

AKÜ FEMÜBİD 22 (2022) 015702 (214-221)

AKU J. Sci. Eng. 22 (2022) 015702 (214-221)

DOI: 10.35414/akufemubid.1018377

Araştırma Makalesi / Research Article

Potasyum Katkılamasının Ag:ZnO Filmlerinin Yapısal Özellikleri Üzerine Etkisinin İncelenmesi

Fatma SARF¹, Emin YAKAR²¹ Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Çan Meslek Yüksekokulu, Yönetim ve Organizasyon Bölümü, Çanakkale.² Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Çanakkale.Sorumlu yazar e-posta: fatmaozutok@comu.edu.tr ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-4445-4800>eyakar@comu.edu.tr ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0001-7747-953X>

Geliş Tarihi: 13.11.2021

Kabul Tarihi: 20.01.2022

Öz

Bu çalışmada, Ag:ZnO ve Ag-K:ZnO filmleri basit ve efektif bir üretim tekniği olan kimyasal banyolama tekniği ile ZnO gövde tabakalar üzerine sentezlenmiştir. Filmlerin yapısal özelliklerinin detaylı şekilde incelenmesinin yanı sıra yüzey pürüzlülük değerleri hesaplanmış ve örneklerin Raman spektrumu incelenmiştir. Tüm filmler hekzagonal würtzite ZnO kristal yapısına sahiptir. Ag katkılaması ile tane büyüklüğü μm mertebesinde 36 nm'ye azalmış ve ZnO kristalleşmesi iyileşmiştir. Buna karşın, K⁺ iyonlarının yapıya girmesiyle tane büyüklüğü nispeten azalmasına karşın (32 nm) ZnO kristalleşmesi ciddi biçimde bozunmuştur. Yüzeide nanoparçacıkların oluşumuna ve yüzey pürüzlülük değerlerinde azalmaya potasyum katkılamasının etkisi olduğu gözlenmiştir. Numunelerde gözlenen farklı şiddette tüm zirveler, ZnO würtzite yapısının Raman modlarından bazıları ile eşleşme göstermiştir. Elde edilen sonuçlardan, gerek tekil (Ag) gerek ise ikili (Ag-K) katkılamayla beraber, ZnO yapısındaki kusur yoğunluklarının artması ve değişmesi nedeniyle, kristal yapı ve yüzey dağılımında bozulma meydana geldiği düşünülmektedir. Ancak potasyum atomlarının Ag:ZnO yapısına girmesi ile fiziksel ve kimyasal özellikler üzerinde iyileştirici etkisi saptanmıştır.

Anahtar kelimeler

İnce film; ikili katkılama; Yapısal; Kimyasal depolama yöntemi

Investigation of Potassium Doping Effect on the Structural Properties of Ag:ZnO Films

Abstract

In this study, Ag:ZnO and Ag-K:ZnO films were synthesized on ZnO body layers by chemical bath technique, which can be defined as a simple and effective production method. In addition to investigation of the structural properties of the films in detail, the surface roughness values were also calculated and the Raman spectrum of the samples was determined. All films had a hexagonal würtzite ZnO crystal structure. The grain size decreased from one μm to 36 nm by adding Ag ions. ZnO crystallization was also improved. However, the crystallization of ZnO was severely impaired due to the adding K⁺ ions into the structure which reduced the grain size to 32 nm. It has been observed that potassium doping has an effect on the formation of nanoparticles on the surface and the decrease in surface roughness values. In the samples, different peaks were observed and some of the Raman modes were matched in the ZnO würtzite structure. It can be concluded that the crystal structure and surface distribution deteriorated due to the changes in the ZnO structure, together with both single (Ag) and double (Ag-K) doping technique. However, it was determined that the potassium atoms had a healing effect on the physical and chemical properties in the Ag:ZnO structure.

Keywords

Thin film; co-doping; Structural; Chemical bath deposition

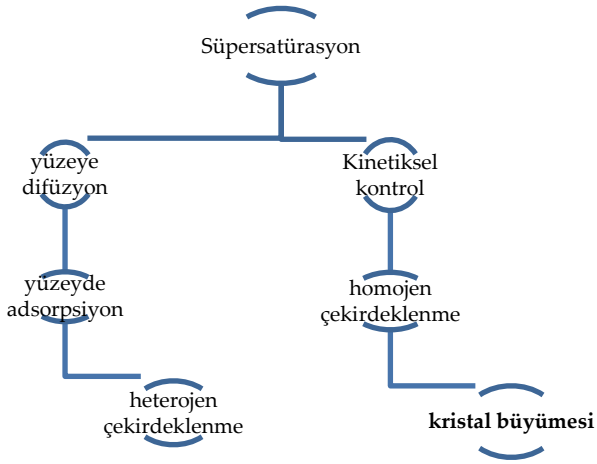
1. Giriş

Son yıllarda, metal katkı (Cu, Ni, Co, Fe vb.) ZnO ince filmlere olan talep pek çok modern elektronik endüstri alanında, örneğin ışık-emici cihazlar (Xu *et al.* 2020, Li *et al.* 2020), opto-elektronik cihazlar (Xu *et al.* 2019) ve foto-voltaik cihazlar (Chavna *et al.* 2017) hızla artmaktadır. Bunun temel sebebi şu şekilde açıklanabilir; saf n-tipi ZnO ince filmler her ne kadar yüksek optik geçirgenliğe (> %80), geniş bant aralığına (~ 3.37 eV), yüksek eksiton bağlanma enerjisi (60 meV) ve doğada bol bulunmasına karşın cihaz performansları ve kullanım ömürleri düşük kalmaktadır. Bu soruna çözüm olarak, n-tipi ya da p-tipi katkılama uygulaması yapıldığında, metal iyonları Zn²⁺ iyonları ile yer değiştirerek alıcı ya da verici davranışı gösterir ve elektron taşınma sürecini ve Fermi enerji seviyesini ayarlanması ile ZnO yapılarının gerek optik özellikleri gerek ise elektriksel özellikleri iyileştirebilmektedir (Coşkun 2020). Bunlar arasında, ZnO'nin Ag atomları ile katkılanması özellikle ilgi çekicidir. Çünkü Ag²⁺ iyonlarının Zn²⁺ iyonları ile yer değiştirmesi, alıcı seviyelerinin artması nedeniyle p-tipi iletkenlik oluşumuna yol açar (Gruzintsev 2003). Ancak katkı alıcı safsızlıkları, ikame alıcıları telafi etmek için verici benzeri merkezler oluşturabilir ve bunları elektriksel olarak inaktif hale getirebilir (Lee *et al.* 2006). Bu sorunu çözebilmek için, I-A grubu elementleri ile (Li,Na,K) ikili (co-doping) katkılama işlemi de uygulanmaktadır (Tumbul *et al.* 2018). Çizelge 1'de Ag:ZnO ve K:ZnO filmlerinin literatürde farklı kullanım alanları ve çıkan sonuçlar verilmektedir. Görüldüğü üzere, pek çok farklı kullanım alanı bulunan bu filmlerin detaylı şekilde incelenmesi hala tartışmalı olan bu malzemeleri anlayabilmek açısından oldukça önemlidir.

Çizelge 1. Ag:ZnO ve K:ZnO filmlerinin literatürde belirtilen kullanım alanları ve bunlara ait özellikleri.

Film Türü	Kullanım Alanı	Özellikleri	Referans (Yıl)
Ag:ZnO	Manyetizma	Bağlı manyetik polaronların üst üste binmesi, düşük Ag-konsantrasyonlarında oda sıcaklığında ferromanyetizmadan sorumludur.	(Ali <i>et al.</i> 2019)
Ag:ZnO	Elektriksel	p-tipi iletkenlik, püskürtme yoluyla üretilen Ag:ZnO için 1 saat boyunca hava ortamı altında 350 °C'de tavlandıktan sonra elde edilmiştir.	(Liu <i>et al.</i> 2017)
Ag:ZnO	Foto-degradasyon	ZA25 örneği en düşük band genişliğine sahip olmakla birlikte methylene blue'nun foto-degradasyonunda en yüksek verime sahiptir.	(Sutanto <i>et al.</i> 2016)
K:ZnO	Optik	3.22 eV and 1.9 eV'da yer alan doğal kusur enerji seviyeleri mevcuttur. Artan potasyum (K) içeriği ile yoğunluğun artmasının, Zn ²⁺ ile yer değiştiren K ⁺ iyonlarının bir sonucu olduğuna inanılmaktadır.	(Jı <i>et al.</i> 2014)
K:ZnO	Elektriksel	300°C'de oluşturulan ZnO filmleri için erimiş tuz işleminden sonra, mükemmel geçirgenlik ve artan mobilitayla p- tipi ZnO filmleri başarıyla üretilmiştir.	(Guan <i>et al.</i> 2020)

Literatürde farklı yöntemler, örneğin SILAR (Devi vd. 2020), sol-gel (Ali *et al.* 2016), ultrasonik sprey piroliz (Nin *et al.* 2011) ile Ag- ve K-katkılı ZnO ince filmlerinin sentezlendiği bilinmektedir. Ancak kimyasal depolama yöntemi ile Ag-katkılı ZnO filmlerinin ve Ag-K filmlerinin herhangi bir yöntemle üretimi literatürde bizim bilgimize göre bulunmamaktadır. Kimyasal depolama yöntemi ucuz, kurulum gerektirmeyen ve geniş yüzeylere uygulanabilen bir yöntem olması nedeni ile kimyasal film büyütme teknikleri arasında oldukça popülerdir. Homojen ve/veya heterojen çekirdeklenmeye bağlı olarak, kimyasal banyo depolama yönteminde büyüme süreci aşamaları Şekil 1’de verilmektedir (Xu *et al.* 2013).



Şekil 1. Kimyasal banyo depolama yönteminde kristal büyümesi süreci.

Katkılama süreci malzemenin yapısal özelliklerini ve yüzey morfolojisini ciddi biçimde değiştirmektedir. Yapısal özelliklerin (kristalleşme, ortalama tane boyutu, örgü parametreleri vb.) detaylı şekilde incelenmesi kullanıldığı teknolojik alan üzerinde de ciddi etkiye sahiptir. Bu çalışmada Ag ve Ag-K katkılı ZnO ince filmleri kimyasal depolama yöntemi ile sentezlenmiş ve yapısal özellikler detaylı şekilde ilk kez incelenmiştir. Bunun yanı sıra örneklerin yüzey topografisi ve optik fononların davranışına bağlı morfolojik bozuklukları sırasıyla AFM (Atomik Güç Mikroskobu) ve Raman Spektrumu ile incelenmiştir.

2. Materyal ve Metot

Sentez sürecinde alttaş olarak daha önceki çalışmalarımızda da kullanılan 500 °C’de tavllanmış ZnO gövde tabaka (seed layer) tercih edilmiştir (Özütok ve Demiri 2018). Kullanılan tüm kimyasallar Sigma-Aldrich firmasından alınarak ilave saflaştırma prosesi uygulamadan kullanılmıştır. Çinko-asetat dihidrat ($ZnC_4H_6O_4$), gümüş nitrat ($AgNO_3$) ve potasyum hidroksit (KOH) sırasıyla Zn-kaynağı, Ag-kaynağı ve K-kaynağı olarak çalışmada kullanılmıştır. Amonyak (NH_3) ise kompleks ajan olarak çözeltiyi bazik hale getirmek için kullanılmıştır (pH= 11). 100 ml saf su içerisinde, kaynak çözelti molariteleri 0.1 M $ZnC_4H_6O_4$, 0.1 M $AgNO_3$ ve 0.2 M KOH şeklinde ayarlanmıştır. Şekil 2’de görüldüğü gibi, manyetik karıştırıcı üzerine konulan beher içindeki sulu çözelti $T=80\pm5$ °C çalışma sıcaklığı ve $t= 20$ dk. çalışma süresi boyunca karıştırılmıştır ve temizlenmiş camlar sulu çözeltiye daldırılmıştır. Bir gün boyunca kurumaya bırakılan filmler son olarak yüzey safsızlıklarını en aza indirmek için hav8 ortamındaki fırında 500 °C’de 2 saat boyunca tavlansmıştır.



Şekil 2. Kimyasal banyolama tekniğinin deneysel kurulumu.

Sentezlenen filmlerin yapısal özellikleri Rigaku SmartLab X-ışını Difraktometresi ile toz metodu uygulanarak ($\lambda_{CuK\alpha} = 1.5406$ Å) $2\theta=20^\circ-80^\circ$ aralığında incelenmiştir. Örneklerin yüzey topografileri için Atomik Güç Mikroskobu markası Witec alpha 300 RA olup, ölçümler kontaklız modunda 20x objektif

kullanılarak $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ boyutları içerisinde incelenmiştir. Raman spektrumu, 780 nm lazer çizgisi ile uyarılan Termo DXR Raman spektrofotometresi kullanılarak $1000-200 \text{ cm}^{-1}$ aralığında incelenmiştir. Tüm ölçümler güvenilir olabilmesi açısından oda sıcaklığında üç kez tekrarlanmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

Sentezlenen filmlerin X-ışınları desenleri $2\theta = 20^\circ-80^\circ$ aralığında Şekil 3'de gösterilmektedir. Herhangi bir safsızlık ya da iyon (Ag^{2+} veya K^+) pikine rastlanmaması ve piklerin belirgin oluşu polikristalize kaliteli üretime işaret etmektedir. Ayrıca, amorf Ag ya da K pikleri de $2\theta = 30^\circ-40^\circ$ aralığında gözlenmemiştir. Her iki örnek, $2\theta = 30^\circ-40^\circ$ aralığında, karakteristik hegzagonal würtzite ZnO kristallenmesine ait (JCPDS Kart no: 36-1451) (100), (002) ve (101) düzlemlerinin yansımalarına karşılık gelen üç belirgin kırınım zirvesine sahiptir (Tripathi *et al.* 2014). Katkılama işlemleri ile birlikte 2θ açılarında hafif bir kayma tespit edilmiştir ki daha fazla Ag^+ ve/veya K^+ iyonu ya interstisyellere (ara sitelere) yerleşmiştir ya da kümeler oluşturmuştur. Kristalleşmenin ZnO gövde tabakası ile kıyaslandığında, Ag -katkılanması ile artmasına karşılık Ag-K katkılaması ile ciddi biçimde azaldığı görülmektedir, bu da K^+ iyonlarının yapıya girmesiyle ZnO kristallenmesinin bozulduğunu göstermektedir. Benzer sonuçlar literatürde de şu şekilde açıklanmaktadır; Zn^{2+} iyonik yarıçapı (0.74 Å), Ag^+ iyonik yarıçapı (1.02 Å) ve K^+ iyonik yarıçapına (1.38 Å) göre oldukça düşüktür ve daha büyük iyonik yarıçapa sahip katkı iyonları Zn^{2+} iyonları ile yer değiştirme yaparken çok sayıda safsızlık enerji seviyesi oluşturarak tuzak enerji seviyelerinin artmasına sebep olabilir ve beraberinde ciddi şekilde kullanım alanlarındaki performanslarını etkiler [120]. Ayrıca, ZnO gövde tabaka c-ekseni boyunca (002) tercihli yönelimine sahip iken, Ag-katkılı filmler (101) ve Ag-K katkılı filmler ise (100) tercihli yönelimine sahiptir. Wang açıklamıştır ki; kimyasal banyolama yönteminde, çözücü kompozisyonu değişiminin beraberinde en hızlı-büyüyen kristalografik yönelimin filmlerin tercihli yönelimini belirlediğini saptamıştır (Wang

et al. 2015) Buradan, film büyüme sürecinin tercihli yönelim üzerinde büyük etkiye sahip olduğu söylenebilir. Bilinmektedir ki, kristal taneleri (101) düzlemi boyunca büyürken, uzun üçgen şekilli şeritler tespit edilmiştir (Yong *et al.* 2010).

Filmlere ait yapısal parametreler Tablo 2'de verilmektedir. Örneklerin ortalama tane büyüklüğü Debye-Scherrer formülü ile (1) denkleminde gösterildiği gibi;

$$D = \frac{0.94 \lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta} \quad (1)$$

Kristal kusur ve bozulmaları dikkate alınmaksızın mikro-gerilim (ϵ) değerleri (2) denkleminde gösterildiği gibi;

$$\beta_{hkl} \cos \theta = 4\epsilon \sin \theta \quad (2)$$

Kristaldeki kusur miktarının bir ölçüsü olan dislocation yoğunluğu (δ) ise (3) formülü ile hesaplanmıştır;

$$\delta = 1/D^2 \quad (3)$$

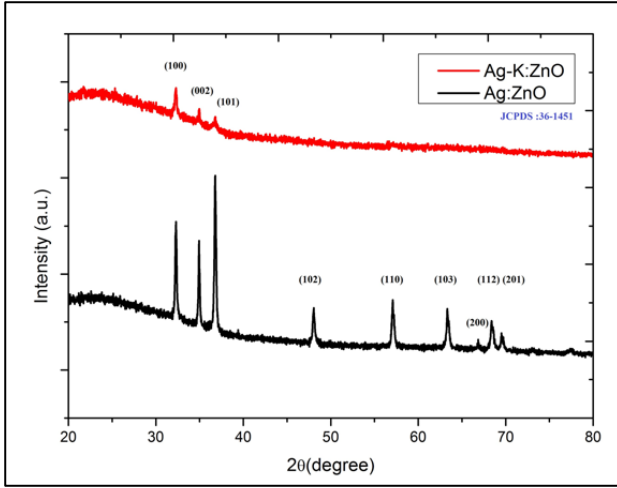
bu denklemlerde, λ X-ışını radyasyonunun dalgaboyu, FWHM pik genişliğinin maksimumun yarısı ve θ saçılma açısıdır.

Örgü parametreleri a ve c, bazal düzlem altıgeninin kenar uzunluğunu ve birim hücrenin ekstenel yüksekliğini sırasıyla bazal düzleme dik olarak temsil eder. Standart JCPDS verileri için ($\lambda=1.5406 \text{ Å}$) örgü parametreleri a ve c'nin değeri $a=3.25 \text{ Å}$ ve $c=5.20 \text{ Å}$ ($c/a=0.625$) olarak verilmiştir. Ag:ZnO ve Ag-K:ZnO yapıları için hegzagonal yapıya ait örgü parametreleri a ve c şu şekilde hesaplanmıştır;

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

Örgü hacmi ise;

$$V = \frac{\sqrt{3}a^2c}{2} \quad (5)$$



Şekil 3. Ag:ZnO ve Ag-K:ZnO filmlerinin X-ışını desenleri.

Çizelge 2’de görüldüğü gibi, ZnO gövde tabaka üzerine Ag katkılanması ile tane büyüklüğü keskin bir şekilde azalırken (mikrometre mertebesinde nanometre mertebesine), K^+ iyonları Ag:ZnO yapısına girince ortalama tane büyüklüğünde kısmi de olsa azalma meydana gelmiştir. Yang vd. (2014) tarafından açıklandığı üzere, tane sınırlarında oksijen kusurları daha büyük ZnO taneleri oluşturmak için birleştirme işlemine elverişlidir ki Ag:ZnO örneklerinde kusurların daha fazla olduğu böylece söylenebilir. Ayrıca, K^+ iyonları Ag:ZnO yapısına eklenince kafes geriliminde ciddi bir değişim olmamıştır. Örgü parametreleri oranı c/a ’nın nispeten daha küçük olması oksijen boşluklarının ve genişletilmiş kusurların varlığını gösterebilir. Bununla birlikte, bulk ZnO ile kıyaslandığında örgü parametreleri a ve c ’nin daha küçük olduğu ve bu durumun yüzey/hacim oranını arttırmaya yönelik çalışmalara, örneğin gaz sensörleri ve Li-iyon pilleri vb., katkısı olacağı öngörülebilir (Bilgili 2019).

Çizelge 2. Ag:ZnO ve Ag-K:ZnO filmlerinin yapısal parametreleri.

Örnek	2θ (°)	Tercihli	FWHM	d (Å)	ϵ
		Yönelim			(%)
Ag: ZnO	36.75	(101)	0.1092	2.4430	5.395
Ag-K:ZnO	32.27	(100)	0.2047	2.7736	6.142
Örnek	D (nm)	Δ	Örgü parametreleri	c/a	Hacim
		(nm ²)	(a/c)		(V)

Ag:ZnO	36	77×10^{-6}	3.19/5.14	0.62	44.98
Ag-K:ZnO	32	97×10^{-6}	3.19/5.14	0.62	44.98

$\gamma_{(hkl)}$ yönlendirme parametresi olarak şu şekilde hesaplanır;

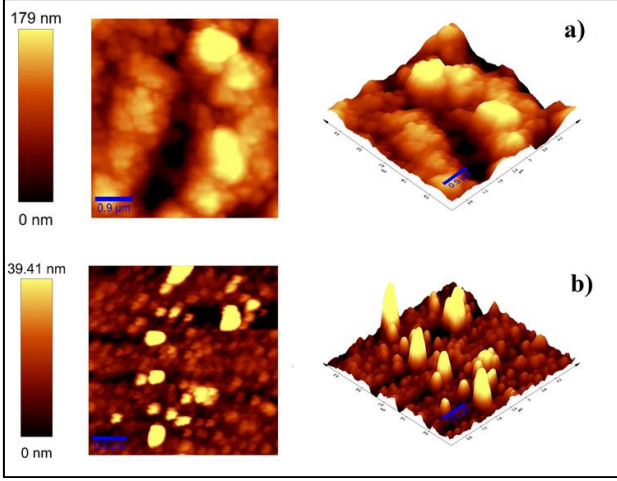
$$\gamma_{(hkl)} = \frac{I_{hkl}}{I_{TOPLAM}} \quad (6)$$

Çizelge 3. Ag:ZnO ve Ag-K:ZnO filmlerinin yönlendirme parametresi değerleri.

Örnek	$\gamma_{(hkl)}$ (yönlendirme parametresi)		
	(100)	(002)	(101)
Ag:ZnO	0.16	0.17	0.31
Ag-K:ZnO	0.52	0.26	0.20

Üç belirgin ZnO piki için hesaplanan yönlendirme parametresi değerleri 0.16 ile 0.52 değerleri arasında değişmektedir. Her iki örnek için de (002) düzleminin her ne kadar pik şiddetleri düşük olsa da toplam pik şiddetleri de bununla birlikte değişerek sonuçları etkilemektedir. Belirli bir düzlem için, $\gamma_{(hkl)}$ değeri doping miktarına göre hemen hemen aynı kalır (Parra *et al.* 2014). Ancak gerek Ag gerek ise Ag-K katkısı filmlerin farklı düzlemlerinin yönünü ciddi biçimde etkilediği görülmektedir. Uygulamaların çoğunda, yüzey pürüzlülüğü ve bu cihaz bileşenlerinin karşılık gelen dokusu, toplam performansı doğrudan etkilemektedir. Bununla birlikte, ZnO nano-yapısının morfolojisinin kontrol edilebilir sentezi, gelecekteki ZnO nano-malzeme uygulamaları için oldukça önemlidir (Kamis *et al.* 2019). Şekil 4’te örneklere ait yüzey topografileri 2- ve 3-boyutlu olarak verilmiştir. Yüzey pürüzlülükleri ise Çizelge 3’te verilmektedir. Açıkça görülmektedir ki, Ag-K:ZnO örnekleri Ag:ZnO örneklerine kıyasla parçacık büyümesine imkan tanıyan bir yüzey profili sergilemiştir. Ancak, her iki filmin yüzey morfolojisinde tutarsız yapılar göze çarpmaktadır. Katı tarafından açıklandığı üzere; yüzey morfolojisindeki bu tutarsızlığın geçiş metali olan gümüşten ve ikinci katkı potasyumdan kaynaklandığı düşünülmektedir. Gümüş iyonlarının

çekirdeklenmeyi ve ZnO tanelerinin yavaşlamasının daha fazla film büyümesini önlemesi nedeniyle, pürüzsüz yüzey elde edilemeyişi film büyüme koşullarına ve büyüme sürecine bağlıdır (Kati 2019). Parçacık boyutlarındaki azalma yapısal hesaplamalardaki değerler ile uyumlu olarak K⁺ iyonlarının Ag:ZnO yapısına girmesi ile azalmıştır.



Şekil 4. (5x5 µm²) kare alanında a) Ag:ZnO ve b) Ag-K:ZnO ince film yüzeylerinin 2-boyutlu ve 3-boyutlu grafiklerle verilen AFM görüntüleri.

Çizelge 4. Ag:ZnO ve Ag-K:ZnO ince film yüzeylerinin pürüzlülük değerleri.

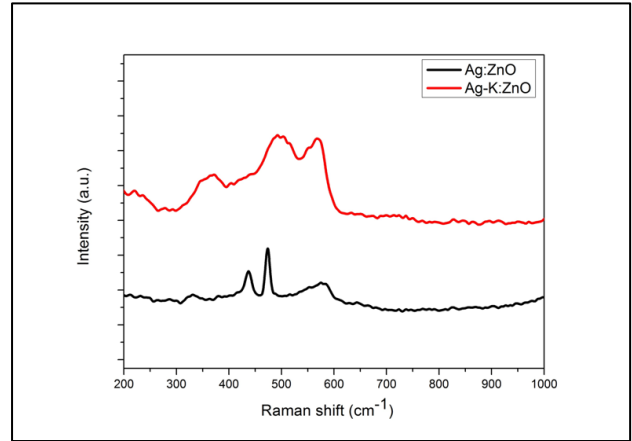
Örnek	SA (nm)	SQ (nm)
Ag:ZnO	60.145	74.131
Ag-K:ZnO	27.247	32.795

Şekil 5'te Ag:ZnO ve Ag-K:ZnO örneklerinin Raman spektrumu verilmektedir. Yoğun zirveler, mükemmel kristalize parçacıkların oluşumuna karşılık gelir. Geniş zirveler ZnO nanokristal parçacıklarının varlığını doğrulamaktadır. Würtzite ZnO, Brillouin bölgesinin (Γ noktası) merkezinde sekiz set karakteristik optik fonon moduna sahiptir;

$$\Gamma=A_1+2B_1+E_1+2E_2 \quad (7)$$

A₁, E₁ ve E₂ modları Raman ve kızılötesi spektrumlarında aktifken, B₁ modları genellikle Raman spektrumlarında aktif değildir ve bu nedenle

bu modlar genellikle sessiz modlar olarak bilinir (Gavathri *et al.* 2015). Sentezlenen örneklerin Raman spektrumu incelendiği zaman, her iki örneğin de oksijen boşlukları ve Zn ara yer durumlarıyla ilişkili A₁(LO) temel modunu 460 cm⁻¹ ve 582 cm⁻¹'de sergiledikleri görülmektedir. İlginç olan şudur ki, potasyum içeren örnekler 334 cm⁻¹'de ağır Zn sublattice ve oksijen atomlarının varlığını veren (E_{2(H-L)}) modunu ve O atomlarının Zn atomlarıyla titreşimiyle ilişkili yüksek frekans modunu (E_{2(H)}) 437 cm⁻¹'de göstermemektedir ki bu sonuç tane boyutları ile ilgili yaptığımız yorumu doğrulamaktadır [28]. Ayrıca, pik yoğunluklarının K atomlarının girişi ile azalması, X-ışını saçılım desenlerinde de gördüğümüz ZnO'nun kristalliliğindeki azalma ile ilişkilidir (Kuriakose *et al.* 2015, Chang *et al.* 2018).



Şekil 5. Ag:ZnO ve Ag-K:ZnO örneklerinin Raman spektrumu.

4.Sonuç

Bu çalışmada, Ag:ZnO ve Ag-K:ZnO ince filmleri, üzerinde kolay büyüme imkanı tanıyan ZnO gövde tabaka üzerinde büyütülerek fiziksel ve kimyasal özellikleri incelenmiştir. Filmlerin x-ışını desenlerinden, faz ayrışması olmadan polikristal hegzagonal ZnO würtzite yapısında kristalleşme ve yapısal parametre hesaplarından da Ag⁺ ve K⁺ iyonlarının yer değiştirme durumlarının değişken olmasıyla kristal yapısının değiştiği gözlenmiştir (Göktaş *et al.* 2022). K⁺ iyonlarının Ag:ZnO yapısına girmesi ile parçacık büyümesi iyileşmiş ve yüzey pürüzlülük değerleri azalmıştır. Örneklere ait Raman spektrumları genel olarak benzerlik gösterse de

safsızlık modları Ag-K:ZnO örneklerinde tespit edilmemiştir.

Bu sonuçlar ışığında; ZnO filmlerinin tekil Ag- ve ikili Ag-K katkılama süreci iki katkı atomunun birbirinden farklı ZnO film büyüme süreci göstermesiyle ortaya çıkan kusur seviyelerinin yapısal, morfolojik ve kimyasal kompozisyonu büyük ölçüde etkilediği görülmüştür. Yüzey/hacim oranını arttırmayı hedefleyen gaz sensörleri ve batarya çalışmalarında, ikili katkılamanın tane büyüklüğünü nispeten azaltma ve yüzeyde parçacık oluşumuna katkısı nedeni ile tercih edilebileceği öngörülmektedir.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

5. Kaynaklar

Ali M., Farooq S., Baig W., Shar M., 2016, Structural and optical properties of pure and Ag doped ZnO thin films obtained by sol gel spin coating technique. *Materials Science-Poland*, **33**, 601-605.

Ali, N., A. R., V., Khan, Z.A., 2019. Ferromagnetism from non-magnetic ions: Ag-doped ZnO. *Sci Rep.*, **9**, 20039.

Bilgili O., 2019. The Effects of Mn Doping on the Structural and Optical Properties of ZnO, *Acta Physica Polonica A*, **136**, 3.

Chavha K., Kang M., 2017. Improving the photovoltaic conversion efficiency of ZnO based dye sensitized solar cells by indium doping. *Journal of Alloys and Compounds*, **692**, 67-76.

Chen Y., Xu X. L., Zhang G. H., Xue H., Ma S.Y., 2009, A comparative study of the microstructures and optical properties of Cu- and Ag-doped ZnO thin films, *Physica B: Condensed Matter*, **404**, 3645-3649.

Cheng P., Ping W., Hua C., Yang Y., 2018. The Impact of Iron Adsorption on the Electronic and Photocatalytic Properties of the Zinc Oxide (0001) Surface: A First-Principles Study, *Materials*, **11**, 417.

Coşkun B., 2020. Investigation of dielectric properties of Ag-doped ZnO thin films. *Journal of Molecular Structure*, **1209**, 127970.

Devi K. R., Selvan G., Karunakaran M., Kasirajan K. et al., 2020. A SILAR fabrication of nanostructured ZnO thin films and their characterizations for gas sensing applications: An effect of Ag concentration. *Superlattices and Microstructures*, **143**, 106547.

Gavathri S., Ghosh N., Siyaraman O., Sathiskumar S., 2015. Investigation of physicochemical properties of Ag doped ZnO nanoparticles prepared by chemical route, *Applied Science Letters*, **1**, 8.

Göktaş A., Modanlı S., Tumbul A., Kılıç A., 2022. Facile synthesis and characterization of ZnO, ZnO:Co, and ZnO/ZnO:Co nano rod-like homojunction thin films: Role of crystallite/grain size and microstrain in photocatalytic performance. *Journal of Alloys and Compounds*, **893**, 162334.

Gruzintsev A.N., Volkov V.T., Yakimov E.E., 2003. Photoelectric properties of ZnO films doped with Cu and Ag acceptor impurities. *Semiconductors*, **37**, 259-262.

Guan, S., Wang, L., Tamamoto, Y. et al., 2021. Fabrication and characterization of potassium-doped ZnO thin films. *Journal of Mater Science: Materials in Electronics*, **32**, 669–675.

Ji K., Kim Y., Jae-Young L., Park H., Kim S., Kim J., Kim J., 2014. K-doping effects on the characteristics of ZnO thin films synthesized by using a spin-coating method. *Journal of the Korean Physical Society*, **64**, 1581–1585.

Kamış H., Karakuş N. D., Taymaz B. H., 2019, Electrochemical Production of ZnO and ZnO@Ag Core-Shell Nanorods on ITO Substrate and Their Photocatalytic and Photoelectrochemical Performance, *Bilge International Journal of Science and Technology Research*, **3**, 161-177.

Katı N., 2019. Investigation of Optical and Morphological Properties of Co Doped ZnO Nanomaterials, *Turkish Journal of Science & Technology*, **14**, 41-48.

Kuriakose S., Satpatib B., Mohapatra S., 2015. Highly efficient photocatalytic degradation of organic dyes by Cu doped ZnO nanostructures, *Physical Chemistry Chemistry Physics*, **17**, 25172- 25181.

Lee E. C., Chang K.J., 2006. p-type doping with group-I elements and hydrogenation effect in ZnO. *Physica B: Condensed Matter*, **376**, 707-710.

- Li, J. Li W., Gu J., Zhong Z., Yang C., Hou J., Tao H., Du J., Li X., Xu L., Wan S., Long H., Wan H., 2020. Carrier transport improvement in ZnO/MgZnO multiple-quantum-well ultraviolet light-emitting diodes by energy band modification on MgZnO barriers. *Optics Communications*, **459**, 124978.
- Liu, F.C., Li, J.Y., Chen, T.H., Chang, C.H., Lee, C.T., et al., 2017. Effect of Silver Dopants on the ZnO Thin Films Prepared by a Radio Frequency Magnetron Co-Sputtering System, *Materials*, **10**, 797.
- Mahardika T., Putri N. A., Putri A. E., Fauzia V., et al., 2019. Rapid and low temperature synthesis of Ag nanoparticles on the ZnO nanorods for photocatalytic activity improvement, *Results in Physics*, **13**, 102209.
- Min, J. H., Liang, X. Y., Wang, B., Zhao, Y., et al., 2011. Characterization of Ag Doped P-Type ZnO Thin Films Prepared by Electrostatic-Enhanced Ultrasonic Spray Pyrolysis. *Advanced Materials Research*, **299**, 436–439.
- Özütok, F., Demiri S., 2017. Nanoflower-Like ZnO Films Prepared By Modified Chemical Bath Deposition: Synthesis, Optical Properties and NO₂ Gas Sensing Mechanism. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, **12**, 309-317.
- Parra M. R., Haque F. Z., 2014. Aqueous chemical route synthesis and the effect of calcination temperature on the structural and optical properties of ZnO nanoparticles, *Journal of Materials Research and Technology*, **3**, 363-369.
- Sellaiyan, S., Uedono, A., Devi, L.V. et al. 2019. Er³⁺ induced point defects in ZnO and impact of Li⁺/Na⁺/K⁺ on the vacancy defects in ZnO:Er studied by positron annihilation spectroscopy. *Applied Physics A*, **125**, 497.
- Sutanto H., Wibowo S., Nurhasanah L., Hidayanto E., Hadiyanto H., 2016. Ag Doped ZnO Thin Films Synthesized by Spray Coating Technique for Methylene Blue Photodegradation under UV Irradiation. *Hindawi Publishing Corporation International Journal of Chemical Engineering*, Article ID 6195326, 6 pages.
- Tripathi A., Misra K. P., Shukla R.K., 2014. UV enhancement in polycrystalline Ag-doped ZnO films deposited by the sol-gel method, *Journal of Luminescence*, **149**, 361-368.
- Tumbul A., Aslan F., Demirozu S., Gökteş A., Kılıç A., Durgun A., Zarbali M.Z., 2022. Solution processed boron doped ZnO thin films: influence of different boron complexes, *Materials Research Express*, **6**, 035903.
- Wang Y., Tang W., Zhang L., 2015. Crystalline Size Effects on Texture Coefficient, Electrical and Optical Properties of Sputter-deposited Ga-doped ZnO Thin Films, *Journal of Materials Science & Technology*, **31**, 175-181.
- Yang S., Liu Y., Zhang Y., and Mo D., 2010. Investigation of annealing-treatment on structural and optical properties of sol-gel-derived zinc oxide thin films. *Bull. Mater. Sci.*, **33**, 209–214.
- Xu H. Y., Chen C., Xu L., Dong J. K., 2013. Direct growth and shape control of Cu₂O film via one-step chemical bath deposition, *Thin Solid Films*, **527**, 76-80.
- Xu K., Li D., Yuan Y., Xu J., Wang H., Wang L., Lu Z., Liu L., Lin Z., Zhang X., 2020. Facilely Solution-Processed ZnO + Cs₂CO₃ for Robust Electron Injection in Ultraviolet Organic Light-Emitting Diode with Inverted Architecture. *Optics & Laser Technology*, **131**, 106419.
- Xu L., Miao J., Chen Y., Su J., Yang M., Zhang L., Lan Zhao, Shuchen Ding, 2018. Characterization of Ag-doped ZnO thin film for its potential applications in optoelectronic devices, *Optik*, **170**, 484-491.