

Mg Eş-Katkılı Zn_{0.95}Li_{0.05}O Nanoparçacıkların Sentezi ve Karakterizasyonu

Sevim DEMİRÖZÜ ŞENOL

Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 14280, Bolu

(Alınış / Received: 17.05.2016, Kabul / Accepted: 12.12.2016,
Online Yayınlanma / Published Online: 09.01.2017)

Anahtar

Kelimeler:

Çinko oksit,
katı hal sentezi,
optik özellikler,
DRS- UV-VIS

Özet: Zn_{0.95-x}Li_{0.05}Mg_xO (x=0.0, 0.01, 0.02, 0.03) nanoparçacıklar klasik katı hal yöntemiyle sentezlenmiştir. Sentezlenen nanoparçacıkların yapısal ve optik özellikleri X-ışını kırınımı toz difraksiyonu (XRD), Taramalı elektron mikroskopu (SEM), Dağılım yansıma morötesi-görünür bölge spektroskopisi (DRS UV-VIS) ile gerçekleştirilmiştir. XRD ölçümlerinden sentezlenen Zn_{0.95-x}Li_{0.05}Mg_xO bileşiğin hekzagonal (wurtzite) yapıda olduğu ve herhangi bir safsızlık fazının oluşmadığı gözlemlenmiştir. SEM görüntülerinden Zn_{0.95}Li_{0.05}O numunesi için blok halinde eşmerkezli yığılma şeklinde, magnezyum katılanması arttıkça altıyüzlü piramite benzer görünüme sahip yapıların olduğu gözlemlenmiştir. Optik ölçümlerde ise, spektroskopinin maviye kaydığı ve dolayısıyla bant aralıklarının magnezyum konsantrasyonu ile arttığı saptanmıştır.

Synthesis and Characterization of Mg co-Doped Zn_{0.95}Li_{0.05}O Nanoparticles

Keywords

Zinc oxide,
solid state
synthesis,
optical properties,
DRS-UV-VIS

Abstract: Zn_{0.95-x}Li_{0.05}Mg_xO (x=0.0, 0.01, 0.02, 0.03) nanoparticles were synthesized by the conventional solid state method. The structural and optical properties of the samples were analyzed by X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscope (SEM), and Diffuse Reflectance UV-VIS spectroscopy. XRD results showed that Zn_{0.95-x}Li_{0.05}Mg_xO with wurtzite structure are obtained without impurities and additional phases. SEM images indicate that homocentric bundles formed for Zn_{0.95}Li_{0.05}O while it has hexagonal pyramide like form with an increase of magnesium doping concentration. The optical measurements exhibited blue-shift of optical spectroscopy and widening of the band gap with an increase of magnesium doping concentration.

*Sorumlu Yazar: demirozu_s@ibu.edu.tr

1. Giriş

Hexagonal (wurzite) kristal yapı içerisinde çinko (Zn) ve oksijen (O) atomlarından oluşan çinko oksit (ZnO), 3.37eV bant aralığı ve büyük bağlanma enerjisi (60meV) özelliklerinden dolayı yarıiletkenler arasında önemli bir teknolojik malzemedir. Bu özelliğinden dolayı yüzey akustik dalga filtreleri, fotodedektörler, ışık yayan diyotlar, fotodiyotlar, gas sensörleri, optik modülatör dalga kılavuzları, güneş pilleri, varistorlar, düz panelli diyotlar, iletkenlik elektrotları v.b. gibi yüksek teknolojik uygulamalarda geniş bir kullanım alanı oluşturmaktadır [1].

Son yıllarda, kendine özgün optik özellikleri ve opto-elektronik cihazlarda (UV ışık emisyon diyotu) gelecek vaat eden uygulamaları bulunan alkali ve toprak alkali metali katkılanmış yarıiletken malzemeler ile ilgili çalışmalar odak noktası haline gelmiştir [2-5]. Örneğin; P. Chand ve arkadaşları [6] tarafından yapılan çalışmada farklı oranlarda lityum katkılanmış ZnO nanoyapılarının yapısal, optik ve ferroelektrik özellikleri incelenmiş ve sonuç olarak UV ve görünür bölge spektrumlarından yapılan analizlerde katkılanma oranı artmasıyla maviye kayma oluşmuş ve bu kayma bant genişliğinin 3.39-4.23 eV aralığında çıkmasına neden olmuştur. Bunun nedeni olarak ise, taşıyıcı konsantrasyonunun artmasının olduğu vurgulanmıştır. Bunun yanısıra, lityum katkılama oranının artmasıyla nanoyapıların boyutları azaldığı belirtilmiştir. Opto-elektronik ve ferroelektrik cihazların üretimlerinde önemli bir yeri olan p tipi ZnO nanokristallerin elde edilmeleri de kritik öneme sahiptir. F. Saidi ve arkadaşları katkılanmamış n tipi ZnO ların Li katkılanmasıyla p tipine dönüştüğünü rapor etmişlerdir [7]. Ayrıca çoklu katkılanmış ZnO nanoparçacıkların UV bölgede kırmızıya

kayması ve çeşitli opto-elektronik cihazlarda kullanılması için göze çarpan özelliklerindedir [8]. Literatürde, farklı yöntemler kullanılarak, Li ve Mg elementlerinin ayrı ayrı katkılanmasıyla elde edilen zink oksit yapılar ile ilgili pek çok çalışma mevcuttur [2-6]. Fakat, her iki elementin ZnO'ya eş katkılanması ile ilgili çalışmalar az sayıdadır [9-13]. Bu çalışmada bildiğimiz kadarıyla, daha önce literatürde bulunmayan, klasik katı hal yöntemi kullanılarak Zn_{0.95}Li_{0.05}O nano tozları sentezlenmiş ve elde edilen malzemeye farklı konsantrasyonlardaki Mg katkısının yapısal, optik özellikleri nasıl değiştirdiği ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir.

2. Materyal ve Metot

Zn_{0.95}Li_{0.05}O ve Mg katkılı Zn_{0.95-x}Li_{0.05}Mg_xO (x=0.01, 0.02, 0.03) nanoparçacıklar katı hal yöntemiyle sentezlenmiştir. Başlangıç maddeleri olarak Zn(NO₃)₂·6H₂O, Li₂CO₃ ve MgO maddeleri stokiyometrik miktarlarda alınarak agat havan içinde iyice ezildikten sonra krozelere konulmuştur. Hazırlanan bu tozlar 600°C'de 2 saat ısıl işleme tabi tutulmuştur. Elde edilen beyaz renkli tozlar Zn_{0.95}Li_{0.05}O (A), Zn_{0.94}Li_{0.05}Mg_{0.01}O (B), Zn_{0.93}Li_{0.05}Mg_{0.02}O (C) ve Zn_{0.92}Li_{0.05}Mg_{0.03}O (D) olarak etiketlenmiştir. Hazırlanan bu tozların faz karakterizasyonu Rigaku Multiflex X-ışını toz kırınımı (XRD) cihazı ile 2θ= 20°-80° aralığında, 0.02° basamak, 3°/dak tarama hızında, CuKα:1,5406Å radyasyonu kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen örneklerin yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskopu (SEM, JEOL 6390-LV) ve elementel analizi X-ışını enerji dağılımı (EDX) kullanılarak yapılmıştır. Örneklerin optik özellikleri ise Shimadzu 2600 UV-Spektrofotometre yardımıyla 200-900 nm aralığında ölçülmüştür.

3. Bulgular

Zn_{0.95}Li_{0.05}O'e farklı konsantrasyonlarda Mg katkılanmasıyla (x=0.01, 0.02, 0.03) oluşan nanoparçacıkların XRD desenleri Şekil 1'de verilmiştir. Buna göre, hekzagonal yapıdaki ZnO'e ait piklerin, standart data kartındaki (ICDD kart no:36-1451) piklere ait değerler (2θ,d, I/I₀) ile uyumlu olduğu Tablo 1'de görülmektedir. Ayrıca XRD deseninde MgO (ICDD kart no:79-0612, 78-0430, 65-0476), Li₂O (ICDD kart no:12-0254, 73-0593), Li₂CO₃'a ait (ICDD kart no:22-1141, 83-1484, 87-0728) belirtilen data kartlarındaki piklerin bulunmaması herhangi bir safsızlığın olmadığını ve katkılanan atomların ZnO kristal yapı içerisine yerleştiğini göstermektedir.

Tablo 1: ZnO (ICDD 36-1451) ve üretilen A, B, C, D malzemelerinin deneysel x-ışını kırınımı verileri

Örnek	2θ	d	I/I ₀	hkl
ZnO ICDD 36- 1451	31.768	2.814	57	1 0 0
	34.420	2.603	44	0 0 2
	36.251	2.475	100	1 0 1
	47.536	1.911	23	1 0 2
A	56.599	1.624	32	1 1 0
	31.940	2.799	100	1 0 0
	34.620	2.588	32	0 0 2
	36.420	2.464	88	1 0 1
	47.720	1.906	18	1 0 2
B	56.780	1.622	41	1 1 0
	31.940	2.799	63	1 0 0
	34.600	2.590	76	0 0 2
	36.420	2.464	100	1 0 1
	47.720	1.904	21	1 0 2
C	56.740	1.621	35	1 1 0
	31.980	2.796	73	1 0 0
	34.640	2.587	44	0 0 2
	36.460	2.462	100	1 0 1
	47.740	1.903	19	1 0 2
D	56.780	1.620	37	1 1 0
	31.880	2.804	61	1 0 0
	34.520	2.596	47	0 0 2
	36.380	2.467	100	1 0 1
	47.660	1.906	27	1 0 2
	56.700	1.622	37	1 1 0

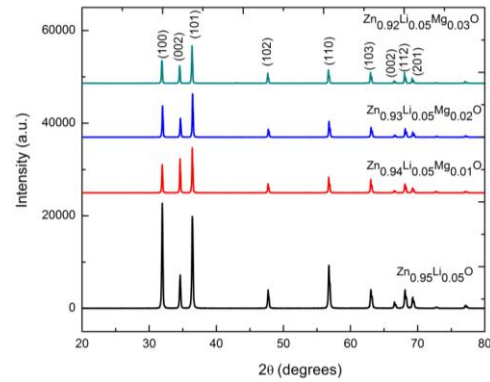
XRD datalarından elde edilen düzlemler arası uzaklık d değerlerini aşağıda belirtilen formülde kullanarak elde ettiğimiz hekzagonal kristal örgü parametreleri a ve c Tablo 1 'de verilmiştir [14];

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \left(\frac{l^2}{c^2} \right) \quad (1)$$

bu denklemde hkl Miller indisleridir. Sentezlenen malzemelerin ortalama tanecik boyutları aşağıda belirtilen Debye-Scherrer denklemi kullanılarak hesaplanmıştır [15];

$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cos\theta} \quad (2)$$

bu denklemde D ortalama tanecik boyutu, λ X-ışını dalga boyu (1.54060Å), B ise çizgi genişlemesi olarak adlandırılır ve $B = \sqrt{b_m^2 - b_o^2}$ ile belirlenir, burada b_m ve b_o ise sırasıyla numunelerin XRD datasındaki pikinin ve standart silikon pikinin maksimum değerinin yarıya düştüğü pik genişlikleridir. Hesaplanan ortalama tanecik boyutu değerleri de Tablo 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Zn_{0.95-x}Li_{0.05}Mg_xO (x=0.0, 0.01, 0.02, 0.03) nanoparçacıklarının XRD desenleri.

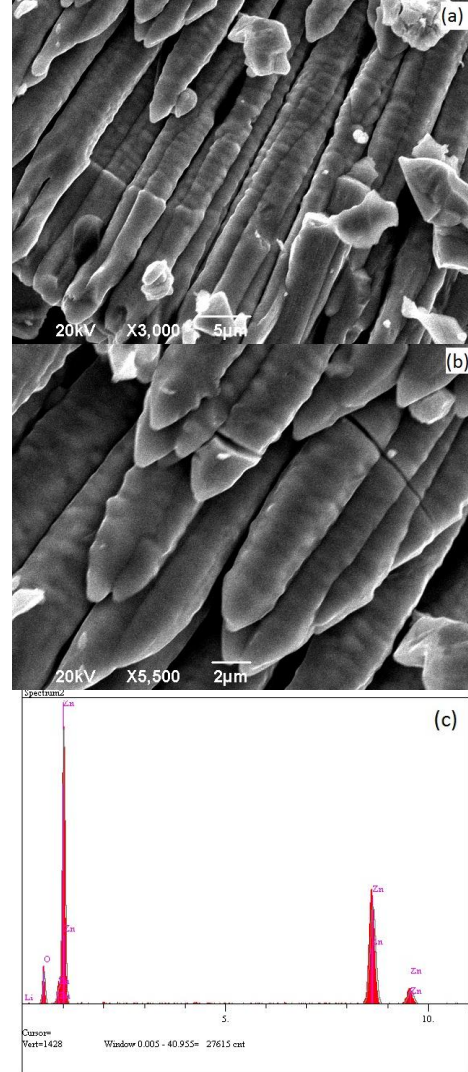
Tablo 1'de görüldüğü üzere, Zn_{0.95}Li_{0.05}O numunesine %1 Mg katkılındığında, *a* ve *c* parametreleri değişmediği, katkılama oranı % 2 olduğunda bu parametrelerin azaldığı, oran %3'e çıktığında ise arttığı gözlemlenmiştir.

Tablo 1. Zn_{0.95-x}Li_{0.05}Mg_xO nanoparçacıklarının farklı konsantrasyonlardaki (x=0.0, 0.01, 0.02, 0.03) örgü parametreleri ve tanecik boyutları

Malzemenin ismi	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	D _{ort} (nm)
Zn _{0.95} Li _{0.05} O	3.232	5.181	50.35
Zn _{0.94} Li _{0.05} Mg _{0.01} O	3.232	5.181	97.75
Zn _{0.93} Li _{0.05} Mg _{0.02} O	3.229	5.175	57.05
Zn _{0.92} Li _{0.05} Mg _{0.03} O	3.236	5.189	83.23

Bu durum başlangıçta iyonik yarıçapı 0.57Å olan Mg²⁺ atomlarının, iyonik yarıçapı 0.59Å olan Li¹⁺ atomları ile yer değiştirmesi sonucu olduğu düşünülürken, %2'lik katkılama oranında ise, parametrelerin azalmasından dolayı Mg atomlarının daha çok iyonik yarıçapı 0.60Å olan Zn²⁺ atomları ile yer değiştirdiği varsayılmaktadır. Katkılama oranı %3'e çıktığında ise, kristal yapı içerisindeki Mg atomlarının Li atomlarıyla daha fazla oranda yer değiştirdiği düşünülmektedir. Ortalama tanecik boyutları %1 için 50.35 nm'den 97.75nm'ye artarken, % 2 için bu değer 57.05 nm ve %3 için ise 83.23nm olarak hesaplanmıştır. Zn_{0.95-x}Li_{0.05}Mg_xO (x=0.0, 0.01, 0.02, 0.03) nano parçacıkların SEM ve EDX görüntüleri şekil 2-5 olarak sırasıyla verilmiştir. Şekil 2a ve 2b'den görüldüğü gibi Mg katkılanması olmadan, blok halinde eşmerkezli yığılma (homocentric bundles) görünümü ZnO yapısı, Şekil 3a ve 3b'de Zn_{0.95}Li_{0.05}O parçacıklarına %1 oranında Mg katkılındıkça yapının altıyüzlü piramite benzer görünümün oluştuğu görülmektedir. Şekil 4 ve 5'de ise bu yapıların Mg katkısının artmasıyla da

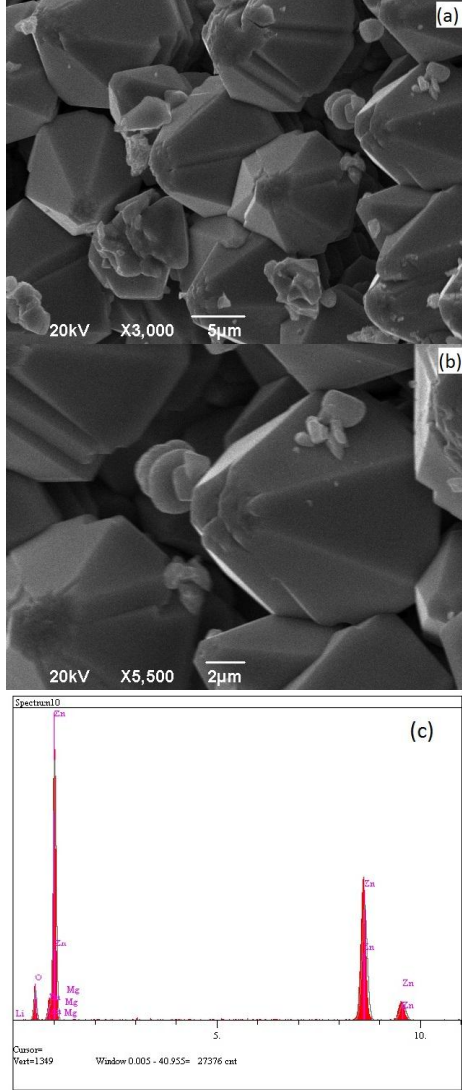
aynı formlarını koruduğu görülmektedir. Ayrıca verilen EDX görüntülerinde ise sentezlenen örneklerin bileşiminde Zn, O, Li ve Mg piklerinin varlığı tespit edilmiştir. DRS-



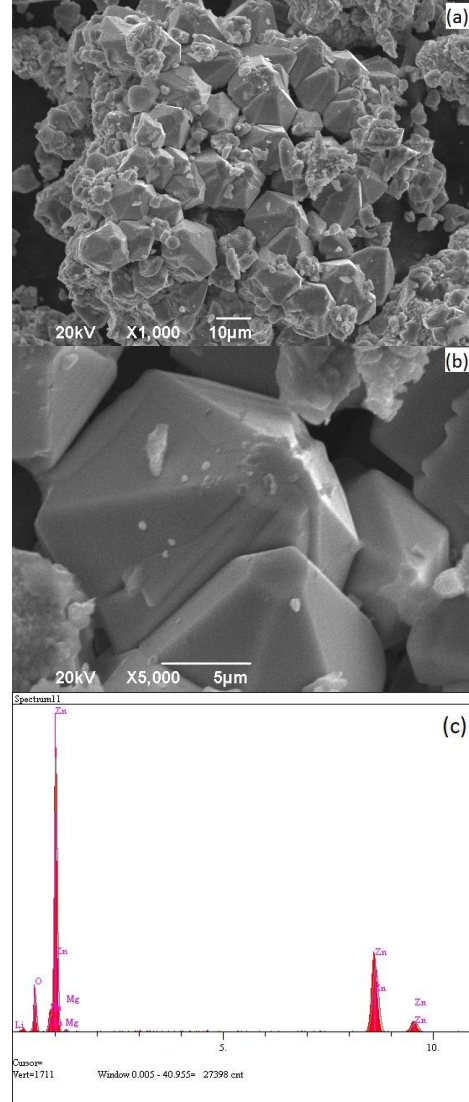
Şekil 2. Zn_{0.95}Li_{0.05}O nanoparçacıklarının SEM ve EDX görüntüleri

UV-VIS yansıma (reflectance) spektrokopisi yarıiletkenlerin optik etmek için kullanılan son derece güçlü bir tekniktir. Yansıma derecesi safsızlık, bant boşluğu, oksijen eksikliği, yüzey pürüzlülüğü gibi faktörlerine bağlıdır. Şekil 6, Zn_{0.95-x}Li_{0.05}Mg_xO (x=0.0, 0.01,

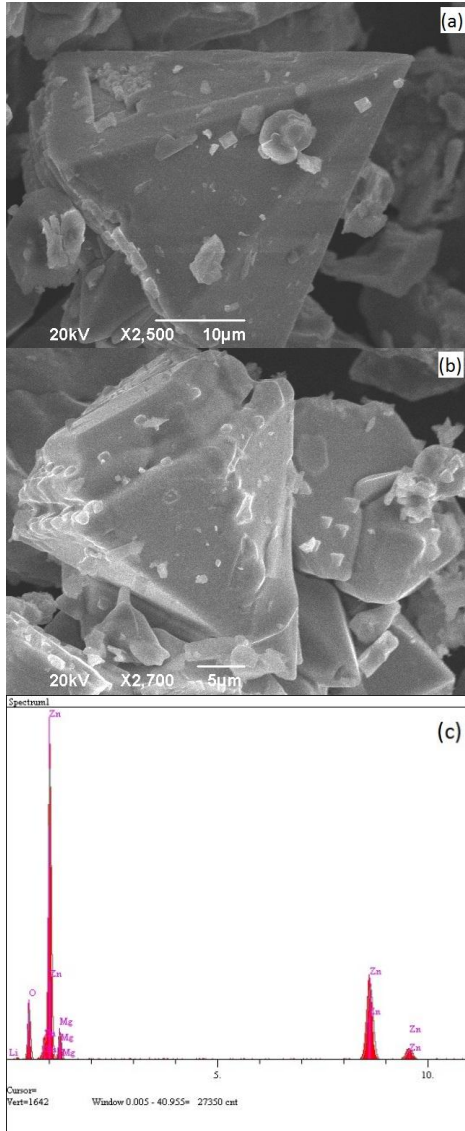
0.02, 0.03) nanoparçacıklarının 300-700 nm aralığında dağılıma yansıma (diffuse reflectance) UV-VIS spektrumlarını göstermektedir. Dalga boyu 400 nm üzerindeki bölgede yansıma tüm



Şekil 3. $Zn_{0.94}Li_{0.05}Mg_{0.01}O$ nanoparçacıklarının SEM ve EDX görüntüleri.



Şekil 4. $Zn_{0.93}Li_{0.05}Mg_{0.02}O$ nanoparçacıklarının SEM ve EDX görüntüleri



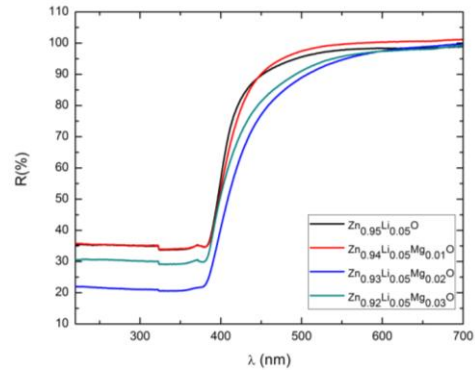
Şekil 5. Zn_{0.92}Li_{0.05}Mg_{0.03}O nanoparçacıklarının SEM ve EDX görüntüleri.

numuneler için %80'in üzerinde olup, özelliklerini analiz 390 nm civarında yansıma şiddetlerinin keskin bir düşüşe sahip olduğu görülmektedir. Morötesi bölgede ise Mg katkısız numunenin yansıma şiddeti %35 civarında iken, bu şiddet %1 Mg katkısı yapıldığında değişmediği, %2 Mg katkısı için %30'a, %3 lük Mg katkısında ise %23'e kadar

düştüğü tespit edilmiştir. Numunelerin enerji bant aralıkları, Şekil 7'de verilen diferansiyel yansıma (dR/dλ) karşı dalgaboyu (λ) eğrilerinin maksimum değerlerinden hesaplanmıştır. Bunun için maksimum türevinin maksimum değerinin karşı geldiği dalgaboyunu aşağıdaki formülde kullanarak enerji bant aralıkları (E_g) tespit edilmiştir

$$E_g = \frac{hc}{\lambda_{max}} \quad (3)$$

Burada *h* Planck sabiti, *c* ışık hızıdır. Numunelerin enerji bant aralıkları Zn_{0.95}Li_{0.05}O için 3.093 eV, Zn_{0.94}Li_{0.05}Mg_{0.01}O için 3.125 eV, Zn_{0.94}Li_{0.05}Mg_{0.02}O için 3.138 eV, Zn_{0.94}Li_{0.05}Mg_{0.03}O için 3.184 eV olarak hesaplanmıştır. Buradan görüleceği üzere, Mg konsantrasyonu arttıkça enerji bant aralıkları artmaktadır. Bu durum literatürde maviye kayma olarak tanımlanmaktadır.

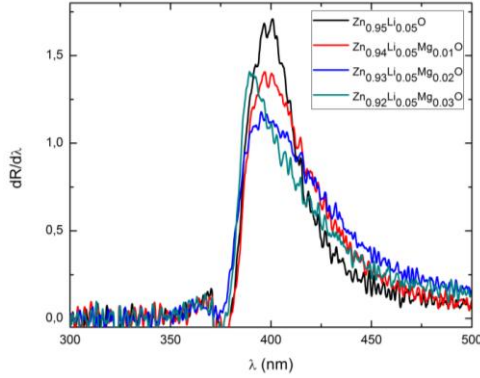


Şekil 6. Zn_{0.95-x}Li_{0.05}Mg_xO (x=0.0, 0.01, 0.02, 0.03) nanoparçacıkların dağılıma yansıma spektrumu

Yansımaların maviye kayması, numunelere Mg katkılanması ile yük taşıyıcı konsantrasyonunun artması sonucu bant aralığının genişlemesi, Burnstein-Moss etkisi olarak bilinmektedir [16].

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, ZnO'e Mg ve Li eş-katkılanmasının etkilerini incelemek üzere Zn_{0.95}Li_{0.05}O, Zn_{0.94}Li_{0.05}Mg_{0.01}O, Zn_{0.93}Li_{0.05}Mg_{0.02}O ve Zn_{0.92}Li_{0.05}Mg_{0.03}O nanoparçacıkları klasik katı hal yöntemiyle sentezlendi.



Şekil 7. Numunelerin (dR/dλ) karşı dalgaboyu (λ) eğrileri

Bu numunelerin wurzit-hekzagonal yapıda olduğu XRD sonuçlarından elde edildi. Numunelerin morfolojisinin magnezyum katkılanması ile değiştiği SEM analizlerinden gözlemlendi. Optik ölçümlerden elde edilen sonuçlara göre, dağılma-yansıma spektrumlarının maviye kaydığı ve bunun sonucu olarak numunelerin enerji bant aralıklarının arttığı tespit edildi.

Teşekkür

Bu çalışma 2015.03.03.925 nolu Bilimsel Araştırma Projesi (BAP) kapsamında Abant İzzet Baysal Üniversitesi tarafından desteklenmiştir.

Kaynakça

- [1] Sunandan, B., Joydeep, D., 2009. Hydrothermal growth of ZnO nanostructures, Science and Technology of Advanced Materials, Cilt.10, s.013001. DOI:10.1088/1468-6996/10/1/013001
- [2] Wang, D., Zhou, J., Liu, G. 2009. Effect of Li-doped concentration on the structure, optical and electrical properties of p-type ZnO thin films prepared by sol-gel method, Journal and Alloys Compounds, Cilt. 481, s.802. DOI: 10.1016/j.jallcom.2009.03.111
- [3] Kılınç, N., Arda, L., Öztürk, S., Öztürk, Z.Z. 2010. Structure and electrical properties of Mg doped ZnO nanoparticles, Crystal Research Technology, Cilt. 45, s.529. DOI: 10.1002/crat.200900662
- [4] Heiba, Z.K., Arda, L. 2009. Structural properties of Zn_{1-x}MgO nanomaterials prepared by sol-gel method, Crystal Research Technology, Cilt.44, s.845. DOI: 10.1002/crat.200900101
- [5] Bornand, V. 2015. Ferroelectric and dielectric properties in Li doped ZnO nanorods, Thin Solid Films, Cilt. 574, s.152-155. DOI: 10.1016/j.tsf.2014.12.011
- [6] Chand, P., Gaur, A., Kumar, A. 2014. Structural, optical, and ferroelectric behavior of Zn_{1-x}Li_xO (0 ≤ x ≤ 0.09) nanostructures, Journal of Alloys and Compounds Cilt. 585, s.345-351. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.09.160
- [7] Saaedi, F., Yousefi, V., Jamali-Sheini, F., et.al. 2013. Optical and electrical properties of p-type Li-doped ZnO nanowires, Superlattices and Microstructural, Cilt. 61, s.91-96. DOI: 10.1016/j.spmi.2013.06.014
- [8] Elilarassi, R., Chandrasekaran, G. 2013. Structural, optical and electron paramagnetic resonance studies on Cu-doped ZnO nanoparticles synthesized using a novel auto-combustion method, Frontier Material Science, Cilt.7, s.1-6. DOI: 10.1007/s11706-013-0198-4

- [9] Fujihara, S., Sasaki, C., Kimura, T. 2001. Effects of Li and Mg doping on microstructure and properties of sol-gel ZnO thin films, *Journal of European Ceramic Society*, Cilt.21, s.2109-2112. DOI:10.1016/S0955-2219(01)00182-0
- [10] Zhu, X., W., Li, Y., Q., Lu., Y., Liu., L., C., Xia, Y., B. 2007. Effects of Li or Li/Mg dopants on the orientation of ZnO nanorods prepared by sol-gel method, *Material Chemistry and Physics*, Cilt. 102, s.75-79. DOI:10.1016/j.matchemphys.2006.11.006
- [11] Aksoy, S., Caglar, Y., Ilican, S., Caglar, M. 2012. Sol-gel derived Li-Mg co-doped ZnO films: preparation and characterization via XRD, XPS, FESEM, *Journal of Alloys Compounds*. Cilt.512, s.171. DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.09.058
- [12] Liu, J., Weng, W., J., Ding, W., H., Cheng, K., Du, P., Y., Shen, G., Han, G., R. 2005. Sol-gel derived (Li, Mg): ZnO films with high c-axis orientation and electrical resistivity, *Surface Coating Technology*, Cilt.198, s.274. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2004.10.081
- [13] Senol, S., D., Erdem M. 2016. Hydrothermal synthesis of Li co-doped Zn_{0.98}Mg_{0.02}O nanoparticles and their structural, optical and electrical properties, *Ceramics International*, Cilt.42, 2016, s.10929-10934. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.03.227
- [14] Cullity, B., D., Stock, S., R. 2001 *Elements of X-ray Diffraction*, 3rd ed., Prentice Hall, 664s.
- [15] Jenkins, R., Vries, J., L. 1983. *Worked Examples in X-ray Analysis*, 2nd edition, Philips Technical Library, Springer, 132s.
- [16] Burnstein, E. 1954. Anomalous optical absorption limit in InSb, *Physics Review*, Cilt.93, s.632. DOI: 10.1103/PhysRev.93.632