

Siyah Çay (*Camellia sinensis*) Sulu Ekstraktı Kullanılarak Nanotanecikli ZnO İnce Filminin Üretilmesi ve Karakterize Edilmesi

Hakan ÇOLAK¹

ÖZET: Nanoteknoloji, malzeme biliminin önemli bir araştırma alanıdır. Özellikle, çevre dostu yöntemler kullanılarak nanoyapılı malzemelerin üretilmesi nanoteknoloji için daha da önemli hale gelmiştir. Çinko oksit (ZnO) nanoteknoloji için öne çıkan malzemeden bir tanesidir. Bu çalışmada, siyah çayın (*Camellia sinensis*) sulu ekstraktı kullanılarak ZnO nanotanecikleri üretildi ve döndürerek kaplama sistemi ile bir cam altlık üzerine ince film olarak kaplandı. Üretilen ZnO örneğinin tanımlanması ve kristal özelliklerinin belirlenmesi x-ışını difraksiyonu (XRD) ile gerçekleştirildi. XRD verilerinden ZnO örneğinin ortalama kristal boyutu 44 nm olarak hesaplandı. ZnO örneğinin morfolojik özellikleri alan emisyonlu-taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) ile incelendi ve ortalama tanecik boyutu yaklaşık 100 nm olarak ölçüldü. Üretilen ZnO örneğinin optik özellikleri mor ötesi-görünür bölge (UV-VIS) spektrofotometresi ile incelendi ve 350-1000 nm dalgaboyu aralığında % 90 üzerinde optik geçirgenlik gözlemlendi. Üretilen ZnO örneğinin elektriksel iletkenlik değerleri dört nokta dc sistemi ile ölçüldü ve sırasıyla 35 ve 550 °C ölçüm sıcaklıklarında $1.65 \cdot 10^{-8}$ ve $1.26 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ olarak belirlendi.

Anahtar kelimeler: Nanomalzemeler, ZnO, siyah çay (*Camellia sinensis*), yeşil sentez yöntemi.

Production and Characterization of Nanoparticle ZnO Thin Film by Using Black Tea (*Camellia sinensis*) Aqueous Extract

ABSTRACT: Nanotechnology is an important field of research in materials science. In particular, the production of nanostructured materials via environmentally friendly methods has become even more important for nanotechnology. Zinc oxide (ZnO) is one of the few materials that stand out for nanotechnology. In this study, ZnO nanoparticles were produced using black tea (*Camellia sinensis*) aqueous extract and coated on a glass substrate by a spin coating system. X-ray diffraction (XRD) system was used to characterize the produced ZnO sample and determine its crystal properties. The average crystal size of ZnO sample was calculated to be 44 nm from XRD results. Morphological properties of produced ZnO sample was examined by field emission-scanning electron microscopy (FE-SEM) and the average particle size was measured as about 100 nm. The optical properties of the produced ZnO sample were investigated by ultraviolet-visible region (UV-VIS) spectrophotometer and optical transparency was over 90 % in the range of 300 to 1000 nm. The electrical conductivity values of the produced ZnO sample were measured by four probe dc system, and determined to be $1.65 \cdot 10^{-8}$ and $1.26 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ at the measurement temperatures of 35 and 550 °C, respectively.

Keywords: Nanomaterials, ZnO, black tea (*Camellia sinensis*), green synthesis method.

¹ Hakan ÇOLAK (0000-0001-5338-1749), Çankırı Karatekin Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Çankırı, Türkiye
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Hakan ÇOLAK, hakancolak@karatekin.edu.tr

GİRİŞ

Nanoteknoloji, malzeme biliminin önemli bir araştırma alanıdır. Nanoteknoloji malzeme üretiminden başlayarak, mekanik, manyetik ve elektronik amaçlı işlemler gibi geniş spektrumlu bir uygulama alanına sahiptir. Nanoyapılı malzemeler farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir. Nanoyapılı malzemeler sahip oldukları geniş yüzey alanı nedeniyle atom benzeri davranışlar sergilemektedirler (Sirelkhatim ve ark., 2015). Sahip olduğu üstün özellikleri nedeniyle ZnO gibi yarıiletken malzemeler büyük ilgi çekmektedir. ZnO, oda sıcaklığında, 3.3 eV luk geniş bir bant aralığına sahiptir, doğada bol miktarda bulunmaktadır ve çevre dostu bir malzemedir (Lee ve ark., 2001). ZnO yarıiletken malzemesi ışık yayıcı diyotlar (LED), optoelektronik cihazlar, güneş pilleri, sıvı kristal ekranlar (LCD), gaz sensörleri ... vb. gibi bir çok cihaz uygulamalarında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Bagnall ve ark., 1997; Tang ve ark., 1998; Lee ve ark., 2006). Fotovoltaik uygulamalarda şeffaf iletken oksit (TCO) malzemesi olarak en yaygın kullanılan malzeme indiyum katkılı kalay oksittir (ITO). İndiyumun zehirli olması ve mevcut kaynaklarının kısıtlı olması nedeniyle alternatif TCO malzemesi arayışları başlamıştır. Ayarlanabilir elektriksel ve optik özelliklerinden dolayı ZnO tabanlı ince filmler bol miktarlarda bulunan ve daha güvenli olan alternatif bir TCO seçeneğidir. Ayrıca bu malzemelerin üretimleri kolaydır ve daha düşük maliyete sahiptirler. ZnO nanotaneçikler sol-jel, hidrotermal, sprey piroliz, kimyasal çökeltme ve termal bozunma gibi farklı yöntemlerle üretilebilir (Çolak ve Karaköse, 2017a). Geleneksel kimyasal sentez yöntemleri ise toksik atıkların oluşumuna sebebiyet verebilmektedirler (Sangeetha ve ark., 2011).

Endüstriyel uygulamalarda kullanılacak malzemelerin düşük maliyetle, kısa sürede ve çevre dostu olarak üretilebilmesi önem arz etmektedir. Son yıllarda nanoyapılı malzemelerin yeşil sentez yöntemi ile üretilmesi önemli bir tercih sebebi olmuştur. Yeşil sentez üretim yöntemleri basit ve ucuz olması, elde edilen nanoboyutlu taneçiklerin kararlılığının yüksek olması, ürünlerin toksik olmaması ve büyük ölçekli üretim uygulamaları için elverişli olması nedeniyle öne çıkmaktadır (Sangeetha ve ark., 2011). Genellikle, yeşil sentez yöntemi bitki ekstraktları ve mikroorganizmalar gibi farklı biyolojik sistemler kullanılarak inorganik nanoyapıların üretimi için kullanılmaktadır (Çolak ve Karaköse, 2017b; Çolak ve ark., 2017; Shende ve

ark., 2017). Nanoboyutlu taneçikler daha yüksek yüzey aktivitesi ve gelişmiş fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir. Ayrıca, nanotaneçikler boyut olarak küçüldükçe daha yüksek bir yüzey-hacim oranına sahip olmaktadır (Esparza-Gonzalez ve ark., 2016).

Çay, dünyada sudan sonra en çok tüketilen içecektir (Narin ve ark., 2004). Çayın faydalı etkileri, yapısında bulunan fenolik bileşiklere bağlı güçlü antioksidan aktiviteye sahip olmasından kaynaklanmaktadır (Tariq ve Reyaz, 2012). Çaydaki kimyasal bileşenler arasında alkaloidler (teobromin, kafein, teofilin), polifenoller (kateşinler, flavonoidler), amino asitler, polisakkaritler, uçucu asitler, vitaminler ve lipitler bulunur (Adnan ve ark., 2013).

Bu çalışmada, geniş uygulama alanına sahip nanotaneçikli ZnO ince filmi uygulama kolaylığına sahip ve çevre dostu olan yeşil sentez yöntemi ile üretilmiştir. Bu amaçla çay (*Camellia sinensis*) yapraklarının sulu ekstraktı indirgeyici ajan olarak tercih edildi. Zn-kompleks moleküllerini ihtiva eden çözelti kullanılarak döndürerek kaplama sistemi yardımıyla cam altlık üzerine ince film üretimi gerçekleştirildi. Bu şekilde çay yapraklarının sulu ekstraktı kullanılarak yeşil sentez yöntemi ile ZnO ince film üretimi ilk kez bu çalışmada rapor edilmektedir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Siyah çay Çankırı'daki marketlerden temin edildi. Çinko kaynağı olarak $Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$ (% 99.9, Sigma-Aldrich, Germany) kullanıldı. Tüm deneysel işlemlerde deiyonize su (dd H_2O) kullanıldı. Nanotaneçikli ZnO ince filmi üretimi için cam altlık olarak mikroskop camı (35x10x1 mm) kullanıldı. Film kaplama işleminden önce cam altlık fırça yardımıyla deterjan ile yıkandı, sıcak musluk suyu ile durulandı, ultrasonik banyo ortamında sırasıyla etanol ve dd H_2O içinde 15'er dakika süreyle bekletildi ve son olarak yüksek saflıkta azot gazı ile kurutma işlemi gerçekleştirildi. Temin edilen siyah çay yaprakları musluk suyu ve dd H_2O ile yıkandı ve kurutuldu.

Belirli bir miktarda alınan siyah çay 100 mL hacimde dd H_2O içinde kaynatıldı, oda sıcaklığına kendiliğinden soğutuldu ve süzgeç kağıdı ile süzülde. Hazırlanan sulu siyah çay ekstraktı içine belirli miktarda $Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$ ilave edildi, manyetik karıştırıcı ile belirli bir sıcaklıkta son hacim 10 mL kalana kadar ısıtılarak karıştırma

işlemine devam edildi. Nihai olarak elde edilen bu çözelti yüzey temizliği yapılmış cam altlık üzerine döndürerek kaplama sistemi ile kaplandı.

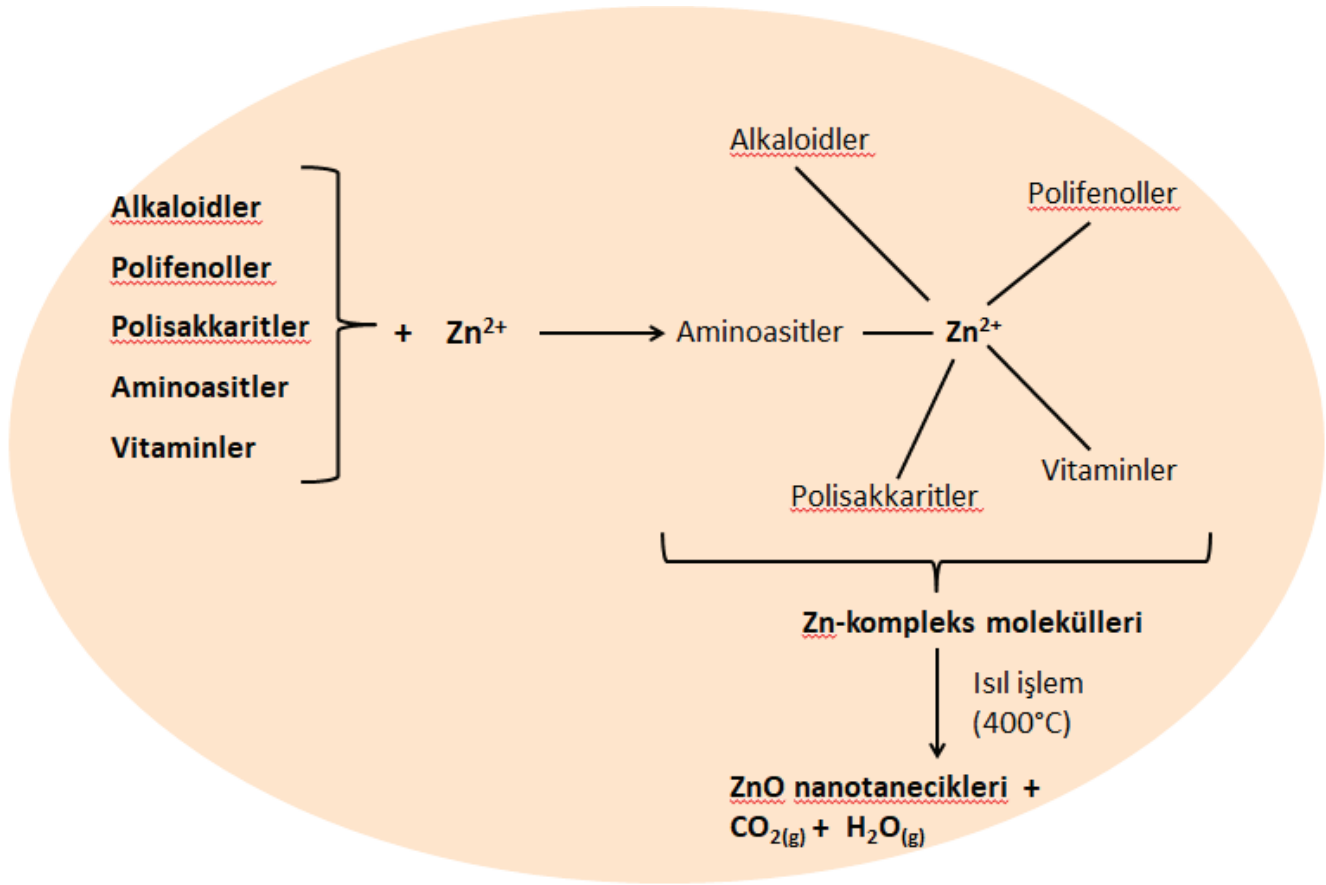
İnce film kaplama işlemi ayrıntılı olarak bir diğer çalışmada verilmiştir (Çolak ve Karaköse, 2017b). İstenilen kalınlıkta film elde edebilmek için bu kaplama işlemi döngüsü üç defa aynen tekrar edilmiştir. Elde edilen ince film yapısal, morfolojik, elektriksel ve optiksel özellikleri yönünden sırasıyla XRD (Bruker AXS D8), FE-SEM (Zeiss Ultra Plus Gemini), dört

nokta dc ve Uv/vis spektrofotometre (Rayleigh UV-2601) yöntemleri kullanılarak karakterize edildi.

BULGULAR VE TARTIŞMA

XRD Sonuçları

Sulu çay ekstraktı ile $Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$ 'ın bir arada bulunduğu reaksiyon ortamı ve neticesinde ZnO nanotaneciklerinin oluşum reaksiyon mekanizması şekil 1'deki gibi şematize edilerek gösterilebilir:

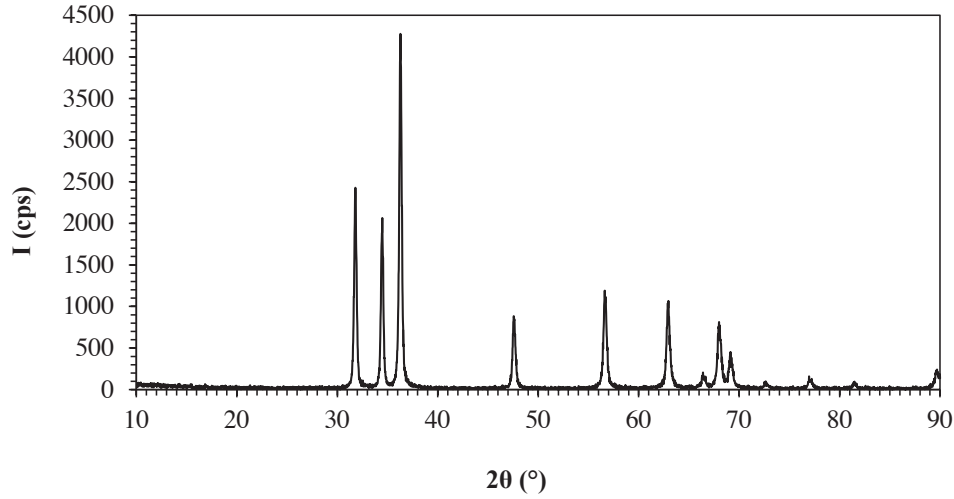


Şekil 1. ZnO nanotaneciklerin oluşumu için muhtemel reaksiyon mekanizmasının şematik gösterimi (Çolak ve Karaköse, 2017b)

Alkaloid / polifenol / polisakkarit / aminoasit / vitamin molekülleri Zn^{2+} iyonu ile reaksiyona girerek (Zn-alkaloid) / (Zn-polifenol) / (Zn-polisakkarit) / (Zn-aminoasit) / (Zn-vitamin) kompleks moleküllerini oluştururlar. Kompleks molekülleri içeren çözelti cam altlık üzerine döndürerek kaplama sistemi ile kaplandıktan sonra desikatör içinde kurutulur, daha sonra 400 °C'de ısıtılma tabi tutulur ve böylece Zn-

kompleks moleküller ZnO nanotaneciklerine dönüşür (Kumar ve ark., 2014).

Açığa çıkan CO_2 (g) ve H_2O (g) molekülleri ise toksik özellik göstermezler. Bu nedenle, bu yeşil sentez yöntemi çevre dostu olarak nitelendirilebilir. Elde edilen nanotanecikli ZnO ince filminin XRD deseni şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 2. Nanotaneçikli ZnO ince film örneğinin XRD deseni

Bu XRD deseni, hekzagonal (würtzit) birim hücre türünde indislenmiştir (PDF Card No: 2300113). Bu desendeki yüksek şiddete sahip piklerin varlığı ve zemin ışımalarına ait şiddetin çok düşük olması nedeniyle üretilen ZnO nanotaneçiklerinin kristal kalitesinin çok yüksek olduğu anlaşılmaktadır. ZnO kristalinin birim hücre sabitleri XRD verileri kullanılarak hesaplanmıştır

ve sırasıyla a ve c sabitleri 3.2528 ve 5.2112 Å olarak bulunmuştur. Bulunan bu değerler standart veriler ile oldukça uyumludur (PDF Card No: 2300113). XRD deseninde ikincil fazlara (veya safsızlıklara) ait pikler bulunmamaktadır. XRD deseninden elde edilen (hkl) değerleri, pik konumları ve şiddetlerine ait sonuçlar çizelge 1’de verilmiştir.

Çizelge 1. ZnO örneğinin ölçülen XRD değerleri

No	h	k	l	2θ (°)	d [Å]	$I I_0^{-1}$
1	1	0	0	31,784	2,8131	56,7
2	0	0	2	34,435	2,6023	45,0
3	1	0	1	36,269	2,4748	100
4	1	0	2	47,544	1,9109	24,5
5	1	1	0	56,616	1,6244	36,1
6	1	0	3	62,860	1,4772	35,4
7	2	0	0	66,400	1,4067	4,4
8	1	1	2	67,941	1,3785	28,6
9	2	0	1	69,110	1,3580	12,6
10	0	0	4	72,621	1,3008	2,6
11	2	0	2	76,940	1,2382	4,7
12	1	0	4	81,441	1,2382	2,6
13	2	0	3	89,665	1,0934	7,9

XRD deseni verileri kullanılarak aşağıdaki Scherrer eşitliği yardımıyla ortalama kristal boyutu hesaplanmıştır:

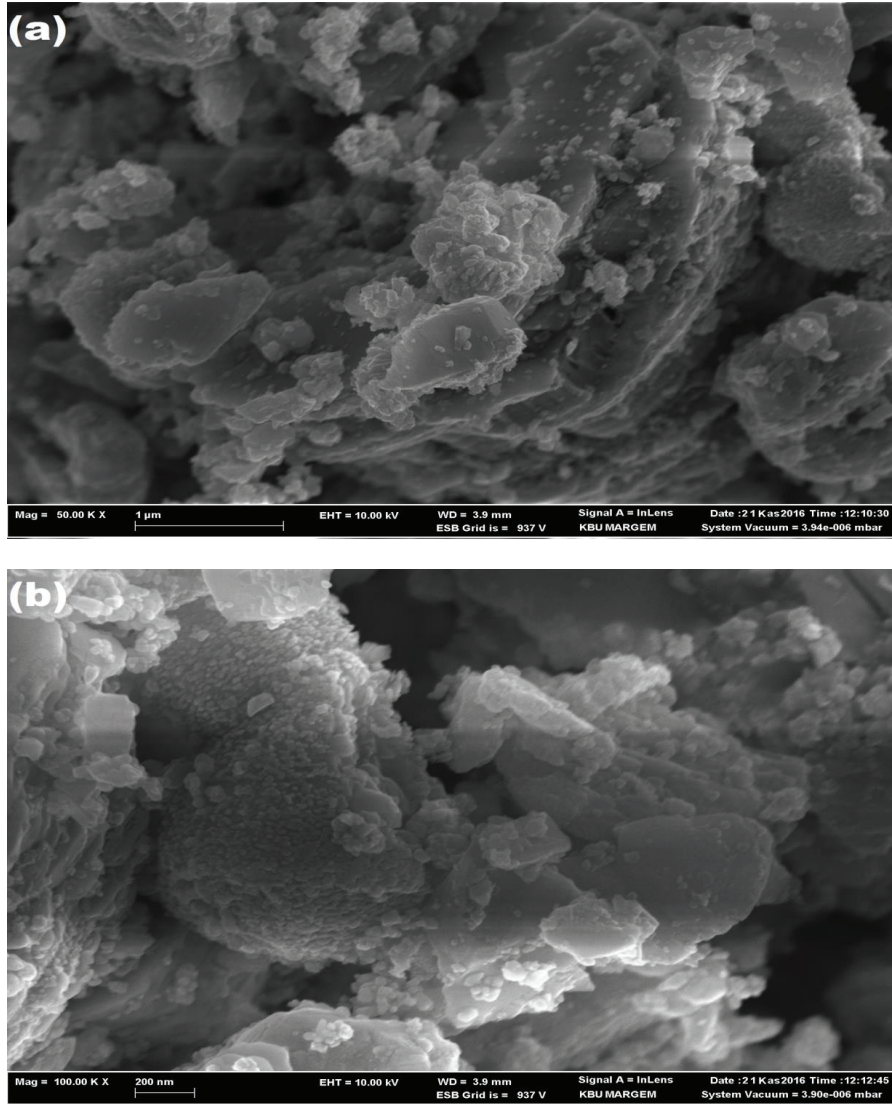
$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

burada, D ortalama kristal boyutu, K yaklaşık değeri 0.9 olan sabit bir değer, λ kullanılan x-ışınlarının dalga boyu ve $\text{CuK}\alpha$ ışınması için bu değer 1.542 \AA , β en şiddetli pikin yarı yükseklikteki genişliği ve θ Bragg (difraksiyon) açısıdır. Ortalama kristal boyutu 44 nm olarak bulunmuştur. Atkestanesi (*Aesculus hippocastanum*), limon (*Citrus aurantifolia*) kabuğu ve kekik (*Thymus vulgaris*) sulu ekstraktlarını kullanarak sentezlediğimiz ZnO örneklerinin ortalama kristal boyutu sırasıyla 40 , 35 ve 42 nm olarak hesaplanmıştır (Çolak ve ark., 2017; Çolak ve Karaköse, 2017a; Çolak ve Karaköse, 2017b). Bu sonuçlarla karşılaştırıldığında siyah çay ekstraktı kullanılarak ta yeşil sentez yöntemiyle nanotanecikli ZnO örneğinin sentezlenebildiği söylenilebilmektedir. Ancak, bu durumda sentezlenen ZnO örneği biraz daha büyük kristal boyutuna sahiptir.

FE-SEM Ölçüm Sonuçları

ZnO nanotaneciklerinin endüstriyel uygulamalar için yüzey özelliklerinin belirlenmesi amacıyla SEM analizleri çok önemlidir. ZnO nanotanecik örneğinin farklı büyütmelelerdeki FE-SEM mikro fotoğrafları şekil 3'te görülmektedir.

Bu görüntülerden, sentez aşamasında uygulanan nihai ısı işlem sıcaklığının etkisiyle ZnO-nanotaneciklerinin kümelenerek 100 nm boyutunda tanecikler oluşturduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca, alınan kesit görüntüsünden cam altlık üzerindeki nanotanecikli ZnO ince filminin kalınlığı yaklaşık olarak 210 nm olarak belirlenmiştir.



Şekil 3. Nanotanecikli ZnO film örneğinin farklı büyütmelelerdeki FE-SEM görüntüleri

Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonuçları

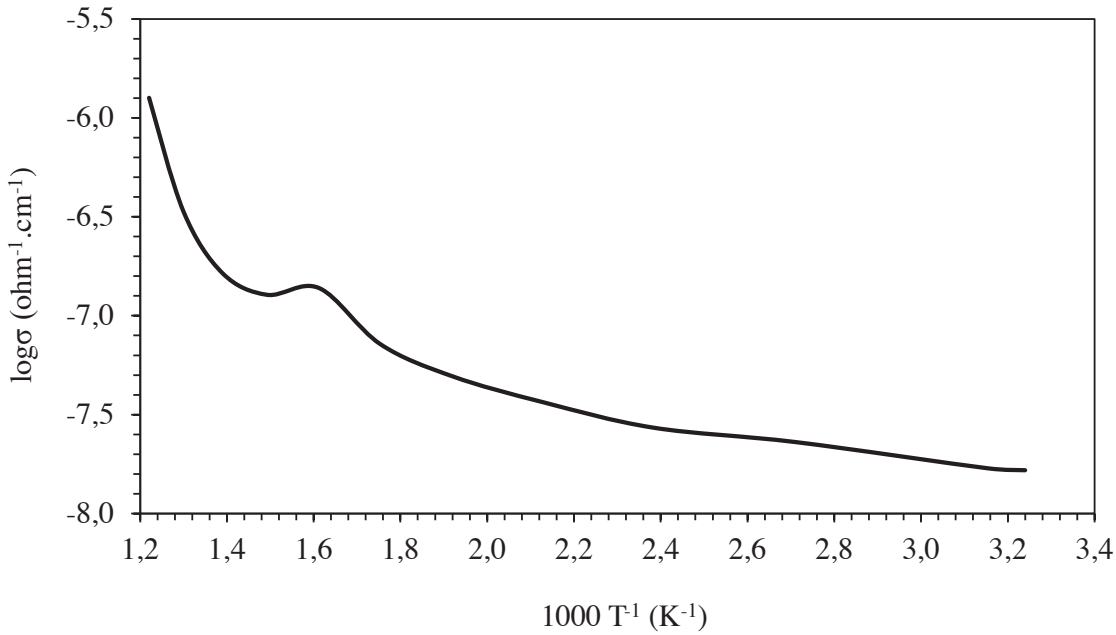
Nanotaneçikli ZnO ince film örneğinin elektriksel iletkenliği dört nokta dc yöntemi ile ölçüldü. Hesaplamalar için aşağıdaki eşitlik kullanıldı:

$$\sigma = \frac{I}{V} G^{-1} \quad (2)$$

burada σ iletkenlik değeri, I akım değeri, V gerilim değeri ve G geometrik yapı düzeltme faktörüdür (Yılmaz ve ark., 2008). ZnO örneğinin elektriksel iletkenliğindeki değişim yapısı ile ilişkilidir. Ayrıca, uygulanan ısı işlem ZnO örneğinin yapısal özelliklerini ve buna bağlı olarak ta elektriksel özelliklerini değiştirmektedir (Lee ve ark., 2001; Yılmaz ve ark., 2008). Bu doğrultuda, sıcaklığa bağlı olarak gerçekleştirilen elektriksel iletkenlik ölçümleri ZnO örneğinin yapısındaki muhtemel değişiklikler hakkında önemli bilgiler vermektedir (Yılmaz ve ark., 2008). Elektriksel iletkenliğin sıcaklığa karşı değişimini gösteren $\log \sigma - 10^3/T$ grafiği şekil 4'te verilmiştir. Ayrıca, farklı ölçüm sıcaklıklarındaki

elektriksel iletkenlik değerleri çizelge 2'de verilmiştir. Şekil 4'teki grafikte nanotaneçikli ZnO ince film örneğinin elektriksel iletkenliğinin sıcaklıkla arttığı görülmektedir. Bu değişim, ZnO ince film örneğinin yarıiletken davranış sergilediğini göstermektedir.

ZnO, kristal yapısında bulunan O^{2-} boşlukları ile arayer konumlarında bulunan Zn atomları nedeniyle n -tipi bir yarıiletken malzemedir ve aynı zamanda non-stokiyometriktir (Lee ve ark., 2001). ZnO'nin elektriksel iletkenliği, yüksek sıcaklıklarda meydana gelen doğal kusurların kontrol edilmesiyle ayarlanabilmektedir (Sawalha ve ark., 2009).



Şekil 4. Nanotaneçikli ZnO ince film örneğinin elektriksel iletkenlik-sıcaklık değişimi

Çizelge 2. Nanotaneçikli ZnO ince film örneğinin elektriksel iletkenlik değerleri

İletkenlik $\sigma (ohm^{-1}.cm^{-1})$	Ölçüm Sıcaklığı (°C)											
	35	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500	550
	1,66	1,70	2,30	2,72	3,66	4,94	7,20	1,38	1,28	1,64	3,36	1,26
	$*10^{-8}$	$*10^{-8}$	$*10^{-8}$	$*10^{-8}$	$*10^{-8}$	$*10^{-8}$	$*10^{-8}$	$*10^{-7}$	$*10^{-7}$	$*10^{-7}$	$*10^{-7}$	$*10^{-6}$

Genellikle, bir yarıiletken malzemenin elektriksel iletkenliği sıcaklıkla artmaktadır. Toplam elektriksel iletkenlik aşağıdaki gibi gösterilebilir:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad (3)$$

burada E_a aktivasyon enerjisi, σ_0 mutlak T sıcaklığındaki elektriksel iletkenlik ve k Boltzmann sabitidir (Khan ve ark., 2016). E_a değeri aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanabilir:

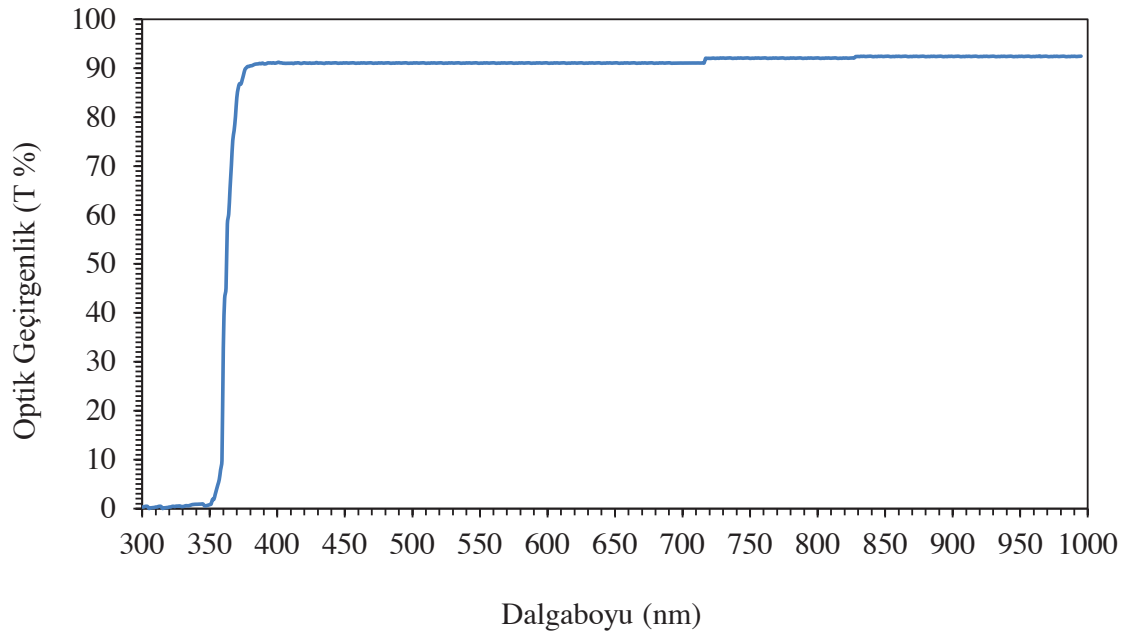
$$\log \sigma = -\frac{E_a}{k} \frac{1}{T} + \log \sigma_0 \quad (4)$$

$\log \sigma - 10^3/T$ grafiğinin eğimi $-E_a/k$ ifadesine eşittir ve buradan E_a değeri 0.143 eV olarak hesaplanmıştır.

Optik Geçirgenlik Ölçüm Sonuçları

Nanotanecikli ZnO ince film örneğinin 300-1000 nm dalgaboyu aralığındaki optik geçirgenliği şekil 5'te görülmektedir. Grafikten optik geçirgenliğin %

90 üzerinde olduğu anlaşılmaktadır. Optik geçirgenlik değerinin yüksek olması üretilen nanotanecikli ZnO ince film örneğinin kristal kalitesinin yüksek olduğunu göstermektedir.



Şekil 5. Nanotanecikli ZnO ince film örneğinin optik geçirgenlik spektrumu

Optik band aralığı (E_g) ile $h\nu$ foton enerjisi arasındaki ilişki aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanabilir (Hong ve ark., 2008):

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

Şekil 5'teki grafik kullanılarak nanotaneçikli ZnO ince film örneğinin E_g değeri 3.39 eV olarak hesaplanmıştır ve bu sonucun literatür verileri ile oldukça uyumlu olduğu belirlenmiştir (Çolak ve Karaköse, 2017a).

SONUÇ

Siyah çayın (*Camellia sinensis*) sulu ekstraktı kullanılarak nanotaneçikli ZnO ince film örneği

sentezlenebilmiştir. Kullanılan yöntem çevre dostu yeşil sentez yöntemidir. Hem XRD, hem elektriksel iletkenlik hem de optik geçirgenlik sonuçlarından sentezlenen nanotaneçikli ZnO ince film örneğinin kristal kalitesinin yüksek olduğu ve homojen bir yapıya sahip olduğu gözlenmiştir. Yeşil sentez yönteminin nanotaneçikli ZnO üretimi için uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

- Adnan M, Ahmad A, Ahmed A, Khalid N, Hayat I, Ahmed I, 2013. Chemical Composition and Sensory Evaluation of Tea (*Camellia sinensis*) Commercialized in Pakistan, Pakistan Journal of Botany, 45 (3): 901-907.
- Bagnall D, Chen Y, Zhu Z, Yao T, Koyama S, Shen M, Goto T, 1997. Optically Pumped Lasing of ZnO at Room Temperature Applied Physics Letters, 70 (17): 2230-2232.
- Çolak H, Karaköse E, 2017a. Green Synthesis and Characterization of Nanostructured ZnO Thin Films Using *Citrus aurantifolia* (Lemon) Peel Extract by Spin Coating Method, Journal of Alloys and Compounds, 690: 658-662.
- Çolak H, Karaköse E, 2017b. Structural, Electrical and Optical Properties of Green Synthesized ZnO Nanoparticles Using Aqueous Extract of Thyme (*Thymus vulgaris*). Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 28 (16): 12184-12190.
- Çolak H, Karaköse E, Duman F, 2017. High Optoelectronic and Antimicrobial Performances of Green Synthesized ZnO Nanoparticles by Using *Aesculus hippocastanum*. Environmental Chemistry Letters, 15 (3): 547-552.
- Esparza-Gonzalez SC, Sanchez-Valdes S, Ramirez-Barron SN, Loera-Arias MJ, Bernal J, Ivan Melendez-Ortiz H, Betancourt-Galindo R, 2016. Effects of Different Surface Modifying Agents on the Cytotoxic and Antimicrobial Properties of ZnO Nanoparticles. Toxicology in Vitro, 37: 134-141.
- Hong CS, Park HH, Park HH, Chang HJ, 2008. Optical and Electrical Properties of ZnO Thin Film Containing Nano-sized Ag Particles. Journal of Electroceramics, 22(4): 353-356.
- Khan MI, Bhatti KA, Qindeel R, Bousiakou LG, Alonizan N, e-Aleem F, 2016. Investigations of the Structural, Morphological and Electrical Properties of Multilayer ZnO/TiO₂ Thin Films, Deposited by Sol-gel Technique. Results in Physics, 6: 156-160.
- Kumar B, Smita K, Cumbal L, Debut A, 2014. Green Approach for Fabrication and Applications of Zinc Oxide Nanoparticles. Bioinorganic Chemistry and Applications, 2014: 523869-523875.
- Lee JB, Le HJ, Seo SH, Park JS, 2001. Characterization of Undoped and Cu-doped ZnO Films for Surface Acoustic Wave Applications. Thin Solid Films, 398-399: 641-646.
- Lee W, Kang J, Chang K, 2006. Electronic Structure of Phosphorus in ZnO. Physica B: Condensed Matter, 376-377: 699-702.
- Narin İ, Çolak H, Türkoğlu O, Soylak M, Doğan M, 2004. Heavy Metals in Black Tea Samples Produced in Turkey. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 72 (4): 844-849.
- Sangeetha G, Rajeshwari S, Venkatesh R, 2011. Green Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles by Aloe Barbadensis Miller Leaf Extract: Structure and Optical properties. Materials Research Bulletin, 46 (12): 2560-2566.
- Sawalha A, Abu-Abdeen M, Sedky A, 2009. Electrical Conductivity Study in Pure and Doped ZnO Ceramic System. Physica B: Condensed Matter 404: 1316-1320.
- Shende S, Gade A, Rai M, 2017. Large-Scale Synthesis and Antibacterial Activity of Fungal-Derived Silver Nanoparticles. Environmental Chemistry Letters, 15 (3): 427-434.
- Sirelkhatim A, Mahmud S, Seeni A, Kaus NHM, Ann LC, Bakhori SKM, Hasan H, Mohamad D, 2015. Review on Zinc Oxide Nanoparticles: Antibacterial Activity and Toxicity Mechanism. Nano-Micro Letters, 7(3): 219-242.
- Tang Z, Wong G, Yu P, Kawasaki M, Ohtomo A, Koinmura H, Segawa Y, 1998. Room-Temperature Ultraviolet Laser Emission from Self-Assembled ZnO Microcrystallite Thin Films. Applied Physics Letters, 72 (25): 3270-3272.
- Tariq AL, Reyaz AL, 2012. Phytochemical Analysis of *Camellia sinensis* Leaves. International Journal of Drug Development and Research, 4 (4): 311-316.
- Yilmaz S, Turkoglu O, Belenli I, 2008. Measurement and Properties of the Ionic Conductivity of β -Phase in the Binary System of $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$. Materials Chemistry and Physics, 112: 472-477.