



E46975



PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF
NANOCRYSTALLINE (Mn,Fe) DOPED ZnO POWDERS BY
PRECIPITATION METHOD

MR. TANATTHA RATTANA

A DISSERTATION SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENTS FOR
THE DEGREE OF DOCTOR OF PHILOSOPHY (PHYSICS)
FACULTY OF SCIENCE
KING MONGKUT'S UNIVERSITY OF TECHNOLOGY THONBURI
2010

600246642



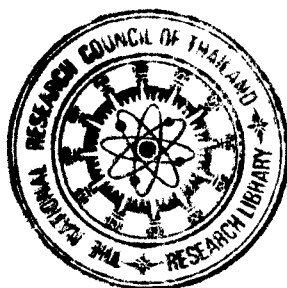
E46975

Preparation and Characterization of Nanocrystalline (Mn,Fe) doped ZnO
Powders by Precipitation Method

Mr. Tanattha Rattana M.Sc.(Physics)

A Dissertation Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for
the Degree of Doctor of Philosophy (Physics)
Faculty of Science
King Mongkut's University of Technology Thonburi
2010

Dissertation Committee



.....*Tula Jutarosaga*.....
(Lect. Tula Jutarosaga, Ph.D.)

Chairman of Dissertation
Committee

.....*Pichet Limsuwan*.....
(Prof. Pichet Limsuwan, Ph.D.)

Member and Dissertation
Advisor

.....*Piyapong Asanithi*.....
(Lect. Piyapong Asanithi, Ph.D.)

Member

.....*Sumetha Suwanboon*.....
(Asst. Prof. Sumetha Suwanboon, Ph.D.)

Member

Copyright reserved

Dissertation Title	Preparation and characterization of nanocrystalline (Mn,Fe)doped ZnO powders by precipitation method
Dissertation Credits	48
Candidate	Mr. Tanattha Rattana
Dissertation Advisor	Prof. Dr. Pichet Limsuwan
Program	Doctor of Philosophy
Field of Study	Physics
Department	Physics
Faculty	Science
B.E.	2553

E46975**Abstract**

Nanocrystalline ZnO powders doping with Mn and Fe were prepared using co-precipitation method. The influence of doping concentration on structural, magnetic and optical properties of ZnO powder was studied. The prepared samples were structurally characterized using X-ray diffraction (XRD), Field emission scanning electron microscopy (FESEM) and Raman spectroscopy. The results showed that all synthetic powders exhibited the wurtzite structure. The particle size of powders decreased with increasing ion doping concentration. The smallest particle sizes estimated from FESEM image were about 100 nm for Mn doped ZnO at 15% Mn doping concentration and 50 nm for Fe doped ZnO at 10% Fe doping concentration.

The characterization of optical property using UV-Vis spectrophotometer showed the optical bandgap of Mn doped ZnO decreased at low doping concentration (1-2 % Mn) while at high doping concentration (6-15% Mn), The optical band gap was increased. On the other hand, the optical bandgap of Fe doped ZnO increased at low doping concentration (1-2 % Fe) and decreased at high doping concentration (6-10% Fe).

The characterization of magnetic property using vibrating sample magnetometer (VSM) and superconducting quantum interference device (SQUID) magnetometer revealed that Fe doped nanocrystalline ZnO powder exhibited ferromagnetism at room temperature with doping at 6 and 10 %Fe doping concentration. The ferromagnetic behavior can be attributed to the magnetic secondary phases of ZnO powder.

Keywords: ZnO/ Precipitation method/ Nanocrystalline

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การสังเคราะห์และคุณสมบัติของผงซิงค์ออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกระดับนาโนโดยมีสารเจือเป็นแมงกานีสและเหล็กด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม
หน่วยกิต	48
ผู้เขียน	นายธนัสถา รัตนะ
อาจารย์ที่ปรึกษา	ศ.ดร.พิเชษฐ ถิมสุวรรณ
หลักสูตร	ปรัชญาดุษฎีบัณฑิต
สาขาวิชา	ฟิสิกส์
ภาควิชา	ฟิสิกส์
คณะ	วิทยาศาสตร์
พ.ศ.	2553

E46975

บทคัดย่อ

ตัวอย่างผงซิงค์ออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกระดับนาโนที่มีสารเจือเป็นแมงกานีสและเหล็กถูกเตรียมขึ้นโดยใช้วิธีตกตะกอนร่วม อิทธิพลของปริมาณสารเจือที่มีต่อคุณสมบัติทางโครงสร้าง ทางแสง และทางแม่เหล็กของผงซิงค์ออกไซด์ ได้ถูกศึกษาโดยตัวอย่างผงที่เตรียมได้ถูกวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างโดยใช้เครื่อง X-ray diffraction , Field emission scanning electron microscopy และ Raman spectroscopy ซึ่งผลจากการวิเคราะห์พบว่าตัวอย่างผงที่เตรียมได้มีลักษณะโครงสร้างเป็นแบบเวอร์ตไซต์(wurtzite) ทั้งหมด ขนาดของผงซิงค์ออกไซด์ที่ได้จากการประมาณค่าจากภาพของเครื่อง Field emission scanning electron microscopy พบว่าขนาดของผงมีขนาดลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณสารเจือมากขึ้น โดยที่ขนาดที่เล็กสุดของผงสังกะสีออกไซด์ที่เจือด้วยแมงกานีสมีค่าประมาณ 100 นาโนเมตรที่เปอร์เซ็นต์สารเจือแมงกานีส 15 เปอร์เซ็นต์และขนาดประมาณ 50 นาโนเมตรสำหรับผงสังกะสีออกไซด์ที่เจือด้วยเหล็กที่ 10 เปอร์เซ็นต์ คุณสมบัติทางแสงที่วิเคราะห์โดยเครื่อง UV-Vis spectrophotometer พบว่าค่าช่องว่างของแถบพลังงานของผงสังกะสีออกไซด์ที่เจือด้วยแมงกานีสจะมีค่าลดลงที่ค่าเปอร์เซ็นต์สารเจือแมงกานีสมีค่าน้อย (1-2% Mn) และจะมีค่าเพิ่มขึ้นที่ค่าเปอร์เซ็นต์สารเจือแมงกานีสมีค่ามาก (6-15 % Mn) โดยผลทางแสงของสังกะสีออกไซด์ที่เจือด้วยเหล็กจะมีลักษณะที่ตรงกันข้ามกัน โดยช่องว่างของแถบพลังงานของผงสังกะสีออกไซด์ที่เจือด้วยเหล็กจะมีค่าเพิ่มขึ้นที่ค่าเปอร์เซ็นต์สารเจือเหล็กมีค่าน้อย(1-2 %Fe) และจะมีค่าลดลงที่ค่าเปอร์เซ็นต์สารเจือเหล็กมีค่ามาก (6-10%Fe) ในส่วนการวิเคราะห์คุณสมบัติทางแม่เหล็กโดยใช้เครื่อง vibrating sample magnetometer และ superconducting quantum interference device magnetometer พบว่าตัวอย่างสังกะสีออกไซด์ที่เจือด้วยเหล็ก 6 และ 10 เปอร์เซ็นต์มีพฤติกรรมแบบเฟอร์โรแมกเนติกที่อุณหภูมิห้อง โดยเป็นผลเนื่องจากการเกิดเฟสของสารแม่เหล็กขึ้นในผงซิงค์ออกไซด์

คำสำคัญ: สังกะสีออกไซด์/ การตกตะกอน/ โครงสร้างผลึกระดับนาโน

ACKNOWLEDGMENTS

Firstly, I would like to express my sincere thank to my thesis advisor, Prof. Dr. Pichet Limsuwan, for his suggestions, support and help on this thesis work. I would like to give my sincere thanks to, Dr. Sumetha Suwanboon, for his support and knowledgeable guidance during this thesis. I also appreciate Abel Haidoux from Charles Institute, France, for his help with SQUID measurement.

I would like to thank many people, Dr. Artron Pokaipisit, Dr. Thasanee Thogkanluang, Dr. Chittra Kedkaew, and Jutarat Kanjunk, who have helped me technically and morally through out my Ph.D engagement.

Finally, I would also like to thank my family for all their loves and supports, especially my brother, for given a great deal of encouragement.

This work was granted by the Commission on Higher Education Granting. Mr. Tanattha Rattana was supported for Strategic Scholarships Fellowships Frontier Research Networks from the Commission on Higher Education, Ministry of Education of Thailand. Thanks are also due to Thailand Center of Excellence in Physics for support this work. This work had partially been supported by Thailand Center of Excellence in Physics (ThEP).

CONTENTS

	Page
ENGLISH ABSTRACT	i
THAI ABSTRACT	ii
ACKNOWLEDGMENTS	iii
CONTENTS	iv
LIST OF TABLES	vi
LIST OF FIGURES	vii
LIST OF ABBREVIATIONS AND SYMBOLS	ix
 CHAPTER	
 1. INTRODUCTION	 1
1.1 Introduction	1
1.2 Objective	2
1.3 Literature Reviews	2
 2. THEORIES	 6
2.1 ZnO	6
2.1.1 Crystal structure of ZnO	6
2.1.2 Lattice dynamics of ZnO	7
2.2 Diluted magnetic semiconductors	8
2.2.1 ZnO-Based Dilute Magnetic Semiconductors	8
2.3 Co-Precipitation methods	11
2.4 Magnetization and magnetic materials	12
2.4.1 Magnetic induction and magnetization	12
2.4.2 Susceptibility and permeability	12
2.4.3 Classification of magnetic materials	13
2.4.4 Hysteresis loops	14
2.4.5 Superparamagnetism	15
2.5 Characterization method	16
2.5.1 X-ray diffraction	16
2.5.2 Scanning electron microscopy	18
2.5.3 Raman Spectroscopy	20
2.5.4 Vibrating Sample Magnetometer	24
2.5.5 SQUID Magnetometer	26
 3. EXPERIMENTAL DETAILS	 29
3.1 Materials	29
3.2 Synthesis of nanocrystalline ZnO powder	29
3.3 Synthesis of nanocrystalline Mn doped ZnO powders	30
3.4 Synthesis of nanocrystalline Fe doped ZnO powders	30
3.5 Sample Characterization	31
3.5.1 X-ray Diffractometer	31
3.5.2 Fourier Transform Infrared Spectrometer	32
3.5.3 Field emission scanning electron microscopy	32
3.5.4 UV-VIS Spectrophotometer	33
3.5.4 Raman spectroscopy	33

	Page
3.5.5 Vibrating Sample Magnetometer	34
4. RESULTS AND DISCUSSIONS	35
4.1 Nanocrystalline ZnO powder	35
4.2 Nanocrystalline Mn doped ZnO powder	38
4.2.1 Structural characterization	38
4.2.2 Morphological study	39
4.2.3 Raman measurements	41
4.2.4 Optical characterization	42
4.2.5 Magnetic characterization	44
4.3 Nanocrystalline Fe doped ZnO powder	45
4.3.1 Structural characterization	45
4.3.2 Morphological study	47
4.3.3 Raman measurements	47
4.3.4 Optical characterization	49
4.3.5 Magnetic characterization	51
5. CONCLUSION	53
REFERENCES	55
CURRICULUM VITAE	61

LIST OF TABLES

Table		Page
1.1	Literature Reviews	5
2.1	Physic properties of ZnO	7
2.2	Experimentally determined principle phonon mode of wurzite at 300 k	7
2.3	List of record magnetic properties of ZnO base DMS	9
2.4	Second phases observed in TM-doped ZnO and their magnetic properties, Curie temperature or Neel temperature of each possible TM-related phase	11
2.5	Type of laser is a excitation source for Raman spectrometer system	23

LIST OF FIGURES

Figure		Page
2.1	Wurtzite hexagonal structure of ZnO unit cell	6
2.2	The rock salt (left) and zinc blende (right)	6
2.3	Schematic representation of a non-magnetic semiconductor (left), and a diluted agnetic semiconductor (right).	8
2.4	Schematic magnetization curves for diamagnetic, paramagnetic, and antiferromagnetic materials	13
2.5	Schematic magnetization curves for ferrimgnetic and ferromagnets	14
2.6	Hysteresis loop for a ferromagnet or ferrimagnet.	15
2.7	Magnetization curves on H/T bases, as a demonstration of the superparamagnetism of iron amalgam	15
2.8	Observation of superparamagnetism.	16
2.9	Schematic diagram of Bragg's diffraction from a set of parallel planes	17
2.10	Ray diagram of scanning electron microscopy	19
2.11	Schematics of the electron beam-sample interactions	20
2.12	Diagram of the Rayleigh and Raman scattering processes	21
2.13	Stokes and anti-Stokes scattering. To show the weak anti-Stokes spectrum, the y-axis has been extended.	22
2.14	Diagram of a Raman spectrometer	23
2.15	Schematic representation of vibration sample magnetrometer	25
2.16	The Josephson junction in (a) consists of a superconductor such as niobium separated by a thin insulation layer. The voltage (V) vs. current (I) curve in (b) shows that a superconducting current flows through the junction with zero volts across the junction.	26
2.17	Use of a dc SQUID to measure magnetic flux. The dc SQUID in (a) consists of a superconductor loop and two Josephson junctions with a bias current that is greater than the maximum critical current I_h . The V - I curve in (b) shows how the voltage across the SQUID oscillates with a period equal to one flux quantum ϕ_0 .	27
2.18	Wide dynamic range dc SQUID magnetometer. A magnetic field produced by connecting resistor R_f between the output and a feedback coil keeps the field in the SQUID within one flux quantum over its operating range.	28
3.1	Diagram of ZnO powder preparation	29
3.2	Diagram of Mn doped ZnO preparation	30
3.3	Diagram of Fe doped ZnO preparation	31
3.4	X-Ray Diffractometer	31
3.5	Fourier Transform Infrared Spectrometer	32
3.6	Field emission scanning electron microscopy	32
3.7	UV-VIS Spectrophotometer	33
3.8	Raman spectroscopy	33
3.7	Vibrating Sample Magnetometer	34

LIST OF FIGURES (cont'd)

Figure		Page
4.1	The TGA curve of synthetic undoped ZnO powder	35
4.2	XRD patterns of undoped ZnO powders calcined at 500°C	36
4.3	Morphology of undoped ZnO powder after calcined at 500 °C	36
4.4	FT-IR spectrum of undoped ZnO powder	37
4.5	Field dependence of magnetization at room temperature (300 K) for undoped ZnO powder	37
4.6	XRD patterns of the Mn doped ZnO powder	38
4.7	Cystallite size of Mn doped ZnO as function of Mn concentration.	39
4.8	FESEM images of Mn doped ZnO powders at various Mn concentration 1% Mn, (b) 2 % Mn,(c) 6 % Mn, (d) 10 % Mn and (e) 15 % Mn	40
4.9	Raman spectra of Mn doped ZnO powder	41
4.10	Absorbance spectra of Mn doped ZnO powder	42
4.11	Absorbance spectra of Mn doped ZnO powder	43
4.12	Band gap values with a varying doping Mn concentration	43
4.13	Field dependence of magnetization at room temperature (300 K) for Mn doped ZnO powder (1-10%Mn)	44
4.14	Field dependence of magnetization at room temperature for 15% Mn doped ZnO powder	45
4.15	XRD patterns of the Fe doped ZnO powder	46
4.16	Cystallite size of Fe doped ZnO as function of Fe concentration	46
4.17	FESEM images of Fe doped ZnO powders at various Fe concentration 1% Mn, (b) 2 % Mn,(c) 6 % Mn, (d) 10 % Mn and (e) 15 % Mn	47
4.18	Raman spectra of Fe doped ZnO powder	48
4.19	Absorbance spectra of Fe doped ZnO powder	49
4.20	Absorbance spectra of Fe doped ZnO powder	50
4.21	Band gap values with a varying doping Fe concentration	51
4.22	Field dependence of magnetization at room temperature (300 K) for Fe doped ZnO powder (1-10% Fe)	51
4.23	The temperature dependence of the magnetization of in ZFC/FC of 6% Fe doped ZnO powder	52

LIST OF ABBREVIATIONS AND SYMBOLS

a	Lattice Parameter a
α	Absorption Coefficient
C	Lattice Parameter c
$^{\circ}\text{C}$	Centigrade
DMS	Diluted Magnetic Semiconductor
eV	Electron Volt
FE-SEM	Field-Emission Scanning Electron Microscopy
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
FWHM	Full Wide at Haft Maximum
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
LA	Longitudinal Acoustic
LO	Longitudinal Optical
$^{\circ}\text{K}$	Kelvin
nm	Nanometers
Oe	Oersted
RF	Radio Frequency
SE	Secondary Electron
SQUID	Superconducting Quantum Interference Devices
T_c	Curie Temperature
TA	Transverse Acoustic
TCO	Transparency Conductivity Oxide
TM	Transition Metal
TO	Transverse Optical
θ	Theta
VSM	Vibrating Sample Magnetometer
XRD	X-Ray Diffraction
ZF	Zero Field Cooling
ZFC	Field Cooling
ZnO	Zinc Oxide