

Nadir Toprak Elementi (Gd) Katkılı ZnO Nanoparçacıkların Sol-Jel Yöntemi ile Sentezlenmesi ve Karakteristik Özelliklerinin İncelenmesi

*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 04.10.2023

Kabul/Accepted: 07.03.2024

Yayımlandı/Published: 29.04.2024

Synthesis of Rare Earth Element (Gd) Doped ZnO Nanoparticles by Sol-Gel Method and Examination of Their Characteristic Properties

Fatma AYDIN ÜNAL 

Alanya Alaaddin Keykubat Üniversitesi, Rafet Kayış Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Antalya, Türkiye

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

Öz

Bu çalışmada yarı iletken çinko oksit (ZnO) malzemesine nadir toprak elementlerinden biri olan gadolinyum (Gd) elementi molce %10 oranında katkılanarak sol-jel yöntemine göre nanoboyutta sentezlendi. Elde edilen gadolinyum katkı çinko oksit (Gd/ZnO) nanoparçacıkların morfolojik-kimyasal özellikleri taramalı elektron mikroskobu/enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (SEM/EDX), yapısal özellikleri X-ışını kırınımı (XRD), optik bant özellikleri ultraviyole görünür (UV-Vis) spektroskopisi ve fiziksel özellikleri parçacık boyutu analiziyle karakterize edildi. Çalışmada Gd katkılamanın ZnO üzerine etkisi ve Gd/ZnO nanoparçacığının yarı iletken teknolojisinde kullanımının araştırılması amaçlandı. Yapısal çalışma Gd/ZnO nanoparçacıklarının wurtzite oluşumunu XRD çalışması ile doğruladı. XRD analizinden kristalit boyutu, dislokasyon yoğunluğu ve mikro gerinim değerleri hesaplandı. SEM/EDX analizi Gd katkılamanın başarılı bir şekilde sentezlendiğini gösterdi. Tauc Plot metodu ile direkt ve indirekt bant aralığı değerleri sırasıyla 3.06 eV ve 2.89 eV olarak hesaplanarak Gd katkı maddesinin bant aralığı üzerindeki etkisi incelendi. Gd³⁺ iyonlarının ZnO yapısına katkılanmasıyla kırmızıya kayma gözlemlendi. Gd/ZnO örneğinin ortalama parçacık boyutu dağılımı 209.4 nm olarak elde edildi. Elde edilen sonuçlar literatürdeki katkısız ZnO ile karşılaştırıldı. Sonuç olarak, sentezlenen Gd/ZnO nanoparçacıkların yarıiletken endüstrisinde nanomalzeme olarak, özellikle de güneş pillerinde kullanım alanı bulabileceğini gösterdi.

Anahtar Kelimeler: ZnO; Gd; Sentez; Sol-jel; Karakterizasyon; Nano.

Abstract

In this study, gadolinium (Gd) element, one of the rare earth elements, was doped to the semiconductor zinc oxide (ZnO) material at a rate of 10% per mole and synthesized at the nanoscale according to the sol-gel method. Morphological-chemical properties of the obtained gadolinium-doped zinc oxide (Gd/ZnO) nanoparticles were examined by scanning electron microscopy/energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM/EDX), structural properties by X-ray diffraction (XRD), optical band properties by ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopy and physical properties by particle size analysis. The study aimed to investigate the effect of Gd doping on ZnO and the use of Gd/ZnO nanoparticles in semiconductor technology. Structural study confirmed the wurtzite formation of Gd/ZnO nanoparticles by XRD study. Crystallite size, dislocation density, and microstrain values were calculated from XRD analysis. SEM/EDX analysis showed that Gd doping was successfully synthesized. Using the Tauc Plot method, the direct and indirect band gap values were calculated as 3.06 eV and 2.89 eV, respectively, and the effect of the Gd dopant on the band gap was examined. A red shift was observed with the doping of Gd³⁺ ions to ZnO. The average particle size distribution of the Gd/ZnO sample was obtained as 209.4 nm. The results obtained were compared with undoped ZnO in the literature. As a result, it was shown that the synthesized Gd/ZnO nanoparticles could be used as nanomaterials in the semiconductor industry, especially in solar cells

Keywords: ZnO; Gd; Synthesis; Sol-gel; Characterization; Nano.

1. Giriş

II-VI grubu yarı iletken bileşiklerinden biri olan ZnO güneş pilleri, sensörler, ışık yayan diyotlar, lazerler, biyomedikal cihazlar, ultraviyole optoelektronik cihazlar gibi çeşitli teknolojik uygulamalarda kullanılmaktadır (Aggarwal vd. 2018). Son zamanlarda ise güneş ışığından enerji

toplanması, düşük maliyeti, verimliliği ve sağlamlığı nedeniyle fotovoltaik teknolojiler üzerine çalışmalar yapılmaktadır (Kant ve Singh 2022, Solak ve Irmak 2023). Bu teknolojiler içerisinde yer alan boyaya duyarlı güneş pilleri, yarı iletken malzemeler ve duyarlılaştırıcılar kullanarak fotonları fotovoltaik etkiyle elektrik enerjisine

dönüştürebilmektedir (Chougale vd. 2023, Mavazzan vd. 2023).

TiO₂, ZnO, SnO₂ ve Nb₂O₅ gibi yarı iletken malzemeler, yeni optik ve hızlı elektron transfer özelliklerinden dolayı boyaya duyarlı güneş pilleri için fotoiletkenler olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır (Tyona vd. 2013, Esakki vd. 2023). Bu fotoanot malzemeleri arasında en yaygın kullanılan yarı iletkenlerin başında ise ZnO gelmektedir (Baxter ve Aydil 2006, Shaat vd. 2017, Shabbir vd. 2023). ZnO satın alınabilirlik, uzun vadeli stabilite, çevre dostu bir doğa ve oldukça iyi radyasyon direnci özelliklerine sahiptir (Bahadur vd. 2007). Oda sıcaklığında sahip olduğu 3.37 eV direkt bant aralığı enerjisi ve 60 meV yüksek eksiton bağlanma enerjisi ZnO malzemesinin kullanım alanlarında avantaj sağlamaktadır (Isik ve Gasanly 2019, Obeid vd. 2019, Sharma vd. 2022). Ayrıca ZnO yarıiletkenlerin altıgen wurtzite yapısı, geniş bant aralıklı malzemeleri, düşük maliyetleri, yüksek optik şeffaflıkları ve ışık yayma yetenekleri fotoanot görevi görmesini sağlamıştır (Esakki vd. 2023). Bunun yanında, ZnO fotoanot malzemelerinin elektron-delik çiftlerinin yüksek rekombinasyon oranı, daha düşük iletkenlik ve nispeten düşük elektron taşıması gibi durumlardan dolayı saf ZnO kullanımı yetersiz kalmaktadır (Ben vd. 2019, Aydın Ünal vd. 2024). Özellikle de ZnO fotoanotlarda elektron transferinin sınırlandırılması yüksek düzeyde rekombinasyona yol açan nedenlerden biridir. Bu duruma bir çözüm olarak katkı maddesi kullanımı, UV-görünür lüminesans yoğunluğunu ve ZnO kafesindeki elektron taşıma hızını artırarak optik, fiziksel ve kimyasal özellikleri değiştirebilmektedir. Bu da fotonların soğurulması için elektriksel iletkenliğin iyileştirilmesini sağlamaktadır (Esakki vd. 2023). ZnO metallere katkı eklenmesi, elektronların yük rekombinasyonunu azaltarak boyaya duyarlı güneş pillerinin performansının artırılmasında önemli bir rol oynamaktadır (Esakki vd. 2023). Ayrıca, katkı maddelerinin ZnO yapısına dahil edilmesiyle elektronların hareketliliğinin daha hızlı olduğu ve ZnO kafesinde karşılık gelen yük taşıyıcı yoğunluğunun artmasıyla birlikte katkı konsantrasyonunun arttığı bilinmektedir (Esakki vd. 2023). Bu nedenle saf ZnO, uygun bir katkı maddesiyle katkılандığında çeşitli fotonik uygulamalar için mükemmel bir malzeme haline gelebilmektedir (Gora vd. 2023). Sonuç olarak, ZnO tozunun optik özelliklerini değiştirmek için yapılan katkılama, görünür bölgede birçok absorpsiyon geçişine neden olduğu için oldukça avantajlı bir yöntemdir (Geng vd. 2013, Carofiglio vd. 2020, Gartner vd. 2023).

Genel olarak nadir toprak elementleri (NTE) (örneğin, Gd, Nd, Eu, Sm vb.) optik ve elektriksel özellikleri iyileştirmek

için katkı maddeleri olarak araştırılmaktadır. Geniş optik bant aralıkları nedeniyle nadir toprak elementleri, ZnO gibi yarı iletken metal oksitlerin elektriksel özelliklerini ve optik özelliklerini geliştirmek için kullanılacak potansiyel katkı adaylarıdır (Kalam vd. 2023). NTE katkı ZnO, toprak element iyonlarındaki 4f elektronlarından dolayı daha güçlü emisyonlar göstermektedir (Guethivd. 2020, Kalam vd. 2023). NTE'ler arasında üç değerlikli gadolinyum (Gd³⁺), diğer toprak element oksit bileşikleriyle karşılaştırıldığında 0.93 Å'luk daha küçük bir iyon yarıçapına ve 5.3 eV'lik daha önemli bir optik bant aralığına sahip olması nedeniyle tercih edilmektedir. Bunun yanı sıra Gd katkı ZnO nanomalzemeler, Gd (4f) içindeki deliklerin elektronlara göre daha etkili olması nedeniyle deliği artırabilmektedir (Ben vd. 2019, Kalam vd. 2023). Bahsedilen NTE katkı malzemeler literatürde kapsamlı bir şekilde incelenmiştir: Ma ve Wang (2012), termal buharlaştırma ile biriktirme yöntemini kullanarak Gd katkı ZnO nanokristallerini sentezlemiştir. Gd katkılanması ZnO tozunun optik özellikleri üzerinde önemli etkiler göstermiştir. Toma vd. (2022) Nd, Gd ve Er katkı ZnO nanokristalleri kimyasal işlem kullanarak sentezlemiştir. Wurtzite fazının ortalama boyutu (7.4 ± 1.7) nm olan altıgen nanokristalleri elde etmişlerdir. Nadir toprak katkı maddelerinin varlığı, X-ışını floresans (XRF) spektroskopisi ile doğrulanmıştır (Toma vd. 2022). Manikandan vd. (2017), Lantan (La) katkı çinko oksit (ZnO) nanomalzemeleri (La_xZn_{1-x}O, x = 0.0, 0.03, 0.05, 0.07 M), öncül olarak çinko asetat, lantan nitrat ve indirgeme maddesi olarak oktilamin kullanarak birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlemiştir. XRD sonuçları, La³⁺ iyonlarının ZnO yapısına başarıyla dahil edildiğini ve ürünlerin iyi kristalli bir yapıya sahip olduğunu göstermiştir. Katkısız ve katkı La-katkılı ZnO parçacığının ortalama boyutunun 15.64 ila 10.18 nm aralığında olduğu bulunmuştur. La katkı ZnO nanoparçacıklarının bant aralığı, La³⁺ iyonlarının katkı konsantrasyonuna göre değişiklik göstermiştir. La³⁺ iyonundaki katkı konsantrasyonunun artırılması, ZnO kafesindeki kusurları artırmış ve dolayısıyla UV emisyonunda kırmızıya kaymaya neden olmuştur. Bu durum katkı nanopartiküllerde dar bant aralığına neden olmuştur (Manikandan vd. 2017). Kayani vd. (2020), ZnO katkı Sm³⁺ iyonlarının ince filmlerini daldırma kaplama yöntemiyle hazırlamıştır. ZnO kafesindeki oksijen boşluğunu arttırmak ve kristal bir yapı elde etmek için ince filmler 400 °C'de 2 saat tavlannmıştır. XRD çalışması, 27.37-24.21 nm aralığında kristalit boyutuna sahip ZnO tozunun wurtzite yapısını göstermiştir. Sm katkı yüzdesindeki artışla bant aralığında mavi bir kayma gözlenmiştir. Yüzey morfolojisinde hafif topaklanma gözlenmiştir. Çalışma, ZnO yapısına nadir

toprak elementi katkısının manyetik yarı iletkenler ürettiğini ortaya koymuştur (Manikandan vd. 2020).

Genel olarak, ZnO nano yapılarını büyütme için elektrokimyasal biriktirme, termal buharlaştırma, kimyasal buhar biriktirme, hidrotermal işlem ve sol-jel yöntemi gibi çeşitli sentez yöntemleri oluşturulmuştur (Obeid vd. 2019, Goktas ve Goktas 2021). Bu çalışmada, hammaddelerin yüksek saflığı, hammadde bileşiminin kolay kontrol edilmesi ve daha iyi homojenlik özelliklerine sahip olması nedeniyle yüksek saflıkta ürünler sağladığı için sol-jel yöntemi tercih edilmiştir (Kim vd. 2013). Çalışmada Gd katkısının ZnO sistemine ek özellikler kazandırması, yarı iletken teknolojisindeki ZnO kafes kusurlarını artırarak yapısal ve optik özelliklerin geliştirilmesi, görünür bölgede birçok absorpsiyon geçişine izin vermesi sayesinde yarı iletken özelliklerinin artırılması amaçlanmıştır. Bu nedenle, bu çalışmada optik özelliklerin artırılması için en umut verici metal katkılarından biri olan ZnO nanopartiküllerine molce %10 oranında Gd katkılanması uygulanmıştır. Aynı zamanda, sentezlenen Gd/ZnO nanoparçacıkların yapısal, optik, fiziksel, kimyasal ve morfolojik özelliklerinin karakterize edilmesi ve katkılamamanın etkisinin detaylı olarak incelenmesi hedeflenmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1 Materyal

Gd/ZnO hazırlamak için prekürsör olarak çinko klorür ($ZnCl_2$) ve katkı maddesi kaynağı olarak gadolinyum nitrat heksahidrat [$Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$] kullanıldı. Etil alkol ve deiyonize su çözücü olarak kullanıldı. Sitrik asit monohidrat [$HOC(COOH)(CH_2COOH)_2 \cdot H_2O$] asit katalizörü (% ≥ 98) olarak kullanıldı. Kimyasallar Sigma Aldrich'ten tedarik edilmiş olup, analitik olarak % < 99.9 yüksek saflık derecelerine sahiptir.

2.2 Metot

%10 Gd konsantrasyonuna sahip Gd/ZnO nanoparçacıkları, geleneksel sol-jel yöntemi kullanılarak sentezlendi. Sentez çözeltilerinin hazırlanması için uygun miktarda yüksek saflıkta (%99.999 Sigma-Aldrich) çinko klorür ($ZnCl_2$) ve gadolinyum (III) nitrat heksahidrat ($Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) kullanıldı. Hacimce %10 mol Gd katkısı için 100 mL $ZnCl_2$ ve 10 mL $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ çözeltileri hazırlandı. Gd çözeltisi Zn çözeltisine damla damla eklenmiş olup, reaksiyon sıcaklığı yavaş yavaş artırıldı. Daha sonra bu karışıma 100 mL sitrik asit çözeltisi damla damla eklenerek karıştırılmaya devam edildi (pH=8-11

aralığında). Son karışımın sıcaklığı yaklaşık 80 °C'ye sabitlendi. Elde edilen çözelti karışımının jelleşmesi sağlandıktan sonra etüvde 100 °C'de 20 saat kurutuldu. Kurutulan jeller 600 °C'de 2 saat kalsine edildi. Mükemmel bir homojenlik elde etmek için, elde edilen Gd/ZnO tozu agat havanda öğütüldü. Elde edilen Gd/ZnO nanoparçacıklar aşağıdaki tekniklerle karakterize edildi.

2.3 Karakterizasyon teknikleri

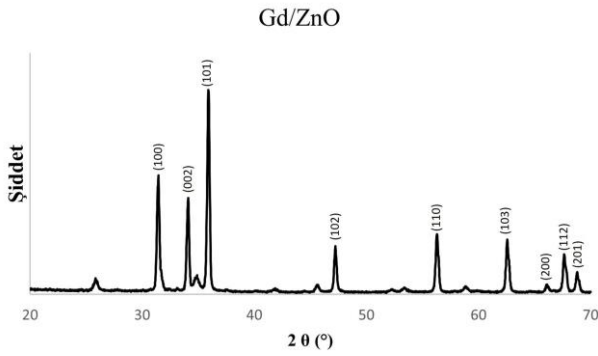
Gd/ZnO nanoparçacıkların kristalografik yapıları, Cu $K\alpha$ 'nın ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) foton enerjisi kullanılarak XRD (APD 2000 Pro XRD) yöntemiyle ile incelendi. Sentezlenen örneğin morfolojik ve elementel özelliklerinin belirlenmesi için SEM/EDX (Hitachi SU5000) analizi yapıldı. Hazırlanan örneğin optik bant aralığını araştırmak için UV-görünür absorpsiyon spektroskopisi (Perkin Elmer UV Visible Spectrometer) kullanıldı. Elde edilen örneğin parçacık boyutunun belirlenmesi için parçacık boyutu ölçümü yapıldı. Saf ZnO örneğine ait karakterizasyon çalışmaları bir önceki çalışmada verilmiş olup, sonuçlar literatürle karşılaştırılmıştır (Aydın Ünal vd. 2024).

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Yapısal özellikler

Şekil 1, 20–70° kırınım açısı aralığında Gd/ZnO nanoparçacığına ait x-ışını kırınım modelini göstermektedir. Keskin ve yoğun tepe noktaları, sentezlenen örneğin yüksek kristallik gösterdiğinin güçlü bir göstergesidir (Supin vd. 2023). %10 Gd/ZnO örneğinin belirgin kırınım zirveleri, literatürle uyumlu olarak (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) ve (201) düzlemleriyle ilişkili olan sırasıyla 31.61°, 34.28°, 36.17°, 47.39°, 56.37°, 62.68°, 66.09°, 67.93° ve 69.17°'de gözlemlendi (Devi ve Velu 2016, Ibupoto vd. 2013). Gd/ZnO nanoparçacıklarının XRD desenlerinde Gd_2O_3 ile ilişkili kırınım zirveleri tespit edilerek, 26.52°, 34.31° ve 47.01°'de bazı ek küçük tepe noktaları gözlemlendi. Bir kristalit fazını temsil eden bu ikincil tepe noktaları, daha önceki çalışmalarla tutarlı olan Gd_2O_3 olarak tanımlanmıştır (Aydın Ünal vd. 2024, Devi ve Velu 2016, Selvaraj vd. 2019). Bu gözlem, ZnO örneğinin kristal yapısında Gd^{3+} iyonlarının Zn bölgelerini çoğunlukla ikame ettiğine işaret etmektedir. Bu aynı zamanda gadolinyum miktarının çözünürlük limitlerinden daha fazla olduğunu da göstermektedir (Carofiglio vd. 2020). Bir önceki çalışmada gösterilen katkısız ZnO nanoparçacığına kıyasla Gd/ZnO nanoparçacıkları daha düşük açılara doğru kaymıştır (Aydın Ünal vd. 2024, Obeid vd. 2019). Bunun

nedeni iyonik Gd^{3+} katyonunun yarı çapının (0.93 \AA) Zn^{2+} katyonunun yarı çapından (0.74 \AA) daha büyük olmasıdır. Pik kayması, Zn^{2+} iyonlarının kristalografik konumlarının, ZnO ana kafesindeki Gd^{3+} iyonları ve kafeste artan gerginlik ile başarılı bir şekilde işgal edildiğini göstermektedir (Obeid 2019, Mazhdi vd. 2018). Diğer deyişle, piklerin pozisyonlarındaki hafif kaymalar aynı zamanda, sıkışmış veya genişlemiş örgü düzlemlerine sahip tanelerin bulunduğunu gösterir (Kurtaran 2021). Gd^{3+} katyonunun ZnO ana kristal kafesine dahil edilmesi kafes parametrelerinin artmasına, kristalit boyutunun azalmasına, XRD tepe noktalarında hafif bir kaymaya yol açabilmektedir. Gd/ZnO nanoparçacıklarla ilişkili modellerin analizi, literatürle uyumlu olup, standart kırınım pikleri, kristal yapısının heksagonal wurtzite yapısında olduğunu ortaya koymaktadır (Devi ve Velu 2016).



Şekil 1. Gd/ZnO örneğine ait XRD grafiği

ZnO tozlarının yapısal özellikleri hakkında ayrıntılı bilgi elde etmek için tozların X-ışını kırınım deseni verileri kullanılarak tozların tane boyutları, dislokasyon yoğunlukları ve mikrogerinim değerleri hesaplanmıştır. XRD yöntemi ile incelenen Gd/ZnO örneğinin kristal boyutu, aşağıdaki Denklem (1)'de verilen Debye-Scherrer eşitliği yardımıyla belirlenmiştir. Bu bağıntıda geçen; β x-ışını kırınımı sonucunda elde edilen pikin yarı yükseklikteki genişliği, L kristalit boyutu, λ uygulanan x-ışınlarının dalga boyu, θ düzlemin gözleendiği Bragg açısı, K ise sabit ($K=0.94$) bir değerdir (Goel vd. 2017).

$$L = \frac{\lambda K}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

Denklem (1) sonucunda Gd/ZnO örneğinin ortalama kristalit boyutu 24.03654 nm olarak hesaplanmıştır. Gd iyonlarının eklenmesi oksijen boşluklarının oluşmasından dolayı kristalit boyutlarında azalmaya neden olmaktadır, bu da kafes parametrelerini azaltmakta ve güçlü çekme gerilimine neden olmaktadır (Dakhel ve El-Hilo 2010,

Aggarwal vd. 2016). Ayrıca, Gd katkı maddesinin dahil edilmesi, ZnO parçacıkları arasındaki topaklanma olayını engellemekte ve dolayısıyla ortalama kristalit boyutunun azalmasını sağlamaktadır (Aggarwal vd. 2019). Aggarwal vd. (2016) saf ZnO ve Gd katkılı ZnO üzerine yaptıkları çalışmada; saf ZnO parçacığının kristalit boyutunu 30.60 nm olarak bulurken, Gd katkı konsantrasyonunun artmasıyla kristalit boyutunun azaldığını tespit etmişlerdir (Aggarwal vd. 2016). Mazhdi ve Tafresh (2020) katkısız ZnO ve Gd katkılı ZnO çalışmalarında, Debye-Scherrer denklemini kullanarak tozların ortalama kristalit boyutunu $26.56\text{--}30.36 \text{ nm}$ aralığında hesaplanmıştır. Sonuçlar, nanopartiküllerin boyutunun %2 konsantrasyonuna kadar Gd katkısıyla arttığını ve daha sonra azaldığını göstermiştir (Mazhi ve Tafresh 2020).

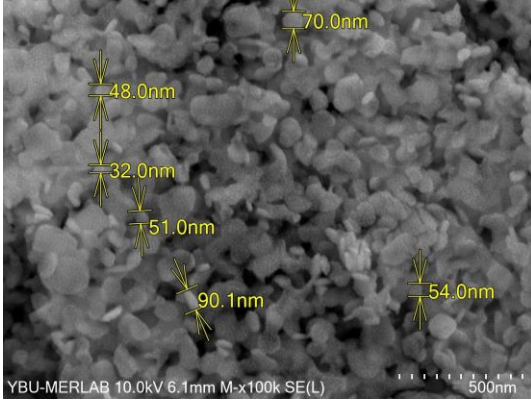
$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \tan \theta} \quad (2)$$

Denklem (2)'den mikrogerinim (ε) (Salih vd. 2017) değeri 3.38×10^{-3} olarak hesaplanmıştır.

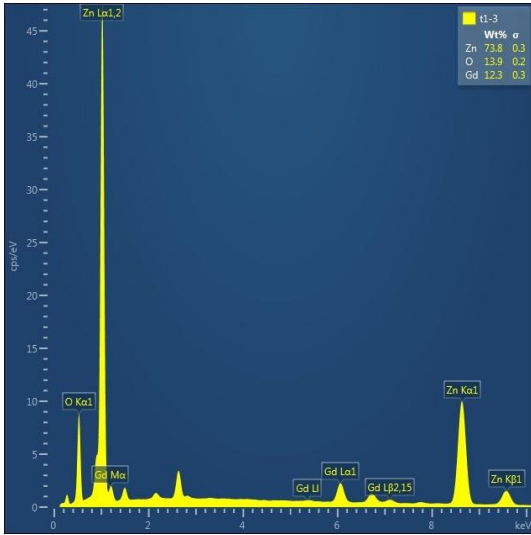
$$\delta = \frac{1}{L^2} \quad (3)$$

Kristalin birim hacimdeki dislokasyon çizgilerinin uzunluğunu temsil eden dislokasyon yoğunluğu (δ) değerine bakılarak kristalleşme seviyeleri hakkında bilgi elde edilebilir. Kristal yapıdaki dislokasyon, malzemenin morfolojik özelliklerini, parçacıkların oluşumunu ve parçacık boyutunu etkilediği için dislokasyon yoğunluğu (δ), Williamson Smallman ilişkisi kullanılarak hesaplandı (Dongol vd. 2015). Denklem 3'te verilen formül ile dislokasyon yoğunluğu (δ) $2.1 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$ olarak hesaplanmıştır. Küçük dislokasyon yoğunluğu değeri kristalleşme seviyesinin iyi olduğunu gösterir. Ayrıca kristaldeki piklerin pozisyonlarındaki kaymalar kristal yapıdaki deformasyonun bir göstergesidir (Gençyılmaz vd. 2012). Manikandan vd. (2018) sol-jel yöntemine göre ZnO nanopartikülleri sentezlemiştir. X-ışını kırınım çalışmaları, ZnO nanopartiküllerinin wurtzite altıgen yapıya sahip olduğunu göstermiştir. Çalışmada kristalit boyutu 21.84 nm , dislokasyon yoğunluğu $2.0964 \times 10^{-3} \text{ (nm)}^{-2}$ ve mikrogerinim 0.951×10^{-3} olarak hesaplanmıştır (Manikandan vd. 2018). Satyavathi vd. (2017) yaptıkları çalışmada saf ZnO kristal boyutunun 21.76 nm , gerinimi 63.65×10^{-4} ve dislokasyon yoğunluğunu 2.11×10^{15} bulmuştur (Satyavathi vd. 2017). Muthu Kumaran ve Gopalakrishnan (2012) saf ZnO parçacığının ortalama kristalit boyutunu 21.97 nm ve mikrogerinimi 0.741×10^{-3} elde etmişlerdir (Muthu Kumaran ve Gopalakrishnan

2012). Bu çalışma hesaplanan kristalit boyutu, dislokasyon yoğunluğu ve mikrogerinim değerlerinin literatürle uyumlu olduğu görülmüştür.



(a)



(b)

Şekil 2. Gd/ZnO nanoparçacıkların (a) SEM yüzey morfolojisi, (b) EDX analizi

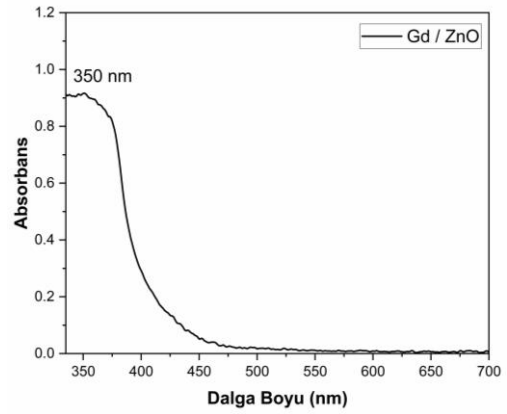
3.2 Morfolojik ve kimyasal özellikler

Sentezlenen nanoparçacıkların yüzey morfolojisi SEM analiziyle elde edildi. Şekil 2(a) Gd/ZnO nanoparçacıkların SEM görüntüsünü göstermektedir. Katkısız ZnO ile karşılaştırıldığında Gd³⁺ katkılamanın ZnO nanoyapılarının boyutunu azalttığı açıkça görülmektedir (Aydın Ünal vd. 2023). Bu da XRD analizini doğrulamaktadır. Görüntüde numunenin neredeyse tamamının nanoyapıda olduğu, parçacıkların genel olarak küre şekline benzer olduğu görülmektedir. Isik ve Gasanly (2019), Gd-katkı konsantrasyonu arttıkça nanopartiküllerin küresel yapılarının kaybolduğunu belirtmiştir. Zn_{1-x}Gd_xO'daki Gd katkı konsantrasyonunun fazla artması yüzeyde topaklaşmaya neden olmuştur. Şekil 2(b)'deki EDX spektrumu, Gd katkılı ZnO nanoyapılarının bileşimini temsil eder ve tüm temel

elementlerin, iyi tanımlanmış stokiyometrik oranlarına uygun olduğunu gösterir. Gd iyonlarının varlığı, sentezlenen nanopartiküllerin saflığını doğrular. EDX analizinde Gd varlığı sentezin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.

3.3 Optik bant özellikleri

UV-görünür bölge spektroskopisi, malzemelerin bant aralığını tahmin etmek için kullanılan güçlü bir araçtır. Sol-jel yöntemiyle sentezlenen %10 Gd/ZnO nanoparçacığının optik özellikleri, 200-700 nm dalga boyu aralığında bir UV-Vis spektrofotometresi kullanılarak belirlenmiştir. Molce %10 katkılı Gd/ZnO nanoparçacığının absorptans spektrumu Şekil 3'te verilmiştir. Gd/ZnO örneğinin absorpsiyon zirvesi 350 nm civarında güçlü bir absorpsiyon meydana geldiğini göstermiştir (Agarwal vd. 2019, Obeid vd. 2019).



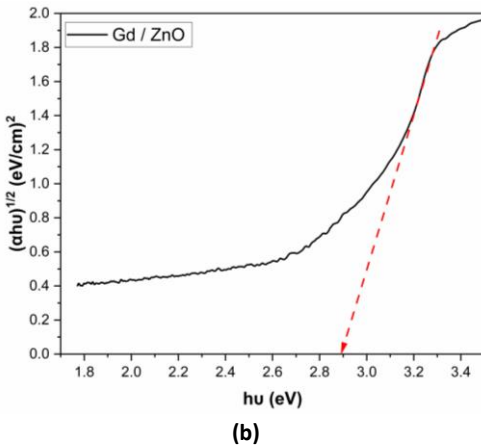
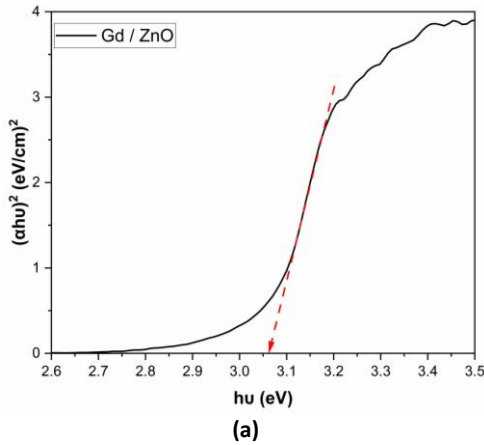
Şekil 3. Gd/ZnO nano tozlarına ait absorptans spektrumu

Sentezlenen Gd/ZnO nanoparçacıklarına ait spektrumlar Kubelka-Munk fonksiyonu ile Tauc Plot'larına dönüştürülerek bant aralıkları aşağıdaki denklemle (4) hesaplanmıştır;

$$(ahv)^n = A(hv - E_g) \quad (4)$$

Burada, a absorpsiyon katsayısı, E_g optik bant aralığı, A bir sabit, h Planck sabiti, v titreşim frekansdır. Tauc Plot grafiklerinin doğrusal kısmının ekstrapolasyonu, bileşiklerin doğrudan ve dolaylı bant aralıklarını verir. İndirekt olarak izin verilen geçiş için $n = 1/2$, direkt izin verilen geçiş için $n = 2$ 'dir. (Obeid vd. 2019, Unal vd. 2020). UV-Vis absorptans değerinden Tauc Plot ile hesaplanan (a) direkt ve (b) indirekt optik bant aralığı $(ahv)^2$ 'ye karşı E_g grafiği Şekil 4(a-b)'de gösterilmektedir. Eğrinin lineer kısmının ekstrapole edilmesi sonucunda optik bant genişliği (E_g)'nin, direkt izinli soğurma için 3.06 eV, indirekt izinli soğurma için 2.89 eV olarak hesaplanmıştır. Gd katkılı ZnO örneği literatürdeki

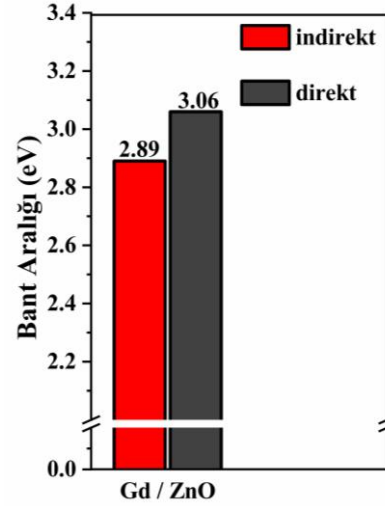
katkısız ZnO (3.14 eV) ile karşılaştırıldığında daha düşük bant aralığı değerine sahiptir (Katiyar vd. 2018). Bu durum Gd^{3+} iyonu ilavesi ile bant aralığının azaldığını göstermektedir. Bu da iletim bandının alt kısmında donör seviyesi oluşturur ve aynı zamanda elektriksel iletkenliğe de katkıda bulunur. Gd katkısı ile ZnO parçacığının azaltılmış bant aralığı, katkısız ZnO bant aralığı enerji seviyesi arasında sığ (orta) enerji seviyesinin oluşmasına bağlanmaktadır (Aggarwal vd. 2016). Gd katkılı ZnO parçacığının absorpsiyon zirvesinin kırmızıya kayması, kristal sistemin kusur yapısındaki değişikliklere veya ZnO parçacığının kristal sisteminde oluşturulan oksijen boşluklarına bağlanır (Selvaraj vd. 2019). Bir başka çalışmada kırmızıya kaymanın, Gd eklenmesiyle bant aralığı yapısına yeni enerji seviyelerinin eklenmesinin neden olduğu bildirilmiştir (Bharathi vd. 2020). Nanoyapılı malzemelerin direkt bant aralığı enerjisi genellikle kristalit boyutuyla birlikte artar (Selvaraj vd. 2019). Bu durum XRD sonuçlarında gözlenen Gd katkısının kristallenmedeki iyileşme ile uyumlu olduğunu gösterir.



Şekil 4. Gd/ZnO nanoparçacıklarına ait (a) direkt ve (b) indirekt için bant aralığını tahmin etmek için Tauc Plotları

Şekil 5'te direkt ve indirekt bant aralıkları bir arada verilmiştir. Gd/ZnO örneği, katkısız ZnO nanoparçacığına göre daha düşük bant aralığı değerine sahiptir (Katiyar vd.

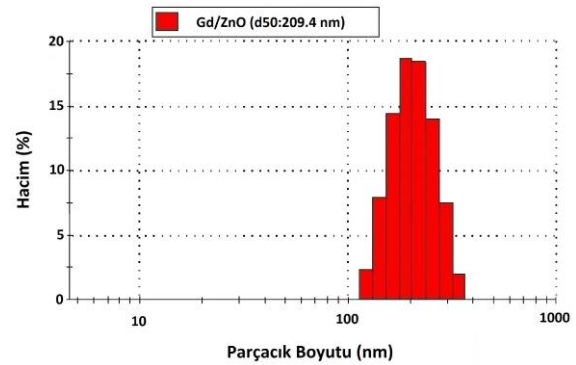
2018). Bu durumda Gd elementinin çinko oksidi sadece yüzeyde değil aynı zamanda ZnO kafesinde de katkıldığı söylenebilir. Sonuç olarak, ZnO örneğine %10 Gd konsantrasyonun ilavesi optik bant aralığını değiştirmiştir. UV çalışmalarından, Gd katkılı ZnO tozunun, saf ZnO tozuna kıyasla fotokatalitik aktivite sırasında daha fazla miktarda foton enerjisi topladığı bildirilmiştir (Selvaraj vd. 2019).



Şekil 5. Sentezlenen Gd/ZnO örneğine ait direkt ve indirekt optik bant aralıkları

3.4 Fiziksel özellikler

Şekil 6. Gd/ZnO örneğine ait parçacık boyutu dağılım analizini göstermektedir. Analiz sonuçları ortalama parçacık boyutlarının 209 nm civarında olduğunu göstermektedir. Parçacık boyutlarının SEM analizi ile uyumlu olduğu görülmektedir. Bazı boyutların daha büyük çıkması tozların topaklaşmasına atfedilebilir (Isik ve Gasanly 2019).



Şekil 6. Gd/ZnO örneği ne ait parçacık boyut dağılımı

4. Sonuçlar

Bu çalışmanın amacı Gd/ZnO tozlarının sol-jel yöntemiyle nanoboyutta sentezlenmesi, Gd katkısının yapısal, kimyasal/morfolojik, fiziksel ve optik özellikler üzerindeki

etkisini detaylı olarak incelemek ve yarıiletken teknolojisinde, özellikle de güneş pili uygulamalarında kullanılabilirliğini araştırmaktır. Sentezlenen Gd/ZnO nanoparçacıkların elektronik, yapısal ve optik özelliklerini araştırmak için çeşitli karakterizasyon teknikleri kullanılmıştır. Sol-jel yöntemiyle sentezlenen Gd/ZnO nanoparçacıklarının kristal özellikleri XRD aracılığıyla incelenmiştir. XRD yapısı Gd^{3+} katyonunun ZnO kafesine başarılı bir şekilde dahil edildiğini ve hekzagonal wurtzite yapısını doğruladığını göstermiştir. Ayrıca hekzagonal wurtzite yapısıyla ilişkili aynı kırınım zirvelerini sergilemekle birlikte kırınım piklerinin daha düşük açılara kaydığı görülmüştür. Pik yerlerindeki bu kayma, Gd^{3+} iyonlarının ZnO kristal örgüsü içine girdiğinin önemli bir göstergesidir. XRD analizi yoluyla malzemelerin mikrogerinim, kristalite boyutu ve dislokasyon yoğunluğu değerleri hesaplanmıştır. Buna göre Gd/ZnO nanoparçacığının 24.0654 nm kristalit boyutu elde edilirken, ortalama tane boyutu 209 nm, dislokasyon yoğunluğu $2.1 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$ ve mikro gerinim değeri 3.38×10^{-3} olarak elde edilmiştir. Hesaplamalar Gd/ZnO tozlarının kristalit boyutunun nano ölçekte olduğunu gösterdi. Sentezlenen Gd/ZnO örneğinin küresel benzeri yapılar olarak görünen morfolojilerini ortaya çıkarmak için SEM görüntüleri kullanılmıştır. Çinko okside Gd katkısı, bant aralığında değişiklikler meydana getirmiştir. UV absorpsiyon spektrumu bulguları, Gd/ZnO örneğindeki bant aralığının direkt ve indirekt olarak sırasıyla 3.06 eV ve 2.89 eV olduğu Tauc Plot'a göre hesaplanmıştır. Verilerden hesaplanan optik bant aralığı, bir önceki çalışmada verilen katkısız ZnO nanoparçacıkları için 3.14 eV olup, Gd/ZnO nanoparçacıklar için daha düşük bulunmuştur (Aydın Ünal vd. 2024). Bant aralığındaki bu azalma kırmızıya kaymaya doğru yöneldiğini göstermektedir. Bu kırmızıya kayma, Gd katkısıyla ZnO parçacığının bant aralığı içerisine yeni elektronik seviyelerin girdiğini gösterir ve dolayısıyla bant aralığını azaltır, elektriksel iletkenliği artırır. Ayrıca, oksijen boşlukları gibi çeşitli kusur türlerine de atfedilebilir (Poornaprakash vd. 2017, Gora vd. 2022). Bu sonuçlara göre, üretilen Gd/ZnO nanoparçacıkların yarıiletken teknolojisinde nanomalzeme olarak özellikle de güneş pillerinde kullanım alanı bulabileceği sonucuna varılmıştır.

Etik Standartlar Bildirgesi

Yazar tüm etik standartlara uyduklarını beyan eder.

Yazarlık Katkı Beyanı

Yazar: Kaynaklar, Araştırma, Deney, Yazma – orijinal taslak
Görselleştirme, Yazma – orijinal taslak

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarın bu makalenin içeriğiyle ilgili olarak beyan edeceği hiçbir çıkar çatışması yoktur.

Verilerin Kullanılabilirliği

Bu çalışma sırasında oluşturulan veya analiz edilen tüm veriler, yayınlanan bu makaleye dahil edilmiştir.

Teşekkür

Yazar, analiz desteği için Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezi'ne, Prof. Dr. Süleyman Özçelik ve Dr. Murat Ünal'a teşekkür eder.

5. Kaynaklar

- Aggarwal, N., Kaur, K., Vasisth, A., Verma, N.K., 2018. Synthesis and characterization of Gd-doped ZnO nanorods. *In AIP Conference Proceedings, AIP Publishing*, 2050, 1. <https://doi.org/10.1063/1.5083602>
- Aggarwal, N., Kaur, K., Vasishth, A., Verma, N.K., 2016. Structural, optical and magnetic properties of Gadolinium-doped ZnO nanoparticles. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **27**, 13006-13011. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-5440-2>
- Agarwal, S., Jangir, L.K., Rathore, K.S., Kumar, M., Awasthi, K., 2019. Morphology-dependent structural and optical properties of ZnO nanostructures. *Applied Physics A*, **125**, 1-7. <https://doi.org/10.1007/s00339-019-2852-x>
- Aydın Ünal, F., Ünal, M., Ataşer, T., Özçelik, S., 2024. Synthesis, characterization, photocatalytic application of Gd/K co-doped ZnO. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, **21**, 349-357. <https://doi.org/10.1111/ijac.14517>
- Bahadur, H., Srivastava, A.K., Haranath, D., Chander, H., Basu, A., Samanta, S.B., Chandra, S., 2007. Nano-structured ZnO films by sol-gel process. *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, **45**, 395-399.
- Baxter, J.B., Aydil, E.S., 2006. Dye-sensitized solarcells based on semiconductor morphologies with ZnO nanowires. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **90**, 607-622. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2005.05.010>
- Ben Chobba, M., Messaoud, M., Weththimuni, M.L., Bouaziz, J., Licchelli, M., De Leo, F., Urzi, C., 2019. Preparation and characterization of photocatalytic Gd-doped TiO₂ nanoparticles for water treatment. *Environmental Science and Pollution Research*, **26**, 32734-32745. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04680-7>

- Bharathi, P., Mohan, M.K., Shalini, V., Harish, S., Navaneethan, M., Archana, J., Hayakawa, Y., 2020. Growth and influence of Gd doping on ZnO nanostructures for enhanced optical, structural properties and gas sensing applications. *Applied Surface Science*, **499**, 143857. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.143857>
- Carofiglio, M., Barui, S., Cauda, V., Laurenti, M., 2020. Doped zinc oxide nanoparticles: synthesis, characterization and potential use in nanomedicine. *Applied Sciences*, **10**, 5194. <https://doi.org/10.3390/app10155194>
- Chougale, A., Prasad, B., Salunkhe, S., Shinde, D., Kadam, V., Jagtap, C., 2023. Zinc oxide films deposited using the ultrasonic-assisted successive ionic layer adsorption and reaction method for dye sensitized solar cell applications. *ES Energy & Environment*, **21**, 943. <https://dx.doi.org/10.30919/ese943>
- Dakhel, A. A., El-Hilo, M., 2010. Ferromagnetic nanocrystalline Gd-doped ZnO powder synthesized by coprecipitation. *Journal of Applied Physics*, **107**, 123905. <https://doi.org/10.1063/1.3448026>
- Devi, P.G., Velu, A.S., 2016. Synthesis, structural and optical properties of pure ZnO and Co doped ZnO nanoparticles prepared by the co-precipitation method. *Journal of Theoretical and Applied Physics*, **10**, 233-240. <https://doi.org/10.1007/s40094-016-0221-0>
- Dongol, M., El-Denglawey, A., Abd El Sadek, M.S., Yahia, I.S., 2015. Thermal annealing effect on the structural and the optical properties of Nano CdTe films. *Optik*, **126**, 1352-1357. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2015.04.048>
- Esakki, E.S., Vivek, P., Sundar, S.M., 2023. Influence on the efficiency of dye-sensitized solar cell using Cd doped ZnO via solvothermal method. *Inorganic Chemistry Communications*, **147**, 110213. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.110213>
- Gartner, M., Stroescu, H., Mitrea, D., Nicolescu, M., 2023. Various applications of ZnO thin films obtained by chemical routes in the last decade. *Molecules*, **28**, 4674. <https://doi.org/10.3390/molecules28124674>
- Gençyılmaz, O., Karakaya, S., Ferhunde, A.T.A.Y., Akyüz, İ., 2012. Co katkılı ZnO ince filmlerinin üretimi ve karakterizasyonu. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, **14**, 15-24.
- Geng, Y., Xie, Z.Y., Yang, W., Xu, S.S., Sun, Q.Q., Ding, S.J., Zhang, D.W., 2013. Structural, optical, and electrical properties of Hf-doped ZnO films deposited by atomic layer deposition. *Surface and Coatings Technology*, **232**, 41-45. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.04.050>
- Goel, S., Sinha, N., Yadav, H., Godara, S., Joseph, A. J., Kumar, B., 2017. Ferroelectric Gd-doped ZnO nanostructures: enhanced dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties. *Materials Chemistry and Physics*, **202**, 56-64. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.08.067>
- Goktas, A., Modanlı, S., Tumbul, A., Kilic, A., 2022. Facile synthesis and characterization of ZnO, ZnO: Co, and ZnO/ZnO: Co nano rod-like homojunction thin films: Role of crystallite/grain size and microstrain in photocatalytic performance. *Journal of Alloys and Compounds*, **893**, 162334. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162334>
- Goktas, S. And Goktas, A., 2021. A comparative study on recent progress in efficient ZnO based nanocomposite and heterojunction photocatalysts: A review. *Journal of Alloys and Compounds*, **863**, 158734. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158734>
- Gora, M.K., Kumar, A., Choudhary, B.L., Dolia, S.N., Kumar, S., Singhal, R.K., 2023. Electronic, structural and optical properties of Gd-doped ZnO powder synthesized by solid-state reaction method. *Bangladesh Journal of Scientific and Industrial Research*, **58**, 53-64. <https://doi.org/10.3329/bjsir.v58i1.63634>
- Gora, M.K., Kumar, A., Kumar, S., Maheshwari, P.K., Patidar, D., Dolia, S.N., Singhal, R.K., 2022. Electronic, optical and magnetic properties of Cu-doped ZnO, a possible system for eco-friendly and energy-efficient spintronic applications. *Environmental Science and Pollution Research*, **30**, 98632-98646. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-22767-6>
- Guetni, I., Belaiche, M., Ahmani Ferdi, C., Elansary, M., Bsoul, I., 2020. New investigation of nanosized co-doped Gd-Sm anatase TiO₂ structural, magnetic, optical, and first-principles study. *Applied Physics A*, **126**, 1-16. <https://doi.org/10.1007/s00339-020-03919-2>

- Ibupoto, Z.H., Khun, K., Eriksson, M., AlSalhi, M., Atif, M., Ansari, A., Willander, M., 2013. Hydrothermal growth of vertically aligned ZnO nanorods using a biocomposite seed layer of ZnO nanoparticles. *Materials*, **6**, 3584-3597.
<https://doi.org/10.3390/ma6083584>
- Isik, M. and Gasanly, N.M., 2019. Gd-doped ZnO nanoparticles: synthesis, structural and thermoluminescence properties. *Journal of Luminescence*, **207**, 220-225.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.11.022>
- Kalam, A., Al-Sehemi, A. G., Ashrafuzzaman, M., Allami, S. A. S., Sharif, A. M., Yadav, P., Du, G., 2023. Synthesis of gadolinium doped ZnO nanomaterials using the modified-solvothermal method and studied the effect of gadolinium on the structural, morphological, and optical properties. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, **33**, 3076–3086.
<https://doi.org/10.1007/s10904-023-02745-2>
- Kant, N., and Singh, P., 2022. Review of next generation photovoltaic solar cell technology and comparative materialistic development. *Materials Today: Proceedings*, **56**, 3460-3470.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.11.116>
- Katiyar, A., Kumar, N., Srivastava, A., 2018. Optical properties of ZnO nanoparticles synthesized by co-precipitation method using LiOH. *Materials Today: Proceedings*, **5**, 9144-9147.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.10.034>
- Kayani, Z. N., Sahar, M., Riaz, S., Naseem, S., Saddiqe, Z., 2020. Enhanced magnetic, antibacterial and optical properties of Sm doped ZnO thin films: role of Sm doping. *Optical Materials*, **108**, 110457.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110457>
- Kim, K. H., Utashiro, K., Jin, Z., Abe, Y., Kawamura, M., 2013. Dye-sensitized solar cells with sol-gel solution processed Ga-doped ZnO passivation layer. *International Journal of Electrochemical Science*, **8**, 5183-5190.
[https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)14672-4](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)14672-4)
- Kurtaran, S., (2021). Kimyasal püskürtme tekniği ile üretilen PbS ince filmin karakterizasyonu. *Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, **8**, 770-777.
- Ma, X. and Wang, Z., 2012. The optical properties of rare earth Gd doped ZnO nanocrystals, *Materials Science in Semiconductor Processing*. **15**, 227-231.
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2011.05.013>
- Manikandan, A., Manikandan, E., Meenatchi, B., Vadivel, S., Jaganathan, S.K., Ladchumananandasivam, R., Aanand, J. S., 2017. Rare earth element (REE) lanthanum doped zinc oxide (La: ZnO) nanomaterials: synthesis structural optical and antibacterial studies. *Journal of Alloys and Compounds*, **723**, 1155-1161.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.336>
- Manikandan, B., Endo, T., Kaneko, S., Murali, K.R., John, R., (2018). Properties of sol gel synthesized ZnO nanoparticles. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **29**, 9474-9485.
<https://doi.org/10.1007/s10854-018-8981-8>
- Mavazzan, A., Kamble, R.R., Mendhe, A., Sankapal, B.R., Bayannavar, P.K., Madar, S.F., Nadoni, V.B., 2023. Synthesis of phenothiazine dyes featuring coumarin unit and CdS NWs as photoanodes for efficient dye-sensitized solar cells. *Physica B: Condensed Matter*, **668**, 415253.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2023.415253>
- Mazhdi, M., Tafreshi, M.J., 2018. The effects of gadolinium doping on the structural, morphological, optical, and photoluminescence properties of zinc oxide nanoparticles prepared by co-precipitation method. *Applied Physics A*, **124**, 1-8.
<https://doi.org/10.1007/s00339-018-2291-0>
- Mazhdi, M., Tafreshi, M.J., 2020. The investigation of scintillation properties of gadolinium doped zinc oxide nanoparticles for nuclear radiation detection. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, **959**, 163604.
<https://doi.org/10.1016/j.nima.2020.163604>
- Muthu Kumaran, S., Gopalakrishnan, R., 2012. Structural, optical and photoluminescence properties of Zn_{1-x}Ce_xO (x = 0, 0.05 and 0.1) nanoparticles by sol-gel method annealed under Ar atmosphere, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **62**, 193–200.
<https://doi.org/10.1007/s10971-012-2708-8>
- Obeid, M.M., Jappor, H.R., Al-Marzoki, K., Al-Hydary, I.A., Edrees, S.J., Shukur, M.M., 2019. Unraveling the effect of Gd doping on the structural, optical, and magnetic properties of ZnO based diluted magnetic semiconductor nanorods. *RSC Advances*, **9**, 33207-33221.
<https://doi.org/10.1039/C9RA04750F>

- Poornaprakash, B., Chalapathi, U., Babu, S., Park, S.H., 2017. Structural, morphological, optical, and magnetic properties of Gd-doped and (Gd, Mn) co-doped ZnO nanoparticles. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, **93**, 111-115.
<https://doi.org/10.1016/j.physe.2017.06.007>
- Salih, A.T., Najim, A. A., Muhi, M.A., Gbashi, K.R., 2017. Single-material multilayer ZnS as anti-reflective coating for solar cell applications. *Optics Communications*, **388**, 84-89.
<https://doi.org/10.1016/j.optcom.2016.12.035>
- Satyavathi, K., Rao, M.S., Nagabhaskararao, Y., Cole, S., 2017. Synthesis, characterization of undoped and doped Zn₃(PO₄)₂ ZnO nanopowders by sol-gel method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **28**, 12226-12238.
<https://doi.org/10.1007/s10854-017-7038-8>
- Selvaraj, S., Mohan, M.K., Navaneethan, M., Ponnusamy, S., Muthamizchelvan, C., 2019. Synthesis and photocatalytic activity of Gd doped ZnO nanoparticles for enhanced degradation of methylene blue under visible light. *Materials Science in Semiconductor Processing*, **103**, 104622.
<https://doi.org/10.1016/j.msssp.2019.104622>
- Shaat, S., Zayed, H., Musleh, H., Shurrab, N., Issa, A., Asad, J., Al Dahoudi, N., 2017. Inexpensive organic dyes-sensitized zinc oxide nanoparticles photoanode for solar cells devices. *Journal of Photonics for Energy*, **7**, 025504-025504.
<https://doi.org/10.1117/1.JPE.7.025504>
- Shabbir, A., Khan, Z.S., Pervaiz, H., Haseeb, H.M., 2023. Rare-earth ion-doped zinc oxide as a viable photoanode material for dye-sensitized solar cells: optoelectrical and wettability aspects. *Engineering Proceedings*, **46**, 19.
<https://doi.org/10.3390/engproc2023046019>
- Sharma, D.K., Shukla, S., Sharma, K.K., and Kumar, V., 2022. A review on ZnO: Fundamental properties and applications. *Materials Today: Proceedings*, **49**, 3028-3035.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.10.238>
- Solak, E.K., Irmak, E., 2023. Advances in organic photovoltaic cells: a comprehensive review of materials, technologies, and performance. *RSC Advances*, **13**, 12244-12269.
<https://doi.org/10.1039/D3RA01454A>
- Supin, K.K., PM, P.N., Vasundhara, M., 2023. Enhanced photocatalytic activity in ZnO nanoparticles developed using novel *Lepidagathis ananthapuramensis* leaf extract. *RSC Advances*, **13**, 1497-1515.
<https://doi.org/10.1039/D2RA06967A>
- Toma, M., Selyshchev, O., Havryliuk, Y., Pop, A., Zahn, D.R., 2022. Optical and structural characteristics of rare earth-doped ZnO nanocrystals prepared in colloidal solution. *Photochem*, **2**, 515-527.
<https://doi.org/10.3390/photochem2030036>
- Tyona, M.D., Osujia, R.U., Ezema, F.I., 2013. A review of zinc oxide photoanode films for dye-sensitized solar cells based on zinc oxide nanostructures. *Advances in Nano Research*, **1**, 43.
<https://doi.org/10.12989/anr.2013.1.1.043>
- Unal, F.A., Ok, S., Unal, M., Topal, S., Cellat, K., Şen, F., 2020. Synthesis, characterization, and application of transition metals (Ni, Zr, and Fe) doped TiO₂ photoelectrodes for dye-sensitized solar cells. *Journal of Molecular Liquids*, **299**, 112177.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112177>
- Yathisha, R.O., Arthoba Nayaka, Y., Manjunatha, P., Purushothama, H.T., Vinay, M.M., Basavarajappa, K. V., 2019. Study on the effect of Zn²⁺ doping on optical and electrical properties of CuO nanoparticles, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, **108**, 257-268.
<https://doi.org/10.1016/j.physe.2018.12.021>
- Zhao, Z., Morel, D.L. and Ferekides, C.S., 2002. Electrical and optical properties of thin-doped CdO films deposited by atmospheric metalorganic chemical vapour deposition, *Thin Solid Films*, **413**, 203-211.
[https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(02\)00344-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(02)00344-9)