的结晶和光致发光特性,利用Renishaw2000拉曼光谱仪研究薄膜的振动模式,所有的测量均在室温下进行。

3. 结论与讨论

3.1. ZnO:Eu³⁺薄膜的XRD分析

图1为不同($M_{Eu^{3+}}/M_{Zn^{2+}}$)%条件下所得ZnO:Eu³⁺薄膜的XRD谱。(a)0%;(b)5%;(c)10%;(d)15%。通过XRD谱分析,所制备的样品均为六角纤锌矿结构,沿(002)C轴择优取向生长,没其它衍射峰的出现,说明Eu³⁺成功取代Zn²⁺进入ZnO晶格。(002)方向的衍射峰随掺杂($M_{Eu^{3+}}/M_{Zn^{2+}}$)%的增大先增强后减弱,在($M_{Eu^{3+}}/M_{Zn^{2+}}$)%为10%时,衍射峰最强。表1通过XRD分析软件得出的不同($M_{Eu^{3+}}/M_{Zn^{2+}}$)%条件下ZnO:Eu³⁺薄膜的(002)衍射峰的晶格常数和半高宽值。表中数据显示随着掺杂($M_{Eu^{3+}}/M_{Zn^{2+}}$)%的增大薄膜样品的晶格常数从5.2151 Å增加到5.2869 Å,原因除了掺杂比

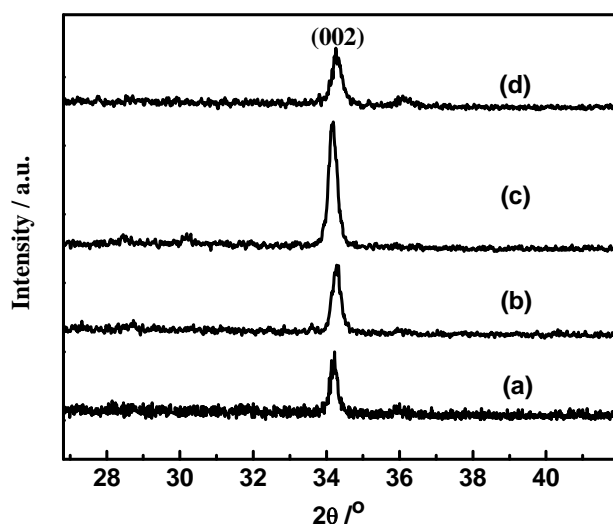


Figure 1. XRD spectra of ZnO:Eu³⁺ films prepared with different ($M_{Eu^{3+}}/M_{Zn^{2+}}$) % . (a) 0%; (b) 5%; (c) 10%; (d) 15%

图 1. 不同 ($M_{Eu^{3+}}/M_{Zn^{2+}}$) % 条件下所得 ZnO:Eu³⁺ 薄膜的 XRD 谱。(a) 0%; (b) 5%; (c) 10%; (d) 15%

Table 1. Changes in the lattice constants and the FWHMs of the (002) orientation peaks for ZnO:Eu³⁺ films with different ($M_{Eu^{3+}}/M_{Zn^{2+}}$) %

表 1. 不同 ($M_{Eu^{3+}}/M_{Zn^{2+}}$) % 条件下所得 ZnO:Eu³⁺ 薄膜的(002)衍射峰的晶格常数和半高宽变化

($M_{Eu^{3+}}/M_{Zn^{2+}}$) %	Lattice constant/Å	FWHM/°
0%	5.2151	0.1260
5%	5.2260	0.1440
10%	5.2760	0.1800
15%	5.2869	0.2160

例的增加外,也有可能是 Eu³⁺半径(0.95 Å)比 Zn²⁺半径(0.74 Å)大, Eu³⁺取代 Zn²⁺进入 ZnO 晶格造成晶格常数变大。另外随着掺杂 ($M_{Eu^{3+}}/M_{Zn^{2+}}$) % 的增大, (002) 衍射峰的半高宽从 0.1260° 增加到 0.2160°, 这可归结为 Eu³⁺进入 ZnO 晶格产生晶格畸变造成薄膜的结晶度降低。同时晶格畸变会造成平均晶粒尺寸改变,但是晶格畸变与平均晶粒尺寸成反比,晶格畸变越大,平均晶粒尺寸越小。此外(002)方向的衍射峰随掺杂 ($M_{Eu^{3+}}/M_{Zn^{2+}}$) % 的增大先增强后减弱,在 ($M_{Eu^{3+}}/M_{Zn^{2+}}$) % 为 10% 时,衍射峰最强,这可能是由于水热法可重复性较小,造成的膜厚不同,所以(002)衍射峰很强,结合表 1 ($M_{Eu^{3+}}/M_{Zn^{2+}}$) % 为 10% 的样品(002)衍射峰的半高宽值并不是最小,所以不能说明该样品结晶最好。

3.2. ZnO:Eu³⁺薄膜的光致发光特性

图 2 为不同 ($M_{Eu^{3+}}/M_{Zn^{2+}}$) % 条件下所得 ZnO:Eu³⁺ 薄膜的光致发光谱,激发波长为 325 nm,测量在室温条件下。(a) 0%; (b) 5%; (c) 10%; (d) 15%。图 2(a) 为无掺杂 ZnO 薄膜的 PL 谱,在 378nm 处观察到由于自由激子重组产生的非常尖锐的近带边紫外发射峰,说明本征 ZnO 薄膜对光的吸收性好而且发光也很强。另外在可见光区 420 nm~650 nm 波长范围有一个较宽的 PL 波包,原因可能是由于在水热处理过程以及在 AY-BF-555-125 箱式低温炉中退火过程会产生的一些本征点缺陷(如氧空位、间隙锌等),点缺陷的辐射发光。在 530 nm 附近出现的可见光发射和非常弱的带边发射,这可能是由于 ZnO 中氧缺陷导致的黄光或绿光发射^[10]。

图 2(b)-(d)为掺杂后的薄膜光致发光光谱,在 325 nm 的波长激发下,在 615 nm 附近观察到强而尖锐的红色特征峰,这是 Eu³⁺的发射峰,这说明 Eu³⁺取代 Zn²⁺进入 ZnO 晶格,与 XRD 测量结果一致。Eu³⁺的发光过程:首先 ZnO 基质吸收紫外光,将能量传递给 Eu³⁺,由于斯托克斯分裂效应,被激发的 Eu³⁺通过非辐射过程将电子从 ⁵D₂ 激发态激发到 ⁵D₀ 态,然后 ⁵D₀ 态的电子跃迁到 ⁷F₁ (J = 0 - 4) 态辐射发光在 615 nm 附近产生红色特征峰。观察 Eu³⁺的红色特征峰,该特征峰主要有四个发射带组成,分别在 537 nm (⁵D₀→⁷F₀)、593 nm (⁵D₀→⁷F₁)、615 nm (⁵D₀→⁷F₂)、702 nm (⁵D₀→⁷F₄)。在 536 nm 处的(⁵D₀→⁷F₀)发射带应该被禁戒;在 591 nm 处(⁵D₀→⁷F₁)发射带来自磁偶极子跃迁,源于 Eu³⁺在晶体中占据对称中心的格位,电四极允许 ⁵D₀→⁷F₁ 的跃迁;在 615 nm 处(⁵D₀→⁷F₂)发射峰最强来自电偶极子跃迁,此时 Eu³⁺在晶体中占据非对称中心的格位,由于宇称选择定则松动,使(⁵D₀→⁷F₂)变成电偶极允许的跃迁^[11],且跃迁几率较大,所以在波长为 615 nm 附近发出尖而强的纯红色光。由于 Eu³⁺半径较大,在 ZnO 薄膜晶体中, Eu³⁺大部分可能存在于非对称中心的格位当中。没有观察到 ⁵D₀→⁷F₃ 的发射带,说明 ZnO 本征缺陷屏蔽了 ⁵D₀→⁷F₃ 跃迁。⁵D₀→⁷F₄ 的能级间的跃迁也是来自电偶极子,因为跃迁几率小,所以发射峰的程度很弱。掺杂前后对比发现,虽然本征 ZnO 的发光很强,但是当 Eu³⁺掺杂后,基质发被抑制几乎消失如图 2(b)-(d)所示。另外,随着

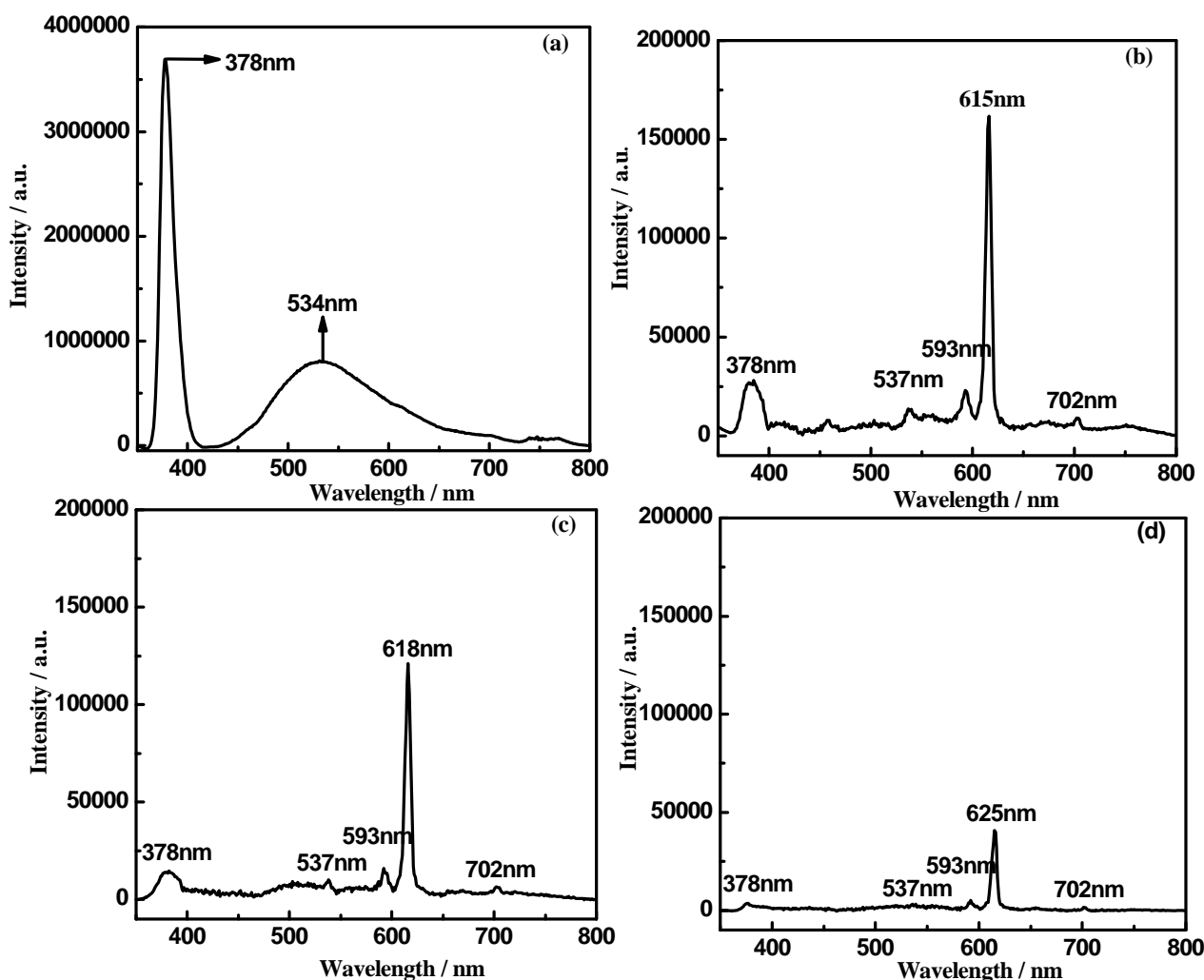


Figure 2. PL spectra of ZnO:Eu³⁺ films prepared with different ($M_{Eu^{3+}}/M_{Zn^{2+}}$) %. (a) 0%; (b) 5%; (c) 10%; (d) 15%

图 2. 不同 ($M_{Eu^{3+}}/M_{Zn^{2+}}$) % 条件下所得 ZnO:Eu³⁺ 薄膜的光致发光谱。(a) 0%; (b) 5%; (c) 10%; (d) 15%

掺杂 ($M_{Eu^{3+}}/M_{Zn^{2+}}$) % 的增加, 在 615 nm 附近由 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁产生的红色发光峰强度逐渐减弱, 在 5% 时, 此发光峰最强。这与样品的平均晶粒尺寸与比表面积的大小有关, 比表面积小, 其表面存在的淬灭中心就少, 发光峰强度就会很强。另外观察图 2(b)-(d) 还会发现主峰位置略微有一点偏离, 原因可能与溶液的 PH 控制有关, 因为结构的变化和环境的改变对 Eu^{3+} 的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 能级间的跃迁有很大的影响。

3.3. ZnO:Eu³⁺ 薄膜的拉曼振动模式

拉曼散射通常认为是入射的光子与样品中的声子和电子相互碰撞交换能量而产生的一种非弹性散射现象, 其中样品材料必须具有对称性的晶格振动。因此, 通过拉曼散射光谱分析可以得到有关样品晶格

振动的模式以及组分存在方式等方面的信息, 在分析晶体的结构、晶格振动模式以及应力压力等方面是一种很好的方式。图 3 为室温条件下得到的无掺杂 ZnO 薄膜的拉曼光谱。六角纤锌矿结构 ZnO 共有 6 个一阶拉曼模式: E_2 (low)、 A_1 (TO)、 E_1 (TO)、 E_2 (high)、 A_1 (LO)、 E_1 (LO), 其中 E_2 模式是纤锌矿结构的特征振动模式^[12], 是 ZnO 晶格振动产生, 极化的 A_1 、 E_1 模在电场作用下都会分裂成两种模式: 横向(TO)声子模和纵向(LO)声子模。如图 3 所示在 573 cm^{-1} 和 1102 cm^{-1} 可以明显的看到两个典型的特征峰, 573 cm^{-1} 附近的拉曼峰属于 ZnO 的纵向光学模 A_1 (LO), 这可归结为薄膜中存在的缺陷(如氧空位、间隙锌等)以及自由载流子所致。 1102 cm^{-1} 附近的拉曼峰可能是由于 A_1 (LO)、 E_1 (LO)、 $2A_1$ (LO) 等对称模导致的多声子拉曼

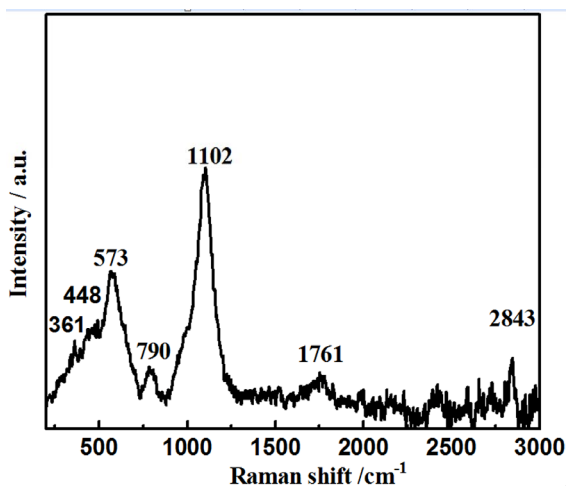


Figure 3. Raman spectra of undoped ZnO film, at room temperature

图 3. 在室温条件下测得的无掺杂 ZnO 的拉曼光谱

峰^[13], 在所有的拉曼峰中是最强的, 说明我们制备的 ZnO 薄膜是以多声子振动模式为主。其中 361 cm⁻¹附近的拉曼峰属于 A₁ (TO); 448 附近的拉曼峰属于 E₂(high), 其振动模式仅仅涉及 O 原子, 由于氧空位存在较多造成该峰很弱。790 cm⁻¹属于玻璃衬底引起的拉曼散射。在 1761 cm⁻¹与 2843 cm⁻¹附近产生的微弱拉曼峰可能是由于薄膜样品的平均晶粒尺寸较小, 激发光源照射到晶界, 由晶界中的杂质引起的, 不属于 ZnO 的拉曼峰。由于在极性晶体中非极性的 E₂ 声子振动仅受应力和晶体质量的影响^[14]。

图 4 是在室温条件下测得的不同 ($M_{\text{Eu}}^{3+}/M_{\text{Zn}}^{2+}$)% 的 ZnO:Eu³⁺ 薄膜的拉曼光谱, 从图中可以看出掺杂后, 出现了新的拉曼峰, 而且部分拉曼峰消失, 这可能是由于 Eu³⁺ 掺杂后造成 ZnO 薄膜的晶格畸变, 以及 Eu³⁺ 取代 Zn²⁺, 产生新的拉曼峰。仔细对比掺杂前后的薄膜样品的拉曼峰发现: 掺杂后 ZnO 的纵向光学模 A₁ (LO) 的拉曼峰略微有一些向高能量频移, 说明掺杂以及掺杂量对薄膜中的缺陷有一定的影响。对于 A₁ (LO) 的拉曼峰的变宽可能是由于掺杂后出现新的复合物以及自由载流子的改变造成。另外在 1102 附近由多个对称模产生的多声子拉曼峰, 掺杂后拉曼峰的强度明显的减弱, 这可能是 Eu³⁺ 的掺入抑制了多声子的振动。对于在 1892 cm⁻¹ 附近的拉曼很可能是杂质产生的。另外在 2468 cm⁻¹、2551 cm⁻¹ 附近新出现尖锐拉曼峰, 结合 XRD 和 PL 谱的分析认为是 Eu³⁺ 取代 Zn²⁺ 后与 O 成键或者与 Zn²⁺ 成键产生的局域振动模式, 具

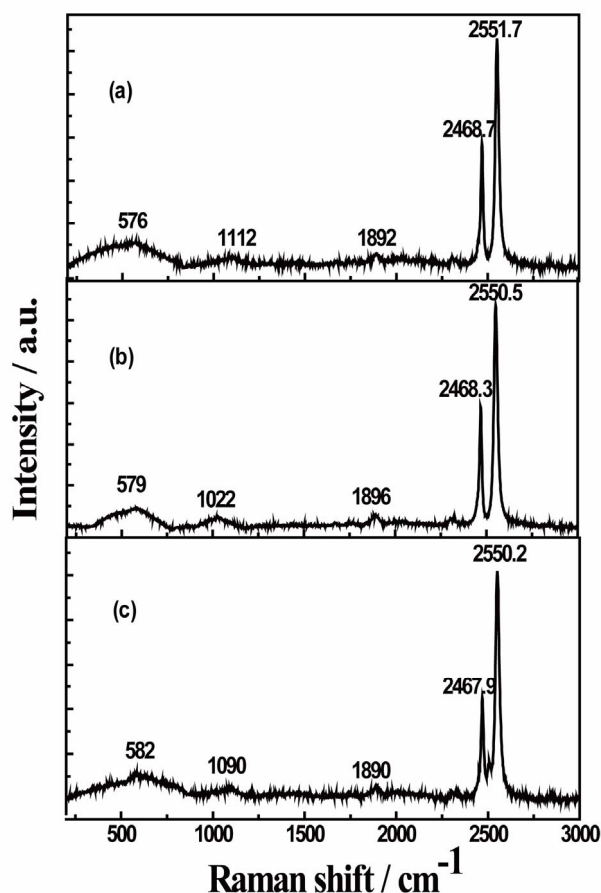


Figure 4. Raman spectras of ZnO:Eu³⁺ films prepared with different ($M_{\text{Eu}}^{3+}/M_{\text{Zn}}^{2+}$)%, at room temperature. (a) 5%; (b) 10%; (c) 15%

图 4. 在室温条件下, 测得的不同 ($M_{\text{Eu}}^{3+}/M_{\text{Zn}}^{2+}$)% 的 ZnO:Eu³⁺ 薄膜的拉曼光谱。(a) 5%; (b) 10%; (c) 15%

体的解释有待继续研究。

4. 结论

本文在 ZnO 种子层上采用水热法制备 ZnO:Eu³⁺ 薄膜, 深入研究了 ZnO:Eu³⁺ 薄膜的微结构、光致发光以及拉曼散射特性。XRD 测试结构表明掺杂前后薄膜均具有六角纤锌矿结构, 且沿(002)C 轴择优取向生长。掺杂后由于半径大的 Eu³⁺ 取代半径小的 Zn²⁺ 造成薄膜的晶格常数变大; 而且掺杂后造成薄膜晶格畸变, 使平均晶粒尺寸发生变化, 随着掺杂 ($M_{\text{Eu}}^{3+}/M_{\text{Zn}}^{2+}$)% 的增加, (002)衍射峰的半高宽逐渐变宽。PL 测量结果显示 Eu³⁺ 掺杂后在 615 nm 附近产生强而尖锐的红色发光峰, 几乎完全抑制了 ZnO 强的特征峰。从 XRD 和 PL 谱的结果分析 Eu³⁺ 已经成功取代 Zn²⁺ 进入 ZnO 晶格。通过拉曼光谱的测量结果分析, 出现的新拉曼峰,

可能是Eu³⁺取代Zn²⁺后与O成键或者与Zn²⁺成键形成的局域振动模式，具体的解释需要进一步深入研究。

参考文献 (References)

- [1] Devia, S.K.L., Kumara, K.S. and Balakrishnan, A. (2011) Rapid synthesis of pure and narrowly distributed Eu doped ZnO nanoparticles by solution combustion method. *Materials Letters*, **65**, 35-37.
- [2] 柳召刚, 闫淑君, 王冕堂, 等 (2012) Eu³⁺, Ce³⁺共掺硼硅酸铯玻璃的发光性能及能量传递. *硅酸盐通报*, **31**, 559-562.
- [3] 李菁, 张海明, 李芹 (2011) 超声喷雾热解法制备 ZnO:Eu³⁺薄膜. *光子学激光*, **22**, 1367.
- [4] Wang, Y., Xu, X.L., Xie, W.Y., et al. (2008) Two-step growth of highly oriented ZnO nanorod arrays. *Acta Phys Sinica*, **57**, 2582-2585.
- [5] Che, P., Meng, J. and Guo, L. (2007) Oriented growth and luminescence of ZnO:Eu films prepared by sol-gel process. *Luminescence*, **122-123**, 168-171.
- [6] Panatarani, C., Lenggoro, I.W. and Okuyama, K. (2004) The crystallinity and the photoluminescent properties of spray pyrolyzed ZnO phosphor containing Eu²⁺ and Eu³⁺ ions. *Physics and Chemistry of Solids*, **65**, 1843-1847.
- [7] Tan, Y.S., Fang, Z.B., Chen, W., et al. (2011) Structural, optical and magnetic properties of Eu-doped ZnO films. *Alloys and Compounds*, **509**, 6321-6324.
- [8] Tsuji, T., Terai, Y., Kamarudin, M.H.B., et al. (2012) Photoluminescence properties of Sm-doped ZnO grown by sputtering-assisted metalorganic chemical vapor deposition. *Non-Crystalline Solids*, **358**, 2443-2445.
- [9] 张琳丽, 凌亚文, 张玲, 史彭 (2008) Eu³⁺掺杂纳米 ZnO 的制备和发光特性研究. *稀有金属材料与工程*, **37**, 370-373.
- [10] 陈先梅, 王晓霞, 郜小勇, 等 (2013) 掺银氧化锌纳米棒的水热法制备研究. *物理学报*, **62**, 0561041-056104-8.
- [11] 方容川 (2001) 固体光谱学. 中国科学技术大学出版社, 合肥, 137-138.
- [12] 张生睿, 陈羿廷, 宋胜华, 等 (2008) ZnO₂ 与其热分解所得的 ZnO 粉末的拉曼光谱研究. *光谱学与光谱分析*, **28**, 2569-2573.
- [13] Ramon, C., Esther, A.L., Jordi, I., et al. (2007) Temperature dependence of raman scattering in ZnO. *Physical Review B*, **75**, 165202.
- [14] Zeng, J.N., Juay, K.L., Zhong, M.R., et al. (2002) Effect of deposition conditions on optical and electrical properties of ZnO films prepared by pulsed laser deposition. *Applied Surface Science*, **197/198**, 362-367.