

ORIGINAL ARTICLE

Synthesis and Characterization of Zinc Oxide Nano-Sheets Via Sol-Gel Method: Impact of Iron and Copper Impurities on Structural Properties and Band-Gap

Masome Naseri Tekyeh¹, Dariush Mehrparvar^{2*}, Rostam Moradian³, Shahriar Mahdavi⁴

1 Ph.D. Student in Condensed Matter Physics, Physics Department, Faculty of Science, Malayer University, Malayer, Iran.

1 Assistant Professor, Physics Department, Faculty of Science, Malayer University, Malayer, Iran.

2 Professor, Physics Department, Faculty of Science, Razi University, Kermanshah, Iran.

3 Associate Professor, Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, Malayer University, Malayer, Iran.

Correspondence

Dariush Mehrparvar

Email: drshmehr@gmail.com

How to cite

Naseri Tekyeh, M. Mehrparvar, M. Moradian, R. Mahdavi, Sh. (2024). Synthesis and Characterization of Zinc Oxide Nano-sheets via Sol-Gel Method: Impact of Iron and Copper Impurities on Structural Properties and Band-Gap, Optoelectronic, 7(2), 31-38.

ABSTRACT

In this study, zinc oxide nano-sheets were prepared via the sol-gel method using zinc nitrate as the precursor salt, that pure and doped zinc oxide nanostructure synthesized with cheap materials and using an easy and available method with low laboratory equipment and in a very short period of time. Subsequently, the samples doped with iron and copper impurities. The structural and morphological properties of the prepared samples determined using X-ray diffraction (XRD), field-emission scanning electron microscopy (FESEM), and Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR). The XRD results indicated that the zinc oxide nanoparticles in all samples adopted a wurtzite crystal structure with no any additional peaks observed. The functional groups and chemical interactions of the zinc oxide samples also determined at various peaks using FT-IR data, confirming the presence of Zn-O bonds in the samples as observed by XRD. The analysis of FESEM revealed that the impurities led to the formation of different morphologies for each sample. It can conclude that the type of impurities influences the morphological changes while the structure remains unchanged. To investigate the band-gap, UV-Visible spectroscopy employed, showing a decrease in the band-gap of the samples with increasing impurities.

KEYWORDS

Zinc Oxide, Nano-Sheet, Iron, Copper, Sol-Gel, Structural Properties, Morphology, Band-Gap.

فصلنامه علمی
اپتوالکترونیک

«مقاله پژوهشی»

سنتر و مشخصه‌یابی نانوصفحات اکسیدروی به روش سل-ژل و بررسی اثر ناخالصی آهن و مس روی خواص ساختاری و گاف نواری

معصومه ناصری تکیه¹، داریوش مهرپرور^{2*}، رستم مرادیان³، شهریار مهدوی⁴

چکیده

در این تحقیق، نانوصفحات اکسیدروی به روش سل-ژل با نمک پیش ماده نیترات روی تهیه و سپس با عناصر ناخالصی آهن و مس آلاینده شدند که نانوساختارهای خالص و آلاینده اکسیدروی با مواد ارزان قیمت و به روشی آسان و در دسترس با تجهیزات آزمایشگاهی کم و در مدت زمان بسیار کوتاه سنتز شدند. خواص ساختاری و مورفولوژی نمونه‌های تهیه شده با پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) و طیف مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) مشخص شدند. نتایج پراش اشعه ایکس نشان داد که نانوذرات اکسیدروی در تمامی نمونه‌ها در ساختار کریستالی ورتسایت بدون مشاهده هیچ پیک اضافی شکل گرفته‌اند. گروه عاملی و برهمکنش‌های شیمیایی نمونه‌های اکسیدروی نیز در پیک‌های مختلف با استفاده از داده‌های طیف مادون قرمز تعیین شد که گروه‌های عاملی مربوط به باندهای Zn-O در نمونه‌ها به تایید طیف پراش اشعه ایکس مشاهده شد. تجزیه و تحلیل میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که ناخالصی سبب ایجاد مورفولوژی‌های متفاوتی برای هر نمونه شده است. می‌توان نتیجه گرفت که نوع ناخالصی‌ها سبب تغییر مورفولوژی می‌شود اما ساختار بدون تغییر است. برای بررسی گاف نواری از آنالیز طیف بینی جذبی فرابنفش - مرئی (UV-Visible) استفاده شد که نشان داد گاف نواری نمونه‌ها با افزایش ناخالصی‌ها کاهش یافت.

واژه‌های کلیدی

اکسیدروی، نانوصفحه، آهن، مس، سل-ژل، خواص ساختاری، مورفولوژی، گاف نواری.

1 دانشجوی دکتری، گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران.
2 استادیار، گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران.
3 استاد، گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران.
4 دانشیار، گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران.

نویسنده مسئول:

داریوش مهرپرور

رایانامه: drshmehr@gmail.com

استناد به این مقاله:

معصومه ناصری تکیه، داریوش مهرپرور، رستم مرادیان، شهریار مهدوی (1403). سنتر و مشخصه‌یابی نانوصفحات اکسیدروی به روش سل-ژل و بررسی اثر ناخالصی آهن و مس روی خواص ساختاری و گاف نواری. فصلنامه علمی اپتوالکترونیک، 7(2)، 38-31.

<https://jphys.journals.pnu.ac.ir>

مقدمه

در دهه‌های اخیر، نانوذرات فلزی و اکسید فلزی به دلیل کاربردهای گسترده در زمینه‌های متعددی مانند کشاورزی، داروسازی، کاتالیزور، پزشکی و نساجی، مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است [1]. نانوذرات اکسیدروی به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی متمایزشان به طور گسترده در بسیاری از زمینه‌های نام برده شده، استفاده می‌گردد [2]. اکسیدروی یک نیمه‌هادی با گاف نواری مستقیم پهن $3/37$ eV و انرژی اسیتون بزرگ 60 MV در دمای اتاق است [3]. در دهه‌های گذشته نانوساختارهای اکسیدروی با مورفولوژی‌های مختلفی همانند لایه‌های نازک [4]، نانوذرات [5]، نانوصفحات [6]، نانوسیم‌ها [7]، نانوگل [8] و نانومیله [9] سنتز شده و به‌طور گسترده مطالعه شده‌اند. پس نانوساختار اکسیدروی یکی از متداول‌ترین مواد مورد استفاده در صنعت، به دلیل پایداری شیمیایی بالا، سمیت کم و خواص اکسیداسیون عالی مانند کاربرد نانوذرات در سلول‌های خورشید [10]، نانو میله‌ها در حسگرهای گاز [11]، نانوذرات به عنوان فوتوکاتالیست‌های نور مرئی [12] و جاذب [13] است که می‌توان در مورفولوژی و اندازه در ابعاد نانوی متفاوت آنها را تهیه نمود. این مورفولوژی‌ها به روش تهیه نانوساختار اکسیدروی بستگی دارد که با روش‌های مختلفی مانند هیدروترمال [14]، سل-ژل [15]، رسوب حمام شیمیایی [16]، رسوب بخار شیمیایی [17] و هم‌رسوبی [18] سنتز شده‌اند. در بین این روش‌ها، روش سل-ژل به دلیل سادگی مقرون به‌صرفه بودن، قابلیت اطمینان و تکرارپذیری از محبوبیت بیشتری برخوردار است.

طبق گزارش‌های صورت گرفته در سال‌های اخیر، با ترکیب مواد ناخالص در داخل نانوکریستال‌های اکسیدروی، می‌توانیم ویژگی‌های فیزیکی آن را تنظیم کرده و آن را برای فناوری‌های استفاده‌شده در صنعت، مناسب کنیم، به‌طوری که اکسیدروی با اندازه نانو با مواد ناخالص مناسب برای ترانزیستور اثر میدان، دیود نورگسیل‌ها، تولید هیدروژن از طریق تقسیم آب، فعالیت‌های ضد باکتری، آنتی اکسیدانی، بهبود خواص مغناطیسی و الکترونیکی، بررسی رفتار خوردگی الکتروشیمیایی و فوتوکاتالیست مناسب شده‌اند [19-25].

در این پژوهش در گام نخست نانوصفحات اکسیدروی خالص و نانوذرات اکسیدروی با ناخالصی مس و آهن به روش سل-ژل تهیه گردید که کاربردهای بالقوه‌ای در حذف آلودگی رنگ‌های صنعتی، خواص آنتی اکسیدانی و بهبود خواص دارویی هنگام بارگزاری روی داروهای شیمی درمانی می‌تواند داشته

باشد.

در گام بعدی، به تحلیل و مشخصه‌یابی نمونه‌های اکسیدروی می‌پردازیم. خواص ساختاری نمونه‌های به دست آمده توسط طیف پراش اشعه ایکس¹ (XRD) میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی² (FESEM)، طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز³ (FT-IR) و طیف‌بینی جذبی فرابنفش- مرئی⁴ (UV-Visible) برای تعیین گاف نواری، بررسی شده است.

روش آزمایشگاهی

جهت تهیه نانوصفحات اکسیدروی به روش سل-ژل از مواد نیترات روی شش آبه $(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ و پایدارکننده پلی وینیل پیرولیدون⁵ $(\text{C}_6\text{H}_9\text{OH})_n$ استفاده شد. پس از توزین مواد اولیه، 2 گرم نمک نیترات روی در 10 میلی لیتر متانول و PVP هم در 5 میلی لیتر آب مقطر (با نسبت وزنی 10 به 1) حل شدند. محلول نمک روی را روی هیتر قرار می‌دهیم و سپس محلول پایدارکننده PVP به آرامی به محلول اولیه اضافه می‌کنیم. دمای را روی 70 درجه سانتیگراد پایدار می‌کنیم تا حلال به آرامی تبخیر شود و ژل تشکیل شود. سپس ژل را در دمای 150 درجه سانتیگراد خشک می‌کنیم. ژل خشک شده را در دمای 300 درجه سانتیگراد درون کوره به مدت 2 ساعت قرار داده شد. ماده درون کوره ماند تا به آرامی سرد شود.

برای نمونه‌های نانوساختارهای اکسیدروی با ناخالصی آهن و مس، هنگام آماده‌سازی محلول برای تهیه ژل پس از اضافه کردن PVP، مقدار 0/2 گرم نمک نیترات آهن $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ و نیترات مس $(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ حل شده در 10 میلی لیتر آب مقطر، به محلول اولیه اضافه شد و روند کار مشابه ساخت نانوصفحات اکسیدروی خالص تکرار شد.

نتایج و بحث

برای تعیین ساختار بلوری نمونه‌ها و محاسبه ثابت‌های شبکه از الگوی پراش پرتو ایکس استفاده کردیم (PHILIPS - مدل دستگاه PW1730 - کشور سازنده: هلند) که از پراش پرتوهای $\text{CuK}\alpha$ با طول موج 15/4 نانومتر در محدوده زاویه‌ای 20-80 درجه بدین منظور استفاده شد. نمودار XRD مربوط به اکسیدروی در شکل 1 نشان داده شده است.

1 X-ray diffraction

2 Field Emission Scanning Electron Microscopy

3 Fourier-Transform Infrared Spectroscopy

4 Ultraviolet-Visible Spectroscopy

5 PVP

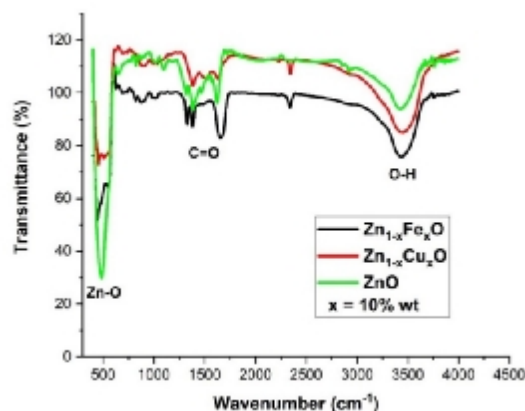
که در آن a و c پارامترهای شبکه هستند، h ، k و l شاخص‌های میلر هستند، همچنین d_{hkl} فاصله بین صفحات (hkl) است.

جدول 2 مقادیر پارامترهای شبکه محاسبه شده را نشان می‌دهد.

جدول 2. اندازه پارامترهای شبکه نمونه‌های اکسیدروی خالص و ناخالص

نمونه	c (Å)	a (Å)
خالص	5/0750	3/2502
با ناخالصی آهن	5/1732	3/3250
با ناخالصی مس	5/6092	3/2385

از نتایج جداول 2 می‌توان دریافت که نوع ناخالصی باعث تغییر در پارامترهای ساختار می‌شود و به همین دلیل می‌توان بیان داشت با تغییر پارامترهای شبکه، ساختار شبکه و اندازه نانوبلورک‌ها تغییر یابد.



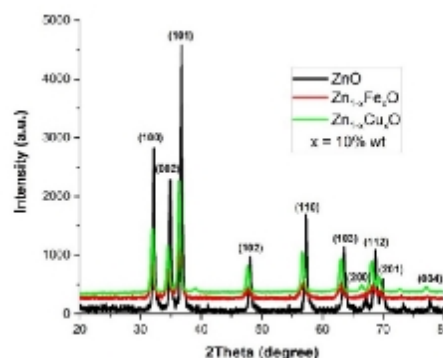
شکل 2. طیف FT-IR نمونه‌های خالص و ناخالص اکسیدروی

طیف FT-IR (Thermo) مدل دستگاه AVATAR- کشور سازنده: آمریکا) نمونه‌های اکسیدروی سنتز شده در محدوده $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ در شکل 2 نشان داده شده است. مطابق شکل 2، پیک تیز و قوی در 443 cm^{-1} برای نمونه خالص به مد کششی Zn-O [30] نسبت داده شده است و همچنین نشان‌دهنده بلورینگی بالای پودر آماده شده است.

همچنین نزدیک به 463 cm^{-1} و 481 cm^{-1} به ترتیب برای نمونه‌های اکسیدروی آلائیده شده با آهن و مس داریم که حالت‌های کششی Zn-O را نشان می‌دهد که شیفت به سمت مقادیر بالا را در مقایسه با نمونه خالص نشان می‌دهد که این موضوع به نقض‌هایی مانند کمبود اکسیژن در ساختار شبکه نسبت داده شده است [31].

پیک بین $3600-3200 \text{ cm}^{-1}$ به دلیل مد ارتعاشی گروه

مقایسه طیف XRD با کارهای دیگران و کارت‌های استاندارد (JCPDS No.01-089-0138) نشان می‌دهد که نانوساختارهای اکسیدروی به دست آمده در ساختار ورتسایت هستند [26]. وجود نداشتن هرگونه قله اضافی نمایانگر این است که نانوساختارهای اکسیدروی کریستالی و بدون هیچ گونه صفحه جداگانه توسط ناخالصی شکل گرفته‌اند. همچنین قله‌های پراش تیز و باریک نشان از بلورینگی مناسب و تشکیل ذرات در مقیاس نانو است [27].



شکل 1. طیف پراش اشعه ایکس نمونه‌های خالص و ناخالص اکسیدروی

اندازه متوسط دانه‌ها را می‌توان با استفاده از رابطه دبای-شرر محاسبه کرد [28]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta}$$

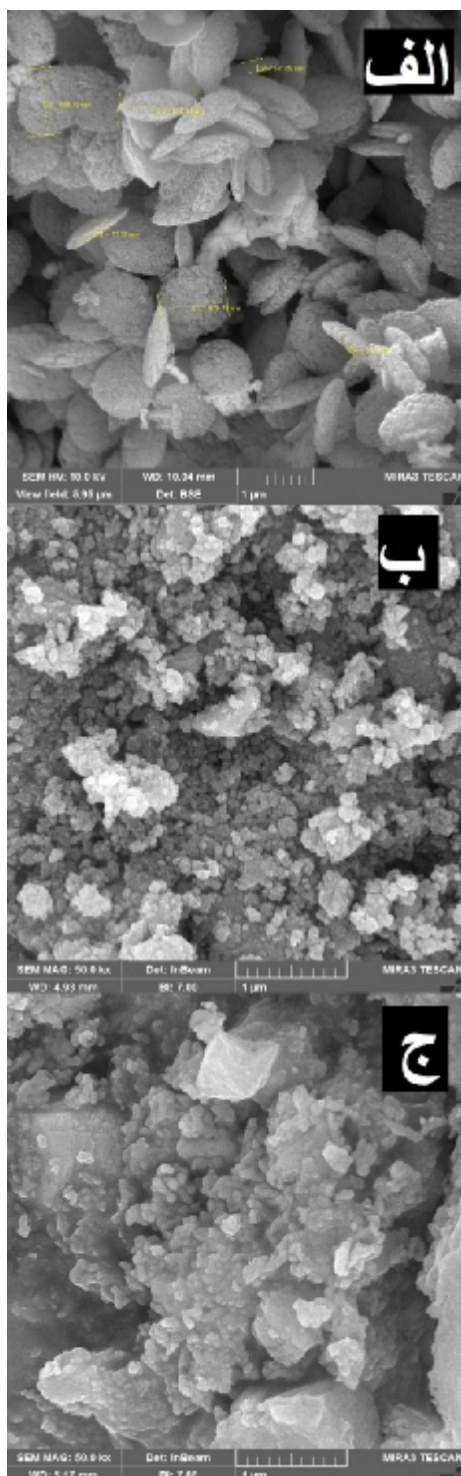
که در آن D ، β ، λ و θ به ترتیب اندازه متوسط نانوبلورک، طول موج پرتو ایکس اعمال شده، پهنای نصف قله و زاویه براگ است. اندازه نانوکریستال‌ها با میانگین‌گیری از همه مقادیر اندازه ذرات از تمامی قله‌های پراش پرتو ایکس به دست آمده است.

جدول 1. اندازه نانوبلورک نمونه‌ها اکسیدروی خالص و ناخالص

نمونه	D (nm)
خالص	31/98
با ناخالصی آهن	32/09
با ناخالصی مس	58/82

طبق مقادیر محاسبه شده و آورده شده در جدول 1 می‌توان دریافت که اندازه نانوبلورک‌ها با افزودن ناخالصی‌ها نسبت به نمونه خالص افزایش یافته است. همچنین پارامترهای شبکه کریستالی شش ضلعی را می‌توان از رابطه زیر به دست آورد [29]:

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



شکل 3. تصاویر FESEM (الف) نمونه خالص (ب) با ناخالصی آهن، (ج) با ناخالصی مس

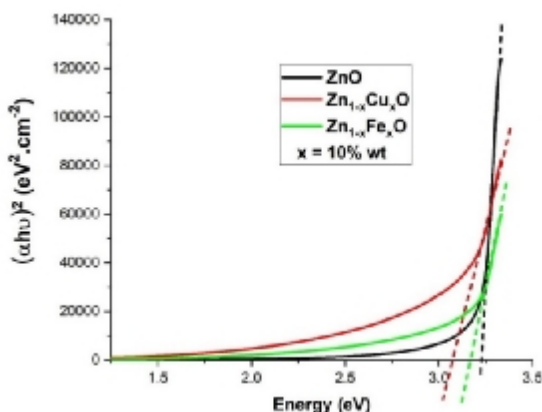
عاملی هیدروکسیل که به دلیل آب دوستی ساختار اکسیدروی، روی سطح نمونه‌ها قرار دارد و علاوه بر این، دو پیک در cm^{-1} 1072 و cm^{-1} 1356 مشاهده می‌شود که به گروه کربوکسیل تعلق دارند [32] که نشان می‌دهد متانول به شدت در سطح ساختار جذب می‌شود. همچنین با افزودن ناخالصی‌ها، از شدت پیک Zn-O کاسته شده و هیچ گونه پیکی مربوط به مد ارتعاشی ناخالصی‌ها با اکسیژن مشاهده نمی‌شود که به دلیل جایگزینی ناخالصی‌ها در موقعیت روی است.

تصاویر FESEM (TESCAN) مدل دستگاه MIRA-III - کشور سازنده: جمهوری چک) نانوساختارهای اکسیدروی در شکل 3 نشان داده شده است. این تصاویر نشان می‌دهد که نمونه خالص اکسیدروی دارای مورفولوژی نانوصفحه‌ای است و

که در آن d ضخامت نمونه و T میزان عبور است و از طرفی گاف انرژی با ضریب جذب با رابطه تاوک با هم مرتبط می‌شوند [38]:

$$\alpha = A (h\nu - E_g)^n$$

که E_g گاف انرژی و A یک مقدار ثابت است. n برای نیم‌رساناهایی با گاف نواری مستقیم و غیرمستقیم به ترتیب 0/5 و 2 است. از رسم نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ و برون‌یابی قسمت خطی نمودار می‌توان مقدار گاف انرژی را از محل برخورد با محور $h\nu$ به دست آورد (شکل 5).



شکل 5. نمودار $(\alpha h\nu)^2$ برحسب $h\nu$ برای نمونه‌های خالص و ناخالص اکسیدروی

نتایج مقادیر گاف انرژی در جدول 3 آورده شده است که نشان می‌دهد که با افزودن ناخالصی‌ها، گاف انرژی کاهش می‌یابد.

جدول 3. مقادیر گاف انرژی نمونه‌های اکسیدروی خالص و ناخالص

نمونه	E_g (eV)
خالص	3/23
با ناخالصی آهن	3/17
با ناخالصی مس	3/08

جمع بندی

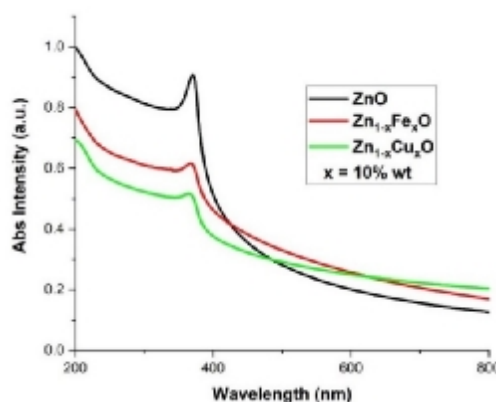
نانوصفحات خالص و آلاینده اکسیدروی به روش سل-ژل با مواد ارزان قیمت و به روشی آسان و در دسترس همگان با تجهیزات آزمایشگاهی کم و در مدت زمان بسیار کوتاه کمتر از 5 ساعت سنتز شدند. نانوصفحات اکسیدروی دوپ شده با آهن و مس نیز به همین روش سنتز شدند. الگوهای XRD آن‌ها نشان می‌دهد که همه نمونه‌ها ساختاری از نوع ورتسایت شش ضلعی دارند. نتایج ما نشان می‌دهد که پارامترهای شبکه و اندازه کریستال تحت تأثیر ناخالصی‌های قرار می‌گیرند. تجزیه و تحلیل FT-IR نشان می‌دهد که

برای نمونه‌های ناخالص اکسیدروی می‌توان متوجه شد که ناخالصی‌ها به طور کامل مورفولوژی را تغییر داده است.

طیف‌سنجی جذب نوری در ناحیه فرابنفش- مرئی یکی از روش‌های متداول برای بررسی خواص نوری مواد است. این طیف‌سنجی در گستره 300 تا 800 نانومتر صورت می‌گیرد، خواص نوری نانوصفحات اکسیدروی با استفاده از طیف جذبی UV-Visible بررسی شد که برای نانوصفحات اکسیدروی سنتز شده در شکل 4 نشان داده شده است.

جذب نمونه‌ها با توجه به عواملی همانند اندازه ذرات، کمبود اکسیژن و نقص در ساختار بلوری می‌تواند متفاوت باشد [33] و همچنین گاف نواری نیمه‌رساناها با افزودن و تغییر ناخالصی می‌تواند باعث نقص کریستال شود [34] پس انتظار می‌رود که افزودن ناخالصی سبب تغییر طیف جذب و گاف نواری نمونه‌های آلاینده نسبت به نمونه خالص گردد.

از طیف جذبی نمونه‌ها کاملاً آشکار است که در ناحیه 400 تا 800 نانومتر کاملاً شفاف هستند و بین طول موج بین 300 تا 400 نانومتر، جذب با کاهش طول موج به طرز چشمگیری افزایش یافته است، که حاکی از جذب ذاتی ناشی از گذارهای مستقیم الکترون‌ها است و بنابراین؛ نمونه‌ها متعلق به نیم‌رساناهایی با گاف نواری مستقیم هستند [35]. قله قابل مشاهده در همه طیف‌ها مربوط به جذب اکسیتون است. قله جذب اکسیتون برای نمونه‌های آماده شده در طول موج 370 نانومتر اتفاق می‌افتد که مربوط به ساختار ورتسایت اکسیدروی است [36].



شکل 4. طیف جذبی نمونه‌های خالص و ناخالص اکسیدروی

ضریب جذب α از رابطه زیر محاسبه می‌شود [37]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{1}{T}\right)$$

واقع، عناصر دوپینگ (Cu و Fe) یک راه موثر برای تغییر ساختار و مورفولوژی هستند. همچنین از بررسی طیف جذبی UV-visible و برون‌یابی خطی آن دریافتیم که افزودن ناخالصی سبب کاهش گاف انرژی می‌گردد.

برخی از گروه‌های عاملی مانند هیدروکسیل و کربوکسیل روی سطوح نمونه وجود دارد که می‌توان آنها را با انتخاب زمان مناسب یا دمای بازپخت از سطح جدا کرد. همچنین تصاویر FESEM نشان می‌دهد که ناخالصی‌های دوپینگ می‌توانند مورفولوژی نانوساختار اکسیدروی را تغییر دهد. در

References

- [1] Fouad, O.A., et al., *Fabrication and characterization of macroporous alumina-nano tetragonal zirconia-nano spinel ceramic composites*. Materials Chemistry and Physics, 2023. 301: p. 127617.
- [2] Ruzskiewicz, J.A., et al., *Neurotoxic effect of active ingredients in sunscreen products, a contemporary review*. Toxicology reports, 2017. 4: p. 245-259.
- [3] Ozgur, U., *A comprehensive review of ZnO materials and devices*. J. Appl. Phys., 2005. 98(41301): p. 1-103.
- [4] Tsay, C.-Y. and W.-C. Lee, *Effect of dopants on the structural, optical and electrical properties of sol-gel derived ZnO semiconductor thin films*. Current Applied Physics, 2013. 13(1): p. 60-65.
- [5] Mousavi, S.B. and S.Z. Heris, *Experimental investigation of ZnO nanoparticles effects on thermophysical and tribological properties of diesel oil*. International Journal of Hydrogen Energy, 2020. 45(43): p. 23603-23614.
- [6] Ju, D., et al., *Direct hydrothermal growth of ZnO nanosheets on electrode for ethanol sensing*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2014. 201: p. 444-451.
- [7] Greene, L.E., et al., *General route to vertical ZnO nanowire arrays using textured ZnO seeds*. Nano letters, 2005. 5(7): p. 1231-1236.
- [8] Vernardou, D., et al., *pH effect on the morphology of ZnO nanostructures grown with aqueous chemical growth*. Thin solid films, 2007. 515(24): p. 8764-8767.
- [9] Rajabi, H., et al., *Nano-ZnO embedded mixed matrix polyethersulfone (PES) membrane: Influence of nanofiller shape on characterization and fouling resistance*. Applied Surface Science, 2015. 349: p. 66-77.
- [10] Shaat, S., et al., *Structural parameters of hydrothermally synthesized ZnO nanostructure and their based solar cells*. Nano-Structures & Nano-Objects, 2020. 23: p. 100515.
- [11] Chu, Y.-L., et al., *Characteristics of gas sensors based on Co-doped ZnO nanorod arrays*. Journal of The Electrochemical Society, 2020. 167(11): p. 117503.
- [12] Samadi, M., et al., *Recent progress on doped ZnO nanostructures for visible-light photocatalysis*. Thin Solid Films, 2016. 605: p. 2-19.

منابع

- [13] Mahdavi, S., P. Molodi, and M. Zarabi, *Functionalized MgO, CeO₂ and ZnO nanoparticles with humic acid for the study of nitrate adsorption efficiency from water*. Research on Chemical Intermediates, 2018. 44: p. 5043-5062.
- [14] Gerbreder, V., et al., *Hydrothermal synthesis of ZnO nanostructures with controllable morphology change*. CrystEngComm, 2020. 22(8): p. 1346-1358.
- [15] Demirci, S., et al., *A study of heating rate effect on the photocatalytic performances of ZnO powders prepared by sol-gel route: Their kinetic and thermodynamic studies*. Applied Surface Science, 2020. 507: p. 145083.
- [16] Abdulrahman, A.F., et al., *Enhancement of ZnO nanorods properties using modified chemical bath deposition method: effect of precursor concentration*. Crystals, 2020. 10(5): p. 386.
- [17] Meléndrez, M., et al., *A new synthesis route of ZnO nanonails via microwave plasma-assisted chemical vapor deposition*. Ceramics International, 2016. 42(1): p. 1160-1168.
- [18] Meng, F., et al., *Co-precipitation synthesis and gas-sensing properties of ZnO hollow sphere with porous shell*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2011. 156(2): p. 703-708.
- [19] Muktaridha, O., et al., *Progress of 3d metal-doped zinc oxide nanoparticles and the photocatalytic properties*. Arabian Journal of Chemistry, 2021. 14(6): p. 103175.
- [20] Kumar, S., et al., *Nanoscale zinc oxide based heterojunctions as visible light active photocatalysts for hydrogen energy and environmental remediation*. Catalysis Reviews, 2020. 62(3): p. 346-405.
- [21] Roy, S., M.P. Ghosh, and S. Mukherjee, *Introducing magnetic properties in Fe-doped ZnO nanoparticles*. Applied Physics A, 2021. 127(6): p. 451.
- [22] Kinra, S., et al., *Manganese ions substituted ZnO nanoparticles: Synthesis, microstructural and optical properties*. Physica B: Condensed Matter, 2022. 627: p. 413523.
- [23] Wang, C.-A., et al., *The effect of native vacancy defects on electronic and magnetic properties of ZnO: Mn system*. International Journal of Modern Physics B, 2020. 34(21): p. 20502100.

- [24] Zhang, D., et al., *Electrochemical corrosion behavior of Ni-doped ZnO thin film coated on low carbon steel substrate in 3.5% NaCl solution*. International Journal of Electrochemical Science, 2020. 15(5): p. 4117-4126.
- [25] AL Naim, A.F., A. Solieman, and E. Shaaban, *Structural, optical, and magnetic properties of Co-doped ZnO nanocrystalline thin films for spintronic devices*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2020. 31: p. 3613-3621.
- [26] Santosa, S.J., S. Sudiono, and R.S. Wibawani, *Solvent-free mechanochemically synthesized Zn layered hydroxide salts for the adsorption of naphtholate AS dye*. Applied Surface Science, 2020. 506: p. 144930.
- [27] Soosen Samuel, M., L. Bose, and K. George, *Optical properties of ZnO nanoparticles*. Academic Review, 2009. 16: p. 57-65.
- [28] Kiziltaş, H., T. Tekin, and D. Tekin, *Synthesis, characterization of Fe₃O₄@ SiO₂@ ZnO composite with a core-shell structure and evaluation of its photocatalytic activity*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020. 8(5): p. 104160.
- [29] Parra-Palomino, A.G., *Room-temperature synthesis and characterization of highly monodisperse transition metal-doped ZnO nanocrystals*. 2006.
- [30] Abhijith, A., A. Srivastava, and A. Srivastava, *Synthesis and characterization of magnesium doped ZnO using chemical route*. in *Journal of Physics: Conference Series*. 2020. IOP Publishing.
- [31] Rattana, T., et al., *Improvement of optical properties of nanocrystalline Fe-doped ZnO powders through precipitation method from citrate-modified zinc nitrate solution*. Journal of Alloys and Compounds, 2009. 480(2): p. 603-607.
- [32] Xiong, G., et al., *Photoluminescence and FTIR study of ZnO nanoparticles: the impurity and defect perspective*. physica status solidi c, 2006. 3(10): p. 3577-3581.
- [33] Soitah, T.N., Y. Chunhui, and S. Liang, *Effect of Fe doping on structural and electrical properties of nanocrystalline ZnO thin films prepared by sol-gel dip coating technique*. Science of Advanced Materials, 2010. 2(4): p. 534-538.
- [34] Arshad, M., et al., *Effect of Co substitution on the structural and optical properties of ZnO nanoparticles synthesized by sol-gel route*. Journal of alloys and Compounds, 2011. 509(33): p. 8378-8381.
- [35] Vanheusden, K., et al., *Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors*. Applied physics letters, 1996. 68(3): p. 403-405.
- [36] Pudukudy, M. and Z. Yaakob, *Facile synthesis of quasi spherical ZnO nanoparticles with excellent photocatalytic activity*. Journal of Cluster Science, 2015. 26: p. 1187-1201.
- [37] Sharma, S.K., et al., *Dependence of band gap on deposition parameters in CdSe sintered films*. Chalcogenide Letters, 2008. 5(4): p. 73-78.
- [38] Faramawy, A., et al., *Structural, optical, magnetic and electrical properties of sputtered ZnO and ZnO: Fe thin films: The role of deposition power*. Ceramics, 2022. 5(4): p. 1128-1153.