

# Elektrodepozisyon Yapılan ZnO İnce Filmlerinin Korozyon Davranışı

## Corrosion Behaviour of Electrodeposited ZnO Thin Films

Kübra ÇINAR DEMİR\*

Atatürk Üniversitesi, Oltu Yerbilimleri Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, 25400 Erzurum

• Geliş tarihi / Received: 09.09.2019 • Düzeltilerek geliş tarihi / Received in revised form: 29.01.2020 • Kabul tarihi / Accepted: 31.01.2020

### Öz

Elektrokimyasal büyütme metodu, homojen ince filmlerin oluşumunun mümkün olması, düşük maliyeti, nano-yapıların elde edilebilirliğinin kolaylığı, büyük yüzey alanlı büyütme yöntemlerinin gerçekleştirilebilirliği ve stokiometriyede kontrolü gibi avantajlara sahip olması nedeniyle yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu çalışmada, nano-yapılı çinko oksit (ZnO) ince filmler elektrokimyasal büyütme metodu kullanılarak indiyum tin oksit (ITO) kaplı cam altlıklar üzerine büyütülmüştür. Filmlerin kalitesi üzerine katodik potansiyel, zaman, sıcaklık ve pH etkileri analiz edilmiştir. ZnO ince filmler dimetil sülfoksit'te (DMSO) 130 °C sıcaklıkta 3600 sn büyütme süresinde -1.0 V katodik potansiyelde elde edilmiştir. X-ışını kırınımı (XRD) analizi, ZnO ince filmlerin açıkça (0002) tercihi yöneliminde tek kristal özelliğe sahip olduğunu doğrulamaktadır. Soğurma ölçümlerine göre, ZnO filminin optik band aralığı (Eg) 3.4 eV olarak hesaplanmıştır. ITO altlık üzerine elektrodepozisyon yapılan ZnO ince filmlerin korozyon özellikleri elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve Tafel ölçümleriyle incelenmiştir. Nyquist, açık devre potansiyeli (OCV) ve Bode analizi ZnO'nun yapısal değişimini ve korozyon davranışını anlamak için oluşturulmuş ve Nyquist eğrisine fit yapılarak elde edilen çözelti direnci (Rs), polarizasyon direnci (Rp), sabit faz elementi (CPE<sub>dl</sub>) ve sabit faz elementi üstel değeri (n) sırasıyla 49.61 Ω, 4.97x10<sup>-6</sup> Ω, 6.75x10<sup>-6</sup> Ω<sup>-1</sup>.s.cm<sup>-2</sup> ve 0.940 olarak hesaplanmıştır. Tafel eğrisine fit yapılarak elde edilen korozyon potansiyeli (E<sub>kor</sub>) ve korozyon akımı (I<sub>kor</sub>) sırasıyla -0.199 V ve 2.97x10<sup>-8</sup> A olarak elde edilmiştir. Tüm ölçümler dikkate alındığında, büyük korozyon direncinin nedeninin büyütme sırasında oluşan kusurların artmasına bağlı olarak yüzey pasivasyonu ile açıklanabilir.

**Anahtar kelimeler:** EIS, Elektrodepozisyon, Tafel, XRD, ZnO

### Abstract

Electrochemical deposition method (ECD) has been widely used due to its advantages in stoichiometry control, large area growth, easy to form nano-structures, being low cost, possible formation of homogeneous thin films. In this study, nanostructured zinc oxide (ZnO) thin films were deposited on Indium tin oxide (ITO)-coated glass substrate using ECD. The effects of cathodic potential, time, temperature and pH on quality of the films were examined. ZnO thin films were achieved with in cathodic potential with -1.0 V and deposition time with 3600 seconds at temperature 130°C in dimethyl sulfoxide (DMSO). X-ray diffraction (XRD) analysis confirmed clearly that the ZnO thin films have single crystalline properties with a strong c-axis (0002) preferential orientation. According to the absorption measurements, the optical bandgap of the ZnO film was calculated as Eg 3.4 eV. ZnO thin films electrodeposited on ITO substrate were studied with Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) and Tafel measurements. Nyquist, open circuit potential and Bode analysis were evaluated to find out the structural changing of ZnO and its corrosion behavior. With the help of these plots, solution resistance (Rs), polarization resistance (Rp), a constant phase element (CPE) and a CPE exponent (n) were calculated as 49.61 Ω, 4.97x10<sup>-6</sup> Ω, 6.75x10<sup>-6</sup> Ω<sup>-1</sup>.s.cm<sup>-2</sup>, 0.940, respectively. Also, we examined the ZnO thin films corrosion features with the help of tafel measurements. Considering all these measurements, the possible reason of increasing corrosion resistance can be interpreted as surface passivation depending on increasing defects caused by deposition.

**Keywords:** EIS, Electrodeposition, Tafel, XRD, ZnO

\* Kübra ÇINAR DEMİR; kubra.cinar@atauni.edu.tr, Tel: (0442) 816 5935, orcid.org/0000-0001-7528-3138

## 1. Giriş

ZnO, 3.3 ile 3.5 eV arasında değişen direkt band aralıklı n-tipi bir yarıiletkenidir. ZnO'nun diğer geniş band aralıklı yarıiletkenlere göre en önemli avantajlarından biri de üç kat daha büyük eksiton bağlanma enerjisine sahip olmasıdır (60 meV). Yarıiletken teknolojisinde geniş bir uygulama alanına sahip olan ZnO bileşik yarıiletkeni, moleküler demet epitaksi (MBE) (Przedziecka vd., 2019), radyo frekansı magnetron saçılma (RF magnetron sputtering) (Wittkamper vd., 2019), kimyasal buhar biriktirme (CVD) (Fay vd., 2005), sprey proliz (Tharsika vd., 2019), kimyasal banyo biriktirme (CBD) (Pellegrino vd., 2019) ve elektrodepozisyon (Pan vd., 2019; Pei vd., 2019; Sharma vd., 2019; Wang vd., 2019) gibi pek çok farklı teknikte büyütülmektedir.

Fahoume vd. (2006) ZnO ince filmlerini, çinko klorür kullanarak hazırlanan çözeltide ve hava akışının sürekli olduğu bir ortamda elektrodepozisyon işlemiyle hem indiyum kalay oksit kaplı cam altlıklar hem de bakır altlıklar üzerine büyüttüklerini açıklamışlardır. ZnO filmlerin yapısal ve morfolojisi üzerine pH etkisini araştırmışlar ve optimum şartlarını belirlemişlerdir. Ayrıca filmlerin büyüme kinetiklerini de incelemişlerdir. Asidik çözeltilerde ZnO büyüme hızının bazik bir çözeltiden daha hızlı olduğunu ortaya çıkarmışlardır. Filmlerin yapısını XRD, geçirimli elektron mikroskopu kullanılarak çalışmışlar ve XRD analizleriyle filmlerin pH:4'te hegzagonal krsital yapıya sahip polikristal olduğunu göstermişlerdir. ZnO'nun optik geçirgenliğinin değişen film kalınlığıyla azaldığını göstermiş ve optik enerji band aralığını 3.26 eV olarak hesaplamışlardır (Fahoume vd., 2006).

Weng vd. (2005) ZnO ince filmleri indiyum kaplı cam altlıklar üzerine 65 °C'de bir Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sulu çözeltisinde elektrodepozisyon yaparak büyüttüklerini açıklamışlardır. XRD çalışmaları da elde edilen ZnO filmlerin hegzagonal wurtzite yapıya sahip polikristal olduğunu göstermiştir. Uygulanan voltajlar, büyüme zamanı ve tavlama sıcaklığı gibi çeşitli çalışma koşulları kontrol edilmiş ve uygulanan şartlara göre ZnO filmler hemen hemen 180 nm'den 320 nm'ye kadar değişen tanecik büyüklüğüne sahip farklı morfolojiler sunduğu gözlenmiştir. Büyütmeler -0.9 ile -1.0 V potansiyede yürütülmüştür. ZnO filmler kompakt ve homojen bir yapıda ve filmlerin geçirgenliğinin 500 nm'de % 95'e yakın olduğunu açıklamışlardır. Yine farklı şartlar altında büyütülen ZnO filmlerin band aralığındaki

değişimleri de incelediklerini açıklamışlardır (Weng vd., 2005).

Gao vd. (2006) ZnO ince filmleri iletken altlıklar üzerine elektrokimyasal büyüme metoduyla hazırladıklarını açıklamışlardır. ZnO ince filmlerin oldukça şiddetli (002) yöneliminde hegzagonal wurtzite yapıya sahip olduğu ortaya çıkmıştır. Spesifik kristal morfolojisi, mevcut proses için kendine has özelliklerden biri olan oryantasyon eki modu vasıtasıyla büyüme mekanizmasına katkıda bulunabilir. Çünkü yüksek çözünürlüklü AFM görüntülerinde katlı yapı ortaya çıkmıştır. Filmin yüksek geçirgenlik özelliği gösterdiği ve 3.3 eV optik bant aralığı enerjisine sahip olduğu açıklanmıştır. N<sub>2</sub> ve Ar gazı ortamında tavlama sonrası, güçlü yeşil emisyon tek başına iyonize olmuş oksijen kusurlarının ortaya çıkışıyla ilişkili olduğu gözlenmiştir. Tavlama şartlarını optimize ederek emisyon şiddetinin oldukça iyileştirilmesiyle bu metodun ZnO yeşil fosforunun hazırlanması için kullanılan geleneksel metodun yerini almasının umut verici olabileceği açıklanmıştır (Gao vd., 2006).

Taleb vd. (2019) ITO altlık üzerine elektrokimyasal olarak -0.5 V ile -0.8 V arasında değişen farklı potansiyelerde büyüttükleri ZnO ince filmlerin kalıcı zayıf manyetik alandaki etkilerini incelemişlerdir. Büyütmeler SEM, EDX ve elektrokimyasal testlerle karakterize edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, -0.5 V altında magnetik alan varlığında kristal boyutunda artış ve -0.8 V büyüme potansiyeli altında ZnO büyütmelerin büyük kristallerinin sayısında azalma gözlenmiştir. Bir hafta korozyondan sonra zayıf magnetik alan altında mevcut büyütmelerin açık devre potansiyelinin, polarizasyon eğri parametrelerinin ve kristalografik parametrelerin değiştiği açıklanmıştır (Taleb vd., 2019).

Xie vd. (2011) Cu altlıklar üzerine radyo frekanslı magnetron saçırma metoduyla amorf Zn ve ZnO ince filmleri hazırladıklarını ve XRD, SEM ve Raman spektroskopisi ile karakterize ettiklerini açıklamışlardır. İnce filmlerin elektrokimyasal performansı galvanostatik dönüşüm ve dönüşümlü voltametri ile çalışılmıştır. Filmlerin, Li-iyon kimyasal difüzyon katsayıları galvanostatik aralıklı titrasyon tekniği ve elektrokimyasal empedans spektroskopisiyle belirlenmiştir. Amorf Zn ve ZnO filmlerinin hemen hemen 10<sup>14</sup>'ten 10<sup>12</sup> cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup> arasında değişen benzer difüzyon değerleri gösterdiğini açıklamış ve benzer Li-iyon taşıma karakteristikleri hem galvanostatik aralıklı titrasyon tekniğiyle hem de elektrokimyasal

empedans spektroskopisiyle tekniğiyle belirlendiğini ifade etmişlerdir (Xie vd., 2011).

Kouhestanian vd. (2016) son yıllarda ZnO nanoyapıların, eşsiz taşıma özellikleri nedeniyle, boya sentezli güneş pili foto-anotlarının oluşumunda oldukça dikkat çektiğini açıklamışlardır. Bu çalışmada TiO<sub>2</sub> tabanlı boya duyarlı güneş hücreleri (DSSC) performansı korunurken, bir kronoamperometrik metod, rekombinasyon merkezlerini azaltmak ve TiCl<sub>4</sub> ön işlemine uygun bir alternatif olarak ZnO yapıları oluşturmak için gerçekleştirilmiştir. Büyütmeyi kontrol etmek için ZnO elektrodepozisyonu üzerine polivinil alkolün etkisi ve ZnO yapıların kristalleşmesi araştırılmıştır. ZnO/TiO<sub>2</sub> tabanlı boya duyarlı güneş pilleri N719 rutenyum boyası kullanılarak oluşturulmuş ve tüm fotovoltaiik parametreler karakterize edilmiştir. Akım verimi için uyarıcı fotonun (IPCE) elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), dönüşümlü voltametri (CV) ve pil performansında önemli bir gelişme ile sonuçlanan pil özelliklerini çalışmak için VOC bozunum teknikleri kullanılmıştır (Kouhestanian vd., 2016).

Maleki-Ghaleh vd. (2016) nanoyapılı ZnO ince filmleri elektrodepozisyon işlemiyle flor katkılı kalay oksit (FTO) altlık üzerine sentezlediklerini açıklamışlardır. Filmlerin yapısı ve fotokatalitik davranışı üzerine uygulanan voltajın etkisini incelemişlerdir. Büyütmeler, 70 °C sıcaklıkta ve 0.5, 0.7, 0.9 ve 1.1 V farklı potansiyellerde 1000 sn süre ile çinko nitrat ve sodyum nitrat içeren sulu elektrolit çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. ZnO filmlerin morfolojisi ve elementel analizi, sırasıyla taramalı elektron mikroskopuyla (SEM) ve enerji ayrımlı x-ışını spektroskopisi (EDX) kullanarak incelenmiştir. Numunelerin fotokatalitik davranışı bir sodyum sülfat çözeltisinde 375 nm uv-ışını ışınlaması altında lineer taramalı voltametri, amperometri ve elektrokimyasal impedans testleriyle oluşturulmuştur. Sonuçlar, -1.1 V'ta sentezlenen filmin diğer filmlerle kıyaslandığında en iyi fotokatalitik davranışı göstermiştir. Nyquist eğrilerinde, daha küçük çaplı yarım dairelerin elektronlar ve iyon transferlerine karşı daha küçük katalizör yüzey direnci gösterdiği açıklanmıştır. FTO altlık üzerine ZnO kaplı filmlerin EIS grafiklerinin eş değer devreleri verilmiş ve devre özellikleri elektrolit direnci (R<sub>s</sub>), ZnO filminin direnci (R<sub>film</sub>), ZnO filminin kapasitansı (C<sub>film</sub>) ve çift tabaka direncinden (C<sub>dl</sub>) oluştuğu ortaya konulmuştur. Elektrik çift tabaka direnç değeri FTO altlık için 9.81x10<sup>5</sup>'den numune için 2.3x10<sup>3</sup>'e azaldığı ifade edilmiştir. Bu nedenle,

ZnO tabakasının varlığının büyütmeye yapılmamış olan FTO örneğiyle karşılaştırıldığında FTO yüzeyinde elektron ve iyon transferinin artırılması üzerine önemli bir etki oluşturduğu açıklanmıştır (Maleki-Ghaleh vd., 2016).

Dabbabi vd. (2019) Nikel (Ni) ve Lantan (La) katkı maddelerinin, ZnO ve SnO<sub>2</sub> ince filmlerinin yapısal, optik ve elektriksel özellikleri üzerindeki etkileri araştırdıklarını açıklamışlardır. Her iki oksit malzemesi de spreyliz tekniği kullanılarak, cam altlıklar üzerine büyütülmüştür. Yapısal analiz, tanecik boyutunun katkılı ZnO ve La'dan ziyade Ni içeren SnO<sub>2</sub> için daha iyi arttığını göstermiştir. Optik çalışmalar, Ni ve La katkılı ZnO filmlerinin görünür bölgeden kızıl ötesine kadar yaklaşık % 80-85 oranında yüksek geçirgenlik sergilediğini ortaya çıkarmıştır. La katkılı ZnO, Ni katkılı ZnO ile kıyaslandığında, enerji band değerinde hafif bir artış gözlenmiştir, Ni-katkılı SnO<sub>2</sub> için filmlerin enerji bant değeri 3.46 eV ve La-katkılı SnO<sub>2</sub> filmler için 3.34 eV değerine sahip olduğu ortaya çıkmıştır. Bu da La-katkılamanın enerji band değerinde bir azalmaya yol açtığı gözlenmiştir Elektriksel özelliklerde oda sıcaklığında elektrokimyasal empedans spektroskopisi kullanarak hesaplanmıştır. Tüm katkılı oksit filmlerin Nyquist grafiklerinin (hem karanlıkta hem de görünür ışık altında) tek bir yarım daire şeklinde oluştuğu gözlenmiştir. Nyquist grafiklerine fit yapılarak elde edilen eş değer devre parametreleri, sırasıyla seri direnç (R<sub>1</sub>), paralel direnç (R<sub>2</sub>), sabit kapasite ya da sabit faz elementinden (C ya da CPE<sub>1</sub>) oluşmaktadır. La:ZnO filmler için karanlık altında R<sub>1</sub>: 2.039x10<sup>3</sup> Ω, R<sub>2</sub>: 8.720x10<sup>3</sup> Ω ve CPE<sub>1</sub>: 2.404x10<sup>-8</sup> F olarak hesaplanmıştır. Yine La:ZnO filmler için aydınlık şartlar altında R<sub>1</sub>: 1.922x10<sup>3</sup> Ω, R<sub>2</sub>: 7.101x10<sup>3</sup> Ω ve CPE<sub>1</sub>: 3.607x10<sup>-8</sup> F olarak belirlenmiştir. Karanlık şartlar altında Ni:ZnO filmler için R<sub>1</sub>: 76.705x10<sup>3</sup> Ω, R<sub>2</sub>: 697.060x10<sup>3</sup> Ω ve C: 0.112x10<sup>-8</sup> F'dir. Aydınlık şartlar altında Ni:ZnO filmler için R<sub>1</sub>: 57.166x10<sup>3</sup> Ω, R<sub>2</sub>: 112.800x10<sup>3</sup> Ω ve C: 0.848x10<sup>-8</sup> F olarak hesaplanmıştır (Dabbabi vd., 2019).

Elektrodepozisyonla büyütülmüş metal-oksit filmler, günümüzde bilinen ve yaygın şekilde kullanılan diğer tekniklere göre pek çok avantajlara sahiptir (Izaki, 1999). Bunlar aşağıdaki gibi sıralanabilir;

- i. filmin yapısı ve kalınlığı elektrokimyasal parametrelerle kontrol edilebilir
- ii. istenilen şekillere sahip altlıklar üzerine tek tip film elde edilebilir

- iii. filmler, 100 °C'nin altındaki düşük sıcaklıklarda altlık üzerine elektrodepozisyon yapılabilir.
- iv. büyütme hücresi atmosfere açık olduğu için büyütme sırasında katkılama yapılabilir (Demir vd., 2019)
- v. düşük maliyetlidir
- vi. elektrodepozisyon, çevre dostu ve düşük risklidir

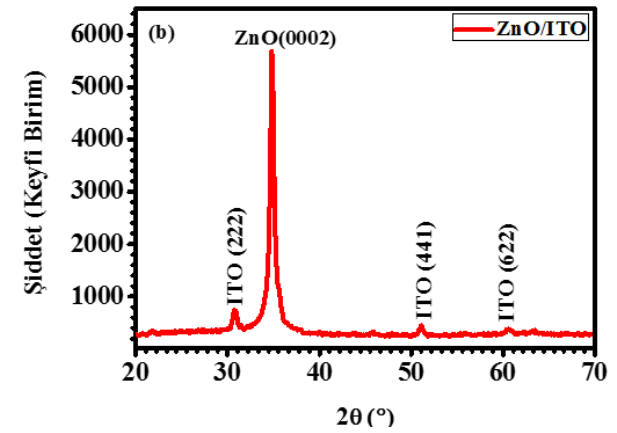
Bu çalışmada, ZnO geçirgen ince filmler, elektrokimyasal büyütme metodu kullanılarak indiyum kalay oksit (ITO) altlık üzerine büyütülmüştür. Filmlerin yapısal optik özellikleri, sırasıyla X-ışını kırınım (XRD) metodu ve soğurma spektrumu ile incelenmiştir. Yine, ZnO ince filmlerin korozyon davranışı Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) ve Tafel teknikleriyle araştırılmıştır. Bu çalışmada temel amaç, korozyonun elektrokimyasal reaksiyonlardan kaynaklanmasından dolayı korozyon süreçlerini incelemek ve malzemenin yapısında meydana gelen değişiklikleri araştırmaktır. Çünkü EIS, sabit bir potansiyelde tutulan elektrokimyasal bir ara yüzü karakterize etmek için kullanılır. EIS, kaplanan malzemelerde batarya araştırması, elektrot kinetiği araştırması ve endüstriyel elektroliz çalışmalarında kullanılan güçlü bir araçtır. Bu çalışmada hazırlanan nanoyapılı ZnO ince filmlerin detaylı yapısal, optik ve morfolojik analizleri nedeniyle malzeme bilimi üzerine çalışan çoğu araştırmacı için oldukça önemli olduğu düşünülmektedir. Yukarıda belirtilen nedenlerden dolayı makalede, ZnO ince filmlerin korozyon davranışının araştırılması detaylı bir şekilde incelenmiştir. Sonuç olarak, yarıiletken malzemeler ve cihazlar üzerine çalışan araştırmacılar için, yıllar sonra bile malzemelerin korozyon davranışının önemini yitirmeyeceği düşünülmektedir.

## 2. Materyal ve Yöntem

ZnO geçirgen ince filmler ITO altlık (Sigma-Aldrich firmasından temin edilen ve 15-25  $\Omega$ .cm sahip ) üzerine 0.05 M  $Zn(ClO_4)_2$  ve 0.1M  $Li(ClO_4)$  kullanılarak hazırlanan DMSO çözeltisinde, -1.0 V katodik potansiyelde, 1 saatlik sürede ve 130 °C'de büyütülmüştür (Tekmen vd., 2010). Büyütmeleri gerçekleştirmek için hazırlanan çözeltinin, pH'ı 6 olarak ölçülmüş, Şekil 1(a)'da görüldüğü gibi, ince filmlerin elektrokimyasal büyütülmesi ve ölçümleri Gamry Reference 600 Potentiostat / Galvanostat cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Büyütmeler  $Ag/AgCl_2$  referans elektrot, Zn karşıt elektrot ve

ITO çalışma elektrodu olmak üzere geleneksel üç elektrotlu sistem kullanılarak yürütülmüştür. Büyütme öncesinde, ITO altlıklar özel temizleme prosedürüne uygun bir şekilde temizlenmiş ve daha sonra azot gazıyla kurutulmuş 300 °C'de 30 dk azot gazı ortamında tavlansmıştır. ZnO geçirgen ince filmler XRD, soğurma, EIS ve Tafel ölçüm teknikleri ile yapısal, optik ve korozyon özellikleri araştırılmıştır. EIS ve Tafel ölçümleri 0.5 M  $Na_2SO_4$  sulu çözeltide oda sıcaklığında yürütülmüştür. Nyquist ve Bode analizleri, 0.01Hz ile 100kHz frekans aralığında ve 10mV AC voltaj şartlarında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ince filmlerin kristal yapısını belirlemek için x-ışını kırınım (XRD) spektrumları BRUKER D2 Phaser XRD cihazı ile monokromatik  $\lambda=1,54059\text{Å}$  dalgaboyuna sahip  $CuK\alpha$  ışını üreten x-ışını katod tüpü kullanılmıştır. X-ışını tüpünün gücü 300 watt'dır. Korozyon analizleri Tafel ölçümleri vasıtasıyla +0.25 ile -0.25 V arasında 1 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir.

## 3. Bulgular ve Tartışma



Şekil 1. (a), Elektrokimyasal büyütme tekniği (Gamry Reference 600 Potentiostat / Galvanostat) ve (b), ITO altlık üzerine elektrodepozisyon yapılan ZnO ince filminin XRD grafiği

Şekil 1(a) elektrodepozisyonun yapıldığı geleneksel üç elektrotlu sistemi göstermektedir. Şekil 1(b) ise 130 °C sıcaklıkta DMSO’da ITO altlık üzerine elektrodepozisyon yapılan ZnO ince filminin XRD grafiğini göstermektedir. Şekilde görüldüğü gibi sırasıyla (222), (441) ve (622) yönelimlerinde ve yaklaşık 30.36, 50.75° ve 60.34° açılarındaki ITO altlığın pikleri baskın olmadığı için gözükmemektedir. ZnO ince filmlerin XRD grafiği incelendiğinde (0002) düzleminde ve hegzagonal (wurtzite) yapıya sahip olduğu belirlenmiştir (Asil vd., 2009).

Tablo 1’de büyütülen ZnO ince filminin XRD grafiğiyle hesaplanan parametreler verilmektedir. XRD ölçümü, elde edilen pikin maksimum şiddetinin gözlemlendiği açıdaki yarı yükseklikteki genişlik (FWHM) ile alakalıdır. Filmlerin kristal büyüklüğü aşağıda gösterildiği gibi Debye Scherrer eşitliği kullanılarak elde edilmiştir;

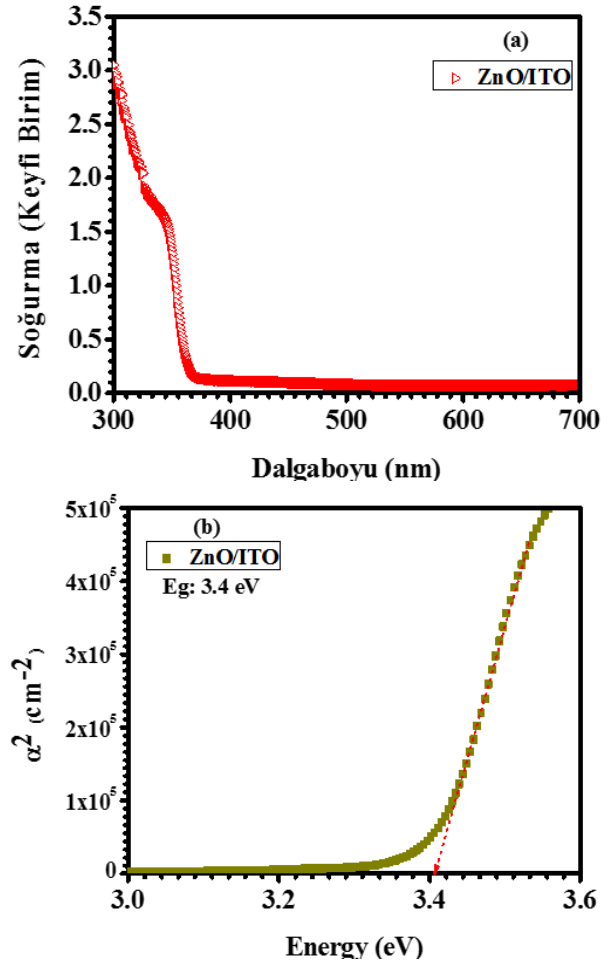
$$\beta = \frac{\lambda}{t \cos \theta} \quad (1)$$

burada  $\beta$  XRD’de elde edilen, pikin yarı yükseklik genişliği ve  $t$  ise kristal büyüklüğü,  $\lambda$  kullanılan x-ışının dalgaboyu ve  $\theta$  Bragg açısıdır. Scherrer denklemi normalde polikristal malzemelere uygulanır ve K, 0 ile 1 arasında değerler alan bir faktördür. Scherrer formülü aşağıdaki şekle dönüşmektedir;

$$\beta = \frac{K\lambda}{t \cos \theta} \quad (2)$$

K sabiti ZnO yarıiletkeni için 0.9 değerini almaktadır. Yarı yükseklikteki pik genişliği ile kristal büyüklüğü arasında ters bir ilişki vardır. Piklerin geniş olması kristal boyutunun düşük olduğunu ifade etmektedir ki bu da istenmeyen bir durumdur. Polikristal malzemede pik genişliğinin küçük olması tek kristal bölgelerin büyüklüğü ile açıklanabilir ve bu durum gerçekte kristalin kalitesinin yüksek olduğunu göstermektedir.

Şekil 2(a) ve (b), sırasıyla elektrokimyasal büyütme metoduyla DMSO’da büyütülen ZnO ince filmlerin soğurma karşılık dalgaboyu ve soğurma katsayısına karşılık enerji grafiğini göstermektedir. İnce filmlerin enerji band aralığı  $E_g$ , soğurma katsayısının karesine ( $\alpha^2$ ) bağlı enerji(hv) grafiğine fit yapılarak belirlenmektedir. DMSO’da elektrokimyasal olarak büyütülen ZnO ince filmlerin band aralığı yaklaşık 3.4 eV olarak hesaplanmıştır.

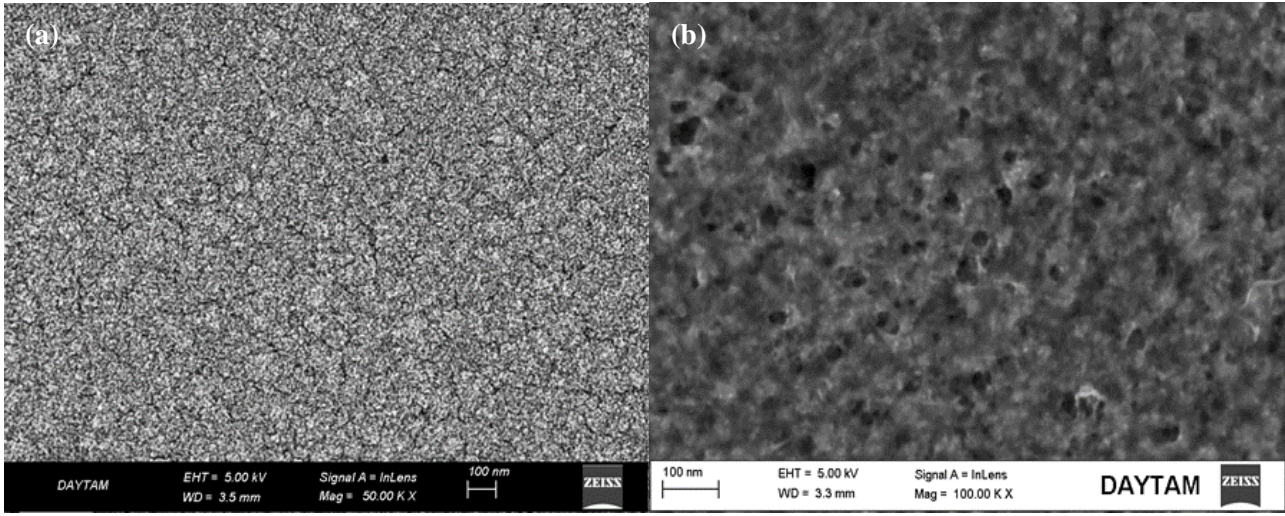


Şekil 2. ITO altlık üzerine DMSO’da 130 °C sıcaklıkta büyütülen ZnO ince filmlerin (a) Soğurmaya karşı dalgaboyu ve (b)  $\alpha^2$ ’ye karşı enerji (hv) grafikleri

Şekil 3(a) ve (b) ITO altlık üzerine 130 °C’de elektrokimyasal olarak büyütülen ZnO ince filminin korozyon öncesi ve sonrası SEM görüntülerini göstermektedir. Korozyon öncesinde elde edilen SEM görüntüsü incelendiğinde altlık üzerine büyütülen ZnO ince filmi, tüm yüzeye homojen bir şekilde dağılmıştır. Büyütme koşulları, ZnO ince filmlerinin yüzey görüntülerini etkilemektedir. Elektrolit sıcaklığı, büyütme potansiyeli ve pH, büyüyen filmin kalitesini etkilediği gibi yüzey morfolojisini de etkilediği açıkça ortaya çıkmıştır. Ayrıca, elektrodepozisyon işleminin hava akışına açık olduğu oksijen ortamında gerçekleştirilmesi ve kullanılan elektrolit çözeltisinin DMSO ile hazırlanması da yine ZnO ince filmlerin yüzey morfolojisini ve kristal kalitesini etkilediği anlaşılmaktadır. Yine büyütme potansiyeli ve süresi ITO altlık üzerine elde edilen ZnO film yapısını ve özelliklerini de etkilemektedir. Çünkü uzun süreli ve sıcaklığa bağlı büyütme iyon hareketini etkilediği için ZnO filminin yapısında bir değişikliğe neden olur ve bu filmin

stokiyometrisinde önemli bir değişikliğe neden olur. Şekil 3(b)'de görüldüğü gibi, ITO altlık üzerine elde edilen ZnO ince filminin korozyon sonrası yüzeyinde değişimler söz konusudur. Korozyon sonrası filmin yapısında gözenekli yapı

belirginleşmiştir ve filmin yapısı bozulmuştur. ITO altlık üzerine elde edilen ZnO ince filminin kalınlığı "dokunarak taramalı profilometre" ölçüm sonuçlarına göre yaklaşık olarak 197 nm olarak belirlenmiştir.



**Şekil 3.** ITO altlık üzerine elektrokimyasal olarak büyütülen ZnO ince filminin (a) korozyon öncesi (b) korozyon sonrası SEM görüntüleri

**Tablo 1.** ITO altlık üzerine elektrodepozisyon yapılan ZnO ince filminin XRD, EIS ve Tafel parametreleri

| XRD Parametreleri |          |                      |  |                     |                       |                       |
|-------------------|----------|----------------------|--|---------------------|-----------------------|-----------------------|
| (hkl)             | FWHM     | Şiddet               | 2θ (°)   | d- değeri           | Tanecik büyüklüğü (Å) |                       |
| ZnO (002)         | 0.44     | 5721.24              | 34.79  | 2.57                | 190.96                |                       |
| EIS Parametreleri |          |                      |  | Tafel Parametreleri |                       |                       |
| Numune            | Rs (ohm) | Rp (ohm)             | Q <sub>dl</sub> (Ω <sup>-1</sup> .s.cm <sup>-2</sup> ) | n                   | E <sub>kor.</sub> (V) | I <sub>kor.</sub> (A) |
| ZnO/ITO           | 49.61    | 4.97x10 <sup>6</sup> | 6.75x10 <sup>-6</sup>                                  | 0.940               | -0.199                | 2.97x10 <sup>-8</sup> |

Şekil 4'te, elektrodepozisyon yapılan ZnO numunelerinin EIS ölçümlerini göstermektedir. Bilindiği gibi Nyquist eğrisi yük transferi hakkında bilgi vermektedir (Dalvand vd., 2019). Küçük çaplı Nyquist eğrileri daha düşük direnç ve daha hızlı yük geçişi sağlamaktadır (Yılmaz vd., 2019). ZnO ince filmlerin empedans parametreleri, elde edilen Nyquist eğrisine Kramers Kronig fit yapılarak elde edilen ve Şekil 4 içerisine yerleştirilmiş olan basit bir RC eş değer devresi yardımıyla belirlenmektedir. Burada çözelti direnci (Rs), polarizasyon direnci (Rp) ve sabit faz elemanından (CPE<sub>dl</sub>) oluşmaktadır. Nyquist eğrisine fit yapılarak elde edilen eş değer empedans parametreleri Rs, Rp, CPE<sub>dl</sub> ve n yaklaşık olarak sırasıyla 49.61 ohm, 4.97 x10<sup>-6</sup> ohm, 6.75 x10<sup>-6</sup> Ω<sup>-1</sup>.s.cm<sup>-2</sup>, 0.940 olarak hesaplanmıştır. Rs, elektrokimyasal hücrenin empedansında önemli bir parametredir. Geleneksel üç elektrot potansiyostatı, karşıt ve referans elektrotları arasındaki çözelti direncini telafi etmektedir. Ancak çalışma ve referans elektrotları arasındaki çözelti direnci dikkate

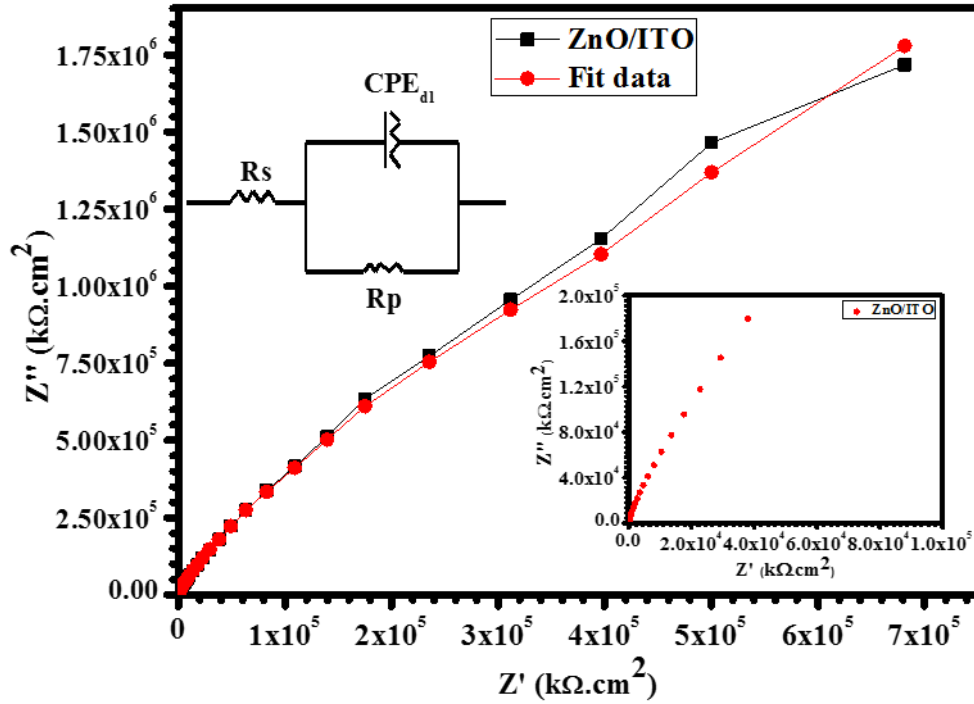
alınmalıdır. Ayrıca, Rs akım taşıdığında yüzey alanına, sıcaklığa, iyon tipine ve iyonik konsantrasyona bağlıdır. Bir elektrotun potansiyeli, açık bir devredeki değerinden uzak tutulurken buna elektrotun polarize edilmesidir. Bir elektrot polarize olur ve elektrot yüzeyinden oluşan elektrokimyasal reaksiyonlardan akımın akmasına neden olabilir. Ek olarak, CPE elektrot potansiyeli, sıcaklık, iyonik konsantrasyonlar, iyon tipi, oksit katmanları, elektrot pürüzlülüğü ve safsızlık gibi pek çok faktöre bağlı olan elektrot / elektrolit arayüzündeki elektriksel çift tabakanın ideal olmayan kapasitif davranışını modellemek için kullanılmaktadır. CPE'nin empedans değeri aşağıdaki denklemle hesaplanabilir (Çınar Demir, 2020);

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^n} \quad (3)$$

burada; Q, ω, j ve n, CPE sabiti, açıl frekans (rad / s cinsinden), hayali bir sayıdır ve sırasıyla yüzeyin heterojenliği veya pürüzlülüğünün

göstergesi olarak kullanılabilen bir CPE üssüdür. n'ye bağlı olarak sabit faz elementi direnci (n = 0, Q = R), kapasitansı (n = 1, Q = C), indüktansı (n =

-1, Q = L) veya Warburg empedansını (n = 0.5, Q = W) temsil etmektedir.



Şekil 4. ITO altlık üzerine elektrodepozisyon yapılan ZnO geçirgen ince filminin Nyquist grafiği

Daha küçük yük transfer direnci değeri, elektrokimyasal ölçüm sırasında elektrot ve elektrolit arasındaki arayüzlerde etkili bir elektron transferinin gerçekleştiğini göstermektedir. Yüksek elektrolit direnci de bu fikri desteklemektedir. Ek olarak, Nyquist eğrisi, döngü yarıçapının artan frekansla büyüdüğünü gösteriyor. Bu özellik, elektrolitlerin sızmasını engelleyen kararlı bir yapı oluşumu nedeniyle malzemelerin korozyon direncinde bir gelişme olarak yorumlanabilmektedir. Rp değerinin, malzemenin sergilediği korozyon oranı ile ters orantılı olduğu dikkate alınmalıdır. Böylece, daha yüksek Rp değerinin malzemelerin daha yüksek korozyon direnci anlamına geldiği kolayca söylenebilir. Eşdeğer devrenin basit bir RC devresi olduğu ve yük iletimini önlemek için seçilen elektrolit nedeniyle yük transferinden sorumlu olan paralel direncin çok yüksek olduğu göz önüne alınmalıdır.

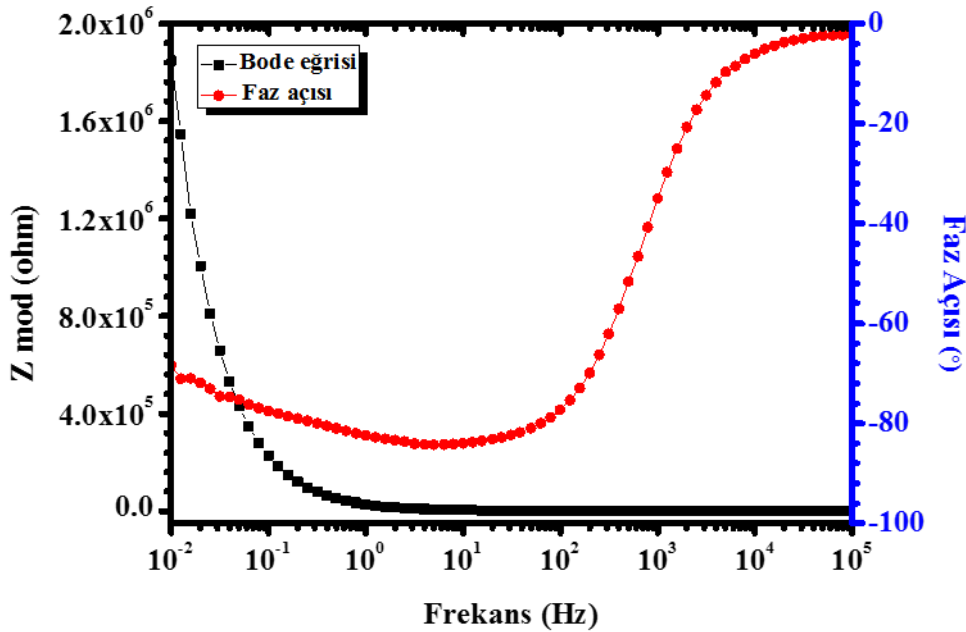
Bu çalışmada, EIS analizi ile elde edilen Nyquist eğrilerinin, ZnO filmlerin korozyon direncindeki artış eğilimine işaret ettiği gösterilmiştir. Bu durum, pasif film yaklaşımları dikkate alınarak açıklanabilir. Bu modele göre pasif filmde, ZnO'nun kristal yapısına ek katyon boşluğu oluşumu meydana gelebilir. ZnO ince filmdeki katyonlar, çok yüksek oksidasyon durumlarında

oluşur ve katyon boşluklarının enerjisi, oksijen boşluklarından daha yüksektir. Yine, metal-film ve film-çözelti arayüzlerinde kusurların oluşması daha da yaygındır. Elektrokimyasal reaksiyonlarda hem metal-film hem de film-çözeltisi arasında pozitif ve negatif kusur oluşumu çok farklı değildir (Vazquez ve Gonzalez, 2007). Aslında, pasif filmler, altlık yüzeyinde kendiliğinden oluşan, ekstra kimyasal reaksiyonu önleyen ultra ince film anlamına gelmektedir. Elde edilen sonuçlara göre, tane büyüklüğünün azaltılmasının, elektronların tane sınırları yakınındaki elektronların aktivitesinde bir artışa yol açabileceği, buna bağlı olarak yüzeyin daha reaktif olacağı ve dolayısıyla ZnO'nun yüzeyinde stabil bir pasif film oluşturacağı tahmin edilmektedir. Bu olgunun literatürdeki bazı çalışmalarla da uyumlu olduğu görülmektedir (Balakrishnan vd., 2008; Ralston ve Birbilis, 2010).

Şekil 5, ITO üzerine elektrodepozisyon yapılan ZnO ince filmlerinin Bode ve faz açısı grafiklerini göstermektedir. Bu grafiklerden görüldüğü gibi, faz açısı daha yüksek değerlere doğru artmaya meyilli olup, bu durum, ZnO elektrot üzerinde pasive bir yüzey oluşmasıyla açıklanabilmektedir. Ek olarak, ZnO kaplı elektrotla karşılaştırıldığında faz açısında yüksek değişim gözlenmektedir. Film

yüzeyinde oluşan pasivasyon, oksit filmlerde, Bode analizinde görülen daha yüksek açılı değişikliklerden kaynaklı olmasıyla açıklanabilir. Ayrıca film ile aşındırıcı elektrolit arasındaki sınırdaki elektriksel çift tabaka ile açıklanmaktadır. Yukarıda belirtildiği gibi, Nyquist grafiğinde tek bir kapasitif ark gözlenmiş ve Şekil 5'te yüksek frekanslarda küçük yarım daire gözlenmediği ortaya çıkmıştır. Bode eğrileri ayrıca, ITO altlığın sistemin elektrokimyasal tepkisine katkıda bulunduğu dair bir kanıt olarak görülebilecek tek bir zaman sabiti ortaya koymaktadır. ZnO filmlerin korozyon direncinin büyük olmasında, kaplanan filmlerdeki kusurların ve düzensizliklerin sorumlu olduğu düşünülmektedir (G-Berasategui vd., 2015). Tane boyutu, filmin yapısını önemli ölçüde etkilemektedir ve filmin yapısında farklı değişimlere sebep olmaktadır. Filmin yapısındaki

değişim aynı kayma düzlemi üzerinde hareket eden dislokasyonların tane yakınlıklarına birikerek dislokasyon yığınları oluşturmasına ve dislokasyon yoğunluğunun değişimi ile sonuçlanmaktadır. Büyütme sırasında artan dislokasyon yoğunluğu tane sınırlarının önünde bulunan dislokasyon yığınlarının kaymasına ve diğer bir tane sınırına ulaşarak yapı içerisinde hareketine neden olmaktadır. Bu da filmin yapısının değişmesine neden olmakta ve film yapısında oluşan kusurlu yapının korozyon direncinin artmasına neden olabileceği düşünülmektedir. Yukarıdaki açıklamalar göz önüne alındığında, ZnO tabakaları için elde edilen tane sınırlarının varlığıyla ilgili olan dislokasyon yoğunluğu, Bode analizinden elde edilen sonuçların ZnO yüzeyi ile anlamlı bir şekilde karşılaştırıldığı sonucuna varılabilir.



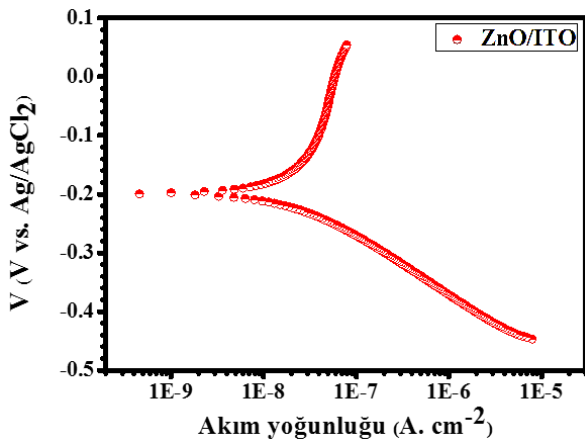
Şekil 5. ITO üzerine elektrodepozisyon yapılan ZnO ince filmlerinin Bode ve faz açısı grafikleri

Şekil 6, ZnO ince filmlerin Tafel grafiğini göstermektedir. Tafel eğrisine fit yapılarak elde edilen korozyon potansiyeli ( $E_{kor}$ ) ve korozyon akımı ( $I_{kor}$ ), sırasıyla  $-0.199$  V ve  $2.97 \times 10^{-8}$  A olarak hesaplanmıştır (Tablo 1'de gösterildiği gibi). Bütün bu ölçümler dikkate alınarak artan korozyon direncinin nedeninin büyütme sırasında oluşan kusurların artmasına bağlı olarak yüzey pasivasyonuna neden olmasıyla açıklanabilir. Korozyon gerçekte anodik ve katodik elektrokimyasal reaksiyonlar arasındaki bir dengeyle belirlenen bir hızda oluşmaktadır. Şekil 6'da gösterildiği gibi, birinci eğri, pozitif voltaj değerlerinde elektronların bu numuneye doğru aktığı ZnO'nun oksitlendiğinin anodik cevabıdır.

Diğer bükülme, bir çözeltinin özelliklerinde (sıklıkla  $O_2$  veya  $H^+$ ) azalmanın olduğu ve ZnO'dan elektronların dışarı doğru hareket ettiği katodik tepkidir. Bir başka deyişle, Şekil 6'da gözlenen doğrusallık ya da lineerlik suyun katodik indirgeme tepkisi ve hidrojen gazı oluşumunu örnekleyen katodik reaksiyon ile ilişkilidir. Aksine, iki kayda değer karakteristik özelliği olan anodik reaksiyonda bükülme noktalarında gözlenir ve korozyon voltajına kıyasla daha pozitif voltajda eğilmektedir. Bu olay, yüksek anodik aşırı gerilimde korozyon öğeleri tarafından oluşan bir yüzey filminin birikmesiyle sonuçlanan ve çözülmeye yol açan kinetik bariyer etkisine katkıda bulunmaktadır.



Şekil 6'da görüldüğü gibi, bu iki anodik ve katodik reaksiyon dengededir, her bir reaksiyonda elektron akışı dengelenir ve net elektronik akım oluşmaz. Anodik ve katodik reaksiyonlar veya her bir reaksiyondan elektronların akışı dengededir ve net elektrik akımı oluşmaz. Anaodik ve katodik reaksiyonlar, ya tek bir numunede ya da elektriksel olarak bağlı olan iki farklı malzeme üzerinde oluşur. Bu süreç Şekil 6'da detaylıca gözükmektedir. Grafikte dikey eksen voltajdır ve yatay eksen kesin akımın logaritmasıdır. Eğri çizgi ise anodik ve katodik akımların toplamıdır. Numunenin voltajı tarandığında akım ölçülür. Bükülmedeki keskin nokta, logaritmik bir eksenin kullanımından kaynaklanmaktadır. Normalde, sinyal oluşmadan önce akımın istisnai derecede az olduğu nokta burasıdır. Numunenin voltajı, yukarıda belirtilen bu iki reaksiyonun dengede tutulmasıyla açıklanmaktadır. Her yarı reaksiyondan gelen akımın, ZnO'nun elektrokimyasal voltajına bağlı olduğunu detaylı olarak incelenmiştir. Anodik reaksiyonun malzemeye çok fazla elektron saldırdığını unutulmamalıdır. Artık elektronlar, ZnO'nun voltajını giderek daha negatif değere kaydırmakta ve bu da anodik reaksiyonu yavaşlatmakta ve katodik reaksiyonu da hızlandırmaktadır. Le Châtelier'in ilkesi bu reaksiyon sistemin ilk düzensizliğini ortadan kaldırmaktadır. Bu olay ZnO'nun korozyon davranışının normal tane büyüklüğünün ultra ince kristalin aralığına indirgenmesiyle normal olarak etkilendiğini açıklayabilir. Film üzerinde yapılan araştırmalar, tane büyüklüğünün azalmasına, elektronların tane sınırlarındaki hareketinin iyileştirilmesinde önemli bir iş üstlendiğini göstermiştir.



**Şekil 6.** ITO altlık üzerine elektrodepozisyon yapılan ZnO ince filminin Tafel grafiği

Bu genişletilmiş elektron hareketi, elektron iş fonksiyonunun azalmasına neden olmaktadır ve yüzey tamamen katı ve kararlı bir pasif filmin

hızlı bir şekilde gelişmesine yol açmakta ve pasivasyon kapasitesinde bir artmaya sebep olmaktadır.

#### 4. Sonuçlar

Bu çalışmada, geçirgen ZnO ince filmler elektrokimyasal büyüme tekniği ile ITO altlık üzerine büyütülmüştür. Filmlerin kalitesi üzerine katodik büyüme potansiyeli, büyüme zamanı, sıcaklık ve pH etkileri araştırılmıştır. Deneysel sonuçlar en iyi kaliteli filmlerin -1.0 V katodik büyüme potansiyelinde, 1 saat büyüme zamanı, pH: 6 'da ve 130 °C sıcaklıkta elde edildiğini göstermiştir. XRD analizleri altlık üzerine hazırlanan filmlerin tek kristal faza sahip olduğunu kanıtlamaktadır. Soğurma ölçümleri kullanılarak ZnO ince filmin band aralığı  $E_g$ 'nin 3.4 eV olduğu belirlenmiştir. ITO altlık üzerine elektrodepozisyon yapılan ZnO ince filmlerin korozyon davranışı EIS ve Tafel ölçümleriyle belirlenmiş, Nyquist eğrisine fit yapılarak elde edilen çözelti direnci ( $R_s$ ), polarizasyon direnci ( $R_p$ ), sabit faz elementi ( $CPE_{dl}$ ) ve sabit faz elementi üstel değeri ( $n$ ) sırasıyla 49.61  $\Omega$ ,  $4.97 \times 10^6 \Omega$ ,  $6.75 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot s \cdot cm^{-2}$  ve 0.940 olarak hesaplanmıştır. Tafel eğrisine fit yapılarak, elde edilen korozyon potansiyeli ( $E_{kor}$ ) ve korozyon akımı ( $I_{kor}$ ), sırasıyla -0.199 V ve  $2.97 \times 10^{-8}$  A olarak elde edilmiştir. Bütün bu çalışmalar göz önünde bulundurularak hazırlanan ince filmlerin yapısındaki korozyon direncinin nedeninin büyüme sırasında oluşan kusurların artışına bağlı olarak yüzey pasivasyonu ile açıklanabilir.

#### Kaynaklar

- Asil, H., Gur, E., Cinar, K. ve Coskun, C., 2009. Electrochemical Growth of n-ZnO onto the p-Type GaN Substrate: p-n Heterojunction Characteristics. Applied Physics Letters, 94, 253501.
- Balakrishnan, A., Lee, B.C., Kim, T.N. ve Pa, B.B., 2008. Corrosion Behaviour of Ultra Fine Grained Titanium in Simulated Body Fluid for Implant Application. Trends Biomaterials and Artificial Organs, 22, 58-64.
- Çınar Demir, K., 2020. Corrosion Behavior of Electrodeposited  $WO_3$  Thin Films. Ceramics International, 46, 4358-4364.
- Dabbabi, S., Souli, M., Ben Nasr, T., Garcia-Loureiro, A. ve Kamoun, N., 2019. Effects of Ni and La Dopants on the Properties of ZnO and  $SnO_2$  Thin Films: Microstructural, Optical and Impedance Spectroscopy Studies. Journal of Electronic Materials, 49, 1314-1321.

- Dalvand, R., Mahmud, S. ve Seeni, A., 2019. Chemical Sensing Performance of Flower-Like ZnO/PSi Nanostructures via Electrochemical Impedance Spectroscopy Technique. *Journal of Electronic Materials*, 48, 1604-1611.
- Demir, K.C., Demir, E., Yuksel, S. ve Coskun, C., 2019. Influence of Deposition Conditions on Nanostructured InSe Thin Films. *Current Applied Physics*, 19, 1404-1413.
- Fahoume, M., Maghfoul, O., Aggour, M., Hartiti, B., Chraibi, F. ve Ennaoui, A., 2006. Growth and Characterization of ZnO Thin Films Prepared by Electrodeposition Technique. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90, 1437-1444.
- Fay, S., Kroll, U., Bucher, C., Vallat-Sauvain, E. ve Shah, A., 2005. Low Pressure Chemical Vapour Deposition of ZnO Layers for Thin-Film Solar Cells: Temperature-Induced Morphological Changes. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 86, 385-397.
- G-Berasategui, E., Bayon, R., Zubizarreta, C., Barriga, J., Barros, R., Martins, R. ve Fortunato, E., 2015. Corrosion Resistance Analysis of Aluminium-Doped Zinc Oxide Layers Deposited by Pulsed Magnetron Sputtering. *Thin Solid Films*, 594, 256-260.
- Gao, Y.F., Nagai, M., Masuda, Y., Sato, F. ve Koumoto, K., 2006. Electrochemical Deposition of ZnO Film and Its Photoluminescence Properties. *Journal of Crystal Growth*, 286, 445-450.
- Izaki, M., 1999. Preparation of Transparent and Conductive Zinc Oxide Films by Optimization of the Two-Step Electrolysis Technique. *Journal of the Electrochemical Society*, 146, 4517-4521.
- Kouhestanian, E., Mozaffari, S.A., Ranjbar, M., SalarAmoli, H. ve Armanmehr, M.H., 2016. Electrodeposited ZnO Thin Film as an Efficient Alternative Blocking Layer for TiCl<sub>4</sub> Pre-Treatment in TiO<sub>2</sub>-Based Dye Sensitized Solar Cells. *Superlattices and Microstructures*, 96, 82-94.
- Maleki-Ghaleh, H., Shahzadeh, M., Hoseinizadeh, S.A., Arabi, A., Aghaie, E. ve Siadati, M.H., 2016. Evaluation of the Photo-Electro-Catalytic Behavior of Nano-Structured ZnO Films Fabricated by Electrodeposition Process. *Materials Letters*, 169, 140-143.
- Pan, Z.Z., Sun, F.Q., Zhu, X.M., Chen, Z.C., Lin, X., Zheng, Y.J., Zhong, W.Y., Zhuang, Z.F. ve Gu, F.L., 2019. Electrodeposition-Based in Situ Construction of a ZnO-Ordered Macroporous Film Gas Sensor with Enhanced Sensitivity. *Journal of Materials Chemistry A*, 7, 1287-1299.
- Pei, L.N., Zhang, B.X., Luo, H., Wu, X.C., Li, G.Q., Sheng, H.C. ve Zhang, L.L., 2019. Electrodeposition of ZnO Nanoprism-Zn Substituted Hydroxyapatite Duplex Layer Coating for Carbon Fiber. *Ceramics International*, 45, 14278-14286.
- Pellegrino, D., Franzo, G., Strano, V., Mirabella, S. ve Bruno, E., 2019. Improved Synthesis of ZnO Nanowalls: Effects of Chemical Bath Deposition Time and Annealing Temperature. *Chemosensors*, 7(2), 18.
- Przezdziecka, E., Paradowska, K.M., Lisowski, W., Wierzbicka, A., Jakiela, R., Zielony, E., Gumieny, Z., Placzek-Popko, E. ve Kozanecki, A., 2019. ZnO:Sb MBE layers with Different Sb Content-Optical, Electronic and Structural Analysis. *Journal of Alloys and Compounds*, 797, 1163-1172.
- Ralston, K.D. ve Birbilis, N., 2010. Effect of Grain Size on Corrosion: A Review. *Corrosion*, 66(7), 075005-13.
- Sharma, V., Prasad, M., Ilaiyaraja, P., Sudakar, C. ve Jadkar, S., 2019. Electrodeposition of Highly Porous ZnO Nanostructures with Hydrothermal Amination for Efficient Photoelectrochemical Activity. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, 11459-11471.
- Taleb, S., Dokhan, N., Zazi, N. ve Chopart, J.P., 2019. Perpendicular Weak Permanent Magnetic Field Effect on the Electrodeposited Nanostructured ZnO Film and Its Kinetic Corrosion Behavior. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 55, 781-788.
- Tekmen, S., Gur, E., Asil, H., Cinar, K., Coskun, C. ve Tuzemen, S., 2010. Structural, Optical, and Electrical Properties of n-ZnO/p-GaAs Heterojunction. *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science*, 207, 1464-1467.
- Tharsika, T., Thanahaichelvan, M., Haseeb, A.S.M.A. ve Akbar, S.A., 2019. Highly Sensitive and Selective Ethanol Sensor Based on ZnO Nanorod on SnO<sub>2</sub> Thin Film Fabricated by Spray Pyrolysis. *Frontiers in Materials*, 6(122), 1-9.
- Vazquez, G. ve Gonzalez, I., 2007. Diffusivity of Anion Vacancies in WO<sub>3</sub> Passive Films. *Electrochimica Acta*, 52, 6771-6777.
- Wang, C., Wang, L.J., Zhang, L., Xi, R., Huang, H., Zhang, S.H. ve Pan, G.B., 2019. Electrodeposition of ZnO Nanorods onto GaN Towards Enhanced H<sub>2</sub>S Sensing. *Journal of Alloys and Compounds*, 790, 363-369.

- Weng, J., Zhang, Y.J., Han, G.Q., Zhang, Y., Xu, L., Xu, J., Huang, X.F. ve Chen, K.J., 2005. Electrochemical Deposition and Characterization of Wide Band Semiconductor ZnO Thin Film. *Thin Solid Films*, 478, 25-29.
- Wittkamper, F., Bikowski, A., Ellmer, K., Gartner, K. ve Wandler, E., 2019. Energy-Dependent RBS Channelling Analysis of Epitaxial ZnO Layers Grown on ZnO by RF-Magnetron Sputtering. *Crystals*, 9(290), 1-10.
- Xie, J., Imanishi, N., Hirano, A., Takeda, Y., Yamamoto, O., Zhao, X.B. ve Cao, G.S., 2011. Determination of Li-Ion Diffusion Coefficient in Amorphous Zn and ZnO Thin Films Prepared by Radio Frequency Magnetron Sputtering. *Thin Solid Films*, 519, 3373-3377.
- Yilmaz, M., Demir, K.C., Turgut, G. ve Aydogan, S., 2019. Electrochemical Impedance Spectroscopy Analysis of ZnO Films: the Effect of Mg Doping. *Philosophical Magazine Letters*, 99, 243-252.