

La katkılı ZnS kuantum noktalarının SILAR yöntemi ile sentezlenmesi ve onların özelliklerinin incelenmesi

Arzu EKİNCİ^{*,1}, Muhammed GÜNBAT², Sabit HOROZ³, Ömer ŞAHİN⁴

¹Siirt Üniversitesi Sağlık Yüksekokulu, Siirt

²Siirt Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Siirt

³Siirt Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Elektrik ve Elektronik Mühendisliği Bölümü, Siirt

⁴Siirt Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Siirt

Geliş Tarihi (Received Date): 06.04.2018

Kabul Tarihi (Accepted Date): 28.05.2018

Özet

Bu çalışmada, ardışık iyonik tabaka adsorpsiyon ve reaksiyonu (SILAR) yöntemi kullanılarak oda sıcaklığında sentezlenen La (%1)-katkılı ZnS kuantum noktalarının (QDs) yapısal, yüzeysel, optik ve fotovoltajik özellikleri sırasıyla x- ray kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskopu (SEM), optik absorpsiyon ve gelen fotonun elektrik akımına dönüşüm verimi (IPCE) gibi ölçümler yapılarak incelendi.

La katkı maddesinden dolayı La katkılı ZnS QD'lara ait parçacık boyutu ve enerji bant aralığının saf ZnS'ye kıyasla değiştiği gözlemlendi. Ayrıca, ilk defa bu mevcut çalışmada, IPCE ölçümü yapılarak La katkılı ZnS QD'lara ait fotovoltajik özellikler incelendi. Böylece, La katkılı ZnS QD'ların güneş pil uygulamalarında umut verici hassaslaştırıcılar olarak kullanılabilirliği bu çalışmada önerilmektedir.

Anahtar Kelimeler: Çinko sülfür, fotovoltajik, karakterizasyon, katkılama, SILAR metod.

* Arzu EKİNCİ, aekinci@siirt.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0002-3068-8657>

Muhammed GÜNBAT, gunbatm@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-0207-8560>

Sabit HOROZ, sabithoroz@siirt.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0002-3238-8789>

Ömer ŞAHİN, omersahin@siirt.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0003-4575-3762>

Synthesis of La doped ZnS quantum dots by SILAR method and investigation of their properties

Abstract

In this study, the structural, morphological, optical and photovoltaic properties of La-(%1)-doped ZnS quantum dots (QDs) synthesized at room temperature using successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method were investigated by x-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) optical absorption and incident photon-to-electron conversion efficiency (IPCE), respectively.

It was observed that the particle size and energy band gap of La-doped ZnS QDs were changed compared to pure ZnS due to the La additive. Furthermore, photovoltaic properties of La-doped ZnS QDs were investigated by IPCE measurement for the first time in this current study. Thus, this study suggests that La-doped ZnS QDs can be used as promising sensitizers in solar cell applications.

Keyword: Zinc sulfide, photovoltaic, characterization, doping, SILAR method.

1. Giriş

Kataliz, optik cihazlar, manyetik alanlar gibi önemli uygulamalarda kullanılan II-VI grup yarıiletken malzemelerin sentezlenmesi ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Kendine özgü fiziksel özelliklere ve 300 °K'de 3.68 eV geniş bant enerji aralığına sahip II-VI grubunun önemli bir yarı iletken bileşeni olan çinko sülfür (ZnS), son zamanlarda büyük ilgi görmüştür [1, 2].

Güneş pilleri, hidrojen üretimi, mavi ışık diyotları, elektro-parlak ekranlar, kızılötesi cihazlar ve diğer doğrusal olmayan optik cihazlar gibi farklı potansiyel uygulamalarından dolayı ZnS kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır [3, 4]. ZnS; güneş pilleri uygulamalarında, boyutları 2 ila 10 nanometre aralığında değişen yarı iletken kuantum noktalarının (QDs) nispeten düşük sıcaklıkta işlenebilme yeteneği, dağınık ışığa duyarlılığı ve esnek güneş pilleri tasarımı gibi avantajlara sahiptir [5]. Ayrıca yarı iletken QD'lar, mükemmel foto-kararlılığa ve büyük sönüm katsayılarına sahip malzemelerdir [6].

Termal buharlaşma, sprey piroliz, moleküler ışın epitaksi, püskürtme, kimyasal banyo depolama (CBD) gibi çeşitli deneysel teknikler ZnS QD'lar sentezlemek için kullanılmaktadır [7-8]. ZnS QD'lar optoelektronik ve elektrolüminesans cihazlar gibi birçok uygulama alanlarına sahiptirler. Bununla birlikte, ZnS QD'ların performansı, katkılama ile daha da geliştirilebilir. Genellikle geçiş metali veya nadir toprak metali elementleri katkı maddesi olarak kullanılmaktadır [9-10]. Örneğin demir (Fe) ve nikel (Ni) katkılı ZnS QD'ların sentezlenmesi ve onlara ait yapısal ve optiksel karakterizasyonlar rapor edilmiştir. ZnS QD'ların optik absorpsiyon spektrumları, artan Fe içeriği ile absorpsiyon kenarında mavi bir kayma gösterdiği belirtilmiştir [11-12]. Co²⁺ katkılı ZnS örneklerin, katkısız örneklere kıyasla 35 kat daha fazla emisyon yoğunluklarına sahip oldukları gözlemlenmiştir [13]. Mn katkılı ZnS QD'lara ait optiksel özellikler incelenmiş ve Mn katkı maddesinden dolayı ZnS'ye ait harici

fotoluminesan kuantum verimliliğinin % 18'e kadar arttığı ve bu artışın azalan Mn katkılı ZnS QD boyutuyla orantılı olduğu gözlemlenmiştir [14].

Bu mevcut çalışmada, oda sıcaklığında SILAR tekniği kullanılarak saf ZnS ve La (%1)-katkılı ZnS QD'lar sentezlendi. Sentezlenen saf ZnS ve La katkılı ZnS QD'lara ait yapısal, yüzeysel ve optik özellikler sırasıyla x- ray kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve optik absorpsiyon ölçümleri yapılarak incelendi. Bu karakterizasyonlara ek olarak; La katkılı ZnS QD'lara ait fotovoltajik özellikler, ilk defa bu mevcut çalışmada akım yoğunluğu (J)- voltaj (V) ve gelen fotonun elektrik akımına dönüşüm verimi (IPCE) gibi ölçümler yapılarak incelendi. Bu ölçümler baz alınarak güç dönüşüm verimlilik yüzdesi (% η) hesaplandı.

Sonuç olarak, La katkılı ZnS QD'ların güneş pil uygulamalarında umut verici hassaslaştırıcılar olarak kullanılabilceği bu çalışmada önerilmektedir.

2. Deneysel çalışmalar

Bu çalışmada Zn, S ve La metallerinin iyon kaynağı olarak sırasıyla çinko asetat ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$), sodyum sülfür (Na_2S) ve lantan nitrat heksahidrat La ($(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) kullanıldı.

ZnS QD'ların, ardışık iyonik tabaka adsorpsiyon ve reaksiyonu (SILAR) yöntemi kullanılarak sentezlenmesi için 80 mL saf su çözeltisi içinde 1.75 g çinko asetat ve 0.62 g sodyum sülfür ayrı ayrı hazırlandı. La katkılı ZnS QD'ların sentezlenmesi için ise, saf su çözücüsü içerisindeki Zn çözeltisi içerisine 0.35 g lantan nitrat heksahidrat ilave edilerek her bir kademe 1 dakikalık sürede, 20 daldırma döngüsü ile deneyler yapıldı. Saf ZnS ve La katkılı ZnS QD'ların sentezlenme işlemleri oda sıcaklığında gerçekleştirildi.

QD'lara ait yapısal, yüzeysel, optik ve fotovoltajik özellikler sırasıyla x- ray kırınımı (XRD) (Rigaku x-ray diffractometer with Cu K_α ($\lambda = 154,059$ pm) radiation), taramalı elektron mikroskopu (SEM) (JEOL JSM 5800), optik absorpsiyon (Perkin-Elmer Lambda 2 spectrometer), akım yoğunluğu (J)- voltaj (V) ve gelen fotonun elektrik akımına dönüşüm verimi (IPCE) (PCE-S20 with a monochromatic light source consisting of a 150-W Xe lamp and a monochromator) ölçümler yapılarak karakterize edildi.

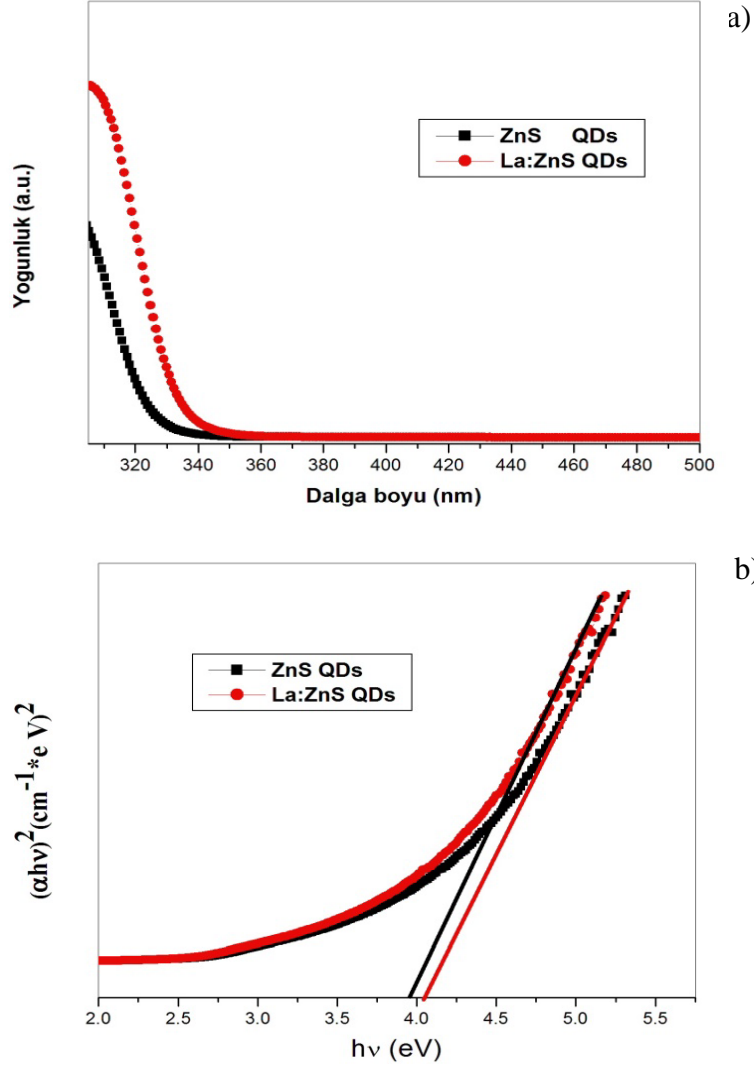
3. Sonuçlar ve tartışma

3.1. Optik özellikleri

ZnS ve La (%1)- katkılı ZnS QD'ların enerji bandı boşluğunu tespit etmek için optik absorpsiyon ölçümleri oda sıcaklığında 300-500 Å aralığında yapıldı. Absorpsiyon ölçümleri kullanılarak yoğunluk spektrumu ve $\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n$ denklemine göre $(\alpha h\nu)^2$ 'nin enerjiye bağlı grafiği Şekil 1'de gösterilmektedir.

ZnS doğrudan bant geçişli bir yarıiletken olduğu için $n=1/2$ olarak alındı. Enerji bant aralığı hedef noktanın teğet kesişmesinden, ZnS ve La katkılı ZnS QD'lar için sırasıyla 4.05 eV ve 3.96 eV olarak bulundu. Bant boşluğunun daralması kristal kusurlarına

bağlıdır. La katkılanması ile bant boşluğunun daha da daraltılması, La'nın daha büyük çaplı ve elektronların La seviyesinin transferine bağlı olarak kafesin bozulmasına bağlanabilir.

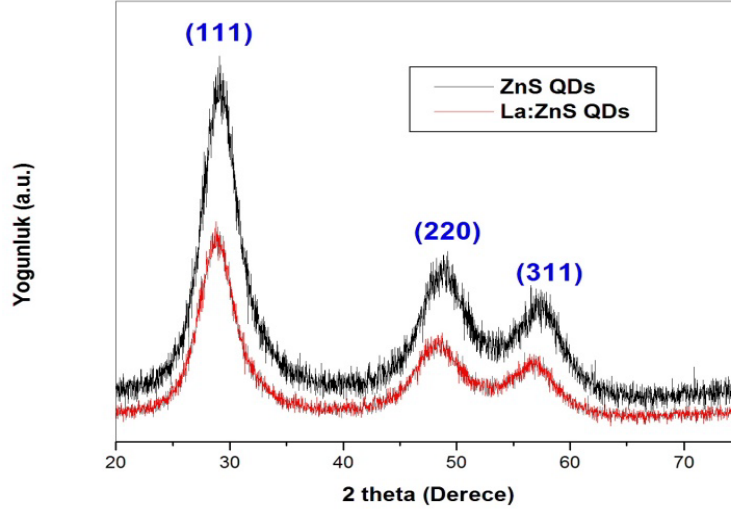


Şekil 1. a) ZnS ve La (%1)- katkılı ZnSQD'lara ait optik absorpsiyon spektrumu, b) ZnS ve La (%1)- katkılı ZnSQD'lara ait $\alpha hv = A(hv - E_g)^n$ eğrileri.

Şekil 1b'de La katkılı ZnS QD'lara ait absorpsiyon kenarında ZnS QD'lara kıyasla kırmızı bir kayma gözlemlendi. Başka bir deyişle, La katkı maddesinin, ZnS QD'lara ait bant boşluğu bölgesinde veya ara bantlarda yeni izole edilmiş enerji seviyelerini oluşturduğu, böylelikle bant boşluğunu daralttığı ve görünür bölgede ikinci bir absorpsiyon kenarı oluşturduğu söylenebilir. La-katkılı ZnS QD örneklerinin absorpsiyon bandı kenarındaki kırmızı kayma, güneş enerjisi uygulaması için ZnS'nin fotokatalitik davranışının artırılması için bir olanak sağlar. Bunlar, ZnSQD'ların absorpsiyonunda artma ve absorpsiyon bant genişliğinin kırmızıya kayması ile sonuçlanır.

3.2. Yapısal özellikleri

Oda sıcaklığında büyütülen ZnS ve Lakatkılı ZnS QD'lara ait XRD spektrumları, Şekil 2'de gösterilmektedir.



Şekil 2. ZnS ve La (%1)- katkılı ZnS QD'lara ait XRD kırınım desenleri.

Her iki numunede kaydedilen üç kırınım pikinin tamamı yüz merkezli kübik (fcc) yapı sergileyen (JCPDS No. 79-0043) standart verisine karşılık gelen örgü düzlemleri (111), (220) ve (311) ile ilişkilidir. La-katkılı ZnS QD'lar için kırınım desenleri kübik yapının tek fazını gösterir ve katyonlar herhangi bir faz değişikliğine yol açmamıştır. La^{3+} iyonlarının yapıda herhangi bir değişiklik olmadan çinko iyonunun yerini alabildiğini göstermesi yani, hiçbir kirlilik tepe noktası gözlenmemesi, La katkılı ZnS QD'ların mevcut yöntemle başarılı bir şekilde sentezlendiğinin bir kanıtıdır. ZnS QD'lara kıyasla, La-katkılı ZnS QD'lara ait kırınım desenlerinin hafifçe daha düşük bir açığa kaydığı gözlemlendi. Bu durum Zn'dan daha büyük olan La çapına atfedilebilir. La^{3+} ün iyonik yarıçapı (103 pm) Zn^{2+} nın iyonik yarıçapından (74 pm) çok daha büyük olduğundan [15], ZnS kafesine La^{3+} iyonunun dahil edilmesi zor olacaktır ve bu da ZnS kafesi içindeki La^{3+} iyonunun katılma seviyesini sınırlayabilir.

XRD verilerini kullanılarak yapılan diğer işlem, Debye-Scherrer denklemi (Eşitlik 1) kullanarak her iki numuneye ait kristal boyutunun hesaplanmasıdır.

$$t = 0.9 \lambda / (\beta \cos\theta) \quad (1)$$

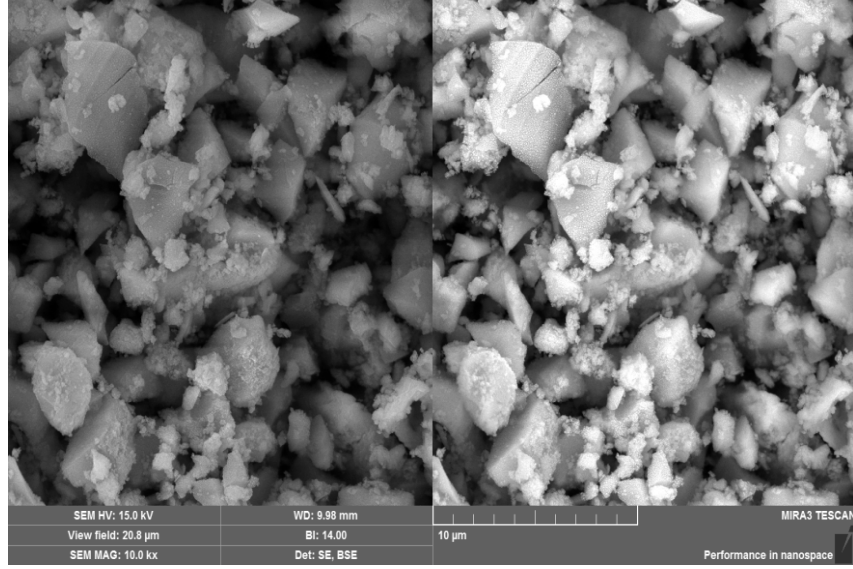
Burada t: QD'ların ortalama boyutu, λ : x-ışınının dalgaboyu, β : radian olarak yarıyükseklikteki tam genişliği (FWHM) ve θ : Bragg'ın difraksiyon açısıdır.

ZnS ve La katkılı ZnS QD'lara ait kristal boyutları sırasıyla 2.66 ve 2.68 nm olarak hesaplandı. Kristal boyutunun La katkısına bağlı olarak arttığı görülmektedir. Bu kristallığın daha iyi olduğunun göstergesidir ve bu özellik onu fotovoltaik özellikler için uygun kılar.

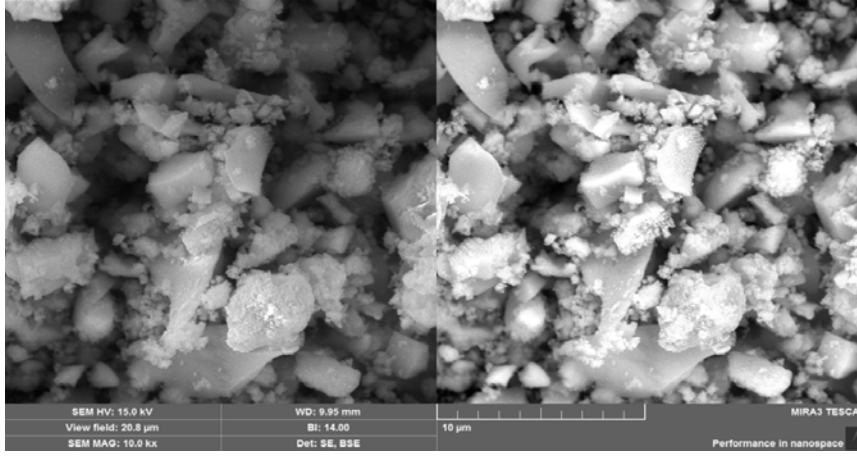
3.3. Yüzey özellikleri

ZnS ve La katkılı ZnS QD'lara ait SEM görüntüleri şekil 3'de gösterilmektedir.

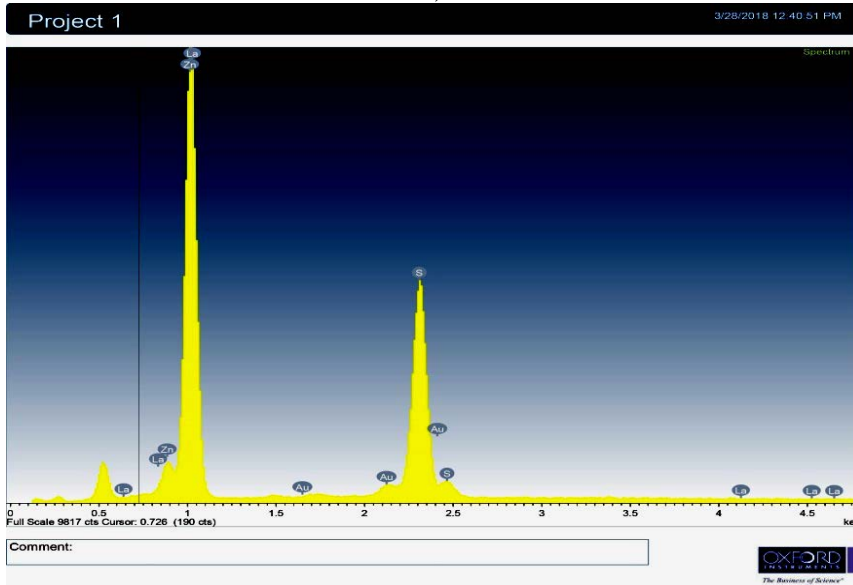
a)



b)



c)



Şekil 3. a) ZnS QD'lara ait SEM görüntüsü b) La (%1)-katkılı ZnS QD'lara ait SEM görüntüsü c) La (%1)-katkılı ZnS QD'lara ait EDX spektrumları.

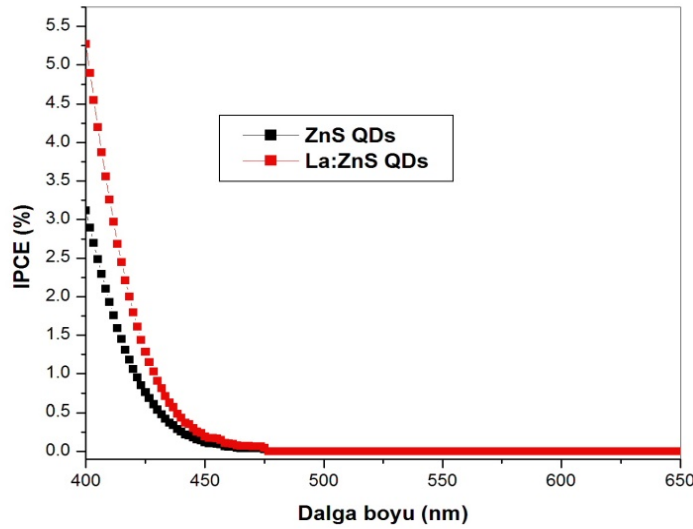
Bu mikrograflar, ZnS ince filmlerin kümelenme sonrasında küme biriktirme süreci ile büyüdüğünü ortaya koymaktadır. La iyonlarının eklenmesi, La iyonlarının özel 4f elektron kabuğu yapısı nedeniyle kompleks iyonların göçünü azaltabilir, ve böylece daha düşük çekirdeklenme oranına yol açabilir. Parçacık büyüklüğü şekilde de görüldüğü gibi La-katkılanması ile artmıştır. La atomu Zn atomunun yerini alırken, La atomu Zn atomundan çok daha büyük bir yarıçapa sahip olduğu için, kafes çarpıklığı ve gerilimi ile sonuçlanacaktır.

Şekil 3b'de gösterilen La katkılı ZnS QD'lara ait SEM görüntüsüne dayanarak, La-katkılı ZnS QD'ların elementsel analizi, enerji dağıtıcı X-ışını (EDX) ölçümü kullanılarak gerçekleştirildi. La-katkılı ZnS QD'lara ait EDX spektrumu, Şekil 3c'de gösterilmektedir.

Şekil 3c'de görüldüğü gibi, La'nın EDX spektrumu gözlenmiş olup SILAR metodu ile La katkılı ZnS QD'ların başarılı bir şekilde sentezlendiği ispatlanmıştır. EDX spektrumunu kullanarak, La katkılı ZnS QD'lara ait gerçek La konsantrasyonu ~% 0.7 olarak belirlendi.

3.4. Foton-akım dönüşüm verimi (IPCE) ölçümleri

ZnS ve La katkılı ZnS QD'lar, kuantum nokta duyarlı güneş hücrelerinin verimliliğinin ölçülmesinde sensitizörler olarak kullanılmıştır. Bu çalışmada, ilk defa La katkılı ZnS QD'lara ait fotovoltaiik özellikler IPCE ölçümü yapılarak incelendi. ZnS ve La katkılı ZnS QD'lara ait IPCE spektrumları Şekil 4'te gösterilmektedir.



Şekil 4. ZnS ve La (%1)-katkılı ZnS QD'lara ait IPCE (%) spektrumları.

400 nm'de gözlenen IPCE verimliliği La (%1)-katkılı ZnS QD'lar için % 5.28 iken saf ZnS QD'lar için bu değer yaklaşık % 3.14'tür. ZnS ve %1 La katkılı ZnS QD'ların 400 nm dalga boyundaki % IPCE değeri karşılaştırıldığında, La katkısının güneş pili verimliliğinin geliştirilmesinde önemli bir rol oynadığı gözlemlenmiştir. Bu sonuç, nadir toprak metallere biri olan La'nın ZnS QD'lara katkılı olduğu zaman, bu yarı iletkenin güç dönüşüm verimliliğini arttırdığını göstermektedir. Böylece, elde edilen IPCE sonuçları baz alındığında, La-katkılı ZnS QD'ların güneş pilleri uygulamalarında kullanılabilecek umut verici malzemeler olduğu ortaya koyulmuştur.

4. Sonuç

Bu çalışmada, ardışık iyonik tabaka adsorpsiyon ve reaksiyonu (SILAR) yöntemi kullanılarak oda sıcaklığında sentezlenen ZnS ve La (%1)- katkılı ZnS QD'ların yapısal, yüzeysel, optik ve fotovoltaiik özellikleri sırasıyla x- ray kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), optik absorpsiyon ve gelen fotonun elektrik akımına dönüşüm verimi (IPCE) gibi ölçümler yapılarak incelendi. Elde edilen sonuçlar; (1) ZnS ve La katkılı ZnS QD'ların yapısal özelliği incelendiğinde yüz merkezli kübik yapıya sahip ve kristal boyutlarının sırasıyla 2.66 ve 2.68 nm olduğu gözlemlendi. (2) EDX spektrumunda, La için tepe noktası elde etmek, La-katkılı ZnS QD'ların başarılı bir şekilde sentezlendiğinin bir göstergesidir. (3) Optik absorpsiyon ölçümlerine dayanarak, ZnS ve La katkılı ZnS QD'lar için enerji bant aralığı sırasıyla 4.05 eV ve 3.96 eV olarak bulundu.(4) IPCE ölçümlerine dayanarak, 400 nm'de gözlenen IPCE verimliliği La katkılı ZnS QD'lar için % 5.28 iken saf ZnS QD'lar için bu değer yaklaşık % 3.14'tür. La-katkılı ZnS QD'ların, saf ZnS'ye kıyasla daha yüksek IPCE değerine sahip olduğu gözlemlendi. Sonuç olarak, uygulama açısından, La (%1)-katkılı ZnS QD'ların güneş pili uygulamalarında etkinliği arttıran bir faktör olarak kullanılması önerilmektedir.

Teşekkür

Bu çalışma, 2018-SİÜFEB-008 nolu Siirt Üniversitesi Araştırma Fonu, BAP tarafından desteklenmiştir .

Kaynaklar

- [1] Soni, H., Chawda, M. ve Bodas, D., Study of electrical and optical properties of Mn doped ZnS clusters, **Material Letters**, 63, 30, 2669–2671, (2009).
- [2] Göde, F., Gümüş, C. ve Zor, M., Investigations on the physical properties of the polycrystalline ZnS thin films deposited by the chemical bath deposition method, **Journal Crystal Growth**, 299, 1, 136-141, (2007).
- [3] Yamaguchi, T., Yamamoto, Y., Tanaka, T. ve Yoshida, A., Investigations on the physical properties of the polycrystalline ZnS thin films deposited by the chemical bath deposition method, **Thin Solid Films**, 343, 4, 516-519, (1999).
- [4] Bredal, M. ve Merikhi, J., ZnS precipitation: morphology control, **Journal of Material Science**, 33, 471-476, (1998).
- [5] Kamat, P.V., Quantum dot solar cells. The next bigthing in photovoltaics, **Journal of Physical Chemistry Letters**, 4, 908–918, (2013).
- [6] Kouhnavard, M., Ikeda, S., Ludin, N.A., Ahmad Khairudin, N.B., Ghaffari, B.V., Mat-Teridi, M.A., Ibrahim, M.A., Sepeai, S. ve Sopian, K., A review of semiconductor materials as sensitizers for quantum dot-sensitized solar cells. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 37, 397–407, (2014).
- [7] Roy, P., Ota, J.R. ve Srivastava, S. K., Crystalline ZnS thin films by chemical bath deposition method and its characterization, **Thin Solid Films**, 515,4, 1912, (2006).
- [8] Karakaya, S., Gençyılmaz O. ve Özbas Ö., In katkılı CdS filmlerinin optik, elektriksel ve yüzeysel özelliklerinin incelenmesi, **Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi** ,14, 2, 52-58, (2012).

- [9] Prasad, N. ve Balasubramanian, K., Optical, phonon and efficient visible and infrared photocatalytic activity of Cu doped ZnS microcrystals, **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 173, 687-694, (2017).
- [10] Archbold, M.D., Halliday, D.P., Durose, K., Hase, T.P.A., Boyle, D.S., Mazzamuto, S., Romeo, N. ve Bosio, A., Development of low temperature approaches to device quality CdS: A modified geometry for solution growth of thin films and their characterisation, **Thin Solid Films**, 515, 295, (2007).
- [11] Sambasivam, S., Reddy, B.K., Divya, A., Madhusudhana Rao, N., Jayasankar, C.K. ve Sreedhar, B., Optical and ESR studies on Fe doped ZnS nanocrystals, **Physics Letters A**, 373, 1465-1468, (2009).
- [12] Huang, C.M, Chen, L.C., Pan, G.T., Yang, C.K., Chang, W.S. ve Cheng, K.W., Effect of Ni on the growth and photoelectrochemical properties of ZnS thin films, **Materials Chemistry and Physics**, 117, 156-162, (2009).
- [13] Sarkar, R., Tiwary, C.S., Kumbhakar, P. ve Mitra, A.K., Enhanced visible light emission from Co²⁺ doped ZnS nanoparticles, **Physica B**, 404, 3855-3858, (2009).
- [14] Gallagher, D., Hong, X. ve Nurmikko, A., Optical properties of manganese-doped nanocrystals of ZnS, **Physical Review Letters**, 72, 416- 419, (1994).
- [15] Jose, P.A., Beatriz, J.L., Eloisa, C., Purificacio, E., Fabienne, P. ve Bruno, V., Lanthanide doped ZnS quantum dots dispersed in silica glasses: an easy one pot sol-gel synthesis for obtaining novel photonic materials, **Journal of Materials Chemistry**, 18, 5193-5199, (2008).