

Atf İçin: Kayar, S., Erat, N. ve Özer, A. (2023). Birlikte Çöktürme Yöntemi ile Sentezlenen $Zn_{0.95-x}Cu_{0.05}Co_xO$ 'nun Yapısal, Morfolojik ve Optik Özellikleri. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(2), 1013-1025.

To Cite: Kayar, S., Erat, N. & Özer, A. (2023). Structural, Morphological and Optical Properties of $Zn_{0.95-x}Cu_{0.05}Co_xO$ Synthesized by Co-Precipitation Method. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(2), 1013-1025.

Birlikte Çöktürme Yöntemi ile Sentezlenen $Zn_{0.95-x}Cu_{0.05}Co_xO$ 'nun Yapısal, Morfolojik ve Optik Özellikleri

Sinem KAYAR¹, Neslihan ERAT¹, Abdulkadir ÖZER^{1*}

Öne Çıkanlar:

- $Zn_{0.95-x}Cu_{0.05}Co_xO$ birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlendi.
- Ortalama kristal boyutları 30.61-27.24 nm aralığında bulundu.
- Kobalt konsantrasyonu artışı ile bant aralığı 3.26 eV'den 3.57 eV'ye artmıştır.

ÖZET:

Temel metal oksitlere kıyasla daha iyi fonksiyonel performans için karışık oksitlerin sentezi, karakterizasyonu ve uygulamasına olan ilgi giderek artmaktadır. Bu çalışmada, $Zn_{0.95-x}Cu_{0.05}Co_xO$ ($0 \leq x \leq 0.05$) nanokompozitleri birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlendi. Sentezlenen örnekler, X-ışını Kırınımı (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Enerji Dağılım Spektroskopisi (EDS), X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), Raman spektroskopisi ve UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi kullanılarak yapısal, bileşimsel ve optik özellikleri açısından karakterize edildi. XRD sonuçlarına göre altıgen ZnO 'nun würtzite yapısının değişmediği görülmektedir. Ayrıca, Cu_2O ve Co_3O_4 'ün ayrı fazlarının Cu^{+} ve Co^{+3} iyonlarının reaksiyona girmeden kalan kısımlarından dolayı olduğu söylenebilir. Bu XPS sonuçları ile de teyit edilmiştir. $Zn_{0.95-x}Cu_{0.05}Co_xO$ nanokompozitlerinin ortalama kristal boyutları 30.61-27.24 nm aralığında bulundu. ZnO 'da Cu ve Co katkısının bir sonucu olarak kristal büyümenin azaldığı görülmektedir. SEM görüntülerinde, tüm örneklerin küresel nanopartiküllerden oluştuğu görülmektedir. EDS spektrumu beklenen stokiometri ile numunelerde Zn , Cu , Co ve O atomlarının varlığını doğrulamaktadır. Co konsantrasyonu $x=0.00$ 'den $x=0.05$ 'e arttıkça, bant aralığı 3.26 eV'den 3.57 eV'ye artmıştır.

Anahtar Kelimeler:

- ZnO nanopartikül,
- Cu ve Co katkılandırma,
- Optik özellikler,
- Birlikte çöktürme yöntemi

Structural, Morphological and Optical Properties of $Zn_{0.95-x}Cu_{0.05}Co_xO$ Synthesized by Co-Precipitation Method

Highlights:

- $Zn_{0.95-x}Cu_{0.05}Co_xO$ was synthesized by co-precipitation method.
- The average crystallite sizes were found in the range of 30.02-22.00 nm.
- The band gap increased from 3.26 eV to 3.57 eV with increasing cobalt concentration.

ABSTRACT:

There is increasing interest in the synthesis, characterization and application of mixed oxides for better functional performance compared to base metal oxides. In this study, $Zn_{0.95-x}Cu_{0.05}Co_xO$ ($0 \leq x \leq 0.05$) nanocomposites were synthesized by co-precipitation method. The synthesized samples were characterized for its structural, compositional and optical properties using by X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Raman spectroscopy and UV-Vis absorption spectroscopy. According to XRD results, it is seen that the würtzite structure of hexagonal ZnO does not change. In addition, it can be said that the separate phases of Cu_2O and Co_3O_4 are formed due to the unreacted parts of Cu^{+} and Co^{+3} ions. This is also confirmed by XPS results. The average crystallite size of the $Zn_{0.95-x}Cu_{0.05}Co_xO$ nanocomposites were found in the range of 30.02-22.00 nm. It is seen that the crystal growth decreases as a result of Cu and Co doping in ZnO . SEM images show that all samples are composed of spherical nanoparticles. EDS spectra confirms the presence of Zn , Cu , Co , and O atoms in the samples with expected stoichiometry. As the Co concentration increases from $x=0.00$ to $x=0.05$, the band gap increases from 3.26 eV to 3.57 eV.

Keywords:

- ZnO nanoparticle,
- Cu and Co doped,
- Optical properties,
- Co-precipitation method

¹ Sinem KAYAR (Orcid ID: 0000-0003-1680-1227), Neslihan ERAT (Orcid ID: 0000-0003-2174-4108), Abdulkadir ÖZER (Orcid ID: 0000-0002-0487-3680), Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Erzurum, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Abdulkadir ÖZER, e-mail: kadirozer@atauni.edu.tr

Bu çalışma Sinem KAYAR'ın Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir.

GİRİŞ

Çekici fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip çinko oksit (ZnO), termal ve kimyasal kararlılığı, geniş bant aralığı enerjisi (3.37 eV) ve büyük eksiton bağlama enerjisi (60 meV) nedeniyle en umut verici malzemelerden biridir (Khai ve ark., 2018; Czyżowska ve Barbasz, 2022; Aldeen ve ark., 2022). ZnO termoelektrik cihazlarda (Nadeem ve ark., 2021), opto-elektronik cihazlarda (Kang ve ark., 2021), sensörlerde (Khudiar ve ark., 2022), ışık yayan diyotlarda (Sundarakannan ve Kottaisamy, 2022), katalizörlerde (Dalebout ve ark., 2022), güneş pillerinde (Liu ve ark., 2022), UV koruyucularda (Rise ve ark., 2022) ve varistörlerde yaygın olarak kullanılmaktadır (Lao ve ark., 2022). ZnO'ya geçiş elementlerinin katkılanması veya partikül boyutunun değiştirilmesiyle, optik ve elektronik özellikleri iyileştirilmektedir (Aslan ve Zarbali, 2022; Badawi ve ark., 2022; Safeen ve ark., 2022). ZnO'da en yaygın olarak kullanılan metalik katkı maddeleri Al, Co, Cu, Ni, Mn, Li vb.'dir (Al-Namshah ve ark., 2022; Vasudevan ve ark., 2022; Amari ve ark., 2022; Chandekar ve ark., 2022).

İki veya daha fazla metalin bir oksit matrisinde birleştirilmesiyle elde edilen karışık metal oksitler, çeşitli teknolojik uygulamalarda nispeten daha yüksek performansa ve farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip malzemelerin üretiminde kullanılmaktadır. Metaller, bağımsız özellikleri ile izole varlıklar olarak hareket edebilir, ya da metal-metal veya metal-oksijen-metal etkileşimleri ile modifiye edilmiş özelliklere sahip olabilirler (Lahkale ve ark., 2022). Farklı bileşenlere sahip malzemeler arasındaki etkileşim, nano yapıları bir sistemin performansını büyük ölçüde artırabilir. Ayrıca eşleşen bant potansiyellerine sahip birleştirilmiş malzemeler arasındaki yakın temas ara yüzeyleri, yük ayırma verimliliğini artırır, yük taşıyıcı ömrünü uzatır ve mikroskobik ölçekte yük transferini iyileştirirler. Bu farklı metalik katkı elementleri arasında Cu ve Co oldukça önemli metallerdir. Çünkü bunlar (1) lokalize safsızlık seviyeleri oluşturarak ZnO kristallerinin lüminesansını değiştirebilen ve ZnO sisteminin mikro yapısını ve optik özelliklerini değiştirebilen aktivatörlerdir.

Karışık metal oksit nanoparçacıklarını sentezlemek için birçok teknik geliştirilmiştir (Bhatia ve Nath, 2022; Hussain ve ark., 2022). Hidrotermal yöntem, solvotermal yöntem, sol-jel yöntemi ve mikro emülsiyon gibi diğer kimyasal yöntemlere kıyasla birlikte çöktürme yöntemi; işlem kolaylığı, daha az ekipman kullanılması, yüksek saflıkta ve daha düşük maliyetli ürünlerin üretilmesi, homojen nanoparçacıklar ve diğer karakteristik özellikler gibi avantajlarından dolayı endüstriyel alanda en çok kullanılan yöntemdir (Janani ve ark., 2021; Kannan ve ark., 2021; Chai ve ark., 2021; Subhan ve ark., 2022).

Literatürde Cu ve Co birlikte katkılı ZnO üzerine birçok çalışma bulunmasına rağmen, bu çalışmaların çoğu ince filmler üzerindedir (Chakraborti ve ark., 2007; Xu ve ark., 2014; Ney ve ark., 2016; Yuan ve ark., 2016; Goktas, 2018; Akcan ve ark., 2019). İnce film haricindeki çalışmalarda farklı yöntemlerle sentezlenen Cu ve Co birlikte katkılı ZnO nanopartiküllerin genellikle manyetik, dielektrik, fotolüminans özellikleri incelenmiş olup kompozitlerin yapısal ve optik özelliklerine ilişkin kapsamlı çalışmalar hala yetersiz olduğu görülmektedir.

Yapılan çalışmalarda, Cu ve Co'nun ZnO würtzit yapısını değiştirmediği ve sentezlenen $Zn_{0.95-x}Cu_{0.04}Co_xO$ nanokompozitlerde Co katkılama konsantrasyonu %2'ye kadar arttığında ortalama kristal boyutu 27 nm'den 24.9 nm'ye azaldığı ve %2'den sonra konsantrasyon artışı ile kristal boyutunun 28.7 nm'ye artmasının Zn-Cu-Co-O kafesinde mevcut olan düşük gerilimden dolayı meydana gelmektedir. Ayrıca, Co konsantrasyonu %0'dan %4'e çıkarıldığında, $Zn_{0.95-x}Cu_{0.04}Co_xO$ nanokompozitlerin enerji aralığı 3.66'dan 3.74 eV'ye yükselmektedir. Bant aralığındaki mavi kayma, Mass-Burstein etkisinden kaynaklandığı belirtilmektedir (Ashokkumar ve Muthukumaran, 2014; Ashokkumar ve Muthukumaran, 2015). İki veya daha fazla metalin birlikte katkılanması, herhangi bir ikincil faz olmaksızın taşıyıcı

konsantrasyonunu artırmanın anahtar yollarından biridir. Cu'nun Co ile birlikte katkılanmasının taşıyıcı konsantrasyonunu önemli ölçüde artırdığını ve ferromanyetizmanın ilave taşıyıcılar tarafından artırıldığını göstermiştir. Manyetik ölçümler, Co katkılanmanın oda sıcaklığında (RT) ferromanyetizmayı indükleyebileceğini ve tozlara Cu eklenmesinin Co iyonu başına manyetik momenti daha da artırdığını göstermektedir (Hu ve ark., 2011; Tiwari ve ark., 2016; Das ve ark., 2018; Prabakar ve ark., 2021;).

Yapılan çalışmada, sensör, fotonik ve optoelektronik cihazlarda çeşitli uygulamalara sahip olabilecek üçlü karışık metal oksit nanokompozitinin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Öncül maddeler olarak $Zn(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$ ve $Co(NO_3)_2$, çöktürücü ajan olarak NaOH kullanılarak birlikte çöktürme yöntemiyle $Zn_{0.95-x}Cu_{0.05}Co_xO$ ($0 \leq x \leq 0.05$) sentezlendi ve sentezlenen ürünlerin morfolojik, yapısal ve optik özellikleri üzerine Cu ve Co katkı maddelerinin etkileri incelenmiştir.

MATERYAL VE METOT

$Zn_{0.95-x}Cu_{0.05}Co_xO$ Örneklerinin Hazırlanması

Öncül maddeler olarak yüksek saflıkta (Merck >99%) çinko (II) nitrat hegzahidrat ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), bakır (II) nitrat trihidrat ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$) ve kobalt (II) nitrat hegzahidrat ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) kullanıldı. Birlikte çöktürme yöntemi ile $Zn_{0.95-x}Cu_{0.05}Co_xO$ ($0 \leq x \leq 0.05$) numunelerinin sentezinde, 75 ml damıtılmış su ve 25 ml etanol bir beher içerisine konuldu ve bir manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılarak $50^\circ C$ 'ye ısıtıldı. Çözeltiye gerekli miktarlarda $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ ve $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ilave edildi ve sürekli karıştırılarak 600 rpm'de tamamen çözüldü. Çözeltiye 1M 50 ml NaOH damla damla ilave edildi. Karışımın pH'ı 7-7.5 civarına ayarlandı. Karışım $50^\circ C$ 'de 1 saat karıştırıldıktan sonra sıcaklık $80^\circ C$ 'ye yükseltilerek 1 saat $80^\circ C$ 'de sürekli karıştırıldı. Çöktürme işlemi tamamlandıktan sonra karışım oda sıcaklığına soğutuldu. Daha sonra süzgeç kâğıdından süzülerek süzgeç kâğıdı üzerinde kalan çökelti birçok kez damıtılmış su ve etanol ile yıkandı. 2 saat etüvde $100^\circ C$ 'de kurutulduktan sonra hava atmosferinde $500^\circ C$ 'de kül fırınında 2 saat tavlama işlemi yapılarak hidroksitli bileşikler oksitli hale getirildi.

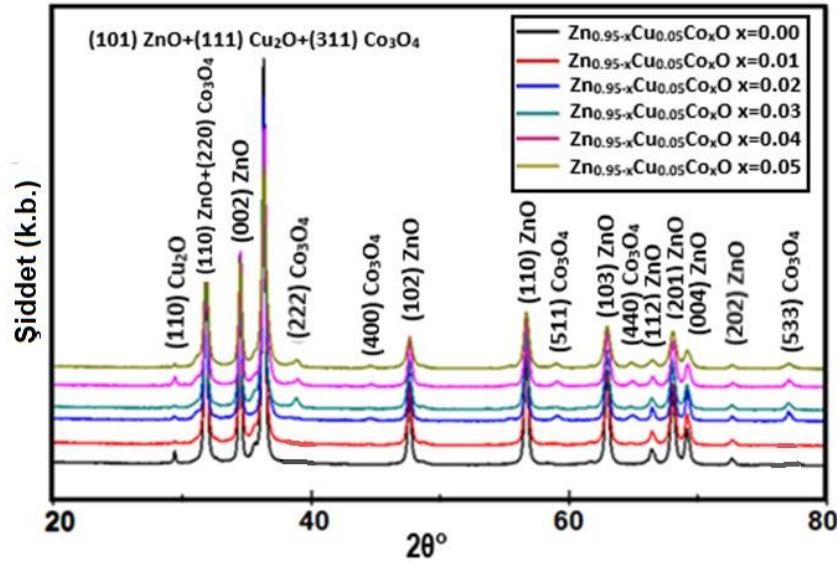
Örneklerin Karakterizasyonu

$Zn_{0.95-x}Cu_{0.05}Co_xO$ ($0 \leq x \leq 0.05$) numunelerinin kristal yapısı, $2^\circ/dak$ tarama hızı ile $20-80^\circ$ 2θ aralığında (PANalytical Empyrean) X-ışını kırınımı (XRD) ile belirlendi. Sentezlenen numunelerin yüzey morfolojisi ve element analizi, bir enerji dağıtıcı X-ışını dedektörü (EDS) ile donatılmış taramalı elektron mikroskobu (SEM) (Zeiss Sigma 300) ile analiz edildi. Elementlerin kimyasal durumları, X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) spektrumları (Specs-Flex) ile yapıldı. UV-görünür numune spektrumları, WITech alpha 300R kullanılarak 300-800 nm aralığında belirlendi. Sentezlenen numunelerin Raman spektrumları alfa 300 konfokal Raman spektrometresi ile kaydedildi.

BULGULAR VE TARTIŞMA

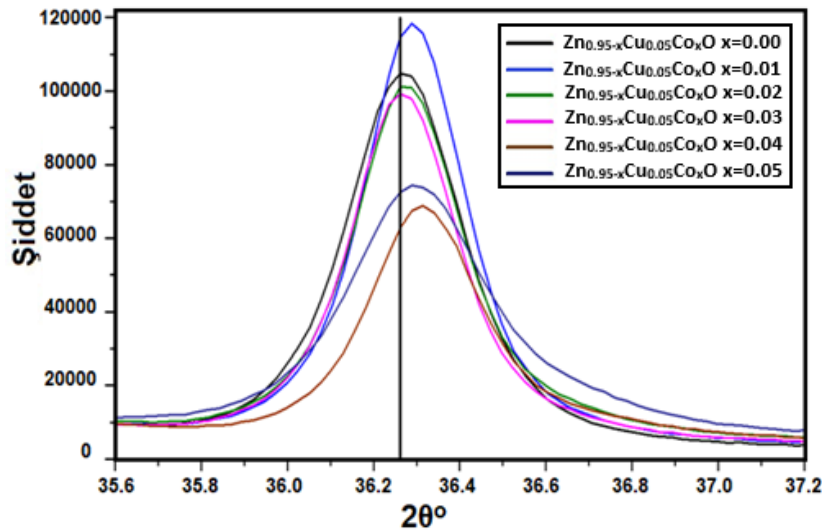
$500^\circ C$ 'de tavllanmış $Zn_{0.95-x}Cu_{0.05}Co_xO$ ($x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ ve 0.05) numunelerinin kristal yapısını incelemek için XRD analizleri yapıldı ve sonuçlar Şekil 1'de gösterildi. $Zn_{0.95-x}Cu_{0.05}Co_xO$ 'nun XRD sonuçlarında ZnO, Cu_2O ve Co_3O_4 fazlarıyla ilgili pikler gözlemlendi. 31.8° (100), 34.4° (002), 36.2° (101), 47.5° (102), 56.6° (110), 62.8° (103), 66.4° (200), 67.9° (112), 69.1° (201), 72.5° (004) ve 76.9° (202) 2θ 'da görülen kırınım tepe noktaları ZnO'nun altıgen wurtzite yapısının düzlemleri ile uyumludur (JCPDS, 36-1451). Cu_2O 'nun XRD piklerinde 29.6° (110) ve 36.4° (111) 2θ değerindeki kırınım tepe noktaları, bakır oksidin kübik yapısının ve kristal düzlemlerindeki yansımaya karşılık gelmektedir (JCPDS, 78-2076). Co_3O_4 piklerinin varlığı, $x = 0.02$ ve daha fazla Co katkılı numunelerde gözlemlendi. XRD piklerinde 31.3° (220), 36.9° (311), 38.5° (222), 44.8° (400), 59.3° (511), 65.3° (440)

ve 77.4° (533) 2θ değerindeki kırınım tepe noktaları kübik fazlı Co_3O_4 kristallerine karşılık gelmektedir (JCPDS, 42-1467).



Şekil 1. $Zn_{0.95-x}Cu_{0.05}Co_xO$ nanokompozitlerin XRD spektrumları

XRD verilerinden sentezlenen nanopartiküllerin farklı mikro yapıya sahip olduğu ancak Cu ve Co katkılılandırılması ile ZnO'nun altıgen wurtzite yapısının değişmediği belirlenmiştir. XRD sonuçlarında görülen Cu_2O ve Co_3O_4 'ün ayrı fazlarının Cu^+ ve Co^{+3} iyonlarının reaksiyona girmeden kalan kısımlarından dolayı oluştuğu söylenebilir. Bu konuda yapılan çalışmalarda da Cu ve Co'nun bir kısmının ZnO kafesinde Zn'nin yerini aldığı ve ZnO wurtzite yapısında çok az değişiklik veya değişiklik olmadan meydana gelebildiği belirtilmektedir (Anandan ve ark., 2014; Abebe ve Ujihara, 2021).



Şekil 2. $Zn_{0.95-x}Cu_{0.05}Co_xO$ nanokompozitlerin ana piklerinin genişletilmiş XRD spektrumları

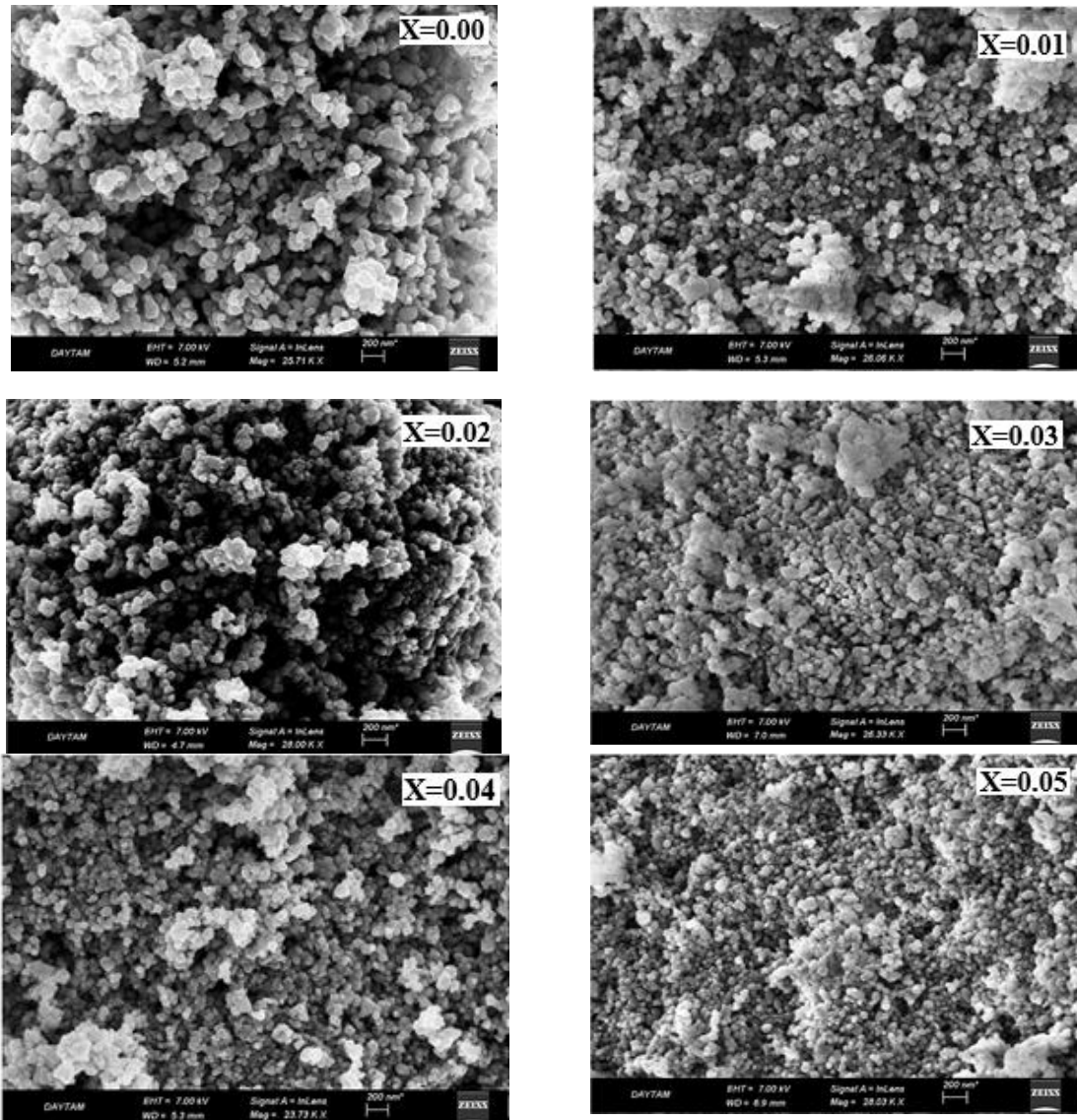
35.8° den 36.6° 'ye 2θ değerlerinin bir fonksiyonu olarak (101) düzlemi boyunca pik pozisyonunun değişimleri Şekil 2'de verilmiştir. Tüm Co katkılı numuneler için tepe konumlarının daha yüksek 2θ tarafına (sağa kayma) kaydırıldığı görülmektedir. Tüm Co katkılı numuneler için tepe konumlarının daha yüksek 2θ tarafına (sağa kayma) kaydırıldığı görülmektedir. Quan ve ark., (2010) tarafından yapılan bir çalışmada benzer sonuçlar elde edilmiştir.

Co katkılılandırılmanın artışı ile piklerin sağa kaymasının sebebinin araştırılmasında, anyon ve katyon elektronegatifliklerindeki farklarından faydalanarak Zn-O, Co-O ve Cu-O bağlarının iyonlaşma

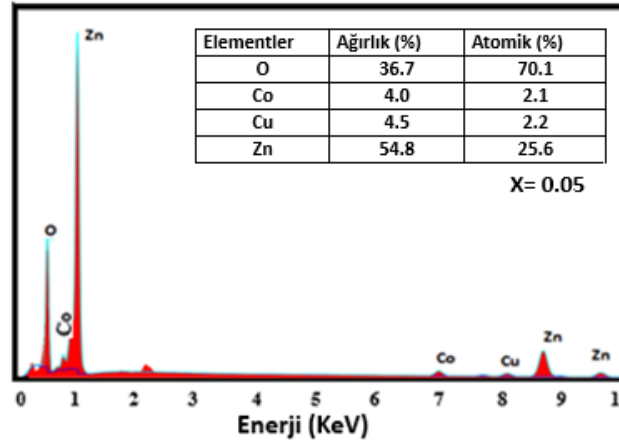
ve kovalentlik fraksiyonları hesaplanmıştır. Sonuç olarak, Zn-O bağının baskın olarak iyonik olduğunu, Zn^{+2} ($3d^{10}S^0$) ve O^{-2} ($2p^6$) arasındaki güçlü bir coulomb etkileşiminin olduğu belirtilmektedir. Buna karşılık Co-O ve Cu-O bağlarının esas olarak iyonik yerine kovalent olduğu tespit edilmiştir. Co-O ve Cu-O'nun güçlü kovalansı, Cu ve Co'nun O ile etkileşiminin Zn ile O'dan daha güçlü olmasını sağlamaktadır. O ile mevcut daha güçlü etkileşim, kafes içindeki oksijen kusurlarını azaltmakta ve dolayısıyla nanoparçacıkların kristalliliğini arttırmaktadır. Böylece, Co katkılama, kristal kafesin stabilitesini ve kalitesini arttırmakta, bu da daha yüksek Co katkılama konsantrasyonlarında tepe yoğunluğunun artmasına yol açmaktadır. Pik yoğunluğundaki değişiklik, aynı zamanda boyut veya mikro-gerilmeden kaynaklandığı belirtilmektedir (Cheng ve ark., 2014).

Çizelge 1. Sentezlenen $Zn_{0.95-x}Cu_{0.05}Co_xO$ nanokompozitler için ortalama tane boyutları

Bileşen	Tane Büyüklüğü (nm)
$Zn_{0.95-x}Cu_{0.05}Co_xO$ (x=0.00)	30.02 nm
$Zn_{0.95-x}Cu_{0.05}Co_xO$ (x=0.01)	29.32 nm
$Zn_{0.95-x}Cu_{0.05}Co_xO$ (x=0.02)	29.12 nm
$Zn_{0.95-x}Cu_{0.05}Co_xO$ (x=0.03)	27.76 nm
$Zn_{0.95-x}Cu_{0.05}Co_xO$ (x=0.04)	27.56 nm
$Zn_{0.95-x}Cu_{0.05}Co_xO$ (x=0.05)	22.00 nm



Şekil 3. $Zn_{0.95-x}Cu_{0.05}Co_xO$ nanokompozitlerin SEM görüntüleri



Şekil 4. $Zn_{0.90}Cu_{0.05}Co_{0.05}O$ nanokompozitin ve EDS spektrumu

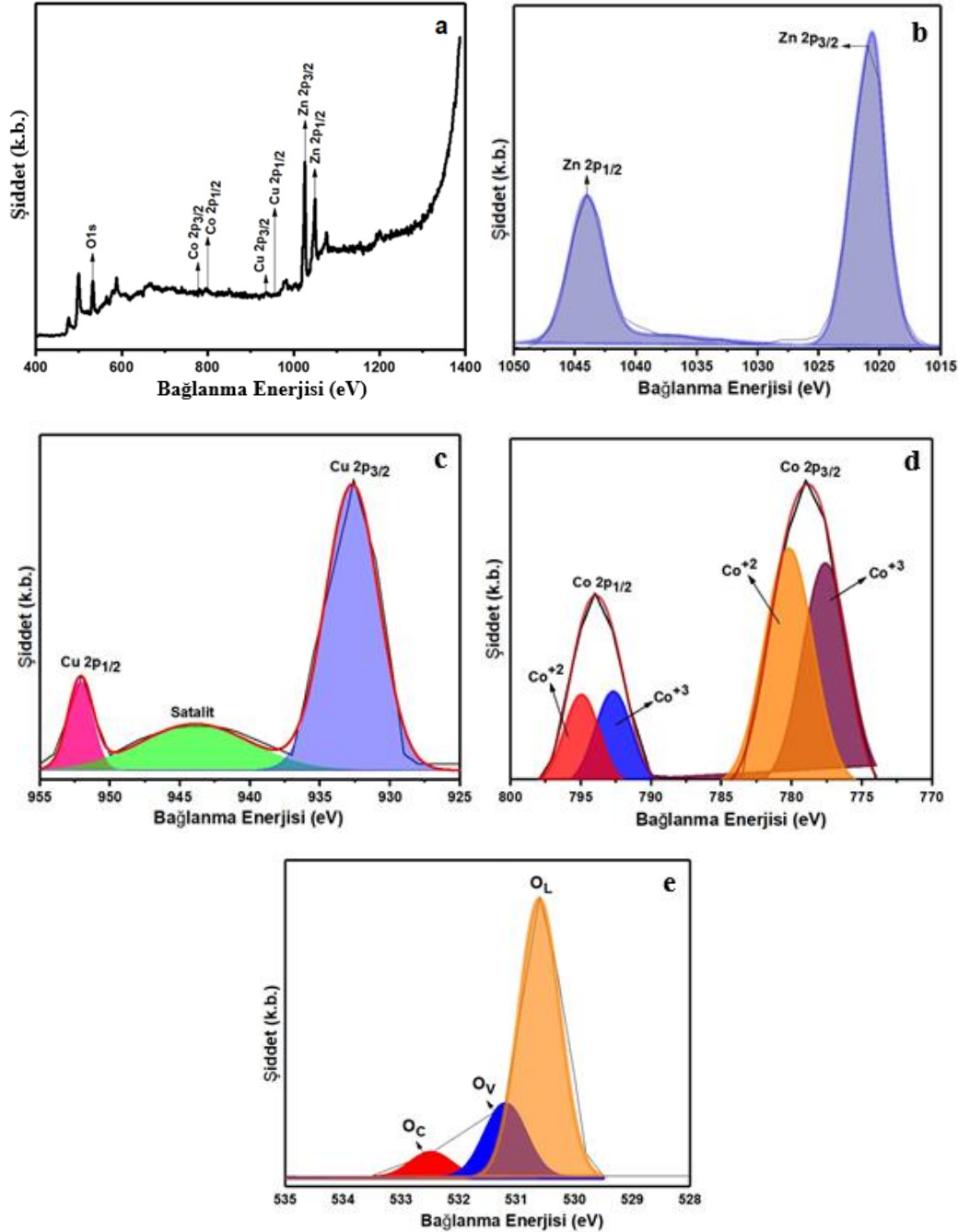
Farklı Co katkılandırılmış ($0 \leq x \leq 0.05$) numunelerin Scherrer formülü (Klug ve Alexander, 1974) ile hesaplanan kristal boyutları Çizelge 1'de verilmiştir. Co katkılandırmanın artışı ile kristal boyutları 30.02 nm'den 22.00 nm'ye azalmaktadır. Daha yüksek katkı konsantrasyonlarında, yer değiştirme kimyasal termodinamik sınırlarından etkilenmektedir. Kobalt kümelerinin oluşumu kristal boyutunda azalmaya yol açmaktadır (Erwin ve ark., 2005; Arshada ve ark., 2011; Shishodia, 2016).

EDS ile kombine edilmiş SEM ile sentezlenen örneklerin morfolojisi ve kimyasal bileşimi analiz edildi. Farklı Co konsantrasyonlarında ($x= 0.0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ ve 0.05) katkılandırılmış $Zn_{0.95-x}Cu_{0.05}Co_xO$ 'nun SEM görüntüleri Şekil 3'de verilmiştir. SEM analizleri, tüm numunelerin küresel nanopartiküllerden oluştuğunu göstermektedir. $Zn_{0.95-x}Cu_{0.05}Co_xO$ partiküllerinde Co katkılandırmanın artmasıyla ortalama partikül boyutunun azaldığı görülmektedir. Bu, Scherrer denkleminde hesaplanan parçacık boyutu sonuçlarıyla tutarlıdır.

Şekil 4'deki $Zn_{0.90}Cu_{0.05}Co_{0.05}O$ nanokompozitin EDS spektrumunda, sadece Zn, Cu, Co ve O atomlarının bulunduğu ve herhangi bir safsızlığın bulunmadığı tespit edilmiştir. Yaklaşık 2 keV'de gözlemlenen pik, numunelerin yüzey kaplamasında kullanılan altın atomlarına aittir. $Zn_{0.90}Cu_{0.05}Co_{0.05}O$ nanokompozitlerde Zn, Cu, Co'nun varlığını ve oksidasyon durumunu belirlemek için XPS analizi yapıldı. Dar aralıklı XPS spektrumları Şekil 5a'da verildi. Şekil 5a'dan görüldüğü gibi, karakteristik pikler dört elementin (Zn, Cu, Co ve O) varlığını teyit etmektedir. $Zn_{0.90}Cu_{0.05}Co_{0.05}O$ nanokompozitlerde katkılandırılan elementlere oksijen atomlarının nasıl bağlandığını belirlemek için Zn 2p, Cu 2p, Co 2p, O 1s'nin yüksek çözünürlüklü taramaları yapıldı ve elde edilen spektrumlar Şekil 5b-e'de verilmiştir.

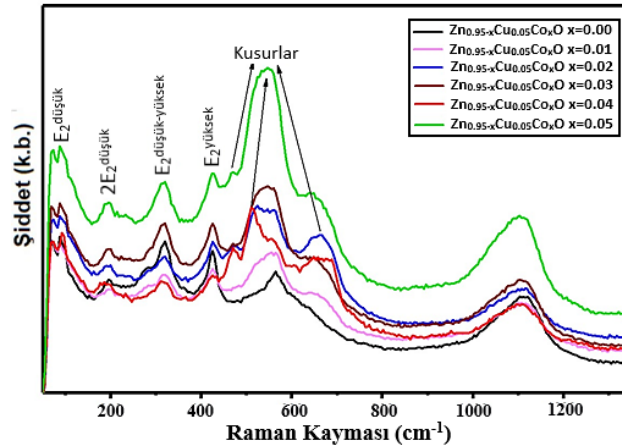
Zn 2p spektrumu için 1020.9 ve 1044.1 eV'de iki güçlü pik, sırasıyla Zn 2p_{3/2} ve Zn 2p_{1/2} olarak belirlendi. Zn 2p_{3/2} ve Zn 2p_{1/2} arasındaki enerji farkı 23.2 eV olduğundan, sentezlenen nanokompozitlerde Zn'nin Zn⁺² olarak bulunduğunu göstermektedir (Şekil 5b). Cu 2p spektrumu için Cu 2p_{3/2} ve Cu 2p_{1/2} için sırasıyla 932.6 ve 952 eV'da iki zayıf pik ve 944 eV'da bir satalit pik tespit edildi (Şekil 5c). 933.7 (Cu 2p_{3/2}) ve 953.6 eV (Cu 2p_{1/2})'de Cu⁺² için karakteristik pikler gözlenmediğinden $Zn_{0.90}Cu_{0.05}Co_{0.05}O$ nanokompozitinde bakırın Cu₂O bileşimine sahip olduğunu ve Cu⁺ varlığını göstermektedir. Elde edilen sonuçlar XRD sonuçları ile de uyumludur. Co 2p'nin yüksek çözünürlüklü spektrumu (Şekil 5d) dört pike bölünebilir. Co 2p_{1/2} ve Co 2p_{3/2} pikleri arasındaki enerji boşluğu genellikle Co'nun kimyasal durumunun tanımlanması için kullanılmaktadır. Co(II)'nin enerji boşluğu yaklaşık olarak 16 eV (Qiu ve ark., 2014; Menezes ve ark., 2015) ve Co(III) ise yaklaşık olarak 15 eV'a karşılık gelmektedir (Wu ve ark., 2018). Sonuç olarak, 796.5 eV ve 780.6 eV'daki bağlanma enerjisi sırasıyla Co⁺² 2p_{1/2} ve Co⁺² 2p_{3/2}'ye ve 793.2 eV ve 778.2 eV'daki pikler sırasıyla Co⁺³ 2p_{1/2} ve Co⁺³ 2p_{3/2}'ye uymaktadır. Elde edilen Co 2p_{1/2} ve Co 2p_{3/2} spektrumlarında bağlanma enerjisinin integral

alanlarından Co^{+2} ve Co^{+3} yüzdeleri sırasıyla % 36 ve % 64 olarak hesaplanmıştır. Sonuç olarak $Zn_{0.90}Cu_{0.05}Co_{0.05}O$ nanokompozitinde Co_3O_4 'ün varlığı kanıtlanmıştır, bu durum XRD sonuçları ile de teyit edilmektedir. $Zn_{0.90}Cu_{0.05}Co_{0.05}O$ nanokompozitinde O 1s spektrumları Şekil 5e'de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi üç oksijen pikine bölünmüştür, bu da örnekte üç tip oksijen olduğunu göstermektedir. $Zn_{0.90}Cu_{0.05}Co_{0.05}O$ nanokompoziti için, 530.6 eV'de merkezlenen pik, kafes oksijenine (OL), 531.2 eV'deki pik, yüzey oksijen boşluklarına (OV) ve 532.5 eV'deki pik, kimyasal olarak emilen oksijene (OC) aittir. OL, OV ve OC oranları sırasıyla % 73.81, % 19.52 ve % 6.67'dir. Elde edilen sonuçlarda görüldüğü gibi $Zn_{0.90}Cu_{0.05}Co_{0.05}O$ nanokompozitinde yüksek oranda kafes oksijeni (OL) bulunmaktadır.



Şekil 5. $Zn_{0.90}Cu_{0.05}Co_{0.05}O$ nanokompozitlerin XPS spektrumları: (a) tüm spektrumlar, (b) Zn 2p, (c) Cu 2p, (d) Co 2p ve (e) O 1s

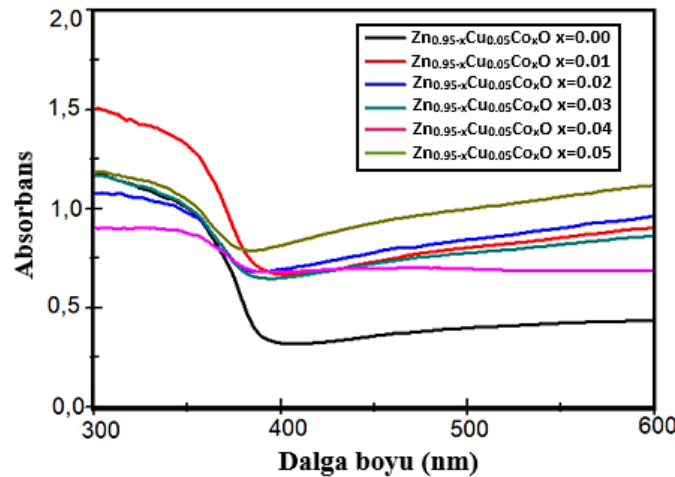
Raman spektroskopisi, malzemenin kalitesini ve faz saflığını incelemek için kullanılmaktadır. Tüm örneklerin Raman spektrumları Şekil 6'da gösterilmiştir. Co ve Cu katkılı ZnO örnekleri, O ve Zn alt kafeslerinden dolayı sırasıyla 437 ve 97 cm^{-1} 'de ZnO'nun karakteristik $E_2^{yüksek}$ ve $E_2^{düşük}$ fonon titreşimlerini gösterir. Oksijen alt kafes titreşim optik modu ($E_2^{yüksek}$), ZnO nanopartiküllerine kıyasla daha düşük frekansa ($425 cm^{-1}$) kaymıştır. $E_2^{yüksek}$ modu, esas olarak Zn-Zn ve O-O arasında oluşan titreşime dayanmaktadır (Vivek ve ark.,2022). Spektrum ayrıca sırasıyla $2E_2^{düşük}$, $E_2^{yüksek-düşük}$, $A_1^{düşük}$ ve $2A_1^{düşük}$ modlarına bağlı olarak 184, 331, 665 ve $1067 cm^{-1}$ 'de birinci ve ikinci dereceden multifonon saçılma titreşimlerini göstermektedir. Ek olarak, kusur kaynaklı modlar olan tüm Co katkılılandırılmalarında 471, 520 ve $684 cm^{-1}$ pikleri görülmektedir. Artan Co katkılılandırılması ile kusur piklerinin arttığı gözlenmektedir (Escobedo-Morales ve ark, 2016).



Şekil 6. $Zn_{0.95-x}Cu_{0.05}Co_xO$ nanokompozitlerin Raman spektrumları

Optik özellikler

$Zn_{0.95-x}Cu_{0.05}Co_xO$ nanopartiküllerin optik absorpsiyon spektrumları UV-Visible diffuse reflection spektroskopisi ile incelendi ve elde edilen sonuçlar Şekil 7'de verildi.

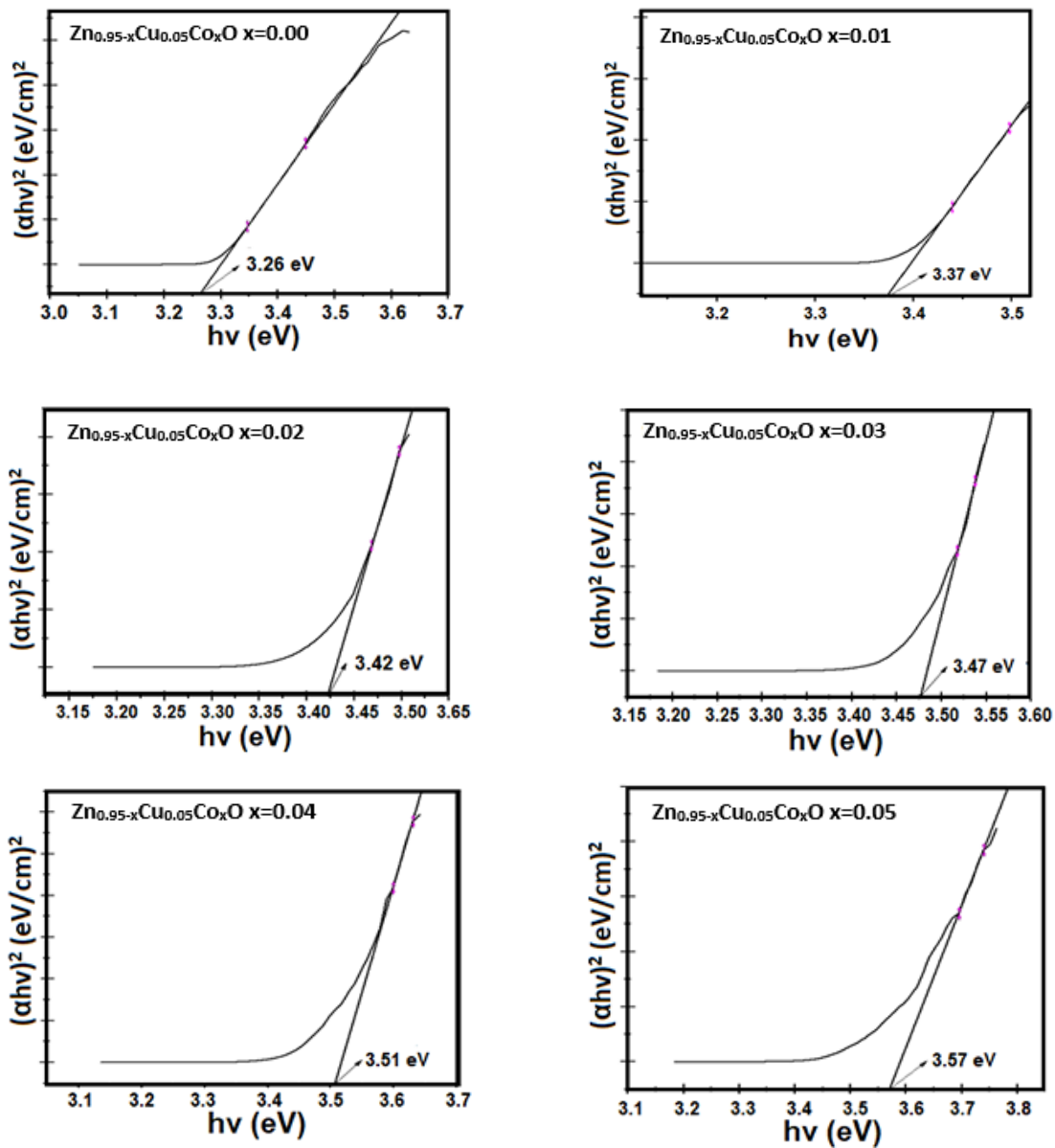


Şekil 7. $Zn_{0.95-x}Cu_{0.05}Co_xO$ nanokompozitlerin UV-Görünür absorpsiyon spektrumları

$Zn_{0.90}Cu_{0.05}O$ örneği ile karşılaştırıldığında Co katkılılandırılmış örneklerin spektrumlarında 565, 612 ve $656 nm$ 'de üç ilave pik görünmektedir. Bu ilave pikler $4A_2(F) \rightarrow 2A_1(G)$, $4A_2(F) \rightarrow 4T_1(P)$ ve $4A_2(F) \rightarrow 2E(G)$ geçişlerine karşılık gelmektedir. A, E ve T, ara enerji bantlarını temsil etmektedir. $Zn_{0.95-x}Cu_{0.05}Co_xO$ örneklerinin optik bant aralığı değerlerini belirlemek için Tauc Eşitliği (1) kullanılarak optik veriler hesaplanmıştır (Tauc ve ark., 1966).

$$\alpha h\nu^2 = A (h\nu - E_g)^n \quad (1)$$

Burada, n üssü optik geçişin türüne bağlı olan bir sabit, A orantı sabiti, $h\nu$ fotonların frekansı ve E_g optik bant aralığıdır. ZnO 'da doğrudan bant geçişi olduğu için n değeri $1/2$ olarak alınmıştır. $Zn_{0.95-x}Cu_{0.05}Co_xO$ nanopartiküller için optik bant aralığı enerjisi (E_g) değerleri, $(\alpha h\nu)^2=0$ olduğu zaman enerji eksenini için $(h\nu)$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^2$ doğrusal bölgesinin ekstrapolasyonu ile absorptans spektrumlarından belirlendi. Şekil 8'de görüldüğü gibi, $Zn_{0.95-x}Cu_{0.05}Co_xO$ 'nun optik bant aralığı, Co katkılılandırmasının $x=0.00$ 'dan $x=0.05$ 'e artışı ile 3.26 'dan 3.57 eV'a kadar artmaktadır. Bant aralığındaki artış ve maviye kayma Burstein-Moss etkisinden kaynaklanmaktadır (Hammad ve ark., 2013). Taşıyıcı konsantrasyonundaki artış, Fermi seviyesini iletim bandına yaklaştırmaktadır. Sonuç olarak, düşük enerji geçişlerinin önlenmesi nedeniyle bant aralığı değeri artmaktadır. ZnO , optoelektronik cihazlarda yaygın olarak kullanılan geniş bant aralıklı bir yarıiletken olduğundan optik özellikleri üzerine yapılan çalışmalar büyük önem taşımaktadır. ZnO nanopartiküllerine Cu ve Co katkılılandırılması bant aralığını artıran bir etkiye sahiptir.



Şekil 8. $Zn_{0.95-x}Cu_{0.05}Co_xO$ nanokompozitlerin absorptans spektrumlarından hesaplanan optik bant aralığı (E_g)

SONUÇ

Yapılan çalışmada, birlikte çöktürme yöntemi ile Cu ve Co katkılandırılarak $Zn_{0.95-x}Cu_{0.05}Co_xO$ nanokompozitler sentezlendi ve sentezlenen örneklerin yapısal ve optik özellikleri üzerine Cu ve Co katkılamanın etkileri çeşitli karakterizasyon teknikleri kullanılarak incelenmiştir. XRD verilerinden sentezlenen nanopartiküllerin farklı mikro yapıya sahip olduğu ancak Cu ve Co katkılandırılması ile ZnO'nun wurtzite altıgen yapısının değişmediği belirlenmiştir. XRD sonuçlarında görülen Cu_2O ve Co_3O_4 'ün ayrı fazlarının Cu^+ ve Co^{+3} iyonlarının reaksiyona girmeden kalan kısımlarından dolayı olduğu söylenebilir. Co katkılandırmasının artmasıyla kristal boyutu 30.02 nm'den 22.00 nm'ye azalmaktadır. SEM görüntülerinde, tüm örneklerin küresel nanopartiküllerden oluştuğu görülmektedir. XPS sonuçları Cu ve Co katkılandırılmış ZnO partiküllerinde Zn^{+2} , Cu^+ , Co^{+2} , Co^{+3} ve üç farklı O boşluklarının varlığını ortaya koymaktadır. Raman spektroskopisi sonuçları da, Cu ve Co katkılandırmanın ZnO'nun wurtzite yapısını değiştirmediğini kusurlar olarak oluşan piklerin reaksiyona girmeyen Cu^+ ve Co^{+3} iyonlarından dolayı meydana geldiğini doğrulamaktadır. Optik bant aralığı, Co katkılama ile 3.26 eV'den 3.57 eV'ye yükseldi. Cu ve Co katkılı numuneler için tüm bant aralığı değerleri, ZnO (3.15 eV) ile karşılaştırıldığında daha yüksektir. Elde edilen sonuçlar Cu ve Co katkılı ZnO nanoparçacıklarının enerji-bant yapısını değiştirebildiğini göstermiştir. Bu çalışmada kullanılan yöntemin ZnO nanopartiküllerinin optik özelliklerini modüle etmek için etkili bir teknik olduğunu ve Cu ve Co katkılandırma ile optik bant aralığının artması ile $Zn_{0.95-x}Cu_{0.05}Co_xO$ nanokompozitin opto-elektronik cihaz uygulamalarında yeni bir aday olduğunu ortaya koymaktadır.

Çıkar Çatışması Beyanı

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkıları

Makalenin ağırlıklı kısmı birinci yazar tarafından yapılmış, diğer yazarlar eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan ederler.

KAYNAKLAR

- Abebe, E. M., & Ujihara, M. (2021). Influence of temperature on ZnO/Co₃O₄ nanocomposites for high energy storage supercapacitors. *ACS omega*, 6(37), 23750-23763.
- Akcan, D., Ozharar, S., Ozugurlu, E., & Arda, L. (2019). The effects of Co/Cu Co-doped ZnO thin films: An optical study. *Journal of Alloys and Compounds*, 797, 253-261.
- Aldeen, T. S., Mohamed, H. E. A., & Maaza, M. (2022). ZnO nanoparticles prepared via a green synthesis approach: Physical properties, photocatalytic and antibacterial activity. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 160, 110313.
- Al-Namshah, K. S., Shkir, M., Ibrahim, F. A., & Hamdy, M. S. (2022). Auto combustion synthesis and characterization of Co doped ZnO nanoparticles with boosted photocatalytic performance. *Physica B: Condensed Matter*, 625, 413459.
- Amari, R., Benrezgaa, E., Deghfel, B., Abdelhalim, Z., Yaakob, M. K., Basirun, W. J., ... & Mohamad, A. A. (2022). Ni doping effect on the electronic, structural and optical properties of ZnO nanoparticles prepared by Co-precipitation route. *Optical Materials*, 128, 112398.
- Anandan, S., Muthukumar, S., & Ashokkumar, M. (2014). Modifications in band gap and optical properties of Zn_{0.96-x}Nd_{0.04}Cu_xO (x= 0, 0.05, 0.1 and 0.15) nanoparticles. *Journal of sol-gel science and technology*, 70, 133-141.

- Arshad, M., Azam, A., Ahmed, A. S., Mollah, S., & Naqvi, A. H. (2011). Effect of Co substitution on the structural and optical properties of ZnO nanoparticles synthesized by sol-gel route. *Journal of alloys and Compounds*, 509(33), 8378-8381.
- Ashokkumar, M., & Muthukumaran, S. (2014). Microstructure and band gap tailoring of $Zn_{0.96-x}Cu_{0.04}Co_xO$ ($0 \leq x \leq 0.04$) nanoparticles prepared by co-precipitation method. *Journal of alloys and compounds*, 587, 606-612.
- Ashokkumar, M., & Muthukumaran, S. (2015). Electrical, dielectric, photoluminescence and magnetic properties of ZnO nanoparticles co-doped with Co and Cu. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 374, 61-66.
- Aslan, E., & Zarbali, M. (2022). Tuning of photosensitivity and optical parameters of ZnO based photodetectors by co-Sn and Ti doping. *Optical Materials*, 125, 112030.
- Badawi, A., Althobaiti, M. G., Ali, E. E., Alharthi, S. S., & Alharbi, A. N. (2022). A comparative study of the structural and optical properties of transition metals (M= Fe, Co, Mn, Ni) doped ZnO films deposited by spray-pyrolysis technique for optoelectronic applications. *Optical Materials*, 124, 112055.
- Bhatia, P., & Nath, M. (2022). Nanocomposites of ternary mixed metal oxides ($Ag_2O/NiO/ZnO$) used for the efficient removal of organic pollutants. *Journal of Water Process Engineering*, 49, 102961.
- Chai, C., Liu, H., & Yu, W. (2021). The electronic and optical properties of the Fe, Co, Ni and Cu doped ZnO monolayer photocatalyst. *Chemical Physics Letters*, 778, 138765.
- Chakraborti, D., Ramachandran, S., Trichy, G., Narayan, J., & Prater, J. T. (2007). Magnetic, electrical, and microstructural characterization of ZnO thin films codoped with Co and Cu. *Journal of Applied Physics*, 101(5), 053918.
- Chandekar, K. V., Shkir, M., Yadav, S. P., Behera, P. K., & AlFaify, S. (2022). Facile synthesis of Mn-doped ZnO nanoparticles by flash combustion route and their characterizations for optoelectronic applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 1-21.
- Cheng, K., Cao, D., Yang, F., Xu, Y., Sun, G., Ye, K., ... & Wang, G. (2014). Facile synthesis of morphology-controlled Co_3O_4 nanostructures through solvothermal method with enhanced catalytic activity for H_2O_2 electroreduction. *Journal of Power Sources*, 253, 214-223.
- Czyżowska, A., & Barbasz, A. (2022). A review: zinc oxide nanoparticles—friends or enemies?. *International Journal of Environmental Health Research*, 32(4), 885-901.
- Das, S., Bandyopadhyay, A., Saha, P., Das, S., & Sutradhar, S. (2018). Enhancement of room-temperature ferromagnetism and dielectric response in nanocrystalline ZnO co-doped with Co and Cu. *Journal of Alloys and Compounds*, 749, 1-9.
- Dalebout, R., Barberis, L., Totarella, G., Turner, S. J., La Fontaine, C., de Groot, F. M., ... & de Jongh, P. E. (2022). Insight into the Nature of the ZnO x Promoter during Methanol Synthesis. *ACS catalysis*, 12(11), 6628-6639.
- Erwin, S. C., Zu, L., Haftel, M. I., Efros, A. L., Kennedy, T. A., & Norris, D. J. (2005). Doping semiconductor nanocrystals. *Nature*, 436(7047), 91-94.
- Escobedo-Morales, A., Aranda-García, R. J., Chigo-Anota, E., Pérez-Centeno, A., Méndez-Blas, A., & Arana-Toro, C. G. (2016). ZnO micro-and nanostructures obtained by thermal oxidation: microstructure, morphogenesis, optical, and photoluminescence properties. *Crystals*, 6(10), 135.
- Goktas, A. (2018). High-quality solution-based Co and Cu co-doped ZnO nanocrystalline thin films: Comparison of the effects of air and argon annealing environments. *Journal of Alloys and Compounds*, 735, 2038-2045.

- Hammad, T. M., Salem, J. K., & Harrison, R. G. (2013). Structure, optical properties and synthesis of Co-doped ZnO superstructures. *Applied Nanoscience*, 3, 133-139.
- Hu, F., Liu, Q., Sun, Z., Yao, T., Pan, Z., Li, Y., ... & Wei, S. (2011). Cu and Co codoping effects on room-temperature ferromagnetism of (Co, Cu): ZnO dilute magnetic semiconductors. *Journal of Applied Physics*, 109(10), 103705.
- Hussain, I., Sahoo, S., Mohapatra, D., Ahmad, M., Iqbal, S., Javed, M. S., ... & Zhang, K. (2022). Recent progress in trimetallic/ternary-metal oxides nanostructures: Misinterpretation/misconception of electrochemical data and devices. *Applied Materials Today*, 26, 101297.
- Janani, F. Z., Khair, H., Taoufik, N., Elhalil, A., Sadiq, M., Puga, A. V., ... & Barka, N. (2021). ZnO–Al₂O₃–CeO₂–Ce₂O₃ mixed metal oxides as a promising photocatalyst for methyl orange photocatalytic degradation. *Materials Today Chemistry*, 21, 100495.
- Kang, S. K., Kang, D. Y., Park, J. W., Son, K. R., & Kim, T. G. (2021). Work function-tunable ZnO/Ag/ZnO film as an effective hole injection electrode prepared via nickel doping for thermally activated delayed fluorescence-based flexible blue organic light-emitting diodes. *Applied Surface Science*, 538, 148202.
- Kannan, K., Radhika, D., Gnanasangeetha, D., Krishna, L. S., & Gurushankar, K. (2021). Y³⁺ and Sm³⁺ co-doped mixed metal oxide nanocomposite: Structural, electrochemical, photocatalytic, and antibacterial properties. *Applied Surface Science Advances*, 4, 100085.
- Van Khai, T., Thanh, V. M., & Dai Lam, T. (2018). Structural, optical and gas sensing properties of vertically well-aligned ZnO nanowires grown on graphene/Si substrate by thermal evaporation method. *Materials Characterization*, 141, 296-317.
- Khudiar, S. S., Nayef, U. M., Mutlak, F. A. H., & Abdulridha, S. K. (2022). Characterization of NO₂ gas sensing for ZnO nanostructure grown hydrothermally on porous silicon. *Optik*, 249, 168300.
- Klug, H. P., & Alexander, L. E. (1974). *X-ray diffraction procedures: for polycrystalline and amorphous materials* (p. 992).
- Lahkale, R., Sadik, R., Elhatimi, W., Bouragba, F. Z., Assekouri, A., Chouni, K., ... & Sabbar, E. (2022). Optical, electrical and dielectric properties of mixed metal oxides derived from Mg-Al Layered Double Hydroxides based solid solution series. *Physica B: Condensed Matter*, 626, 413367.
- Lao, X., Ren, X., Yan, Y., Jiang, H., Zhong, M., Kong, A., ... & Shi, L. (2022). Effects of dispersant on electrical properties of zinc-oxide varistors and methods to improve protection performance. *Journal of Electronic Materials*, 51(9), 5169-5180.
- Liu, Y., Wang, Z., Li, L., Gao, S., Zheng, D., Yu, X., ... & Xiong, Y. (2022). Highly efficient quantum-dot-sensitized solar cells with composite semiconductor of ZnO nanorod and oxide inverse opal in photoanode. *Electrochimica Acta*, 412, 140145.
- Menezes, P. W., Indra, A., González-Flores, D., Sahraie, N. R., Zaharieva, I., Schwarze, M., ... & Driess, M. (2015). High-performance oxygen redox catalysis with multifunctional cobalt oxide nanochains: morphology-dependent activity. *ACS Catalysis*, 5(4), 2017-2027.
- Nadeem, M. S., Munawar, T., Mukhtar, F., ur Rahman, M. N., Riaz, M., Hussain, A., & Iqbal, F. (2021). Hydrothermally derived co, Ni co-doped ZnO nanorods; structural, optical, and morphological study. *Optical Materials*, 111, 110606.
- Ney, V., Venkataraman, V., Henne, B., Ollefs, K., Wilhelm, F., Rogalev, A., & Ney, A. (2016). Co and Cu co-doped ZnO epitaxial films—A magnetically soft nano-composite. *Journal of Applied Physics*, 119(16), 163901.
- Qiu, P., Chen, H., & Jiang, F. (2014). Cobalt modified mesoporous graphitic carbon nitride with enhanced visible-light photocatalytic activity. *Rsc Advances*, 4(75), 39969-39977.

- Quan, Z., Li, D., Sebo, B., Liu, W., Guo, S., Xu, S., ... & Zhao, X. (2010). Microstructures, surface bonding states and room temperature ferromagnetisms of $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ thin films doped with copper. *Applied surface science*, 256(11), 3669-3675.
- Prabakar, C., Muthukumaran, S., & Raja, V. (2021). Investigation on microstructure, energy gap, photoluminescence and magnetic studies of Co and Cu in situ doped ZnO nanostructures. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32, 9702-9720.
- Rise, M. S., Ranjbar, A. H., Noori, H., & Saheb, V. (2022). Synthesis and characterization of ZnO nanorods-Zn₂SiO₄ nanoparticles-PMMA nanocomposites for UV-C protection. *Optical Materials*, 123, 111922.
- Safeen, A., Safeen, K., Shafique, M., Iqbal, Y., Ahmed, N., Khan, M. A. R., ... & Khan, R. (2022). The effect of Mn and Co dual-doping on the structural, optical, dielectric and magnetic properties of ZnO nanostructures. *RSC advances*, 12(19), 11923-11932.
- Shishodia, P. K. (2016). Effect of cobalt doping on ZnO thin films deposited by sol-gel method. *Thin Solid Films*, 612, 55-60.
- Subhan, M. A., Saha, P. C., Akand, M. A. R., Asiri, A. M., Al-Mamun, M., & Rahman, M. M. (2022). Highly sensitive and efficient hydrazine sensor probe development based on MoO₃/CuO/ZnO ternary mixed metal oxide nano-composites for sustainable environment. *Electrochemical Science Advances*, 2(1), e2100031.
- Sundarakannan, B., & Kottaisamy, M. (2022). Blue light excitable red emitting ZnO and its blend for high CRI white light emitting diodes applications. *Journal of Luminescence*, 241, 118447.
- Tauc, J., Grigorovici, R., & Vancu, A. (1966). Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *physica status solidi (b)*, 15(2), 627-637.
- Tiwari, N., Doke, S., Lohar, A., Mahamuni, S., Kamal, C., Chakrabarti, A., ... & Bhattacharyya, D. (2016). Local structure investigation of (Co, Cu) co-doped ZnO nanocrystals and its correlation with magnetic properties. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 90, 100-113.
- Vasudevan, J., Jeyakumar, S. J., Arunkumar, B., Jothibas, M., Muthuvel, A., & Vijayalakshmi, S. (2022). Optical and magnetic investigation of cu doped ZnO nanoparticles synthesized by solid state method. *Materials Today: Proceedings*, 48, 438-442.
- Vivek, S., Preethi, S., & Babu, K. S. (2022). Interfacial effect of mono (Cu, Ni) and bimetallic (Cu-Ni) decorated ZnO nanoparticles on the sunlight assisted photocatalytic activity. *Materials Chemistry and Physics*, 278, 125669.
- Yuan, H., Du, X., & Xu, M. (2016). Ferromagnetic mechanism of (Co, Cu)-codoped ZnO films with different Co concentrations investigated by X-ray photoelectron spectroscopy. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 79, 119-126.
- Wu, H., Li, C., Che, H., Hu, H., Hu, W., Liu, C., ... & Dong, H. (2018). Decoration of mesoporous Co₃O₄ nanospheres assembled by monocystal nanodots on g-C₃N₄ to construct Z-scheme system for improving photocatalytic performance. *Applied Surface Science*, 440, 308-319.
- Xu, M., Yuan, H., You, B., Zhou, P. F., Dong, C. J., & Duan, M. Y. (2014). Structural, optical, and magnetic properties of (Co, Cu)-codoped ZnO films with different Co concentrations. *Journal of Applied Physics*, 115(9), 093503.