

Atf İçin: Çelik, V. (2023). Selenyum Katkılı Çinko Oksit'in Yapısal ve Elektronik Özelliklerinin Teorik İncelenmesi. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(2), 1005-1012.

To Cite: Çelik, V. (2023). Theoretical Investigation of Structural and Electronic Properties of Selenium Doped Zinc Oxide. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(2), 1005-1012.

Selenyum Katkılı Çinko Oksit'in Yapısal ve Elektronik Özelliklerinin Teorik İncelenmesi

Veysel ÇELİK^{1*}

Öne Çıkanlar:

- Selenyum katkısı çinko oksitin fotokatalitik aktivitesini artırmaktadır
- Fotokatalitik aktivitedeki artışın nedeni oluşan safsızlık seviyeleridir
- YFT+U metodu ile ZnO kristalinin elektronik yapısı daha doğru hesaplanabilmektedir

ÖZET:

Sahip olduğu elektronik özelliklerden dolayı Çinko Oksit (ZnO) yeni nesil güneş pillerinde kullanılan önemli malzemelerdendir. Ancak saf ZnO'nun güneşten gelen ışınlar ile çalışma veriminin artırılması gerekmektedir. Yabancı atomlar ile katkılama bu anlamda önemli tekniklerden biridir. Bu çalışmada ZnO kristalinin Se atomu ile katılanması teorik olarak incelenmiştir. Hesaplamalarda yoğunluk fonksiyoneli teorisi (YFT) kullanıldı. Ancak teorisin bilinen hatalarını düzeltmek için hesaplamalarda YFT+U düzeltmesi yapıldı. Bu metot ile saf ZnO'nun bant aralığı 3.27 eV değerinde hesaplandı. Bu değer deneysel değer olan 3.44 eV değerine yakındır. Se atomu kristal yapı içerisinde yerel bozulmalara yol açmaktadır. Ancak bu bozulmalar ZnO kristalinin karakteristik özelliklerini kayda değer değiştirmemektedir. Se ile katkılama esas olarak elektronik yapıda değişime yol açmaktadır. Daha fazla değerlik elektronuna sahip Se ile Zn atomu yer değiştirdiğinde bant aralığında, valans bant maksimumunun üzerinde safsızlıktan kaynaklanan iki dolu enerji seviyesi oluşmaktadır. Oluşan bu enerji seviyeleri ZnO'nun görünür bölgedeki ışığın absorpsiyonu aktivitesini artırmaktadır. Elde edilen diğer bir önemli veri ise Se katkılı ZnO kristalinde oksijen eksikliğinin olmasının görünür bölgedeki absorpsiyon aktivitesini olumlu yönde etkilemesidir.

Anahtar Kelimeler:

- Çinko oksit
- Selenyum
- YFT+U
- Katkılama
- Güneş hücreleri

Theoretical Investigation of Structural and Electronic Properties of Selenium Doped Zinc Oxide

Highlights:

- Selenium additive increases the photocatalytic activity of zinc oxide.
- The reason for the increase in photocatalytic activity is the impurity levels formed.
- With the YFT+U method, the electronic structure of the ZnO crystal can be calculated more accurately.

ABSTRACT:

Due to its electronic properties, Zinc Oxide (ZnO) is one of the important materials used in new generation solar cells. However, it is necessary to increase the working efficiency of pure ZnO with the rays coming from the sun. Doping with foreign atoms is one of the important techniques in this sense. In this study, the doping of ZnO crystal with Se atom was investigated theoretically. Density functional theory (DFT) was used in the calculations. However, DFT+U correction was made in the calculations to correct the known errors of the theory. With this method, the band gap of pure ZnO was calculated at 3.27 eV. This value is close to the experimental value of 3.44 eV. The Se atom causes local distortions in the crystal structure. However, these deteriorations do not significantly change the characteristic properties of the ZnO crystal. Doping with Se mainly leads to a change in the electronic structure. When the Se and Zn atoms, which have more valence electrons, are replaced, two occupied energy levels are formed in the band gap, above the valence band maximum, due to impurity. These energy levels increase the light absorption activity of ZnO in the visible region. Another important data obtained is that the lack of oxygen in the Se-doped ZnO crystal positively affects the absorption activity in the visible region

Keywords:

- Zinc oxide
- Selenium
- DFT+U
- Dopping
- Solar cells

¹ Veysel ÇELİK ([Orcid ID: 0000-0001-5020-8422](https://orcid.org/0000-0001-5020-8422)), Siirt Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Fen Bilgisi Öğretmenliği Bölümü, Siirt, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Veysel ÇELİK, e-mail: vcelik@siirt.edu.tr

GİRİŞ

Çinko oksit, metal oksitler arasında sahip olduğu geniş bant aralığı (3.44 eV) ve oda sıcaklığında sahip olduğu büyük eksiton bağlanma enerjisi (60 eV) nedeni ile fotoelektrik cihazları imal etmek için mükemmel bir malzemedir (Cho ve ark., 2012). Düşük maliyetli oluşu, zehirsiz olması, bol bulunabilir olması, termal kararlılığı ve kolay sentezlenebilmesi gibi avantajları nedeniyle ZnO, fotovoltaj uygulamalar için de oldukça ilgi çekicidir (Ma ve ark., 2013a). Özellikle, nanoplakalar (Illy ve ark., 2005), nanoteller (Greene ve ark., 2003), nanotüpler (Sun ve ark., 2005), nanobeltler (Bando ve ark., 2004) ve nanorodlar (Tien ve ark., 2005) gibi nanoyapılarda kullanımı her geçen gün artmaktadır. Öte yandan, ZnO nano-yapılarının düşük kuantum verimi, ışık absorpsiyonunun ultraviyole bölge ile sınırlı olması ve ışıkla üretilen taşıyıcıların tekrar birleşmesinin kolay oluşu, uygulama alanlarını sınırlar. Bu anlamda katkılama, ZnO yarıiletkeninin elektronik, manyetik ve optik özelliklerini değiştirmek için yaygın olarak kullanılan yöntemlerdendir. (Sanakousar ve ark., 2022; Dejam ve ark., 2023) Örneğin, optik, elektriksel ve manyetik özelliklerini iyileştirmek için Al (Hagendorfer ve ark., 2014), N (Zeng ve ark., 2007), Mg (Kara ve ark., 2020) ve As (Snigurenko ve ark., 2014) gibi atomlar ZnO'ya katılanmıştır. Bununla birlikte, ZnO nano-kristallerinin geliştirilmiş foto-elektrokimyasal performansı ve fotokatalitik aktivitesi, metalik Sb, Ce ve Mg atomları ile katkılama yoluyla elde edilmiştir (Omidi ve ark., 2013; Rezaei ve Habibi-Yangjeh, 2013a, 2013b; Nouri ve Habibi-Yangjeh, 2014). ZnO malzemesinin fotokatalitik aktivitesini arttırmak için yapılan deneysel çalışmalardan biri de Se atomu ile katkılamadır. Yapılan deneysel bir çalışmaya göre Se-katkılı ZnO nanoplakaların, saf ZnO nanoplakalarına göre UV-vis ışık absorpsiyon kapasitesinin arttığı rapor edilmiştir (Chen ve ark., 2017; Taha ve ark., 2019). Bunun nedenini azalan kristal boyutundan dolayı büyüyen yüzey enerjisine bağlamışlardır. Ancak, ZnO'nun Se atomu ile katılanması ile oluşan yapısal özellikler ve özellikle elektronik yapı daha fazla açıklamaya ihtiyaç duymaktadır. Bu çalışma yapıldığı sırada yapılan literatür incelemesine göre Se ile katkılama ile ilgili teorik bir inceleme yapılmamıştır. Bu çalışma bu anlamda önemlidir.

Bu çalışmada malzemenin incelenmesinde, yoğunluk fonksiyoneli teorisi kullanılmıştır (YFT) (Hohenberg ve Kohn, 1964; Kohn ve Sham, 1965). Ancak bilindiği gibi standart YFT hesaplarında ZnO'nun sahip olduğu bant aralığı deneysel verilerden oldukça düşük bulunmaktadır. Bu YFT hesaplarında bazı düzeltmelerin yapılmasını gerektirmektedir. Bu düzeltmelerden biri de YFT+U metodudur (Dudarev ve ark., 1998). Burada ek olarak gelen U elektronlara uygulanan yerinde Coulomb kuvvetini temsil etmektedir. Yapılan çalışmalar U değerinin eklenmesi ile ZnO'nun elektronik yapısının deneysel verilere standart YFT'ye göre daha uyumlu hesaplanabildiğini göstermektedir (Ma ve ark., 2013b). Bu çalışmada da doğru hesaplamaların yapılabilmesi için YFT+U metodu kullanılmıştır.

MATERYAL VE METOT

Bu çalışmadaki hesaplamalar yoğunluk fonksiyoneli teorisi (YFT) temel alınarak yapılmıştır. YFT hesaplamaları, düzlem dalga psödopotansiyel yöntemine dayanan CASTEP kodu kullanılarak yapıldı (Clark ve ark., 2005). Değiş tokuş-korelasyon enerjisi fonksiyoneli Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) yaklaşımı ile tanımlanmıştır (Perdew ve ark., 1996). Değerlik elektronu ve iyon çekirdeği arasındaki etkileşim, ultra yumuşak psödopotansiyeller ile tanımlandı. Kullanılan psödopotansiyellerdeki atomik konfigürasyonlar sırasıyla Zn için $3d^{10}4s^2$, O için $2s^22p^4$ ve Se için $2s^23d^{10}2p^4$ şeklindedir. Se atomu ile katkılamamanın incelenmesi dört farklı yapı oluşturularak yapıldı. Ana yapı olan süper hücre Wurtzide-ZnO (w-ZnO) ilkel hücrenin $3 \times 3 \times 2$ boyutunda tekrarı ile oluşturuldu. Bu süper hücrede 36 Zn atomu ve 36 O atomu olmak üzere 72 atom bulunmaktadır. Diğer

yapılar bu süper hücre kullanılarak oluşturulmuştur. Oluşturulan yapılar Şekil 1'de gösterilmektedir. Brillouin bölgesi, tüm süper hücrelerde, geometrik optimizasyon için 4x4x4 ve durum yoğunluğu hesaplamaları için 7x7x7 Monkhorst-Pack (Monkhorst ve Pack, 1976) k-noktalı ızgaralarla örneklenmiştir. Dalga fonksiyonlarını 600 eV kinetik enerji kesme değerine kadar genişletmek için bir düzlem dalga temel seti kullanıldı. Kuvvetler $0.05 \text{ eV}\text{\AA}^{-1}$ 'nin altına düşene kadar atomik pozisyonlar ve örgü parametreleri optimize edildi. Se katkılı ZnO'nun elektronik ve yapısal özelliklerini doğru bir şekilde tanımlamak için, hesaplamalarda YFT+U yöntemi benimsenmiştir (Dudarev ve ark., 1998). U değerleri belirlenirken ZnO'nun deneysel değerleri dikkate alınmıştır. U değerleri, O, Se ve Zn için sırasıyla $p = 7 \text{ eV}$, $p = 7.0 \text{ eV}$, $d = 10.5 \text{ eV}$ olarak ayarlandı. Bu değerler daha önceki çalışmalarda saf ZnO için U değerlerini belirlemede yapılmış detaylı testler ile uyumludur (Cao ve ark., 2014).

BULGULAR VE TARTIŞMA

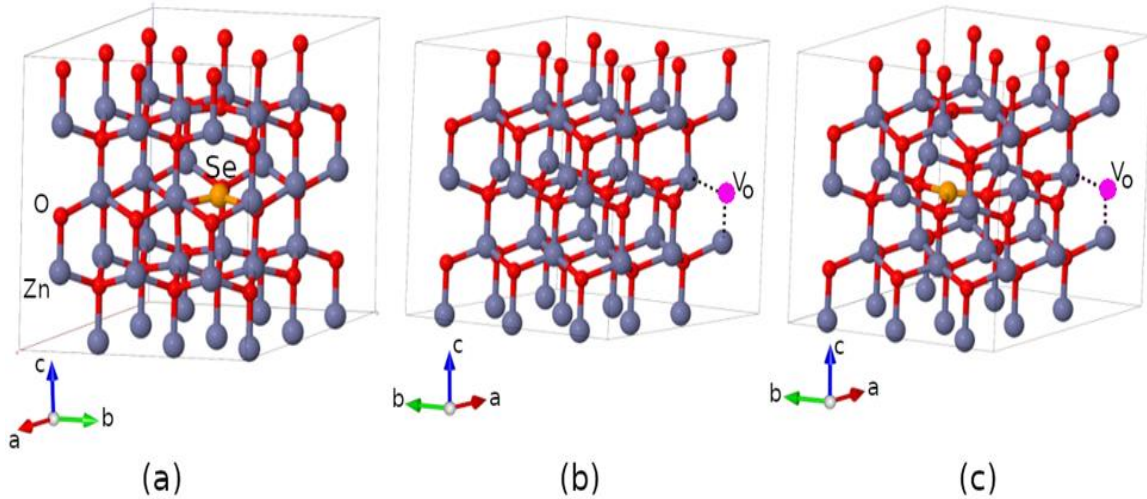
Saf ZnO

Daha öncede bahsedildiği gibi bu çalışmada YFT+U metodu kullanıldı. Bu metot ile saf ZnO kristali için hesaplanan a ve c örgü parametreleri sırası ile 3.26 \AA ve 5.25 \AA 'dur. Bu parametrelerin deneysel değerleri ise a ve c için sırası ile 3.253 \AA ve 5.211 \AA 'dur (Göpel ve ark., 1982). Deneysel veriler ile karşılaştırıldığında hesaplanan değerler, deneysel verilere oldukça yakındır. Ancak standart YFT metodu kullanılarak yapılan hesaplamalarda da saf ZnO kristalinin örgü parametreleri deneysel verilere yakın hesaplanabilmektedir (Ma ve ark., 2013b). Standart YFT ile YFT+U arasındaki fark ZnO kristalinin elektronik özellikleri hesaplandığında ortaya çıkmaktadır. Standart YFT ile ZnO'nun elektronik özellikleri tam olarak hesaplanamamaktadır ve özellikle bant aralığı deneysel verilerden çok düşük hesaplanabilmektedir. Bununla birlikte, standart YFT kullanıldığında, Zn 3d elektronlarının enerji seviyesinin yeri de doğru hesaplanamamaktadır. YFT+U metodu ile bu hatalar düzeltilebilmektedir. Deneysel veriler Zn 3d elektronlarının yerinin valans band maksimumunun (VBM) yaklaşık 7.5 eV altında olduğunu rapor etmektedir (Göpel ve ark., 1982). Bu çalışmada kullanılan U değerleri ile standart YFT'nin bu hatası düzeltilmiş ve Zn 3d elektronlarının ağırlıkta olduğu yer 7.5 eV dolaylarında hesaplanmıştır. Bununla birlikte, bu çalışmada YFT+U metodu kullanılarak bant aralığı 3.27 eV olarak hesaplanmıştır. Bu değer 3.44 eV olan deneysel değere oldukça yakındır (Göpel ve ark., 1982). Buna karşın standart YFT ile bant aralığı 0.78 eV gibi düşük bir değerde hesaplanabilmektedir (Ma ve ark., 2013b).

Se Katkılı ZnO

Yapısal özellikler

Katkılamayı modellemek için oluşturulan süper hücreler Şekil 1'de gösterilmektedir. Enerji bakımından Se atomu Zn atomuyla yer değiştirmeyi tercih etmektedir. Katkılama için oluşturulan süper hücrede 1 Se atomu ile 1 Zn atomu yer değiştirilerek Şekil 1(a)'da gösterilen Se@Zn yapısı oluşturulmuştur. Elde edilen bu yapıda katkılama oranı yaklaşık %2.78'dir. Çizelge 1 incelendiğinde görülebileceği gibi Se katkısı ZnO kristalinin karakteristik yapısını bozmamaktadır. Örgü vektörleri arasındaki açılar değişmezken örgü parametrelerinde saf duruma göre a ve b 'de 0.01 \AA ve c 'de 0.03 \AA miktarında uzama meydana gelmiştir. Se atomu ile katkılama kristalin örgü parametrelerinde ciddi bir değişime yol açmamaktadır. Bu durum deneysel çalışmada elde edilen X-ışını kırınımı (XRD) verileri ile uyumludur (Taha ve ark., 2019).



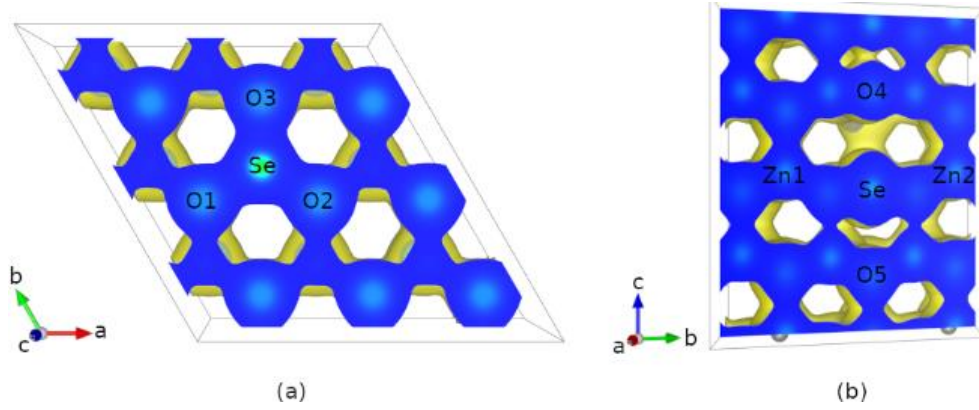
Şekil 1. (a), (b) ve (c) sırası ile hesaplamalarda kullanılan Se@Zn, Vo ve Se@Zn-Vo katkılama modelleri için kullanılan süper hücreleri göstermektedir

Çizelge 1. Çalışmada kullanılan saf ve katkılanmış yapılar için hesaplanmış örgü parametreleri ve optik bant aralığı

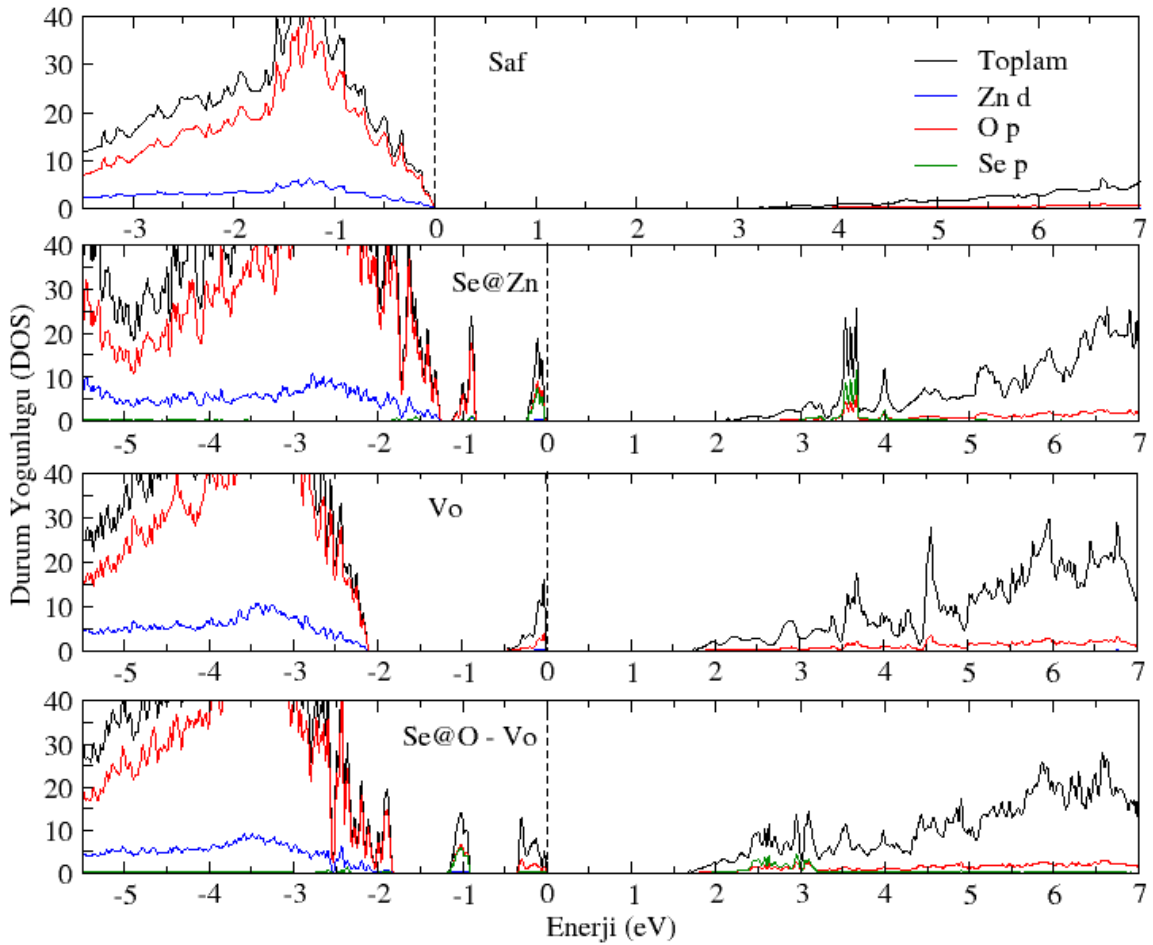
Model	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	α	β	γ	<i>c/a</i>	Optik E_g
Saf	3.26	3.26	5.25	90	90	120	1.610	3.27
Se@Zn	3.27	3.27	5.28	90	90	120	1.610	2.37
Vo	3.25	3.25	5.24	90	90	120	1.613	2.21
Se@Zn-Vo	3.26	3.26	5.27	90	90	120	1.616	1.90

a, *b* ve *c* örgü vektörlerini temsil etmektedir ve birimi Angström'dur. Örgü vektörleri arasındaki açılar α , β ve γ ile gösterilmektedir ve birimi derecedir. Optik bant aralığının birimi eV'dir.

Saf ZnO kristalinde Bir Zn atomu en yakın dört O atomu ile bağ yapmaktadır. Optimize edilmiş saf ZnO'da Zn atomu ile O atomları arasındaki bağ uzunlukları eşittir ve değeri 1.99 Å'dur. Ancak Se katkılı yapıda, Se atomu yerel bir deformasyona yol açmaktadır. Zn atomundan farklı olarak, Se atomu en yakın dört O atomundan üçüyle güçlü bağ yaparken *c* örgü vektörü yönündeki O atomuyla yaptığı bağ zayıftır. Se@Zn yapısının optimize edilmiş yapısı Şekil 1(a)'da gösterilmektedir. Burada Se atomunun en yakın O atomları ile yaptığı bağ uzunluğu saf durumdaki ile aynıdır. Buna karşın, Se atomu ile *c* örgü vektörü yönündeki O atomu arasındaki mesafe uzayarak 3.2 Å olmaktadır. Şekil 2, Se katkılı yapı için kristaldeki yük dağılımını göstermektedir. Şekil 2(b) incelendiğinde Se atomunun O4 atomu ile etkileşiminin zayıf olduğu görülebilmektedir. Buna karşın Şekil 2(a)'da görülebileceği gibi diğer üç O atomu olan O1, O2 ve O3 atomları ile Zn atomuna göre daha kuvvetli bağ yapmaktadır. ZnO malzemesi üretildiğinde kristal yapıda O eksikliği (Vo) olması olası bir durumdur (Lany ve Zunger, 2010). Bu durum göz önünde bulundurularak ZnO süper hücresinden bir O atomu eksiltildi. Bu yapı Şekil 1(b)'de gösterilmektedir. Çizelge 1'de de görülebileceği gibi Vo durumdan kristal yapının örgü parametrelerinde ciddi bir bozulma meydana gelmemektedir. Ancak O eksikliği olan bölgede yerel bir bozulma meydana gelmektedir. Kristal yapıda hem oksijen eksikliği hem de Se katkısının olduğu (Se@Zn-Vo) yapısı için oluşturulan süper hücre Şekil 1(c)'de gösterilmektedir. Se@Zn -Vo durumunda O atomu eksikliği, Se atomu ile bağ yapan O1, O2 ve O3 atomlarının bağ uzunluklarını az miktarda etkilemektedir. O eksikliğine yakın olan O2 atomunun bağ uzunluğu 0.1 Å kısılırken diğerlerinin bağ uzunluğu 0.06 Å artmıştır.



Şekil 2. (a) ve (b), Se@Zn katkılama modeli için farklı açılardan kristal yapı içerisindeki yük dağılımını göstermektedir

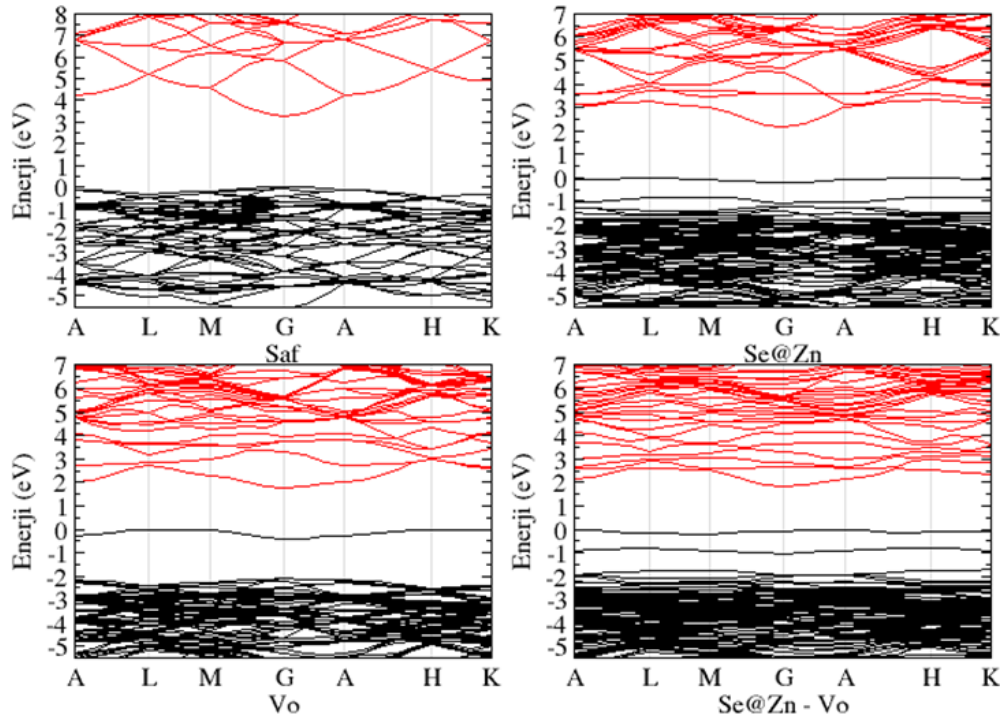


Şekil 3. Çalışmada kullanılan saf ve katkılanmış yapılar için elde edilen DOS grafikleri. Kesikli çizgiler Fermi enerjisi seviyesinin yerini göstermektedir

Elektronik özellikler

Bu çalışmada yapılan YFT+U hesaplamaları ile saf ZnO kristalinin bant aralığı 3.27 eV olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan bu değer deneysel değer olan 3.44 eV (Cho ve ark., 2012) değerine yakındır. Şekil 3'te incelenen durumlar için hesaplanmış durum yoğunluğu grafikleri gösterilmektedir. Saf ZnO durumunda, valans bandının üst kısımlarında O p enerji seviyeleri baskındır. İletim bandının alt seviyelerinde Zn ve O atomlarına ait boş enerji seviyeleri karşılaştırıldığında O enerji seviyeleri daha baskındır. Şekil 1(a)'da gösterilen %2.78 oranındaki Se katkılı durum için DOS grafiği Şekil 3'te gösterilmektedir. Se atomu ile katkılama durumunda VBM ve CBM aralığının değeri yaklaşık 3.83 eV olmaktadır. Saf durum ile karşılaştırıldığında VBM ve CBM aralığı artmıştır. Bununla birlikte VBM'nin yaklaşık 0.6 eV ve 1.03 eV üzerinde safsızlığın sebep olduğu iki dolu pik oluşmaktadır.

VBM'nin 0.6 eV üzerindeki pik baskın olarak O atomunun enerji seviyelerinden oluşurken 1.03 eV üzerindeki pik ise baskın olarak Se-O hibrit enerji seviyelerinden oluşmaktadır. Diğer yandan, saf durumdan farklı olarak iletim bandının minimumuna yakın yerde Se-O hibrit enerji seviyelerinin baskın olduğu boş bir pik oluşmaktadır. Valans bandının üzerinde oluşan ve Fermi enerji seviyesini belirleyen sıg enerji piki Zn ile yer değiştiren Se atomunun kristal yapı içerisinde elektron fazlalığı oluşturmasından kaynaklanmaktadır. VBM üzerinde oluşan iki enerji seviyesi fotonlar ile uyarılmış elektronların iletim bandına geçişini kolaylaştırabilir.



Şekil 4. Çalışmada kullanılan saf ve katkılanmış yapılar için elde edilen bant yapıları. Enerjideki sıfır değeri Fermi enerji seviyesini göstermektedir

Şekil 4'te elde edilen elektronik bant yapıları gösterilmektedir. Se@Zn yapısının elektronik bant yapısı ile DOS grafiği uyumludur. Fermi enerji seviyesi VBM üzerinde oluşan ikinci pike karşılık gelen bant üzerinde oluşmaktadır. Buna göre, katkılama oranı yaklaşık %2.78'e denk gelen Se@Zn yapısı yarıiletken özelliktedir. Bant aralığının geçiş doğası ise saf ZnO'da olduğu gibi G simetri noktasındadır ve direktir. Bu çalışmada değerlendirilen diğer bir durum ZnO kristalinde oksijen eksikliğinin olabilmesi durumudur. Çalışmalar gösteriyor ki ZnO kristalinde doğal olarak oksijen eksikliği bulunabilmektedir (Liu ve ark., 2016). Bu durumu da göz önüne almak için oksijen eksikliği bulduran ZnO kristali durumları da modellenmiştir. Oluşturulan bu modeller Şekil 1(b) ve 1(c)'de gösterilmektedir. Bir oksijen eksikliği oluşturulan yapı için elde edilen DOS grafiği Şekil 3'te gösterilmektedir. Oksijen eksikliği bant aralığında dolu bir enerji piki oluşturmaktadır. Elde edilen bu elektronik yapı daha önceden yapılmış teorik çalışma ile uyumludur (Lany ve Zunger, 2010). Çizelge 1'de yapıların optik bant aralığı da gösterilmektedir. Oksijen eksikliği durumunda optik bant aralığı saf duruma göre daralarak 2.21 eV olmaktadır. Buna göre oksijenin eksikliği ZnO kristalinin optik bant aralığını daralttığını söylenebilir. Se@Zn ve Vo yapısının optik bant aralığı biri birine yakındır. Se katkılı durumda oksijen eksikliğini göz önünde bulundurmak için Se@Zn-Vo yapısı oluşturuldu. Bu yapı 72 atomlu ZnO kristalinden bir Se ve bir O atomu eksikliği oluşturularak elde edildi. Se@Zn-O için elde edilen DOS grafiği Şekil 3'te gösterilmektedir. Bant aralığında Se@Zn ve oksijen eksikliğinde oluşan safsızlık kaynaklı pikler Se@Zn-Vo yapısında da varlığını sürdürmektedir. Ancak Se@Zn

yapısında VBM'nin 0.6 eV üzerinde oluşan pik VBM ye yaklaşarak VBM ile birleşmektedir. Dolu Se-O hibrit enerji seviyesi ise oksijen eksikliğinden kaynaklı pikin altında oluşmaktadır. Öte yandan, Se@Zn durumunda iletim bandında oluşan Se-O boş hibrit enerji piki Se@Zn-Vo durumunda CBM'de daha homojen yayılmaktadır. Şekil 4'te elde edilen bant yapısı incelendiğinde de görülebileceği gibi yapı yarıiletken özelliğini korumaktadır ve Fermi enerji seviyesi oksijen eksikliği kaynaklı pikin üzerinde oluşmaktadır. Bu yapıda da bant aralığının geçiş doğası değişmeyerek G simetri noktasında oluşmaktadır. Çizelge 1'deki karşılaştırmadan da anlaşılacağı gibi optik bant aralığı en düşük değerine Se@Zn-Vo yapısında ulaşmaktadır. Buna göre Se katkılanması ile yapıdaki oksijen eksikliğinin bir arada olmasının görünür bölgede ZnO'nun fotokatalitik özelliğini Se@Zn katkılanması durumuna göre daha fazla arttırdığını söyleyebiliriz. Yapılan deneysel çalışmalar da ZnO'nun Se ile katkılanmasının UV-vis absorpsiyon ölçümlerine verdiği tepkiyi arttırdığını rapor etmektedir. Ancak bu durum, Se atomuyla katkılanan ZnO kristalinin saf ZnO'ya göre boyutunun azalması ile yüzey enerjisinin büyümesine bağlanmaktadır (Chen ve ark., 2017). Oysa bu çalışmadan elde edilen veriler özellikle görünür bölgedeki absorpsiyonun artışının Se katkılanması ile bant aralığında oluşan safsızlık durumlarından kaynaklandığını göstermektedir. Elde edilen bu veriler Se ile katkılanan TiO₂ ile benzerlik göstermektedir (Xie ve ark., 2018).

SONUÇ

Se atomu kristal yapı içerisinde yerel bozulmalara yol açmaktadır. Ancak bu bozulmalar örgü parametrelerini önemli miktarda değiştirmemektedir. Buna göre ZnO'nun Se ile katkılanmasının kristal yapının karakteristik özelliklerini çok fazla değiştirmedeği söylenebilir. Elektronik yapıda ise önemli değişimler meydana gelmektedir. Daha fazla değerlik elektronuna sahip Se ile Zn atomu yer değiştirdiğinde bant aralığında VBM'nin üzerinde iki dolu enerji seviyesi oluşmaktadır. Oluşan bu enerji seviyeleri ZnO'nun görünür bölgedeki fotokatalitik aktivitesini artırabilir. Elde edilen diğer bir önemli veri ise Se ile katkılanmış ZnO kristalinde oksijen eksikliğinin olmasının görünür bölgedeki fotokatalitik aktivitesini olumlu yönde etkilemesidir. Katkılama sonucu oluşan enerji pikleri ZnO'nun görünür bölgede fotokatalitik aktivitesinin artmasında önemli rol oynamaktadır.

Çıkar Çatışması

Yazar herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan etmiştir.

KAYNAKLAR

- Bando, K., Sawabe, T., Asaka, K., and Masumoto, Y. (2004). Room-temperature excitonic lasing from ZnO single nanobelts. *Journal of Luminescence*, 108(1):385-388. *Proceedings of the Fourteenth International Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids*.
- Cao, H., Lu, P., Cai, N., Zhang, X., Yu, Z., Gao, T., and Wang, S. (2014). First-principles study on electronic and magnetic properties of (Mn,Fe)-codoped ZnO. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 352:66-71.
- Chen, Y., Wang, L., Wang, W., & Cao, M. (2017). Synthesis of Se-doped ZnO nanoplates with enhanced photoelectrochemical and photocatalytic properties. *Materials Chemistry and Physics*, 199, 416-423.
- Cho, S., Jang, J.-W., Lee, J. S., and Lee, K.-H. (2012). Porous ZnO-ZnSe nanocomposites for visible light photocatalysis. *Nanoscale*, 4:2066-2071.
- Clark, S. J., Segall, M. D., Pickard, C. J., Hasnip, P. J., Probert, M. J., Refson, K., and Payne, M. (2005). First principles methods using CASTEP. *Z. Kristall.*, 220:567-570.
- Dejam, L., Kulesza, S., Sabbaghzadeh, J., Ghaderi, A., Solaymani, S., Tãlu, Ștefan, H. Sari, A. (2023). ZnO, Cu-doped ZnO, Al-doped ZnO and Cu-Al doped ZnO thin films: Advanced micro-morphology, crystalline structures and optical properties. *Results in Physics*, 44, 106209.
- Dudarev, S. L., Botton, G. A., Savrasov, S. Y., Humphreys, C. J., and Sutton, A. P. (1998). Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study. *Phys. Rev. B*, 57:1505-1509.

- Göpel, W., Pollmann, J., Ivanov, I., and Reihl, B. (1982). Angle-resolved photoemission from polar and nonpolar zinc oxide surfaces. *Phys. Rev. B*, 26:3144-3150.
- Greene, L. E., Law, M., Goldberger, J., Kim, F., Johnson, J. C., Zhang, Y., Saykally, R. J., and Yang, P. (2003). Low-temperature wafer-scale production of ZnO nanowire arrays. *Angewandte Chemie International Edition*, 42(26):3031-3034.
- Hagendorfer, H., Lienau, K., Nishiwaki, S., Fella, C. M., Kranz, L., Uhl, A. R., Jaeger, D., Luo, L., Gretener, C., Buecheler, S., Romanyuk, Y. E., and Tiwari, A. N. (2014). Highly transparent and conductive ZnO: Al thin films from a low temperature aqueous solution approach. *Advanced Materials*, 26(4):632-636.
- Hohenberg, P. and Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136:B864-B871.
- Ily, B., Shollock, B. A., MacManus-Driscoll, J. L., and Ryan, M. P. (2005). Electrochemical growth of ZnO nanoplates. *Nanotechnology*, 16(2):320.
- Kara, R., Mentar, L., and Azizi, A. (2020). Synthesis and characterization of Mg-doped ZnO thin-films electrochemically grown on FTO substrates for optoelectronic applications. *RSC Adv.*, 10:40467-40479.
- Kohn, W. and Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133-A1138.
- Lany, S. and Zunger, A. (2010). Many-body GW calculation of the oxygen vacancy in ZnO. *Phys. Rev. B*, 81:113201.
- Liu, L., Mei, Z., Tang, A., Azarov, A., Kuznetsov, A., Xue, Q.-K., and Du, X. (2016). Oxygen vacancies: The origin of n-type conductivity in ZnO. *Phys. Rev. B*, 93:235305.
- Ma, H., Williams, P. L., and Diamond, S. A. (2013a). Ecotoxicity of manufactured ZnO nanoparticles - a review. *Environmental Pollution*, 172:76-85.
- Ma, X., Wu, Y., Lv, Y., and Zhu, Y. (2013b). Correlation effects on lattice relaxation and electronic structure of ZnO within the GGA+U formalism. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(49):26029-26039.
- Monkhorst, H. J. and Pack, J. D. (1976). Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13:5188-5192.
- Nouri, H. and Habibi-Yangjeh, A. (2014). Microwave-assisted method for preparation of Zn_{1-x}Mg_xO nanostructures and their activities for photodegradation of methylene blue. *Advanced Powder Technology*, 25(3):1016-1025.
- Omidi, A., Habibi-Yangjeh, A., and Pirhashemi, M. (2013). Application of ultrasonic irradiation method for preparation of ZnO nanostructures doped with Sb³⁺ ions as a highly efficient photocatalyst. *Applied Surface Science*, 276:468-475.
- Perdew, J. P., Burke, K., and Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865-3868.
- Rezaei, M. and Habibi-Yangjeh, A. (2013a). Microwave-assisted preparation of Ce-doped ZnO nanostructures as an efficient photocatalyst. *Materials Letters*, 110:53-56.
- Rezaei, M. and Habibi-Yangjeh, A. (2013b). Simple and large scale refluxing method for preparation of Ce-doped ZnO nanostructures as highly efficient photocatalyst. *Applied Surface Science*, 265:591-596.
- Sanakousar, F. M., Vidyasagar, C. C., Jiménez-Pérez, V. M., & Prakash, K. (2022). Recent progress on visible-light-driven metal and non-metal doped ZnO nanostructures for photocatalytic degradation of organic pollutants. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 140, 106390.
- Snigurenko, D., Jakiela, R., Guziewicz, E., Przedziecka, E., Stachowicz, M., Kopalko, K., Barcz, A., Lisowski, W., Sobczak, J., Krawczyk, M., and Jablonski, A. (2014). XPS study of arsenic doped ZnO grown by atomic layer deposition. *Journal of Alloys and Compounds*, 582:594-597.
- Sun, Y., Fuge, G., Fox, N., Riley, D., and Ashfold, M. (2005). Synthesis of aligned arrays of ultrathin ZnO nanotubes on a Si wafer coated with a thin ZnO film. *Advanced Materials*, 17(20):2477-2481.
- Taha, K. K., Mustafa, M. M., Ahmed, H. A. M., and Talab, S. (2019). Selenium zinc oxide (Se/ZnO) nanoparticles: Synthesis, characterization, and photocatalytic activity. *Zeitschrift für Naturforschung A*, 74(12):1043-1056.
- Tien, L. C., Sadik, P. W., Norton, D. P., Voss, L. F., Pearton, S. J., Wang, H. T., Kang, B. S., Ren, F., Jun, J., and Lin, J. (2005). Hydrogen sensing at room temperature with Pt-coated ZnO thin films and nanorods. *Applied Physics Letters*, 87(22):222106.
- Xie, W., Li, R., and Xu, Q. (2018). Enhanced photocatalytic activity of Se-doped TiO₂ under visible light irradiation. *Scientific Reports*, 8(1):8752.
- Zeng, Y., Ye, Z., Xu, W., Liu, B., Che, Y., Zhu, L., and Zhao, B. (2007). Study on the Hall-effect and photoluminescence of N-doped p-type ZnO thin films, 61(1):41-44.