

Alkali Metal Katkılı ZnO Malzemesinin Üretimi ve Karakterizasyonu

Fatma AYDIN ÜNAL^{1*}

¹Alanya Alaaddin Keykubat Üniversitesi, Rafet Kayış Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 07425, Antalya

¹<https://orcid.org/0000-0002-0031-0047>

*Sorumlu yazar: fatma.aydin@alanya.edu.tr

Araştırma Makalesi

Makale Tarihi:

Geliş tarihi: 09.10.2023

Kabul tarihi: 08.02.2024

Online Yayınlanma: 25.06.2024

Anahtar Kelimeler:

ZnO

Sol-jel

Potasyum

Sentez

Karakterizasyon

ÖZ

Çinko oksit (ZnO) fotokatalizörleri sahip oldukları geniş bant aralığı (yaklaşık 3,37 eV) nedeniyle yarı iletken teknolojilerinde sıklıkla tercih edilmektedir. Bu çalışmada 1A grubu alkali metallerden biri olan Potasyum (K) alkali metal katkılı ZnO (K/ZnO) tozu sol-jel metoduna göre sentezlenmiştir. Elde edilen tozun yapısal özelliği XRD, kimyasal/morfolojik özellikleri SEM/EDX ve optik özellikleri UV-vis analizleriyle karakterize edilmiştir. UV absorpsiyon sonuçları, molce % 10 potasyum katkılı çinko oksidin optik enerji bant aralığının direkt ve indirekt olarak sırasıyla 2,49 eV ve 1,89 eV olarak elde edildiğini göstermiştir. Literatürdeki saf ZnO ile sentezlenen K katkılı ZnO örneği karşılaştırıldığında sonuçların literatürle uyumlu olduğu ve potasyum katkısının optik enerji bant aralığı değerini düşürdüğü gözlenmiştir.

Production and Characterization of Alkali Metal Doped ZnO Materials

Research Article

Article History:

Received: 09.10.2023

Accepted: 08.02.2024

Published online: 25.06.2024

Keywords:

ZnO

Sol-gel

Potassium

Synthesis

Characterization

ABSTRACT

Zinc oxide (ZnO) photocatalysts are frequently preferred in semiconductor technologies due to their wide band gap (approximately 3.37 eV). In this study, Potassium (K), one of the 1A group alkali metals, alkali metal-doped ZnO (K/ZnO) powder was synthesized according to the sol-gel method. The structural properties of the obtained powder were characterized by XRD, chemical/morphological properties by SEM/EDX, and optical properties by UV-vis analysis. UV absorption results showed that the optical energy band gap of 10 mol % potassium-doped zinc oxide was obtained as 2,49 eV and 1,89 eV, directly and indirectly, respectively. When comparing the K-doped ZnO sample synthesized with pure ZnO in the literature, it was observed that the results were compatible with the literature and that the potassium doping reduced the optical energy band gap value.

To Cite: Aydın Ünal F. Alkali Metal Katkılı ZnO Malzemesinin Üretimi ve Karakterizasyonu. Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 2024; 7(3): 1230-1241.

1. Giriş

Küresel çevre kirliliği ve enerji arzı talebi son yıllarda önemli endişelere sebep olmaktadır. Metal oksit yarı iletkenler, çevresel avantajının yanı sıra suyun parçalanmasından ve karbondioksitin azaltılmasına kadar yakıt üretimi için önemli fotokatalizörlerdir (Samadi ve ark., 2016; Pastor ve ark., 2022). Fotokatalizörler olarak en yaygın kullanılan malzemeler arasında titanyum dioksit (TiO₂) ve çinko oksit (ZnO) yer almaktadır (Hernández ve ark., 2015). ZnO benzer bant genişliği ve daha düşük maliyeti

nedeniyle titanyum dioksit olarak seçilmiştir (Habib ve ark., 2013; Wibowo ve ark., 2020; Kumar ve ark., 2022).

ZnO nanopartikülleri, nanoteknolojinin birçok alanında potansiyel uygulama alanlarına sahip malzemeler arasında sınıflandırılmaktadır (Azeez, 2020). Mükemmel optoelektronik ve piezoelektrik özellikleri, biyouyumluluğu, çevre dostu olması ve termal kararlılığı nedeniyle ZnO nano yapıları, ışık yayan diyotlar (LED), aktüatörler, sensörler, alan emisyon cihazları, ultraviyole lazer diyotlar, fotokatalizörler, spintronik ve piezoelektrik cihazlar, güneş pilleri dahil olmak üzere elektronik ve optoelektronik uygulamalar için en umut verici adaydır (Unal ve ark., 2020).

ZnO, oda sıcaklığında 3,37 eV'lik doğrudan geniş bant aralığına ve 60 meV'lik büyük bir eksiton bağlanma enerjisine sahip bir II-VI oksit yarı iletkenidir (Miao ve Liu, 2015; Au ve Chan 2017; Unal ve ark., 2020; Jabbar ve ark., 2022). Ayrıca ZnO, yüksek elektronik iletkenlik ve toksik olmama gibi son derece iyi özelliklere sahip olduğundan dolayı güneş enerjisini elektrik enerjisine dönüştürmek için fotokatalizör ve fotoanot olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır (Wibowo ve ark., 2020).

Son yıllarda, metal katkı ZnO nanomalzemelere olan talep pek çok modern elektronik endüstri alanında hızla artmaktadır. Bunun temel sebebi, saf ZnO malzemelerin cihaz performansları ve kullanım ömürlerinin düşük kalmasıdır. Bu nedenle çinko oksit n-tipi ya da p-tipi katkılamalar yapılarak bu soruna çözüm aranmaktadır. Metal iyonları Zn^{2+} iyonları ile yer değiştirerek alıcı ya da verici davranışı göstermektedir. Ayrıca elektron taşınma sürecini ve Fermi enerji seviyesinin ayarlanması ile ZnO yapılarının gerek optik özellikleri gerek ise elektriksel özelliklerini iyileştirebilmektedir (Fatma ve Yakar, 2022). Bu nedenle ZnO bazlı optik cihazların geliştirilmesi için hem p hem de n tipi ZnO örneklerin hazırlanması gerekir.

Sol-jel veya hidrotermal yöntem ile kristal büyüme aşamasında katkı maddelerinin eklenmesi yaygın katkılama yöntemlerinden biridir. Katkı yabancı maddelerin matris malzeme yüzeyinde birikmesi, katkı maddesi konsantrasyonunun ZnO kristal kafesindeki katkı maddesinin çözünürlüğünden daha fazla olması durumunda kristal büyümesi meydana gelmektedir. Ayrıca, ağır katkılama meydana gelirse, kristal kafes bir dereceye kadar tahrip olabilmekte ve daha sonra matris malzemelerin fonksiyonel nano yapısı da tahrip olabilmektedir (Rouhi ve ark., 2020; Shanshool ve ark., 2016). Vargas ve ark. farklı konsantrasyonlarda (molce % 1, 2 ve 4) MgO katkı çinko oksit ve ZnO nanopartiküllerini Pechini polimer öncü yöntemi kullanarak sentezlemiştir. Elde edilen parçacıkların nanometrik boyutta (<50 nm) ve deforme olmuş altıgen morfolojiye sahip olduğu ortaya konmuştur. Katkı yüzdesi dikkate alındığında, enerji aralığı değeri saf ZnO için 3,3 eV ile molce %4 Mg içeren ZnO için 3,45 eV arasında değişmiştir. Bu durum nanopartiküllerin optik özelliklerinin katkı konsantrasyonundan etkilendiğini göstermiştir. Ayrıca, MgO katkı tüm ZnO numuneleri, çinko oksitten daha yüksek fotoaktivite göstermiştir (Vargas ve ark., 2021). Kammoun ve El ghou, Co^{2+} konsantrasyonu % 1 ila % 5 arasında değişen kobalt katkı ZnO nanopartiküllerini sol-jel yöntemiyle sentezlemiştir. Bu nanopartiküllerin X-ışını kırınımı, yarı iletkenlerin P63mc uzay grubuyla wurtzite tek kristalli fazda kristalleştiğini göstermiştir. Yapıda, kobalt iyonu Co^{2+} , ZnO yarı iletkenindeki çinko iyonu Zn^{2+} 'nın

iyonunun yerine geçmiştir. ZnO kafesinin bant aralığı enerjisi, Co^{2+} iyonlarının eklenmesini takiben kademeli olarak azalmıştır. Kırmızı absorpsiyon spektrumları çinko oksitteki Co^{2+} iyonunun elektronik geçişlerine atfedilmiştir (Kammoun ve El ghou, 2021).

Bir n-tipi ZnO örneği, Zn arayerleri ve oksijen boşlukları nedeniyle kolayca üretilebilir. ZnO, n tipi doğrudan bant aralıklı bir yarı iletken olmasına rağmen, araştırmacılar p tipi varlığı için çeşitli girişimlerde bulunmuştur. Ancak kararlı p-tipi ZnO örneğine en uygun katkı maddesinin keşfedilmemiş olması, bunların optoelektronik cihazlara uygulanmasının araştırılmasında birtakım problemlere neden olmaktadır (Ji ve ark., 2014). Ayrıca, katkılı alıcı safsızlıkları, ikame alıcıları telafi etmek için vericiye benzer merkezler oluşturabilmekte ve bunları elektriksel olarak inaktif hale getirebilmektedir (Ye ve ark., 2018). Bu sorunu çözebilmek için literatürde I-A grubu elementleri ile katkılama işlemlerinin uygulandığı görülmektedir. Zn bölgesindeki Li, Na ve K gibi çok az sayıda aday element, p-tipi iletkenliğe katkıda bulunarak kararlı bir şekilde hareket eder. Bu özellik onları optoelektronik cihazlar, ultraviyole ışık yayan diyotlar, foto dedektörler, NO_2 gaz sensörleri, ZnO bazlı LED'ler, boyalar, transistörler, sensörler, güneş pilleri, optik anahtarlar foto-kataliz, yüzey akustik dalga kılavuzları ve piezoelektrik malzemeler için uygun kılar (Shanmuganathan ve ark. 2013). Ji ve ark. ve Jun ve Yintang ve ark. tarafından I. grup elementleri (Na, Li ve K) ile V. grup elementleri (N, P ve As) arasında karşılaştırma yapılmıştır. I. ve V. grup elementleri arasında yapılan bir karşılaştırmada, alıcı seviyesinin sığ olması nedeniyle I. grup elementlerinin katkı maddesi olarak daha uygun olduğu belirlenmiştir (Jun ve Yintang, 2008; Ji ve ark., 2014). Son zamanlarda, Zn^{2+} katyonunu yerini alabilen ve aynı şekilde ZnO filminde bir delik oluşturabilen Li ve Na gibi I. grup elementleri araştırılmıştır (Zhang ve ark., 2011). Park ve arkadaşları, ZnO'da ikame ve ara yer Li, Na ve K için iyonizasyon enerjilerini sırasıyla 0,09 eV, 0,17 eV ve 0,32 eV olarak hesaplamıştır (Park ve ark. 2002). Oguzlar ve ark. çalışmalarında K, Fe, Ni, Ag, Mn, Cu, Cd, Al, La ve Ce gibi çeşitli elementlerin ZnO yapısına katkılanmasını sağlamışlardır. Çalışmalarda I. grup elementlerin belirli bir derinlikte ZnO yapısında daha düşük enerji seviyeleri oluşturmaları nedeniyle p-tipi katkılama ve kararlılığını artırmak için iyi adaylar olduğu belirtilmiştir (Oguzlar ve ark., 2023). Raj ve ark. potasyum klorürün yüksek oranda çözünürlüğü ve kolayca ayrışmaya uğraması nedeniyle ZnO ve K katkılı ZnO nanopartikülleri ıslak kimyasal yöntemle sentezlemiştir (Raj ve ark., 2016). Baizid ve ark. K-katkılı ZnO nanokristal tozları hazırlamışlardır. Ayrıca, ultraviyole görünür spektroskopi kullanarak potasyum katkılamanın çinko oksidin ışık absorpsiyon özellikleri üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Çalışma sonucunda potasyum katkılamanın çinko oksidin görünür bölgedeki absorpsiyon özelliklerini iyileştirdiği gösterilmiştir (Baizid ve ark., 2021). Jang ve ark. K katkılı ZnO örneğinde Zn kusurları ve K ile ilgili enerji durumları arasındaki geçişin görünür aralıkta kırmızıya kaydığını bildirmiştir (Jang ve ark., 2015).

ZnO, Zn 4s yörüngeleri ve O 2p yörüngelerinden oluşan bir iletim bandı ve değerlik bandıyla yarı iletken bir malzeme gibi davranır. Katkılama, malzemenin elektriksel yapısını, geniş bant aralığını ve içsel özelliklerini değiştirerek görünür aralıkta daha geniş bir foto-tepkiye yol açar (Cao ve ark., 2019; Zahoor, 2021; Kayani ve ark. 2023). Ayrıca, ışığın emilimini artırarak çinko oksidin fotokatalitik

özelliklerini geliştirmek için etkili ve kolay bir yöntemdir. Katkı iyonlarının dahil edilmesi, kafes kusurları ve bant aralığı enerjisinde değişiklik meydana getirmektedir (Raj ve ark., 2016; Umadevi, 2017).

Bir alkali element olarak potasyumun ise en dış kabuğunda yalnızca bir elektronu vardır ve çekirdeğin yükü çekirdek elektronları tarafından korunur. En dıştaki elektronun nispeten düşük iyonizasyon enerjisinden dolayı element kimyasal olarak reaktiftir. Ma ve ark. tarafından K^+ iyonunun iyonik boyutu 1,38 Å olarak verilmiştir (Ma ve ark., 2021). Potasyum klorür yüksek oranda çözünür ve kolayca ayrışmaya uğrar (Raj ve ark., 2016). Bu nedenle potasyum (K) katkılı ZnO, önemli fotokimyasal özellikleri nedeniyle büyük ilgi görmektedir.

Bu çalışmada özellikle de fotokatalitik uygulamalarda kullanılan çinko okside alkali metaller arasında yer alan potasyum katkısı ile elde edilen p tipi K/ZnO tozunun yapısal, kimyasal, morfolojik ve optik özelliklerinin incelenerek yarı iletken teknolojisinde kullanımının araştırılması amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyal

Çalışmada; çinko klorür ($ZnCl_2$) prekürsör, potasyum klorür (KCl) katkı maddesi, sitrik asit monohidrat ($HOC(COOH)(CH_2COOH)_2.H_2O$) asit katalizörü, deiyonize su ve izopropil alkol çözücü olarak kullanılmıştır. Tüm kimyasallar Sigma Aldrich'ten tedarik edilmiş olup, analitik saflık derecesindedir.

2.2. Metot

2.2. 1. Potasyum (K) Alkali Metal Katkılı ZnO Tozlarının Sentezi

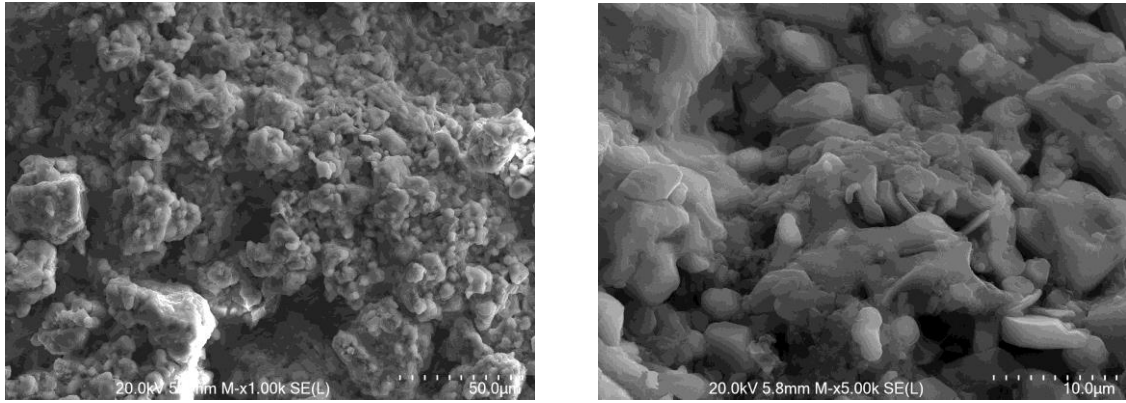
K katkılı ZnO tozları sol-jel yöntemine göre hazırlanmıştır. Bunun için 0,1 M, 100 mL $ZnCl_2$ çözeltisi ve 10 mL %10'luk KCl çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan $ZnCl_2$ çözeltisi manyetik karıştırıcıda karıştırırken KCl çözeltisi damla damla $ZnCl_2$ çözeltisine ilave edilmiştir. Isıtmalı manyetik karıştırıcıda karıştırırken, bu karışıma 0,2 M, 100 mL'lik sitrik asit monohidrat çözeltisi damla damla ilave edilmiştir. Karışım sıcaklığı 80 °C'ye getirilmiştir. Bu sıcaklıkta karışım 4-5 saat karıştırılarak jelleşmenin tamamlanması sağlanmıştır. Elde edilen jeller etüvde 80 °C'de 18 saat kurutulmuştur. Kurutulan jeller 600 °C'de 2 saat kalsine edilmiştir (Aydın Ünal, 2023).

2.2.2. Karakterizasyon Teknikleri

Elde edilen K katkılı ZnO tozlarının yapısal, kimyasal, morfolojik ve optik özellikleri incelenmiştir. Elde edilen tozun karakterizasyonu için aşağıdaki teknikler kullanılmıştır. Tozun kristal yapısının aydınlatılması için X ışını kırınım (XRD) yöntemi (APD 2000 Pro XRD), morfolojik ve elementel analizi için taramalı elektron mikroskobu/enerji dağılımlı X ışını spektroskopisi (SEM/EDX) (Hitachi SU5000) ve optik özelliklerinin incelenmesi için ultraviyole görünür (UV-vis) spektroskopisi (Perkin Elmer UV Visible Spectrometer) ile analizler yapılmıştır. Saf çinko okside ait karakterizasyon çalışmaları bir önceki çalışmamızda verilmiştir (Aydın Ünal ve ark., 2023).

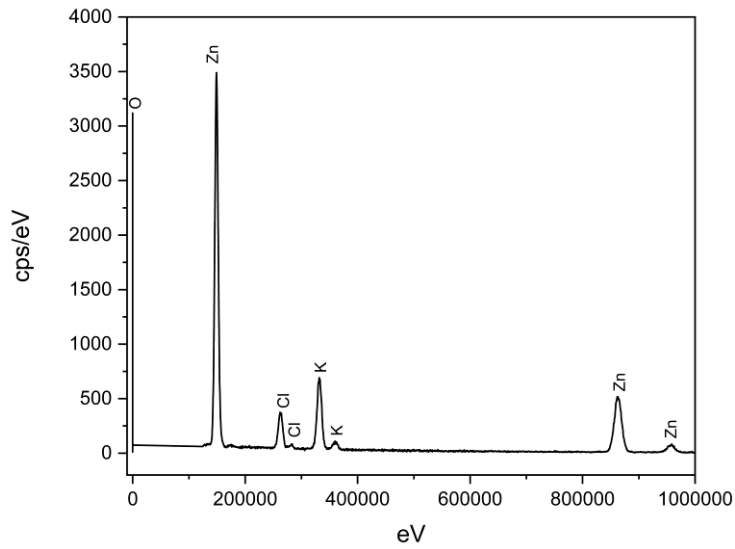
3.Tartışma ve Bulgular

Sol-jel yöntemine göre sentezlenen molce %10 oranında K alkali metali katkılı ZnO tozlarına ait SEM ve EDX analizleri Şekil 1(a-b)'de verilmiştir. Sentezlenen K/ZnO örneğinin SEM görüntüsü Şekil 1(a)'da gösterilmiştir. SEM analizine bakıldığında tozların kaynaştığı ve topaklandığı görülmekte olup, küresel olmayan, yoğun ve homojen olmayan düzensiz bir mikroyapı elde edildiği görülmektedir. Bu nedenle K katkısının çinko oksidin morfolojisi üzerinde önemli bir etkisi olduğu görülmektedir (Mao ve ark., 2022). Elde edilen K/ZnO örneğinin elementel analiz sonucu Şekil 1(b)'de verilmiştir. Burada EDX analizi K katkısının varlığını doğrulayarak tozların başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir.



(a)

(b)

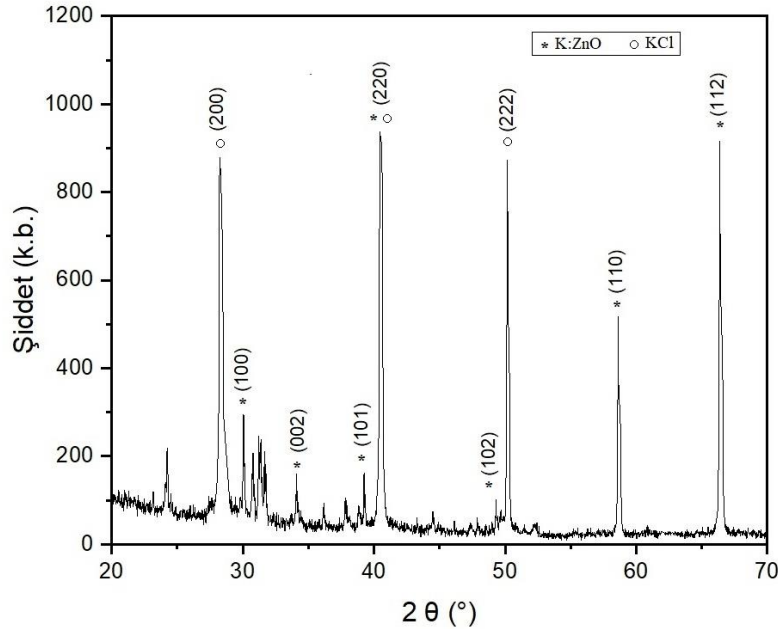


(c)

Şekil 1. K/ZnO tozuna ait (a-b) SEM ve (c) EDX analizi

X-ışınları kırınım deseni, sentezlenen malzemenin kristal yapısı hakkında bilgi sahibi olmak için kullanılmıştır. Bu nedenle, K/ZnO-malzemesinin kristal düzlemi ve saflığı Şekil 2'de gösterildiği gibi XRD analizi ile belirlenmiştir. K/ZnO örneğin XRD toz desenleri 20-70° aralığında kaydedilmiştir.

Geniş tepe noktaları, hazırlanan numunenin küçük parçacık boyutundan kaynaklanmaktadır ve keskinliği, ürünün doğası gereği kristalin olduğunu göstermektedir (Raj ve ark., 2016). K/ZnO'nun malzemesinin karakteristik pikleri $2\theta = 28,22^\circ, 30,05^\circ, 31,3^\circ, 31,75^\circ, 34,41^\circ, 36,2^\circ, 39,25^\circ, 40,8^\circ, 50,17^\circ, 58,63^\circ, 66,37^\circ$ olarak bulunmuştur (Elmorsi, 2017; Haghighat ve ark., 2022). Saf ZnO (Aydın Ünal, 2023) ve K katkılı ZnO örneğinin difraksiyon pikleri karşılaştırıldığında, K metalik nanopartiküllerinin karakteristik piklerinde ekstra pikler görülmüştür. Bu modelde $2\theta = 28,22^\circ, 40,8^\circ$ ve $51,17^\circ$ 'de gözlemlenen sırasıyla (200), (220) ve (222) düzlemlerine ait ikincil tepe noktaları daha önceki çalışmalarla tutarlı olan potasyum klorür safsızlıklarıyla ilişkili olduğu EDX analiziyle doğrulanmıştır (Cao ve ark., 2021; Ismail ark., 2022). Bu gözlem, çinko oksidin kristal yapısında K^+ iyonlarının Zn bölgelerinin tamamını ikame etmese de büyük çoğunluğunu ikame ettiğini gösterir (Bu, 2018). Ayrıca, K/ZnO örneği bir önceki çalışmamızda (Aydın Ünal ve ark., 2024) gösterilen saf çinko okside kıyasla daha düşük açılara doğru kayma göstermiştir (Athma ve ark., 2014; Obeid ve ark., 2019). Bu pik kayması, Zn^{2+} iyonlarının kristalografik konumlarının, ZnO ana kafesindeki K^+ iyonları ve kafeste artan gerginlik ile başarılı bir şekilde işgal edildiğini göstermektedir (Mazhdi ve ark., 2018; Obeid, 2019). Wang ve ark., çinko oksidin $350^\circ C$ 'ye ısıtıldıktan sonra $30,2^\circ, 35,2^\circ, 50,3^\circ$ ve $60,2^\circ$ 'deki kırınım piklerini tetragonal faz olarak indekslemiştir. Isıtma sıcaklığı $450^\circ C$ 'ye ulaştıktan sonra monoklinik faz, sıcaklık $600^\circ C$ 'ye ulaştıktan sonra ise karışık (monoklinik+tetragonal) faz görülmüştür (Wang vd. 2018). K/ZnO nanoparçacıklarla ilişkili olarak XRD analiz sonucunun literatürle uyumlu olduğu ortaya koyulmuştur (Ji ve ark., 2014; Devi ve Velu, 2016).

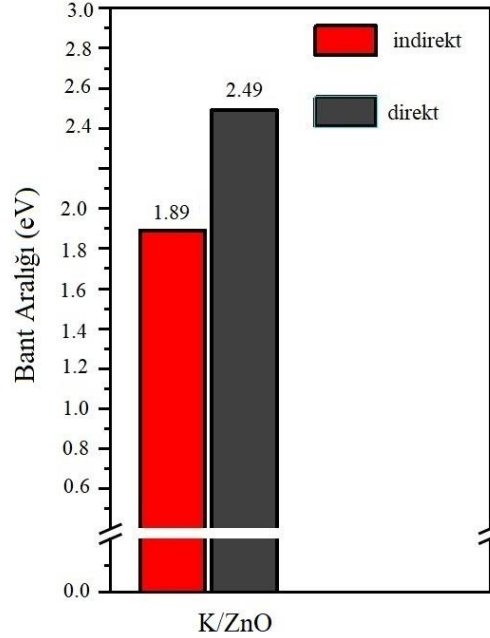


Şekil 2. K/ZnO tozunun XRD analizi

UV-vis analizlerinden elde edilen veriler ile bant aralıkları aşağıda verilen Tauc denklemi (denklem 1) kullanılarak hesaplanmıştır (Unal ve ark., 2020).

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

A enerjiden bağımsız bir sabit, α soğurma katsayısı, $h\nu$ foton enerjisi, E_g enerji bant aralığı ve n geçiş olasılığına bağlı bir katsayıdır. Direkt izinli geçişler için $n=1/2$ ve indirekt geçişler için $n=2$ 'dir. Buna göre, Şekil 3'te UV-vis spektroskopisi analiz sonucunda hesaplanan bant aralığı enerji değerleri direkt ve indirekt olarak sırasıyla 2,49 eV ve 1,89 eV olarak elde edilmiştir. Önceki çalışmamızda verilen saf çinko okside göre bant aralığı değerleri düşük bulunmuştur (Aydın Ünal ve ark., 2024). Razavi-Khosroshah ve ark., ZnO'nun bant aralığını 1,8 eV'ye düşmesinin görünür ışık altında fotokatalitik aktiviteyi önemli ölçüde artırdığını tespit etmişlerdir (Razavi-Khosroshah ve ark., 2017). Deneysel sonuçlar, K katkılı ZnO nanoparçacıklarının bant aralığı enerjilerinin azaldığını, yani K katkılamanın ZnO nanoparçacıklarının optik bant aralığında önemli bir rol oynadığını göstermektedir. Literatüre göre, çinko oksidin bant aralığı daralması esas olarak, katkı nedeniyle safsızlık bandının valans veya iletim bandıyla birleşmesinden kaynaklanmaktadır (Sajjad ve ark., 2018). Bir başka açıklamaya göre bant aralığında gözlemlenen bu daralma, ZnO kafesindeki safsızlıklardan dolayı daha düşük emisyon enerjisine sahip yeni rekombinasyon merkezlerinin oluşumuna atfedilmiştir (Ilican, 2013).



Şekil 3. K/ZnO fotokatalizöre ait direkt ve indirekt optik bant aralığı gösterimi

4.Sonuçlar

Bu çalışmada molce %10 oranında potasyum alkali metal katkılı çinko oksit tozları sol-jel yöntemine göre başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Sentezlenen tozların morfolojisi SEM analizi ile incelenmiş olup, tozların küresel olmayan, düzensiz heterojen bir yapıya sahip olduğu görülmüştür. Kimyasal analiz

için EDX analizi klor safsızlığıyla birlikte potasyum katkısının varlığını da doğrulamıştır. K/ZnO tozunun yapısal analizi XRD analizi ile belirlenmiş ve yapıda potasyum klorürden gelen klorür iyonlarının varlığı tespit edilerek EDX analiziyle de doğrulanmıştır. UV absorpsiyon spektrumu bulguları, molce % 10 potasyum katkılı çinko oksidin optik enerji bant aralığının direkt ve indirekt olarak sırasıyla 2,49 eV ve 1,89 eV olduğunu ortaya koymuştur. Katkısız ZnO ve sentezlenen K katkılı ZnO karşılaştırıldığında potasyum katkısının enerji bant aralığı değerlerini düşürdüğü gözlenmiştir (Kahouli ve ark., 2015; Gora ve ark., 2023; Aydın Ünal ve ark., 2023). Bu sonuç, K/ZnO'nun görünür ışığa saf çinko oksitten daha duyarlı olduğunu göstererek yarı iletken teknolojisinde fotokatalizör olarak kullanılabilirliğini ortaya koymaktadır.

Teşekkür

Analiz desteği için Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezi ile Prof. Dr. Süleyman Özçelik ve Dr. Murat Ünal'a teşekkür ederim.

Çıkar Çatışması Beyanı

Makale yazarı herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

Araştırmacıların Katkı Oranı Beyan Özeti

Yazar makaleye %100 oranında katkı sağlamış olduğunu beyan eder.

Kaynaklar

- Athma PV., Johns N., Anila EI., Safeera TA. Structural and optical characterization of potassium doped zinc oxide nanosheets. *Optical Materials* 2014; 38: 223-227.
- Au BWC., Chan KY. Sodium and potassium doped P-type ZnO films by sol-gel spin-coating technique. *Applied Physics A* 2017; 123: 1-9.
- Aydın Ünal F., Ünal M., Ataşer T., Özçelik S. Synthesis, characterization, photocatalytic application of Gd/K co-doped ZnO. *International Journal of Applied Ceramic Technology* 2024; 21: 349–357.
- Aydın Ünal F. Synthesis and characterization of (La, Cu) co-doped CeO₂ nanomaterials used as electrolyte material in SOFC applications. *Applied Physics A* 2023; 129(11): 817.
- Azeez HH., Barzinjy AA., Hamad SM. Structure, synthesis and applications of ZnO nanoparticles: A review. *Jordan Journal of Physics* 2020; 13(2): 123-135.
- Baizid A., Mokadem A., Ouerdane A., Bouslama MH., Benchenane H., Kharroubi B., Halati MS. First principles calculation of structural, electronic and optical properties of K-doped ZnO. *Computational Condensed Matter* 2021; 27: e00558.
- Bu IYY. Direct formation of p-type ZnO by using potassium hydroxide. *Optik* 2018; 159: 87-93.

- Cao Y., Alijani HQ., Khatami M., Bagheri-Baravati F., Iravani S., Sharifi F. K-doped ZnO nanostructures: Biosynthesis and parasiticidal application. *Journal of Materials Research and Technology* 2021; 15: 5445-5451.
- Cao Y., Tu Y., Zhou P., Zhang J., Deng Y., Kong B., Mo F. Zn+O-dual-spin surface state formation by modification of ZnO nanoparticles with diboron compounds. *Langmuir* 2019; 35(44): 14173-14179.
- Devi PG., Velu AS. Synthesis, structural and optical properties of pure ZnO and Co doped ZnO nanoparticles prepared by the co-precipitation method. *Journal of Theoretical and Applied Physics* 2016; 10(3): 233-240.
- Elmorsi T. Toward visible-light responsive photocatalysts: nano-potassium doping zinc oxide (K-ZnO) for degradation of 2-naphthol. *Phys Chem* 2017; 7(2): 42-53.
- Fatma SARF., Yakar E. Potasyum katkılamanın Ag: ZnO filmlerinin yapısal özellikleri üzerine etkisinin incelenmesi. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi* 2022; 22(1): 214-221.
- Gora MK., Kumar A., Kumar S., Maheshwari PK., Patidar D., Dolia SN., Singhal RK. Electronic, optical and magnetic properties of Cu-doped ZnO, a possible system for eco-friendly and energy efficient spintronic applications. *Environmental Science and Pollution Research* 2023; 30: 98632–98646
- Habib MA., Shahadat MT., Bahadur, NM., Ismail, IM., Mahmood, AJ. Synthesis and characterization of ZnO-TiO₂ nanocomposites and their application as photocatalysts. *International Nano Letters* 2013; 3: 1-8.
- Haghighat M., Alijani HQ., Ghasemi M., Khosravi S., Borhani F., Sharifi F., Khatami M. Cytotoxicity properties of plant-mediated synthesized K-doped ZnO nanostructures. *Bioprocess and Biosystems Engineering* 2022; 45: 97-105
- Hernández S., Hidalgo D., Sacco A., Chiodoni A., Lamberti A., Cauda V., Saracco G. Comparison of photocatalytic and transport properties of TiO₂ and ZnO nanostructures for solar-driven water splitting. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2015; 17(12): 7775-7786.
- Ilican S. Effect of Na doping on the microstructures and optical properties of ZnO nanorods. *Journal of Alloys and Compounds* 2013; 553: 225-232.
- Ismail SN., Ali EM., Alwan BJ., Abd AN. Potassium chloride nanoparticles: synthesis, characterization, and study the antimicrobial applications. In *Macromolecular Symposia* 2022; 401(1): 2100312.
- Jabbar I., Zaman Y., Althubeiti K., Al Otaibi S., Ishaque MZ., Rahman N., Khan A. Diluted magnetic semiconductor properties in TM doped ZnO nanoparticles. *RSC Advances* 2022; 12(21): 13456-13463.
- Jang S., Son P., Kim J., Lee SN., Baik KH. K doping effect on structural and optical properties of ZnO nanorods grown on semipolar (112-2) GaN films using a hydrothermal growth method. *Optical Materials Express* 2015; 5(7): 1621-1627.

- Ji I., Kim Y., Leem JY., Park H., Kim S., Kim JS., Kim JS. K-doping effects on the characteristics of ZnO thin films synthesized by using a spin-coating method. *Journal of the Korean Physical Society* 2014; 64 (10): 1581-1585.
- Jun W., Yintang Y. Deposition of K-doped p type ZnO thin films on (0001) Al₂O₃ substrates. *Materials Letters* 2008; 62(12-13): 1899-1901.
- Kahouli M., Barhoumi A., Bouzid A., Al-Hajry A., Guermazi S. Structural and optical properties of ZnO nanoparticles prepared by direct precipitation method. *Superlattices and Microstructures* 2015; 85: 7-23.
- Kammoun S., Ghouli JE. Structural and optical investigation of Co-doped ZnO nanoparticles for nano-optoelectronic devices. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 2021; 32: 7215-7225.
- Kayani ZN., Iqbal A., Bashir Z., Riaz S., Naseem S. Effect of K contents on the efficiency of K-doped TiO₂ thin films for smart window applications. *Inorganic Chemistry Communications* 2023; 151: 110560.
- Kumar RR., Kumar KU., Haranath D. Synthesis, characterization, and applications of ZnO–TiO₂ nanocomposites, In *Nanoscale Compound Semiconductors and their Optoelectronics Applications*. Woodhead Publishing 2022; 271-314.
- Ma L., Lv Y., Wu J., Xia C., Kang Q., Zhang Y., Jin Z. Recent advances in anode materials for potassium-ion batteries: A review. *Nano Research* 2021; 14: 4442-4470.
- Mao T., Liu M., Lin L., Cheng Y., Fang C. A study on doping and compound of zinc oxide photocatalysts. *Polymers* 2022; 14(21): 4484.
- Mazhdi M., Tafreshi MJ. The effects of gadolinium doping on the structural, morphological, optical, and photoluminescence properties of zinc oxide nanoparticles prepared by co-precipitation method. *Applied Physics A* 2018; 124: 1-8.
- Miao J., Liu B. II–VI semiconductor nanowires: ZnO. In *semiconductor nanowires*, Woodhead Publishing 2015: 3-28.
- Obeid MM., Jappor HR., Al-Marzoki K., Al-Hydary IA., Edrees SJ., Shukur MM. Unraveling the effect of Gd doping on the structural, optical, and magnetic properties of ZnO based diluted magnetic semiconductor nanorods. *RSC Advances* 2019; 9(57): 33207-33221.
- Oguzlar S., Zeyrek Ongun M., Dogan Tunc I., Erol M. Development of high luminous efficacy red-emitting CaAl₁₂O₁₉: Mn⁴⁺ phosphor using Al-and K-doped ZnO NWs/CFs. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 2023; 34(16): 1267.
- Park CH., Zhang SB., Wei SH. Origin of p-type doping difficulty in ZnO: The impurity perspective. *Physical Review B* 2002; 66(7): 073202.
- Pastor E., Sachs M., Selim S., Durrant JR., Bakulin AA., Walsh A. Electronic defects in metal oxide photocatalysts. *Nature Reviews Materials* 2022; 7(7): 503-521.

- Raj RB., Umadevi M, Parvathi VP., Parimaladevi R. Effect of potassium on structural, photocatalytic and antibacterial activities of ZnO nanoparticles. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology* 2016; 7(4): 045008.
- Razavi-Khosroshahi H., Edalati K., Wu J., Nakashima Y., Arita M., Ikoma Y., Fuji M. High-pressure zinc oxide phase as visible-light-active photocatalyst with narrow band gap. *Journal of Materials Chemistry A* 2017; 5(38): 20298-20303.
- Rouhi J., Kakooei S., Sadeghzadeh SM., Rouhi O., Karimzadeh R. Highly efficient photocatalytic performance of dye-sensitized K-doped ZnO nanopapers synthesized by a facile one-step electrochemical method for quantitative hydrogen generation. *Journal of Solid State Electrochemistry* 2020; 24: 1599-1606.
- Sajjad M., Ullah I., Khan MI., Khan J., Khan MY., Qureshi MT. Structural and optical properties of pure and copper doped zinc oxide nanoparticles. *Results in Physics* 2018; 9: 1301-1309.
- Samadi M., Zirak M., Naseri A., Khorashadzade E., Moshfegh AZ. Recent progress on doped ZnO nanostructures for visible-light photocatalysis. *Thin Solid Films* 2016; 605: 2-19.
- Shanmuganathan G., Banu IS., Krishnan S., Ranganathan B. Influence of K-doping on the optical properties of ZnO thin films grown by chemical bath deposition method. *Journal of Alloys and Compounds* 2013; 562: 187-193.
- Shanshool HM., Yahaya M., Yunus WMM., Abdullah IY. Investigation of energy band gap in polymer/ZnO nanocomposites. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 2016; 27: 9804-9811.
- Umadevi M. Effect of potassium on structural, photocatalytic and antibacterial activities of ZnO nanoparticles. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology* 2017; 7(4): 045008.
- Unal FA., Ok S., Unal M., Topal S., Cellat K., Şen F. Synthesis, characterization, and application of transition metals (Ni, Zr, and Fe) doped TiO₂ photoelectrodes for dye-sensitized solar cells. *Journal of Molecular Liquids* 2020; 299(112177): 1-10.
- Vargas MA., Rivera-Muñoz EM., Diosa JE., Mosquera EE., Rodríguez-Páez JE. Nanoparticles of ZnO and Mg-doped ZnO: Synthesis, characterization and efficient removal of methyl orange (MO) from aqueous solution. *Ceramics International* 2021; 47(11): 15668-15681.
- Wang X., Li C., Shi Z., Zhi M., Hong Z. The investigation of an organic acid assisted sol-gel method for preparing monolithic zirconia aerogels. *RSC Advances* 2018; 8(15): 8011-8020.
- Wibowo A., Marsudi MA., Amal MI., Ananda MB., Stephanie R., Ardy H., Diguna LJ. ZnO nanostructured materials for emerging solar cell applications. *RSC Advances* 2020; 10(70): 42838-42859.
- Ye Z., He H., Jiang L. Co-doping: an effective strategy for achieving stable p-type ZnO thin films. *Nano Energy* 2018; 52: 527-540.

Zhang LQ., Ye ZZ., Huang JY., Lu B., He HP., Lu JG., Zhang, WG. Fabrication and properties of p-type K doped $Zn_{1-x}Mg_xO$ thin film. Journal of Alloys and Compounds 2011; 509(27): 7405-7409.

Zahoor R., Jalil A., Ilyas SZ., Ahmed S., Hassan, A. Optoelectronic and solar cell applications of ZnO nanostructures. Results in Surfaces and Interfaces 2021; 2: 100003.