

T.C.
ERZİNCAN BİNALİ YILDIRIM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HİDROTHERMAL SENTEZ SICAKLIĞI ve TAVLAMA
İŞLEMİNİN $MnCO_3$ İNCE FİLMLEİN ÖZELLİKLERİ
ÜZERİNE ETKİSİ

Cemal Turgay İNANÇ

Danışman: Doç. Dr. Aykut ASTAM

FİZİK
ANABİLİM DALI

ERZİNCAN
2023
Her Hakkı Saklıdır.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

HİDROTERMAL SENTEZ SICAKLIĞI ve TAVLAMA İŞLEMİNİN $MnCO_3$ İNCE FİMLERİN ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİ

Cemal Turgay İNANÇ

Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Aykut ASTAM

İki kısımda gerçekleştirilen bu tez çalışmasının birinci kısmında $MnCO_3$ ince filmler cam altlıklar üzerine farklı sentez sıcaklıklarında hidrotermal yöntemle büyütülerek sentez sıcaklığının, elde edilen filmlerin yapısal özellikleri üzerine etkisi incelendi. XRD sonuçları 80 °C sentez sıcaklığında büyütülen filmlerin amorf bir yapıya sahip olduğunu, artan sentez sıcaklığı ile birlikte yapının polikristale dönüştüğünü gösterdi. Ayrıca yapıda ikincil faz olarak Mn_3O_4 'ün bulunduğu belirlendi. SEM görüntülerinden $MnCO_3$ ince filmlerin kübik morfolojiye sahip olduğu ve artan sentez sıcaklığı ile birlikte oluşan bu kübik yapıların sayısının arttığı gözlemlendi. Artan sentez sıcaklığı ile birlikte film kalınlığının da arttığı ve ayrıca en uygun stokiometrik orana 110 °C'de elde edilen filmlerin sahip olduğu EDAX ölçümlerinden belirlendi. Bu sonuç ve XRD ölçümleri kullanılarak elde edilen tanecik büyüklüğü değerleri ve Mn_3O_4 ikincil fazına ait pik şiddetleri dikkate alındığında, $MnCO_3$ ince filmler için en uygun sentez sıcaklığının 110 °C olduğu görüldü. İkinci kısımda 110 °C'de kuvars altlıklar üzerine büyütülen filmler, farklı atmosferlerde tavlamanın tavlama işleminin filmlerin yapısal ve optik özellikleri üzerine etkisi incelendi. XRD sonuçları, hava atmosferinde 600 °C'de 1 saat süreyle tavlamanın Mn_2O_3 'e dönüştüğünü, azot atmosferinde aynı sıcaklık ve süreyle tavlamanın ise MnO 'ya dönüştüğünü gösterdi. Bununla birlikte azot atmosferinde tavlamanın filmlerde ikincil faz olarak Mn_3O_4 'ün bulunduğu belirlendi. SEM görüntüleri, tavlama işleminin $MnCO_3$ ince filmlerin genel morfolojisinde önemli bir değişiklik meydana getirmediğini yalnızca kübik yapıların yüzeylerinde yapıdan karbonun ayrılmasına bağlı olarak gözeneklerin oluştuğunu gösterdi. Filmlerden karbonun ayrılması EDAX ölçümleriyle de doğrulandı. Oda sıcaklığında gerçekleştirilen optik soğurma ölçümlerinden $MnCO_3$ ince filmlerin ve hava ve azot atmosferlerinde tavlamanın direk yasak enerji aralığı değerleri sırasıyla 3,27 eV, 2,30 eV ve 2,71 eV olarak hesaplandı.

2023, 72 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Hidrotermal, İnce film, $MnCO_3$, Tavlama, Yapısal ve optik özellikler

ABSTRACT

MSc Thesis

EFFECTS OF HYDROTHERMAL SYNTHESIS TEMPERATURE AND ANNEALING PROCESS ON PROPERTIES OF MnCO_3 THIN FILMS

Cemal Turgay İNANÇ

Erzincan Binali Yıldırım University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Aykut ASTAM

In the first part of this thesis, which was carried out in two parts, MnCO_3 thin films were grown on glass substrates by hydrothermal method at different synthesis temperatures, and the effect of synthesis temperature on the structural properties of the films was examined. XRD results showed that the films grown at 80 °C synthesis temperature had an amorphous structure, and the structure turned into polycrystalline with increasing synthesis temperature. In addition, it was determined that there was Mn_3O_4 as the secondary phase in the structure. From the SEM images, it was observed that the MnCO_3 thin films had a cubic morphology and the number of these cubic structures increased with increasing synthesis temperature. The EDAX measurements showed that the film thickness increased when the synthesis temperature was increased and that the films produced at 110 °C exhibited the appropriate stoichiometric ratio. Considering this result and the particle size values obtained using XRD measurements and the peak intensities of the Mn_3O_4 secondary phase, it was seen that the most suitable synthesis temperature for MnCO_3 thin films was 110 °C. In the second part, the effects of annealing on the structural and optical properties of the films were investigated by annealing the films grown on quartz substrates at 110 °C in different atmospheres. XRD results showed that films annealed in air atmosphere at 600 °C for 1 hour converted to Mn_2O_3 , while films annealed in nitrogen atmosphere at the same temperature and time converted to MnO . In addition, it was determined that Mn_3O_4 was present as the secondary phase in the films annealed in nitrogen atmosphere. SEM images showed that annealing did not cause a significant change in the general morphology of MnCO_3 thin films, only pores were formed on the surfaces of the cubic structures due to the release of carbon from the structure. Release of carbon from the films was also confirmed by EDAX measurements. From optical absorption measurements performed at room temperature, direct band gap values of MnCO_3 thin films and films annealed in air and nitrogen atmospheres were calculated as 3.27 eV, 2.30 eV and 2.71 eV, respectively.

2023, 72 Pages

Keywords: Hydrothermal, Thin film, MnCO_3 , Annealing, Structural and optical properties

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının planlanması ve yürütülmesi sırasında her türlü yardımı bizden esirgemeyen, kendisinden çok şey öğrendiğim kıymetli danışman hocam Doç. Dr. Aykut ASTAM’a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bilgilerinden faydalanma imkânı bulduğum değerli hocalarım Prof. Dr. Ali Ercan EKİNCİ ve Prof. Dr. Çağrı ÇIRAK’a teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmaları ve teknik cihazların kullanımında katkılarından dolayı Harun ARSLANER ve Abdulaziz GÜNEŞ’e, çalışmalarım süresince bana maddi manevi büyük destek olan aileme ve anneme çok teşekkür ederim.

Cemal Turgay İNANÇ

Ocak, 2023

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLolar LİSTESİ.....	ix
SİMGELER ve KISALTMALAR	x
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	6
2.1 Yarıiletken Malzemeler.....	6
2.2 Yarıiletkenlerin Yasak Enerji Aralığını Etkileyen Faktörler	11
2.3 Yarıiletkenlerde Foton Soğurulması ve Band Geçişleri.....	12
3. MATERYAL YÖNTEM.....	17
3.1 İnce Film Büyütme Yöntemleri ve Uygulamaları.....	17
3.2 Hidrotermal Yöntem	20
3.3 Numunelerin Hazırlanması	24
3.3.1 Altlıkların temizlenmesi.....	24
3.3.2 Çözeltilerin hazırlanması.....	25
3.3.3 MnCO ₃ ince filmlerinin büyütülmesi.....	26
3.3.4 Tavlama fırını	28
3.4 Analiz Yöntemleri.....	29
3.4.1 Termal yöntemler	29
3.4.1.1 Numune hakkında kimyasal bilgi veren yöntemler	30
3.4.1.1.1 Termogravimetrik yöntem (TG)	30
3.4.1.1.2 Diferansiyel termal analiz (DTA)	31
3.4.1.1.3 Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC).....	31
3.4.2 X-Işınları difraksiyonu (XRD).....	31
3.4.3 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	34
3.4.4 Enerji dağılımlı X-Işını analizi (EDAX).....	36
3.4.5 UV_vis spektroskopisi	37

4. ARAŞTIRMA BULGULARI	39
4.1. Giriş	39
4.2. Cam Altlıklar Üzerine Büyütülen $MnCO_3$ İnce Filmlerinin XRD Desenleri	39
4.3. Farklı Sentez Sıcaklıklarında Cam Altlıklar Üzerine Büyütülen $MnCO_3$ İnce Filmlerinin SEM Görüntüleri	41
4.4. Farklı Sentez Sıcaklıklarında Cam Altlıklar Üzerine Büyütülen $MnCO_3$ İnce Filmlerinin EDAX Ölçümleri.....	46
4.5. TG Grafikleri.....	49
4.6. Kuvars Altlıklar Üzerine 110 °C Sentez Sıcaklığında Büyütülen $MnCO_3$ İnce Filmlerinin Tavlama Öncesi ve Farklı Atmosferlerde Tavlama Sonrası XRD Desenleri.....	51
4.7. 110 °C Sentez Sıcaklıklarında Kuvars Altlıklar Üzerine Büyütülen $MnCO_3$ İnce Filmlerinin Tavlama Öncesi ve Farklı Atmosferlerde Tavlama Sonrası SEM Görüntüleri	51
4.8. 110 °C Sentez Sıcaklıklarında Kuvars Altlıklar Üzerine Büyütülen $MnCO_3$ İnce Filmlerinin EDAX Ölçümleri.....	55
4.9. $MnCO_3$ İnce Filmlerinin Optik Soğurma Grafikleri	56
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	59
KAYNAKLAR	66

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1. MnCO_3 ' ün sahip olduğu rhombohedral kristal yapı.....	4
Şekil 2.1. Enerji Band Diyagramı	7
Şekil 2.2. Yarıiletken çeşitleri ve iletken, yarıiletken, yalıtkan için enerji band diyagramları.....	8
Şekil 2.3. Arsenik katkılı silisyum kristali	10
Şekil 2.4. n-tipi katkılı yarıiletken band modeli.....	10
Şekil 2.5. Bor katkılı silisyum kristalsi	11
Şekil 2.6. p-tipi katkılı yarıiletken band modeli.....	11
Şekil 2.7. Yarıiletken üzerine gelen ışığın enerjisi yasak enerji aralığından büyük ise uyarılmış elektronlar iletim bandından daha yüksek bir seviyeye çıkarıldıktan sonra enerjilerini yarıiletken kristale verir. Ardından iletim bandından valans bandına geçerek ışıma yapar	13
Şekil 2.8. l kalınlığındaki malzemede ışığın soğrulması.	13
Şekil 2.9. Band aralığından küçük bir enerji ile gönderilen fotonlar soğrulmadan yarıiletken malzemeden geçer	14
Şekil 2.10. Band aralığından büyük bir enerji ile gönderilen fotonlar yarıiletken tarafından soğrulur	14
Şekil 2.11. Doğrudan band geçişlerinin şematik gösterimi	15
Şekil 2.12. Dolaylı band geçişlerinin şematik gösterimi.....	16
Şekil 3.1. İnce film oluşum evreleri, ada büyümesi	18
Şekil 3.2. İnce film oluşum evreleri, tabaka büyümesi	18
Şekil 3.3. İnce film oluşum evreleri, Strannski-Krastanov Modeli.....	19
Şekil 3.4. İnce film büyütme yöntemleri.....	19
Şekil 3.5. Hidrotermal yöntemin şematik gösterimi	22
Şekil 3.6. Sonikatör (Ultrasonik Banyo)	25
Şekil 3.7. Hazırlanan Çözelti Resmi	26
Şekil 3.8. Ölçülen pH Değeri	26
Şekil 3.9. Otoklav resmi.....	27
Şekil 3.10. Zaman Ayarlı Fırın	28
Şekil 3.11. Tavlama Fırını.....	29
Şekil 3.12. TG Cihazı.....	30
Şekil 3.13. X-Işınlarının kristal düzlemde yansıması.	32

Şekil 3.14. XRD (X-ışını difraktometresi) görüntüsü.....	34
Şekil 3.15. Taramalı Elektron Mikroskobuna (SEM) ait şematik yapı.....	35
Şekil 3.16. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüsü.....	36
Şekil 3.17. UV_vis spektrofotometre görüntüsü.....	37
Şekil 3.18. Soğurmanın dalga boyuna bağlı değişim grafiği.	38
Şekil 4.1. Cam Altlıklar üzerine 24 saat sentez süresi ve farklı sentez sıcaklıklarda büyütülen $MnCO_3$ ince filmlerin XRD desenleri.	40
Şekil 4.2. Hidrotermal yöntem ile cam altlıklara 24 saat sentez süresi ve 80 °C’de elde edilen $MnCO_3$ ince filmlerin 5000 ve 20000 büyütme SEM görüntüleri. ...	42
Şekil 4.3. Hidrotermal yöntem ile cam altlıklara 24 saat sentez süresi ve 90 °C’de elde edilen $MnCO_3$ ince filmlerin 5000 ve 20000 büyütme SEM görüntüleri. ...	43
Şekil 4.4. Hidrotermal yöntem ile cam altlıklara 24 saat sentez süresi ve 100 °C’de elde edilen $MnCO_3$ ince filmlerin 5000 ve 20000 büyütme SEM görüntüleri	44
Şekil 4.5. Hidrotermal yöntem ile cam altlıklara 24 saat sentez süresi ve 110 °C’de elde edilen $MnCO_3$ ince filmlerin 5000 ve 20000 büyütme SEM görüntüleri	45
Şekil 4.6. Hidrotermal yöntem ile cam altlıklara 24 saat sentez süresi ve 120 °C’de elde edilen $MnCO_3$ ince filmlerin 5000 ve 20000 büyütme SEM görüntüleri	46
Şekil 4.7. Cam altlık üzerine 80 °C sentez sıcaklığında büyütülen $MnCO_3$ ince filmin EDAX ölçümleri.....	47
Şekil 4.8. Cam altlık üzerine 90 °C sentez sıcaklığında büyütülen $MnCO_3$ ince filmin EDAX ölçümleri.....	47
Şekil 4.9. Cam altlık üzerine 100 °C sentez sıcaklığında büyütülen $MnCO_3$ ince filmin EDAX ölçümleri.....	48
Şekil 4.10. Cam altlık üzerine 110 °C sentez sıcaklığında büyütülen $MnCO_3$ ince filmin EDAX ölçümleri.	48
Şekil 4.11. Cam altlık üzerine 120 °C sentez sıcaklığında büyütülen $MnCO_3$ ince filmin EDAX ölçümleri.	49
Şekil 4.12. 24 saat sentez süresi ve 110 °C sıcaklıkta büyütülen $MnCO_3$ toz numunenin hava ortamında ısıtma işlemini gösteren TG, DTG ve DTA eğrileri.....	50
Şekil 4.13. 24 saat sentez süresi ve 110 °C sıcaklıkta büyütülen $MnCO_3$ toz numunenin azot ortamında ısıtma işlemini gösteren TG, DTG ve DTA eğrileri.....	50
Şekil 4.14. Kuvars üzerine büyütülen $MnCO_3$ ince filmlerin tavlama öncesi ve hava ve azot atmosferlerinde tavlama sonrası elde edilen XRD desenleri.....	51
Şekil 4.15. Kuvars altlıklar üzerine 24 saat sentez süresi ve 110 °C sabit sıcaklıkta büyütülen $MnCO_3$ ince filmlerin 5000 ve 20000 büyütme SEM görüntüleri	52
Şekil 4.16. Kuvars altlıklar üzerine 24 saat sentez süresi ve 110 °C sabit sıcaklıkta büyütülen $MnCO_3$ ince filmlerin 600 °C’de hava ortamında tavlama ile elde edilen MnO ‘in 5000 ve 20000 büyütme SEM görüntüleri.....	53

Şekil 4.17. Kuvars altlıklar üzerine 24 saat sentez süresi ve 110 °C sabit sıcaklıkta büyütülen MnCO ₃ ince filmlerin 600 °C azot ortamında tavlanmasıyla elde edilen MnO 'in 5000 ve 20000 büyütme SEM görüntüleri.	54
Şekil 4.18. 24 saat sentez süresi ve 110 °C sıcaklıkta kuvars altlık üzerine büyütülen MnCO ₃ ince filmlerin EDAX spekturumu.....	55
Şekil 4.19. 24 saat sentez süresi ve 110 °C sıcaklıkta kuvars altlık üzerine büyütülen MnCO ₃ ince filmlerin hava atmosferinde tavlanmasından sonra alınan EDAX spekturumu.....	55
Şekil 4.20. 24 saat sentez süresi ve 110 °C sıcaklıkta kuvars altlık üzerine büyütülen MnCO ₃ ince filmlerin azot atmosferinde tavlanmasından sonra alınan EDAX spekturumu.....	56
Şekil 4.21. 24 saat sentez süresi ve 110 °C sıcaklıkta kuvars altlık üzerine büyütülen MnCO ₃ ince filmlerin optik soğurma ve $(\alpha h\nu)^2$ -Enerji grafikleri.	57
Şekil 4.22. 24 saat sentez süresi ve 110 °C sıcaklıkta kuvars altlık üzerine büyütülen MnCO ₃ ince filmlerin hava atmosferinde tavlanmasından sonra alınan optik soğurma ve $(\alpha h\nu)^2$ -Enerji grafikleri.	57
Şekil 4.23. 24 saat sentez süresi ve 110 °C sıcaklıkta kuvars altlık üzerine büyütülen MnCO ₃ ince filmlerin azot atmosferinde tavlanmasından sonra alınan optik soğurma ve $(\alpha h\nu)^2$ -Enerji grafikleri.	58

TABLÖLAR LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 1.1. MnCO_3 'ün oda sıcaklığındaki özelliklerini gösterir tablo.	4
Tablo 2.1. Katı Maddelerin Özdirençleri	6
Tablo 3.1. MnCO_3 ince filimleri hidrotermal yöntemle büyütme için kullanılan büyütme parametreleri.....	27
Tablo 4.1. MnO_3 ince filmlerin düzlemler arası mesafe ve ortalama tanecik büyüklüğü değerlerinin sentez sıcaklığına bağlı değişimi	41



SİMGELER ve KISALTMALAR

Simgeler

β	Yarı yükseklikteki tam pik genişliği
ε	Zorlanma
λ	Dalga boyu
δ	Dislokasyon yoğunluğu
C	Santigrat
cm	Santimetre
D	Tanecik boyutu
E_f	Fermi Enerjisi
E_g	Yasak Enerji Aralığı
$h\nu$	Foton Enerjisi
I	Işık yoğunluğu
K	Kelvin
m	Metre
M	Molarite
n	Nano
pH	Asitlik veya Bazlık Derecesi
V	Volt
x	Film kalınlığı
α	Soğurma katsayısı
μ	Mikro
ρ	Özdirenç
Ω	Ohm (Direnç Birimi)
q	Foton dalga vektörü
ω	Foton frekansını
k	Elektron dalga vektörünü

Kısaltmalar

CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme (Chemical Vapor Deposition)
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
EDAX	Enerji Dağılımlı X-Işını Analizi
PVD	Fiziksel Buhar Biriktirme (Physical Vapor Deposition)
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
T_c	Tercihli yönelim katsayısı (Texture Coefficient)
TG	Termogravimetri
UV-vis	Ultraviyole ve görünür ışık
XPS	X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	X-Işınları Kırınımı

1. GİRİŞ

İnsan nüfusunun artışıyla birlikte enerji ihtiyacı da gün geçtikçe artmaktadır. Buna bağlı olarak yenilenemeyen fosil yakıtların aşırı tüketimi ve sürekli artan çevre sorunları, bilim insanlarını yalnızca sera gazı salınımını kontrol etmek için yenilenebilir alternatif enerji kaynakları üzerine çalışmalar yapmaya yönlendirmemiş aynı zamanda yüksek verimli enerji depolama ve dönüştürme cihazlarının geliştirilmesine teşvik etmiştir.

Günümüzde enerjinin verimli bir şekilde kullanılması ancak depolama ile sağlanabilmektedir. Elektrik enerjisi ile çalışan örneğin cep telefonu, dizüstü bilgisayar, dijital kamera hatta elektrikli otomobiller de dahil olmak üzere çoğu elektronik aygıt taşınabilir enerjiye ihtiyaç duymaktadır. Bu nedenle enerji depolama aygıtları kaçınılmaz ve önemli bir hal almaktadır. Batarya, yakıt hücresi ve elektrokimyasal kapasitör gibi sistemlerin geliştirilmesi bu yüzden önemli bir hal arz etmektedir (Rolison ve Nazar, 2011). Bu her üç sistemde geçiş metal oksit bileşikler kullanılmaktadır. Geçiş metal oksitleri yüksek teorik kapasite değerleri ve elektroaktiviteleri, yüksek kaynak bolluğu, nispeten düşük maliyetleri ve çevre dostu olmaları nedeniyle enerji depolama ve dönüştürme sistemleri için umut verici malzemeler olarak kabul edilmektedirler (Browne vd., 2019; Zhu vd., 2021). Ayrıca polimer yapılarla kıyaslandığında daha iyi elektrokimyasal kararlılık gösterirler. Mangan oksitler (Mn_xO_y), bu geçiş metal oksitlerin önemli bir üyesidir.

Canlılar için gerekli elementlerden birisi olan mangan (Mn) yer kabuğunda en çok bulunan 12. elementtir ve en yaygın metal olarak 5. sıradadır. Yeryüzündeki kayalar yaklaşık %0,1 mangan içerir ve bu manganın büyük bir bölümü mangan oksit şeklindedir (Post, 1999). Atom numarası 25, atom ağırlığı 54,93 gr/mol, erime noktası 1519 K (1246 °C, 2275 F), kaynama noktası 2334 K (2061 °C, 3742 F), yoğunluğu 7,43 gr/cm³, entalpisi 12,91 kJ/mol, buharlaşma ısısı 221 kJ/mol, molar ısı kapasitesi 26,32 J/mol.K olan mangan, gümüş renginde sert ve kırılgan yapıya sahiptir. 7B grubu geçiş elementleri arasında yer alır. Demir gibi, nemli ortamda paslanır. Yüksek sıcaklıkta hava ile yanar. Yüksek ısıda suyu ayrıştırır. Seyreltik mineral asitlerde kolayca çözünüp hidrojen açığa çıkarır. Halojenler, ametaller, kükürt, karbon, oksijen ve azot gibi birçok elementle tepkime oluşturur. Hacim merkezli kübik forma sahip olup, ısı ve elektrik iletkenliği çok

iyi olan bir elementtir (Ayşen, 2022). Değişken değerliğe sahip bir geçiş metali olması nedeniyle mangan, farklı oksidasyon durumlarında (+2, +3, +4, +7) bulunabilir. MnO , MnO_2 , Mn_2O_3 ve Mn_3O_4 gibi farklı fazların hepsi bir dizi farklı uygulama için önemlidir. Son yıllarda mangan oksitler, diğer malzemelerle karşılaştırıldığında düşük maliyetleri, yüksek bollukları, düşük toksisiteleri ve azaltılmış kirlilik etkileri nedeniyle büyük ilgi çekmiştir. Mangan oksit ince filmler, şarj edilebilir piller (Pishdadian ve Ghaleno, 2013) mikro piller için elektrot malzemeleri (Xia vd., 2014) ve süper kapasitörler (Yang, 2011; Staiti ve Lufrano, 2009) gibi enerji depolama cihazlarında ve ayrıca farklı kimyasal reaksiyonlarda ve CO, NO ve H_2S 'nin uzaklaştırılması için katalizörlerde yumuşak manyetik malzemeler üretmek için kullanılmaktadır (Sudha ve Duraisamy, 2012).

Yapılan çalışmalarda mangan oksit ince filmler darbeli lazer biriktirme (Jamil vd., 2017), termal buharlaştırma (Al-Kuhaili, 2006), püskürtme (Thirumalairajan vd., 2008), kimyasal banyo biriktirme (Dubal vd., 2010) ve hidrotermal (Tsai ve Wu, 2022) gibi çeşitli yöntemler kullanılarak elde edilmiştir. Darbeli lazer biriktirme yöntemi ile MnO hedef kullanılarak Si altlıklar üzerine 500 °C, 600 °C, 700 °C ve 800 °C sıcaklıklarda büyütülen mangan oksit ince filmlerin yapısal özelliklerini incelemek için gerçekleştirilen X-Işını difraksiyonu (XRD) ve Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) ölçümleri filmlerin MnO_2 , Mn_2O_3 ve Mn_3O_4 fazlarının karışımından meydana geldiğini göstermiştir. Bununla birlikte düşük sıcaklıklarda oksijen bakımından zengin MnO_2 ve Mn_2O_3 fazlarının, yüksek sıcaklıklarda ise Mn_3O_4 fazının baskın olduğu görülmüştür. Artan taban sıcaklığı ile birlikte kristal yapının iyileştiği belirlenmiş ve elde edilen mangan oksit filmlerin 2,56 eV ile 3,03 eV aralığında yasak enerji aralığı değerine sahip olduğu bulunmuştur (Jamil vd., 2017). Termal buharlaştırma yöntemi ile oksijen atmosferinde elde edilen mangan oksit ince filmlerin kalınlık, altlık sıcaklığı ve büyüme oranını gibi parametrelere bağlı olarak MnO , MnO_2 , Mn_2O_3 ve Mn_3O_4 gibi farklı fazların çeşitli oranlarda karışımından meydana geldiği X-ışını fotoelektron ve X-ışını floresans spektroskopisi ölçümlerinden belirlenmiştir. Optik geçirgenlik ve yansıma ölçümleri termal buharlaştırma yöntemi ile elde edilen bu filmlerin 3,40 eV direkt, 1,91-1,98 eV aralığında indiket yasak enerji aralığına sahip olduğu göstermiştir (Al-Kuhaili, 2006). Cam altlıklar üzerine farklı taban sıcaklıklarında püskürtme yöntemiyle elde edilen MnO ince filmlerin kübik MnO 'den oluştuğu XRD ölçümlerinden belirlenmiş ve ortalama tanecik büyüklüğü 26,5 nm olarak hesaplanmıştır. MnO filmlerin fotoluminesans ve optik

geçirgenlik ölçümleri kullanılarak belirlenen direkt yasak enerji aralığı değerleri 2,20-2,34 eV aralığındadır (Thirumalairajan vd., 2008). Paslanmaz çelik altlıklar üzerine 0,05M $MnSO_4$ ve 1M $(NH_2)_2CO$ kullanılarak 80 °C’de 4 saatlik reaksiyon neticesinde kimyasal banyo biriktirme yöntemiyle büyütülen Mn_3O_4 ince filmlerin tetragonal kristal yapıya ve kübik morfolojiye sahip olduğu sırasıyla XRD ve SEM ölçümlerinden belirlenmiştir (Dubal vd., 2010). Ni folyo üzerine $MnSO_4$ ve $KMnO_4$ kullanılarak hazırlanan kaynak çözeltiyle 120 °C sentez sıcaklığında ve 4 saat sentez süresinde hidrotermal yöntem ile MnO_2 ince filmler büyütülmüştür. Küresel yapıya sahip bu filmlerin morfolojik özelliklerinin çözeltiye eklenen NH_4F miktarına bağlı olarak değiştiği gözlenmiştir (Tsai ve Wu, 2022).

Geçiş metali karbonatlar, doğada bol miktarda bulunmaları ve boya, plastik, kauçuk ve kâğıttaki önemli endüstriyel uygulamaları nedeniyle aktif olarak incelenmiştir (Dalas vd., 1999). Bu inorganik karbonat malzemeler ayrıca metal oksitleri ve diğer bileşikler sentezlemek için çok önemli ham maddelerdir ve inorganik-organik hibrit kompozit malzemelerde dolgu maddesi olarak yaygın şekilde uygulanır (Chan vd., 2002). Geçiş metali karbonatlarından birisi olan mangan karbonat ($MnCO_3$), düşük maliyeti, kolay sentezlenebilmesi, çevre dostu olması ve doğada bol miktarda bulunması, kendine özgü elektronik konfigürasyonu, çarpık spinel yapısı, moleküler adaptasyonu, eşsiz iyon değişimi, manyetik ve elektrokimyasal özellikleri nedeniyle elektronik sanayi, kauçuk, kâğıt, ilaç, seramik, beyaz pigment ve katı oksit yakıt hücreleri gibi önemli endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. $MnCO_3$ ’ın oda sıcaklığındaki birim hücre parametreleri Tablo 1.1.’de verilmiştir. $MnCO_3$ son zamanlarda lityum iyon piller (Aragón vd., 2007; Zhou vd. 2014; Wang vd., 2016), potasyum iyon piller (Nithya vd., 2019; Suo vd., 2022) ve süper kapasitörler (Yuan vd., 2013; Ansari vd., 2020) gibi depolama cihazlarında ve ayrıca fotokatalitik sistemlerde (Feng vd., 2015) maliyet etkinliği, düşük toksitesi ve doğallığı nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. $MnCO_3$, mangan içeren endüstriyel atık suların geri dönüşümü ile de elde edilebilmektedir.

$MnCO_3$;

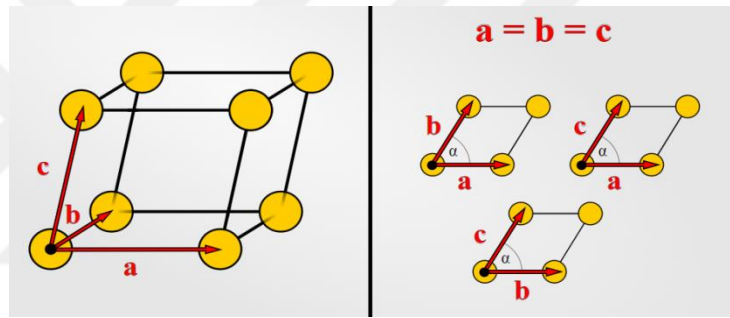
- Rhombohedral kristal yapıdadır (Şekil 1.1).
- Bu bileşik soluk pembemsi bir renktedir.
- Su, alkol ve amonyaktaki çözünürlüğü yok denecek kadar azdır.

- Seyreltik asitler ile birlikte çözünür.

Tablo 1.1. MnCO_3 'ün oda sıcaklığındaki özelliklerini gösterir tablo

Molar Kütle	Yoğunluk	Erime Noktası	Isı Kapasitesi
114,95 gr/mol	3,12 gr/cm ³	200-300 °C/ 392-572 F/ 473-57 K	94,8 J/mol.K

MnCO_3 , yüksek sıcaklıkta kalsinasyon işlemi yoluyla MnO , Mn_2O_3 ve Mn_3O_4 sentezi için önemli bir öncüdür. Mn^{2+} asidik atmosferde oldukça kararlı olmasına rağmen, bazik çözeltide hava ile hızla oksitlenebilir ve MnCO_3 sentezi genellikle oksijensiz koşullar altında gerçekleştirilmiştir. Şimdiye kadar, oksidasyon durumu +2 olan mangan bileşiklerinin sentezi hakkında az sayıda çalışma bildirilmiştir (Yang vd., 2007).



Şekil 1.1. MnCO_3 'ün sahip olduğu rhombohedral kristal yapısı

Literatürde MnCO_3 'ün ince film formunda elde edildiği çok fazla çalışma bulunmamaktadır. Elektrodpozisyon yöntemi kullanılarak paslanmaz çelik altlıklar üzerine büyütülen MnCO_3 ince filmler süper kapasitörlerde elektrot olarak kullanılmıştır. Büyütülen filmlerin özellikleri XRD, Raman ve FESEM ölçümleri ile incelenmiştir. XRD ve Raman sonuçları, filmlerin büyük ölçüde rhombohedral MnCO_3 'den oluştuğunu, bununla birlikte yapıda az bir miktar MnO fazının bulunduğunu göstermiştir. FESEM görüntülerinden ise filmlerin kübik parçacıkların bir araya gelmesi ile oluşan mikrometre ölçeğinde boyutlara sahip küresel yapılardan meydana geldiği belirlenmiştir (Vardhan vd., 2018). Esnek paslanmaz çelik altlıklar üzerine hidrotermal yöntem kullanılarak elde edilen MnCO_3 ince filmlerin sülfürizasyon işlemi ile MnS_2 'ye dönüşümü ve süper kapasitör özellikleri incelenmiştir. MnCO_3 ince filmleri elde etmek için kullanılan kaynak çözelti, 0,1M 20 ml MnSO_4 , 0,5M 20 ml $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ve 0,1M 10 ml Na_2SO_4 çözeltilerinin

kariştırılmasıyla hazırlanmış, sentez süresi ve sıcaklığı sırasıyla 10 saat ve 100 °C olarak belirlenmiştir. Yapılan XRD ölçümleri filmlerin rhombohedral MnCO_3 'den olduğunu ve sülfürizasyon işlemi ile tamamen MnS_2 'ye dönüştüğünü göstermiştir. FESEM görüntülerinden MnCO_3 ince filmlerin mikrometre boyutların sahip kübik yapılardan meydana geldiği, sülfürizasyon işleminin bu mikroküpleri nano ölçekli disklere dönüştürdüğü belirlenmiştir (Pujari vd., 2019).



2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Yarıiletken Malzemeler

Katılar günlük yaşantıda çok önemli bir yere sahiptir. Özellikle metaller iyi iletken olmaları, dayanıklılıkları ve şekil alabilme özelliklerinden dolayı ilk çağlardan beri kullanılmaktadır. Katıların önemli bir sınıfını oluşturan yarıiletkenler ise transistörlerin ortaya çıktığı 1940'lı yıllardan itibaren önem kazanmış ve teknolojinin belirleyici unsuru haline gelmiştir.

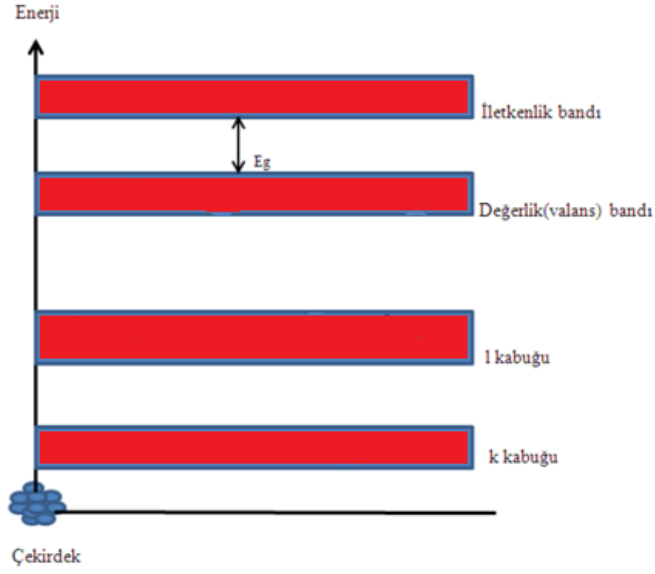
Katı cisimler iletkenler, yalıtkanlar ve yarıiletkenler olmak üzere elektriksel iletkenliklerine göre üç gruba ayrılabilir. İletken, yalıtkan ve yarıiletkenlerin oda sıcaklığındaki öz dirençleri aşağıda Tablo 2.1.' de (Kırmızıgül, 2008) verilmiştir.

Tablo 2.1. Katı maddelerin öz dirençleri

Katı Maddeler	Öz dirençleri
İletken	$\rho=10^{-6}-10^{-4}$ ohm.cm
Yarıiletken	$\rho=10^{-4}-10^{10}$ ohm.cm
Yalıtkan	$\rho \geq 10^{10}$ ohm.cm

Yarıiletkenlerin önemi; iletkenler ile yalıtkanlar arasında geçiş yapabilecek özelliklere sahip olmasından kaynaklanır. Sıcaklık, safsızlık miktarı gibi değişkenler ile yarıiletkenlerin iletkenlikleri istenilen şekilde değiştirilebilir. Farklı yarıiletkenlerin birleşimiyle çeşitli elektriksel özelliklere sahip, elektriksel sinyallerin kontrolünü sağlayabilecek aygıtlar yapılabilir (Akyüz, 2005).

Bir katının yarıiletken olarak kabul edilebilmesi için öz direncinin yukarıdaki tabloda verilen değerler arasında olması yeterli değildir. Band yapıları da önem taşımaktadır. Yalıtkan, iletken ve yarıiletkenlerin elektriksel ve optik özelliklerinin temel nedeni band yapılarıdır.

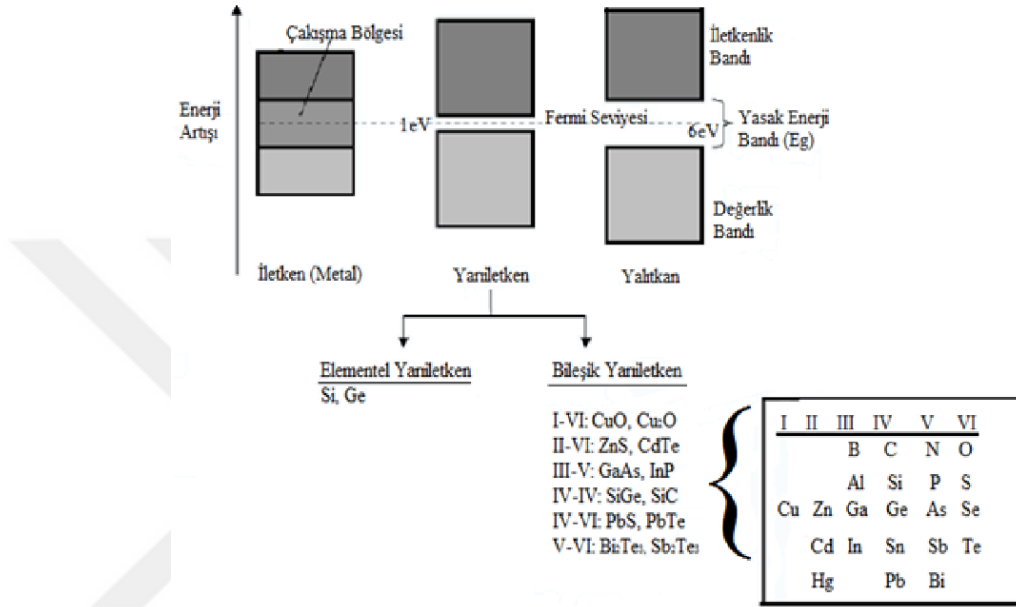


Şekil 2.1. Enerji band diyagramı

Bilindiği üzere tüm maddeler atomlardan meydana gelmiştir. Atomlar merkezde pozitif yüklü çekirdek ve bu çekirdek etrafında kabuk olarak adlandırılan bölgelerde dolanan elektronlardan meydana gelmektedir. Atomun en dış kabuğunda bulunan elektronlar maddenin iletkenliğinin belirlenmesinde etkilidir. Bu elektronlar çekirdekten uzakta bulunmaları nedeniyle atomdan kopmaları kolaydır. Kabuklar arasındaki elektron geçişleri her madde için farklılık gösterir. Bundan dolayı band yapısı olarak adlandırılan ve aralarında elektronun bulunmadığı farklı enerji seviyeleri ortaya çıkmaktadır (Şekil 2.1.).

Enerji band diyagramında en dıştaki seviye iletkenlik, altında bulunan seviye ise değerlik (valans) bandını oluştur. İletkenlik ve değerlik bandı arasındaki boşluğa yasak enerji aralığı denir ve E_g ile gösterilir. Değerlik bandı dolu, iletim bandı boş katılara yalıtkan denir. Yalıtkanlarda yasak enerji aralığı geniş olduğundan elektronların değerlik bandından iletkenlik bandına geçmesi için çok yüksek enerji gerekmektedir. Madde bu yapıdan dolayı oda sıcaklığında yalıtkanlık özelliği gösterir. Değerlik bandı ve iletkenlik bandı üst üste binen ya da bu iki band arasında çok küçük bir yasak enerji aralığı bulunan katılara iletken denir. Yarıiletkenlerde ise yasak enerji aralığı öyle bir değere sahiptir ki, ısı iletkenliği ile elektrik iletkenliği artar. Bu durum Şekil 2.2.'de (Kartal, 2015) gösterilmiştir. Oda sıcaklığındaki yarıiletkenlerin değerlik bandındaki elektronlar iletkenlik bandına geçip elektriksel iletim sağlayabilir. Sıcaklık arttıkça değerlik

bandından iletkenlik bandına geçen elektronlar ve bu elektronların geride bıraktığı yüklü boşluklar iletkenliğe katkıda bulunabilir. Dolayısı ile yarıiletkenlerin elektriksel iletkenliği sıcaklıkla doğru orantılı olup 0 K sıcaklığında tamamen yalıtkan gibi davranırlar. Yarıiletkenlerin yasak enerji aralığı 3,8 eV ‘tan küçük iken yalıtkanlar için bu aralık 6 eV’a kadar bir değer alır (Bilgen, 2008; Eren, 2006).



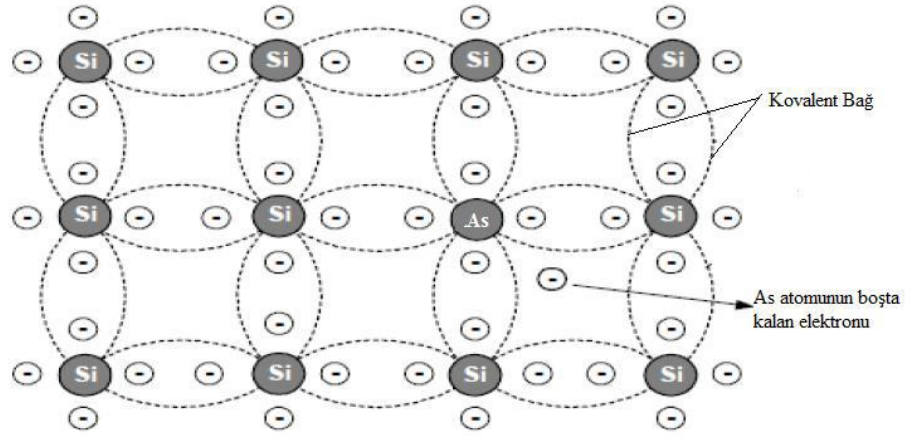
Şekil 2.2. Yarıiletken çeşitleri ve iletken, yarıiletken, yalıtkan için enerji band diyagramları

Yarıiletken maddelerden olan silisyum (Si) ve germanyum (Ge) son yörüngelerinde dört elektron bulundurlar ve kübik yapıya sahiptirler. Oda sıcaklığında Silisyumun yasak enerji aralığı 1,12 eV iken Germanyum için bu değer 0,66 eV’dır. Yarıiletkenlerin diğer önemli bir kısmını ise III-V grup ikili bileşikleri oluşturur ve bu gruba InSb, InAs, GaAs örnek verilebilir. Bu tür bileşikler de kovalent bağlanma baskındır. III-V, II-VI ve I-VI grup bileşikleri üzerinde birçok çalışma yapılmış ve bu yarıiletken bileşiklerin teknolojik uygulamalar için uygun birçok özelliğe sahip olabileceği ortaya çıkmıştır (Demirci, 2006). Yarıiletkenlerin elektriksel özellikleri, içerisine uygun katkı atomları (impurity) katkılayarak büyük ölçüde değişim gösterebilir. Yarıiletkene katkı atomları katkılандığında çoğunluk taşıyıcıları elektronlar ya da holler olur. Bu katkılanan atomlara safsızlık atomları da denir. Yarıiletken içine katkılanan bu atomlar, elektron verici

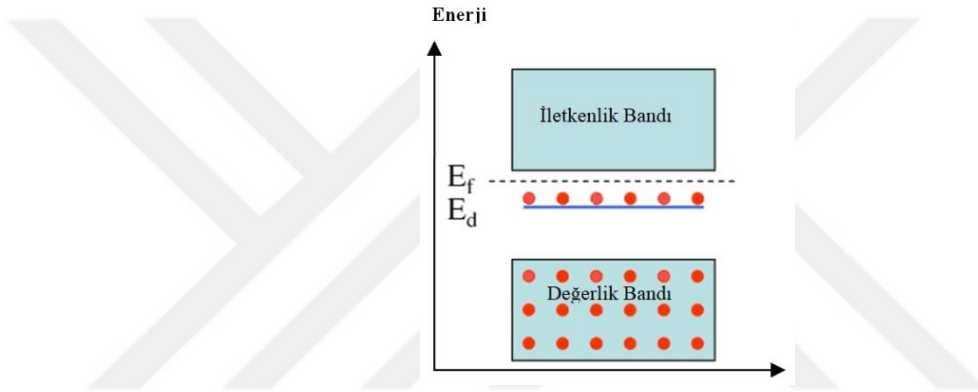
(donör) ya da elektron alıcı (akseptör) görevi üstlenir. Bu katkılama işlemi sonucu yarıiletken malzemeler n-tipi veya p-tipi özellik gösterir.

İletken ve yalıtkanlarda değerlik bandı ile iletkenlik bandı birbirinden ayrılmış şekildedir. Bu iki band aralığında Fermi seviyesi yer alır. Örneğin katkılanmamış silisyumda iletkenlik bandı elektron yoğunluğu ile değerlik bandı boşluk yoğunluğu eşittir. Bundan dolayı Fermi enerji seviyesi yasak enerji aralığının ortasında yer alır. Silisyum atomuna safsızlık atomları katkılanarak Fermi seviyesi değerlik bandına veya iletkenlik bandına doğru kaydırılabilir. Elektron fazlalığında Fermi seviyesi iletkenlik bandına, elektron eksikliğinde ise değerlik bandına doğru kayar. Elektron yoğunluğu fazla olan n-tipi yarıiletkenlerde iletim elektronlarla sağlanır. P-tipi yarıiletkenler de ise pozitif yüklü boşluklar (holler) sayesinde iletim sağlanmaktadır.

Silisyum malzemenin içine değerlik elektron sayısı beş olan bir arsenik (As) atomunu herhangi bir yolla yerleştirdiğimizde; As'nin beş elektronundan dördü, dört en yakın komşu Si atomları ile paylaşılacak, bir tane ise açıkta kalacaktır. Bu durum sembolik olarak Şekil 2.3.'de (Kaya, 2019) gösterilmiştir. Bu fazla elektron, bağ yapmadığından atomuna çok kuvvetli olarak bağlı olmaz ve bu nedenle kolayca iyonize olabilir. Yani bu elektron kolayca serbest hâle gelip iletim elektronu haline dönüşebilir. Bu şekilde katkılanan ve katıya kolayca bir iletim elektronu veren atomlara verici atomlar denir. Verici atomların üzerinde bulunan ve hafifçe atoma bağlı olan elektronların oluşturduğu enerji seviyesi Şekil 2.4.'de gösterilmiştir. Bu seviye iletim bandına çok yakındır ve bu nedenle hemen hemen bütün verici atomlar oda sıcaklığında iyonize olur, yani fazla elektronları serbest hale gelir. Fazla elektronu serbest hale gelen her verici atom bir iyon dönüşür. Geriye kalan bu iyonda herhangi bir bağ eksikliği olmadığından serbest hale gelen elektron bir hol oluşturmaz. Eşit sayıdaki elektron ve hol çiftlerinin ısısal etkilerle oluşması yine olduğu gibi devam eder. Fakat bu şekilde katkılanmış yarıiletkendeki iletim elektronları hollerden fazladır. Burada anlatıldığı gibi katkılanmış yarıiletkenlerde eğer katkılama yoluyla elektron fazlalığı yaratılmışsa, n-tipi yarıiletkenler denir.



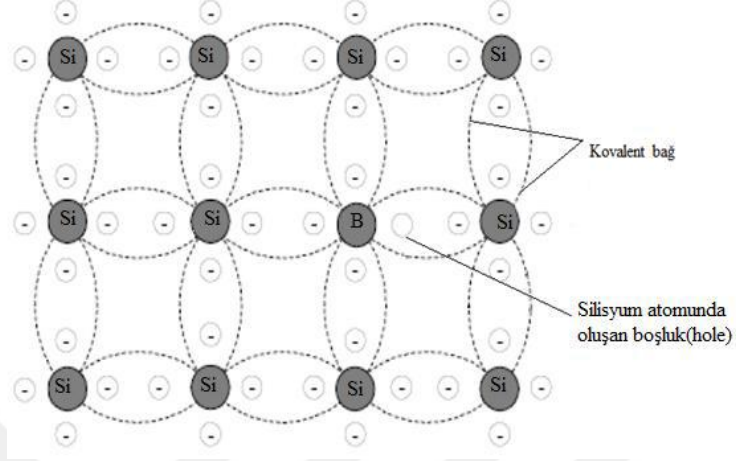
Şekil 2.3. Arsenik katkılı silisyum kristali



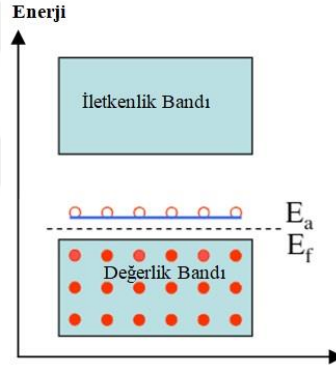
Şekil 2.4. n-tipi katkılı yarıiletken band modeli

Benzer şekilde elektron yerine hol fazlalığı yaratmak da mümkündür. Örnek olarak yine Si'ü seçelim, katkılama maddesi olarak da bor (B) kullandığımızı varsayalım. Borun değerlik elektron sayısı üç tanedir. Bu nedenle katkılanan her bor atomu en yakın dört Si atomundan sadece üçü ile bağ yapacak, bir tane eksik bağ kalacaktır. Bu durum sembolik olarak Şekil 2.5.'de (Kaya, 2019) gösterilmiştir. Tamamlanmamış bağlardan dolayı oluşan elektron eksikliği nedeniyle malzemede hol fazlalığı oluşacaktır. Bu tip hollerin oluşturduğu enerji seviyesi Şekil 2.6.'da gösterildiği gibi değerlik bandına çok yakındır ve aradaki fark hollerin iyonlaşma enerjisi olarak bilinir. Bunların iyonlaşması demek, bor atomuna yakın Si atomlarından birinin bir elektronunun borun eksik bağını tamamlaması ile bir holün oluşmasıdır. Bor atomunun bağının tamamlanması ile fazladan bir elektron aldığından bor atomu negatif yüklü bir iyon dönüşür. Bu şekilde çok küçük enerjilerde bir eksik bağ tamamlayarak hol oluşmasına neden olan bor gibi atomlara alıcı

atomlar denir. Fakat sonuçta hollerin sayısı elektronlardan her zaman daha fazladır. Bu şekilde hol fazlalığı olan yarıiletkenlere p-tipi yarıiletkenler denir.



Şekil 2.5. Bor katkılı silisyum kristali



Şekil 2.6. p-tipi katkılı yarıiletken band modeli

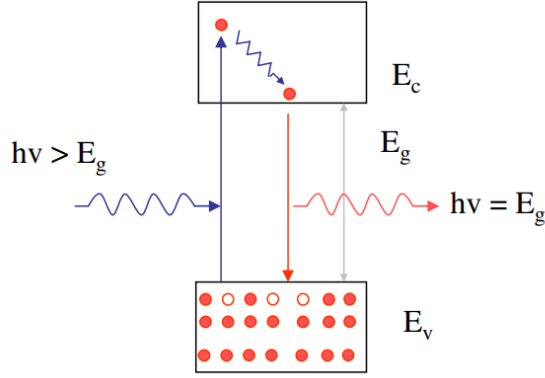
2.2 Yarıiletkenlerin Yasak Enerji Aralığını Etkileyen Faktörler

Dışarıdan uygulanacak etkiler ile yarıiletken malzemelerin yasak enerji aralığı değiştirilebilir. Bu dış etkileri; basınç, sıcaklık değişimi, elektrik alan, manyetik alan ve yarıiletkenin içindeki kusurların yoğunluğu olarak sıralayabiliriz.

- a) Basınç Etkisi: Basınç atomlar arasındaki uzaklığı azaltacağından yasak enerji aralığının küçülmesine sebep olur (Allakhverdiev vd., 1985). Bu yasak enerji aralığının küçülmesinin sebebi örgü parametrelerinin değişmesinden kaynaklanmaktadır.
- b) Sıcaklık Değişimi: Bir yarıiletkenin sıcaklığı artırılır ise yarıiletkeni oluşturan kristal örgünün titreşim hızı artar ve kristal örgü genişleyip büyür. Böylece çoğu yarıiletkende yasak enerji aralığı azalır. Bu durum temel soğurmanın daha uzun dalga boylu bölgelere kaymasına neden olur.
- c) Elektrik Alan Etkisi: Dış elektrik alana yerleştirilen yarıiletkenlerde enerji bandlarının bükülmesi gözlemlenebilir. Işık enerjisinin etkisi altında, dış elektrik alana konulmuş yarıiletkenlerde elektronların fotonları soğurarak tünel yoluyla değerlik bandından iletkenlik bandına geçme olayına Franz-Keldysh etkisi denir (Tekle, 2012).
- d) Manyetik Alan Etkisi: Manyetik alan kristal içindeki elektronların enerjisini kuantlaştırmakta ve hem iletkenlik hem de değerlik bandının yerlerini değiştirmektedir. Bu durum manyetik alan içinde bulunan yarıiletkenin soğurma eğrisini değiştirmektedir.
- e) Yarıiletken İçindeki Kusurların Yoğunluğu: Yarıiletkenlerde kusur yoğunluğunun artması ile temel soğurma spektrumunun hesaplanması zorlaşırken, dejenere olmuş yarıiletkenlerde ise band kenarlarının bozulması ile optik geçişlerin olasılığı değişmektedir.

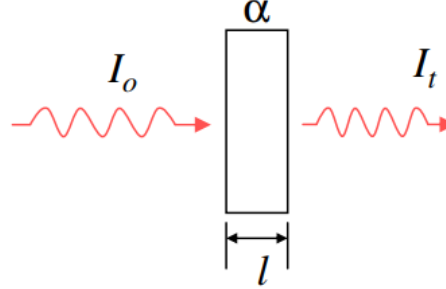
2.3 Yarıiletkenlerde Foton Soğurulması ve Band Geçişleri

Yarıiletken bir malzemenin üzerine, yasak enerji aralığından büyük veya eşit enerjili fotonlar gönderildiğinde valans bandındaki elektronların iletkenlik bandına geçmesi olayına soğurma denir (Streetman, 1980) ve bu olay Şekil 2.7.'de (www.acikders.tuba.gov.tr.) gösterilmiştir.



Şekil 2.7. Yarıiletken üzerine gelen ışığın enerjisi yasak enerji aralığından büyük ise uyarılmış elektronlar iletim bandından daha yüksek bir seviyeye çıkarıldıktan sonra enerjilerini yarıiletken kristale verir. Ardından iletim bandından valans bandına geçerek ısıma yapar

Yarıiletkene gönderilen ışığın soğrulma miktarı yarıiletkenin ışığı soğurma katsayısına (α) ve yarıiletkenin kalınlığına (l) bağlıdır. Işığın soğurulmasında geçen ışığın şiddeti 2.2 formülüyle verilir. Burada I_o gelen ışığın şiddetini, I_t geçen ışığın şiddetini ve α ise soğurma katsayısını göstermektedir (Şekil 2.8).

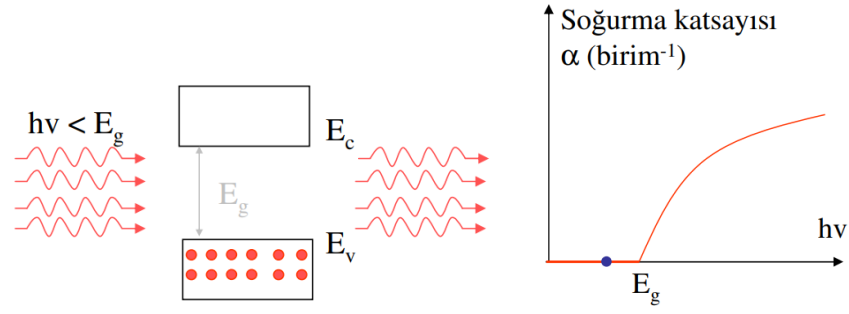


Şekil 2.8. l kalınlığındaki malzemede ışığın soğurulması

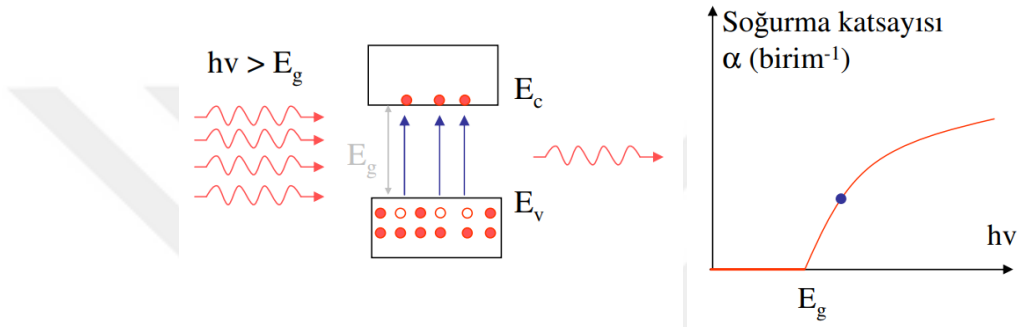
$$-\frac{dI(x)}{dx} = \alpha I(x) \quad (2.1)$$

$$I_t = I_o e^{-\alpha l} \quad (2.2)$$

Band aralığından küçük ve büyük enerji ile yarıiletken malzemeye gönderilen fotonların sergilediği durumlar aşağıda Şekil 2.9. ve Şekil 2.10.'da (www.acikders.tuba.gov.tr) gösterilmiştir.



Şekil 2.9. Band aralığından küçük bir enerji ile gönderilen fotonlar soğrulmadan yarıiletken malzemeden geçer



Şekil 2.10. Band aralığına eşit veya büyük bir enerji ile gönderilen fotonlar yarıiletken tarafından soğrulur

Yarıiletken malzemenin iletkenlik bandının minimumu ile valans bandının maksimumu aynı k dalga vektöründe ise bu tür yarıiletkenlere doğrudan geçişli malzemeler denir (InP, GaAs vb.).

Bu yarıiletkenlerin soğurma katsayısı;

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (2.3)$$

bağıntısı ile hesaplanır.

Optik geçişlerde momentum ve enerji aynı zamanda korunmalıdır. Bandlar arasında geçiş yapan elektronlar Şekil 2.11. 'de (www.acikders.tuba.gov.tr) görüldüğü gibi aynı k dalga vektörüne sahip olduklarından momentumun korunması için fonon enerjisine ihtiyaç duymaz. Bundan dolayıdır ki optik geçişler çok verimlidir. Bu tür malzemeler fotovoltaik uygulamalarda kullanılırlar.

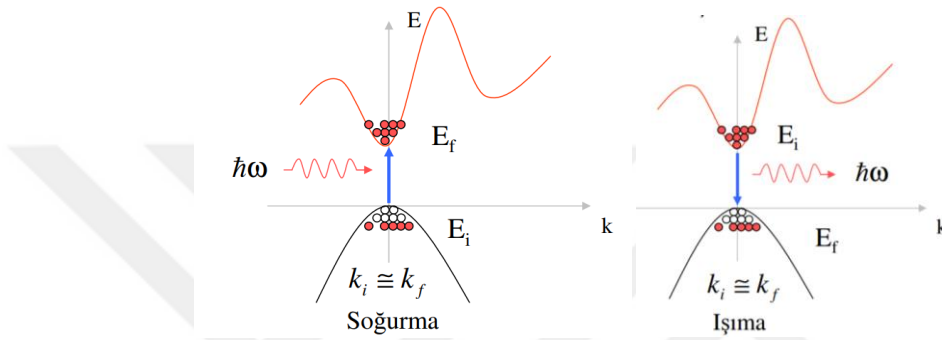
q foton dalga vektörünü, ω foton frekansını, k ise elektron dalga vektörünü göstermek üzere enerjinin korunumu,

$$E_i + \hbar\omega = E_f \quad (2.4)$$

bağıntısı ile; momentum korunumu ise,

$$\hbar k_i + \hbar q = \hbar k_f \quad (2.5)$$

bağıntısı ile verilir. Fotonik bölgede fotonun momentumu çok küçük olduğundan ihmal edilebilir, $q \approx 0$ olarak kabul edildiğinde $k_i \cong k_f$ olur.



Şekil 2.11. Doğrudan band geçişlerinin şematik gösterimi

Yarıiletken malzemenin iletkenlik bandının minimumu ile valans bandının maksimumu farklı k dalga vektörü ile gösteriliyor ise bu tür yarıiletkenlere dolaylı geçişli malzemeler denir (Ge, Si vb.).

Bu yarıiletkenlerin soğurma katsayısı

$$\propto (h\nu) = A(h\nu - E_g \pm \hbar\Omega)^2 \quad (2.6)$$

bağıntısı ile hesaplanır.

Optik geçişlerde momentum ve enerji korunmalıdır. İletim bandına geçiş yapan elektronlar Şekil 2.12.'de görüldüğü gibi (www.acikders.tuba.gov.tr) geçiş sonrası farklı k değerine sahip olduklarından momentumu korumak için fonona yani üçüncü parçacığa ihtiyaç duyar. Bu sebepten optik geçişler verimli değildir. Bu tür malzemeler fotovoltaik uygulamalarda tercih edilmezler.

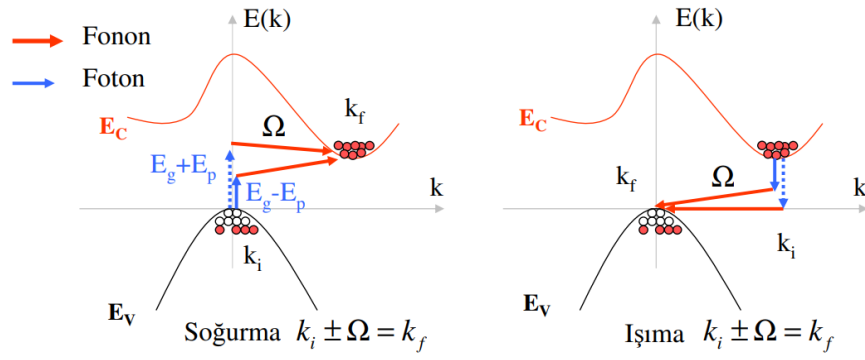
q foton dalga vektörünü, ω foton frekansını, k ise elektron dalga vektörünü ve Ω fonon dalga vektörünü göstermek üzere enerjinin korunumu,

$$E_i + \hbar\omega = E_f \quad (2.7)$$

bağıntısı ile; momentum korunumu ise,

$$\hbar k_i + \hbar q \pm \hbar \Omega = \hbar k_f \quad (2.8)$$

bağıntısı ile verilir. $q \approx 0$ olarak kabul edildiğinde $k_i \pm \Omega = k_f$ olur.



Şekil 2.12. Dolaylı band geçişlerinin şematik gösterimi

3. MATERYAL YÖNTEM

3.1 İnce Film Büyütme Yöntemleri ve Uygulamaları

İnce film birkaç nanometre ile 100 mikrometre arasında kalınlığa sahip olan malzemelerdir. Bir altlık üzerine atomların biriktirilmesiyle oluşturulmaktadır. Kendinden daha büyük hacme sahip malzemelerle karşılaştırıldığında ince filmlerin optik, elektriksel, mekanik ve manyetik olarak birtakım üstün özelliklere sahip olduğu görülür.

İnce filmlerin tarihi eski Mısır'a kadar uzanmaktadır. O çağda yapılan taç, taht, süs eşyaları ve takıların altın ile kaplanmış olduğu görülmektedir. Bu kaplamaların yaklaşık 0,3 mikron kalınlığında olduğu tespit edilmiştir (Ohring, 2002). İnce filmlere olan ilgi gerek dekoratif amaçlı gerekse endüstriyel amaçlı artarak ilerlemiştir.

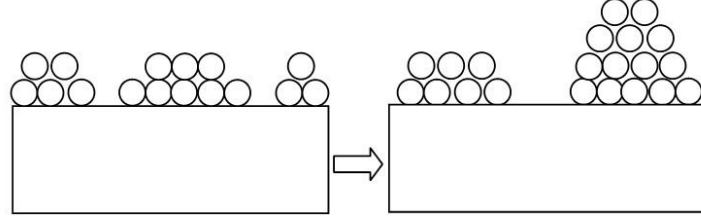
19. yy'dan itibaren ince filmler üzerine çalışmalar hız kazanmıştır. 1838 yılında elektroliz yöntemiyle ince filmler üretilmiştir. 1852 yılında kimyasal reaksiyon yoluyla Bunsen tarafından ince filmler üretilmiştir. Asal gaz içerisinde buharlaştırma yöntemiyle Faraday ince filmler üretmiştir. Bunu Joule ısıtma yöntem ile Narwold ve Kundt'ın film elde etmesi takip etmiştir. Vakum bilimi ilerledikçe ince filmlerin karakterizasyonu hakkında daha detaylı bilgiler elde edilmiştir (Sönmezoğlu, 2012).

İnce Film Oluşumu ve Yapısı: İnce filmlerin oluşumu esnasında neler yaşandığına dair ilk bilgiler 1920 yılına kadar dayanmaktadır. İngiltere'de Cavendish laboratuvarlarında ince filmler üzerine yapılan araştırmalarda filmlerin oluşum evreleri gözlemlenmiştir. Ayrıca ince film oluşturan çekirdekler ve bu çekirdeklerin gelişmesi detaylı olarak izlenmiştir. Film oluşumu esnasında buharlaşan atomlar alttaş üzerine yoğunlaşarak kalıcı bir şekilde yerleşir. Filmlerin oluşmaları daha çok çekirdeklenme evresinde meydana gelir (Kamer Esen, 2017).

İnce filmlerin büyümesi üç şekilde olur,

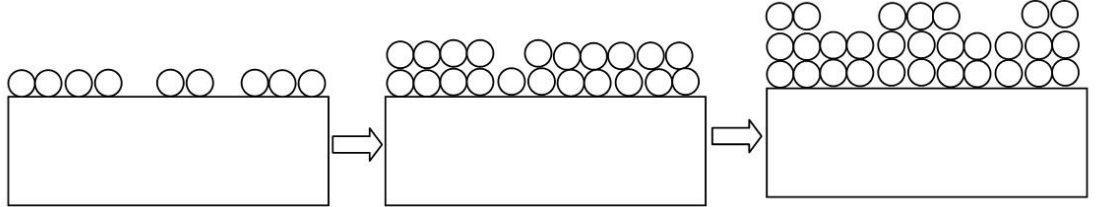
- 1) Ada büyümesi
- 2) Tabaka büyümesi
- 3) Tabaka ile adanın aynı zamanda büyümesi (Stranski-Krastanov Modeli)

1) Ada Büyümesi: Altlık üzerine kimyasal buhar gönderildiğinde taban malzemede adacıklar oluşur. Bu adacıklar yani atom demetleri birbirine çarparak birleşirler. Böylece ada yoğunluğu artmaya başlar. Daha sonra adalar birleşir (Şekil 3.1.). Ada büyümesinin meydana gelebilmesi için atomların birbiriyle olan bağının alt malzeme ile olan bağından daha kuvvetli olması gerekir (Türküz, 2006).



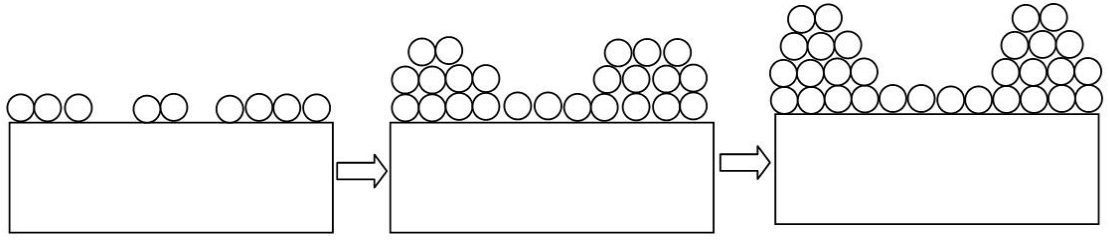
Şekil 3.1. İnce film oluşum evreleri, ada büyümesi

2) Tabaka Büyümesi: Altlık üzerinde büyüyen çekirdek altlığı iki boyutlu sarar. Altlık ile atomlar arasındaki bağ, atomların birbiriyle olan bağından daha kuvvetlidir. Taban malzeme üzerine oluşan ilk katmandan sonra ikinci bir katman oluşabilir (Şekil 3.2.). Ancak bu katman daha zayıf bir yapıdadır (Türküz, 2006).



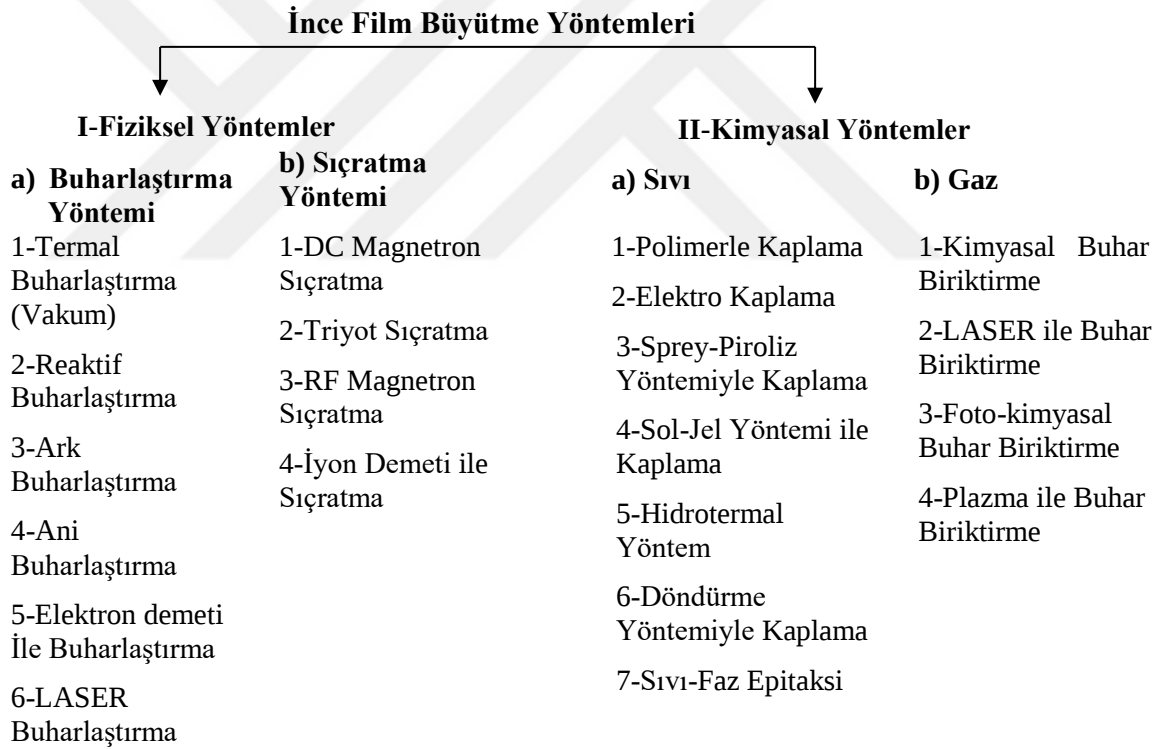
Şekil 3.2. İnce film oluşum evreleri, tabaka büyümesi

3) Tabaka ile Adanın Aynı Anda Büyütülmesi (Strannski-Krastanov Modeli): Burada ada ve taban büyümesi beraber aynı zamanda gerçekleşir. Önce birkaç tane taban meydana gelir (Şekil 3.3.). Daha sonra ada büyümeleri gerçekleşir (Türküz, 2006).



Şekil 3.3. İnce film oluşum evreleri, Stranski-Krastanov Modeli

İnce Film Büyütme Yöntemleri: Katıhal fiziğinin en önemli araştırma alanları arasında bulunan ince filmler, günümüz elektronik alanında büyük önem taşımaktadır. İnce filimler nano veya mikro ölçekte kalınlıklara sahip olup, bir altlık üzerine atomların biriktirilmesi ile büyütülmektedir. İnce film fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki yöntemle büyütülür. Bu yöntem ve teknikler Şekil 3.4.'te (Wasa vd., 2004) verilmiştir.



Şekil 3.4. İnce film büyütme yöntemleri

Fiziksel Yöntemler: Bu yöntemlerde ince film büyütülmesi kaynaktan direk altlığa atomların taşınması ile meydana getirilir. Bu tekniğin işleyişi iki şekilde özetlenebilir;

1. Isıtıcı sayesinde buharlaştırılan madde, tamamen havası alınmış ortamda altlık malzeme üzerine bir tabaka halinde biriktirilir.
2. Katı haldeki madde reaktif gazlarla yüksek enerji ile plazma haline getirilir. Daha sonra kaplanacak altlığın üzerine ince bir film tabakası elde edilecek şekilde kaplanır (Sönmezoğlu vd., 2012).

Kimyasal Yöntemler: Bu yöntemlerde ise kimyasal reaksiyonlar altlık malzeme üzerinde direkt gerçekleştirilerek ince film elde edilmeye çalışılır.

Birçok ince film büyütme tekniği olmasına rağmen, metal oksit üretimi konusunda en çok kimyasal buhar depolama, sol-jel, hidrotermal işlem, kalıp yardımlı büyütme ve anodizasyon yöntemleri kullanılmaktadır (Şennik, 2015).

İnce film sentezlemede zararsız kimyasal maddelerin kullanıldığı, düşük maliyetli ve büyütme parametreleri kolay kontrol edilebilen yöntemler tercih edilmektedir (Astam, 2006; Bulut, 2015).

3.2 Hidrotermal Yöntem

19. y.y. ortalarında İngiliz yer bilimci Sir Roderick Murchison hidrotermal yöntem ile su içindeki çeşitli minerallerin yüksek sıcaklık ve basınç altındaki davranışlarını gözlemledi. Bu gözlemleri ile yer kabuğunda meydana gelen değişiklikleri açıklamaya çalıştı (Xu, 2006). Alman Kimyager Robert Wilhelm Bunsen 1839 yılında ilk kimyasal hidrotermal reaksiyonu gerçekleştirerek 200 °C'nin üzerindeki sıcaklıkta baryum karbonat kristalini oluşturdu (Murchison, 1989). 1845'te Schafhatult hidrotermal yöntemle kuvars kristalleri elde etti. Daha sonra birçok bilim adamı mineral oluşumu koşulları kuvars kristalleri ve zeolitler gibi yapıları uyarmak ve belirlemek için çalıştılar (Byrappa ve Yoshimura, 2001; Nacken, 1946). Böylece hidrotermal yöntem farklı alanlarda çalışan birçok bilim adamının ilgisini çekmiştir. Yeni malzemelerin üretimi için kullanılan hidrotermal yöntemlerin geliştirilmesi ve reaksiyon işleyişinin incelenmesi için birçok araştırma yapılmıştır (Feng ve Li, 2017).

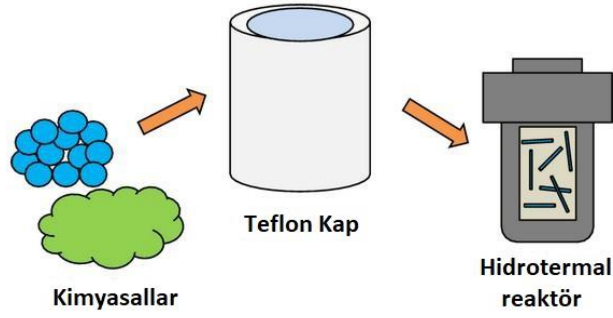
Araştırmacılar nanoparçacıkları mümkün olan en kısa sürede üretmek için hidrotermal reaksiyonlar konseptini kullanmaktadır. Hatta araştırmacılar istenen bazı fiziksel özelliklere sahip nanoparçacıkları üretmek için otomat benzeri sistemler

düşünmektedirler (Lester vd., 2006). 1970 ve 1980'li yıllarda çok enerjili malzeme işlemeyle ilgili çalışmalar yapılmıştır. Tokyo Teknoloji Enstitüsü'ndeki araştırmacılar tarafından elektrokimyasal ve mekanik enerji ile hidrotermal reaksiyonları deneyen araştırmalar yapılmıştır. Çok enerjili kavramlarla ileri malzeme işlemede birçok avantajı vardır (Somiya, 1983). Bunu daha sonraki yıllarda başka araştırma merkezlerindeki sonar ve mikrodalga olanaklarının araştırılması takip etmiştir. 1970'lerde deniz derinliklerinde hidrotermal faaliyetler keşfedilmiştir. Bu malzeme işleme de jeokimya ve deniz biyolojisinde yeni fikirlerin ortaya çıkmasına neden olmuştur. Böylelikle hidrotermal koşullar altında organik sentez oluşturulabileceği görülmüştür. Günümüzde bu çalışmalar önemli bir araştırma alanı haline gelmiştir.

Hidrotermal yöntem üzerinde yapılan çalışmalar sayesinde günümüzde önemli gelişmeler sağlanmıştır. 20. yy ortalarında malzeme işlemede kullanılan hidrotermal yöntemde daha çok yüksek sıcaklık ve basınç parametreleri üzerinde yoğunlaşıldı. Bunun nedeni çözücü içinde kullanılacak bileşiklerin çözünürlüğü hakkında bilgi yetersizliğinden kaynaklanmaktaydı. 1982 yılında Tokyo'da düzenlenen 1. Hidrotermal Sempozyumu'nda hidrotermal sistemlerde sıcaklık, hacim ve basınç ilişkisi büyük ölçüde geliştirildi. Bu yöntemi etkileyen faktörlerden sıcaklık ve basınç koşullarında büyük ölçüde azalma sağlandı (Somiya, 1983).

Hidrotermal yöntem doğal koşullarda çözücü içinde çözünmeyen maddeleri sıcaklık ve basınç etkisiyle çözmek ve kristalleştirmek için çözücüler yardımıyla nano parçacıklar veya yığın malzemeler reaksiyonu olarak da tanımlanabilir. Byrappa ve Yoshimura'ya göre hidrotermal yöntem; kapalı bir sistemde sulu veya susuz bir çözeltinin oda sıcaklığından yüksek bir sıcaklıkta ve 1 atm den büyük bir basınç altında gerçekleşen heterojen veya homojen kimyasal reaksiyon olarak tanımlanır.

Hidrotermal yöntemde başlangıç malzemeleri ve çözücü kullanılır. Bu maddeler kapalı bir kap içerisine konularak istenilen sıcaklıklara kadar ısıtılır (Şekil 3.5.). Çözücü olarak su yerine alkol veya organik çözücü kullanılması durumunda bu yöntem solvotermal olarak adlandırılır (Toygun vd., 2013).



Şekil 3.5. Hidrotermal yöntemin şematik gösterimi

Başlangıç malzemeleri tam olarak çözücü içinde çözünmediğinde pH, sıcaklık, başlangıç maddelerinin stokiyometrik oranları ve süre parametreleri değiştirilerek istenilen doğrultuda deneyi gerçekleştirmek mümkündür.

Hidrotermal yöntemde kullanılan cihazlara “otoklav” denir. Otoklav genellikle çelik silindirden yapılmıştır. İçinde çıkarılabilir teflon bir aparat bulunur. Teflon 250 °C’ye kadar sıcaklıklara 1800 psi’ye (~124 bar) kadar basınca dayanır. Otoklavın diğer parçaları emniyet diskisi, korozyon diskisi, alt ve üst basınç dengeleme plakalarıdır.

Kimyasal reaksiyonların yönünün kontrol edilebilmesi, yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulmaması, kalsinasyon, öğütme gibi işlemlere ihtiyaç duyulmaması, enerji tasarrufu sağlaması, ürünlerin saf olarak elde edilmesi, homojen çöktürme yapılabilmesi ve elde edilen taneciklerin nano boyuta sahip olması hidrotermal yöntemin önemli avantajlarıdır. Ancak bu yöntemin dezavantajları, otoklavın pahalı olması ve otoklavda partikül büyümesinin gözlenememesidir. Hidrotermal sentezin kapalı bir ortamda yapılması çözücünün zamanla azalmasını engellemektedir. Sıcaklık hidrotermal yöntemde reaksiyonları kontrol altında tutabilmek için önemli bir değişkendir. Sıcaklığın artırılması çözelti içindeki çarpışma miktarını artırıp reaksiyon oranı ve mikrofilm kalınlığının artırabilir (Hussain vd., 2019). 120-250°C aralığında hidrotermal yöntemle gerçekleştirilen sentez tepkimelerinde elde edilen nano taneciklerin yüzeyinde alkil ve hidroksil grupları bulunabilmektedir. Dolayısı ile nano boyutlu tanecikler polar ya da apolar çözücü içinde şeffaf tabakalar oluşturabilmektedir. Bu nedenle hidrotermal yöntem fotokatalitik ince film üretilmesinde son zamanlarda üzerinde çokça çalışılan konulardandır.

Hidrotermalin farklı alanlarda farklı tanımları vardır. Örneğin kimyacılar süper kritik koşullarda veya bu koşullara yakın şartlarda sulu veya susuz olarak gerçekleştirilen kimyasal bir reaksiyon olarak tanımlamakta ve solvothermal olarak adlandırmaktadır. Ayrıca; glikothermal, karbonothermal, amonothermal, liyothermal gibi terimlerde kullanılmaktadır. Tüm bu çeşitlendirilmiş süreçlerin temeli hidrothermal teknolojiye dayanmaktadır.

Çeşitli elementler (Zn, Na, Fe, Mn vb.) kullanılarak metal oksit, hidroksit, silikat, karbonat, sülfid, fosfat, tellürit, nitrit, selenit gibi birçok malzeme hidrothermal yöntemle elde edilmiştir. Ayrıca nanotüp, nanoçubuk gibi yapılar ve partiküllerde bu yöntemle elde edilmiştir. Ayrıca karbon formların sentezi içinde hidrothermal yöntem kullanılmaktadır.

Çevre, kaynak ve enerji sorunları 21. yüzyılda teknolojinin önemli konuları arasındadır. Hidrothermal sistem; enerji tasarrufu sağlaması, geri kazanım işlemleri gerektirmemesi, çevre için zararlı kimyasal malzemenin olmaması, seçiciliğinin yüksek olması, sıvı ve gaz atık tüketmemesi, kapalı bir sistem olmasından dolayı doğal, sürdürülebilir ve çevreci bir teknoloji olarak öne çıkmaktadır (Byrappa, 2006).

Hidrothermal çalışmaların çoğu günümüzde, gerçek deneylerden önce reaksiyonlarının akıllı modeline dayanılarak yapılmaktadır. Bu akıllı modelleme yöntemi ürünün istenen şekil, büyüklük ve istenen fazla elde edilmesinde deneysel koşulların öngörülmesine önemli oranda yardımcı olmaktadır (Lencka vd., 1995). Termodinamik kurallara dayanan modelleme için piyasada satılan farklı birçok yazılım vardır. Bu yazılımlar sayesinde deneysel koşullar tahmin edilebilir ve ayrıca verim diyagramları oluşturulabilir. Bu şekildeki yaklaşımlar, PZT ($\text{Pb}[\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}]\text{O}_3$)(kurşun zirkonattitanat) ve diğer sistemlerin faz saflığını, parçacık ve optimal sentez koşullarını tahmin etmek için oldukça başarılı bir şekilde kullanılmıştır (Riman vd., 2002).

Hidrothermal teknikte çoğunlukla 3 ana değişkenle çalışılmıştır. Bunlar sıcaklık, basınç ve kimyasal malzemedir. Bu değişkenler sayesinde termodinamik konuları çoğu anlaşılmıştır.

Son zamanlarda hidrotermal sentez için sonar, mikrodalga, mekanokimyasal, elektriksel ve manyetik gibi farklı enerji çeşitleri kullanılmaya başlamıştır. Bu enerji değişkenleri ile termodinamik ilişki tamamen farklılaşmıştır. Hidrotermal yöntemde kullanılan bu yeni enerji türleri meteryal işlemenin geleceğini oluşturmaktadır (Byrappa ve Yoshimura, 2006).

Hidrotermal reaksiyonlar otoklav adı verilen kapalı kaplarda gerçekleşir. İdeal bir hidrotermal otoklav aşağıdaki özellikleri karşılamalıdır.

1. Yüksek basınç ve sıcaklık deneyleri ile başa çıkacak kadar sağlam olmalı.
2. Oksitleyici maddelere, asitlere ve bazlara karşı direnci yüksek olmalı.
3. Sızdırmazlık performansına sahip olmalı.
4. Bakımı kolay ve kullanımı basit bir mekanik yapıya sahip olmalıdır.

Otoklav üretilirken genelde kalın cam veya kuvarstan yapılmış silindirler tercih edilir. Yüksek mukavemete ve sıcaklığa dayanıklı alaşım malzemeler de tercih edilir. Genellikle hidrotermal reaksiyonlarda kullanılan çözücü veya reaktifler fazla aşındırıcı olduğundan yüksek basınç ve sıcaklıkta otoklava zarar verebilirler. Meydana gelecek zararı engellemek için teflon, pyrex, kuvars, grafit arkodemir, altın, gümüş, titanyum, platin, nikel ve tantal gibi inert astarlar kullanılır.

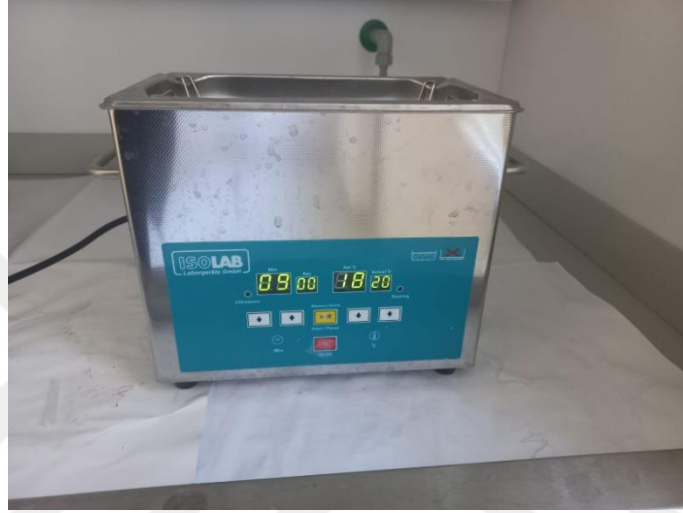
3.3 Numunelerin Hazırlanması

Bu bölümde kullanılan altlıkların temizlenmesi, çözeltilerin hazırlanması, $MnCO_3$ ince filmlerinin büyütülmesi ve tavlama işlemi açıklanmıştır.

3.3.1 Altlıkların temizlenmesi

Altlık malzemelerin yüzey temizliği ince film büyütmede önemli bir role sahiptir. Kaliteli ince filmler büyütebilmek için altlık temizliği ve hidrofiliği büyük önem taşır. Çünkü kirli yüzeylerde istenmeyen çekirdeklenme bölgeleri oluşur ve heterojen birikimler sayesinde düzgün yapıya sahip filmler oluşmaz. Bu çalışmada $MnCO_3$ ince filmleri hidrotermal yöntemle büyütme için altlık olarak cam ve kuvars malzemeler tercih edildi. Yaklaşık boyları $2\text{cm} \times 1\text{cm}$ olarak kesilen altlıklar büyütme öncesi deterjanlı su ile

yıkayıp sonra da normal su ile durulandı. Bu durulama işleminden sonra altlık malzemeler önce aseton ile 15 dakika ardından 1:1 oranında etanol-deiyonize su çözeltisi içinde 15 dakika oda sıcaklığında ultrasonik olarak temizlendi. Temizleme sonrası atık malzemeler temiz bir ortamda kurumaya bırakıldı. Tüm işlemlerde deiyonize su ($\sim 18 \mu\Omega$) kullanıldı. Şekil 3.6.'da temizleme işlemleri için kullanılan ultrasonik banyo gösterilmiştir.



Şekil 3.6. Sonikatör (Ultrasonik Banyo)

3.3.2 Çözeltilerin hazırlanması

Cam ve kuvars altlıklar üzerine $MnCO_3$ ince filmleri elde etmek için kaynak çözelti, toplam hacim 80ml olacak şekilde, eşit hacimli 0,05M mangan sülfat ($MnSO_4$) ve 0,05M üre ($CO(NH_2)_2$) çözeltilerinin oda sıcaklığında 15 dakika karıştırılması ile hazırlandı. Elde edilen bu çözeltinin pH değeri 8,03 olarak ölçüldü. Yapılan çalışmada hazırlanan çözelti resmi Şekil 3.7.'de, çözeltinin ölçülen pH değeri ise Şekil 3.8.'de gösterilmektedir.



Şekil 3.7. Hazırlanan çözelti resmi



Şekil 3.8. Ölçülen pH değeri

3.3.3 MnCO_3 ince filmlerinin büyütülmesi

Cam ve kuvars altlıklar üzerine MnCO_3 ince filmlerin hidrotermal yöntemle büyütülmesi için, temizlenmiş altlıklar 100 ml'lik silindirik teflon otoklav sistemi içerisine yerleştirilip, oda sıcaklığında hazırlanan kaynak çözelti üzerine dökülerek teflonun kapağı kapatıldı. Daha sonra bu teflon çelik muhafaza içerisine yerleştirilerek istenilen sıcaklığa kadar önceden ısıtılmış ve 24 saat çalışma zamanına ayarlanmış olan fırına konuldu. 24 saatlik süre sonunda fırın kapağı açılarak otoklav sistemin oda sıcaklığına kadar soğuması sağlandı. Yeteri kadar soğuyan numune teflon içerisinden çıkarılarak deiyonize su ile durulanıp, oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı. Bu yöntemle cam

altlıklar üzerine 80 °C, 90 °C, 100 °C, 110 °C ve 120 °C sıcaklıklarda beş numune hazırlandı. $MnCO_3$ ince filmleri hidrotermal yöntemle büyütmek için kullanılan büyütmeye parametreleri Tablo 3.1’de gösterilmektedir.

Tablo 3.1. $MnCO_3$ ince filmleri hidrotermal yöntemle büyütmek için kullanılan büyütmeye parametreleri

Kaynak Çözelti	Sentez Süresi (saat)	Sentez Sıcaklığı
0,05M $MnSO_4$ + 0,05M $CO(NH_2)_2$	24	80 °C, 90 °C, 100 °C, 110 °C, 120 °C

Şekil 3.9.’da hidrotermal ve solvotermal reaksiyonlar için kullanılan paslanmaz çelikten yapılmış 270 °C sıcaklığa ve 150 MPa basınca kadar dayanabilen içi teflon kaplı bir otoklav resmi gösterilmiştir. Ayrıca hidrotermal çalışmalarda otoklavı istenen süre boyunca aynı sıcaklıkta tutmak için zaman ayarlı fırınlar kullanılmaktadır. Şekil 3.10.’da $MnCO_3$ ince filmlerin hidrotermal yöntemle büyütülmesinde kullanılan zaman ayarlı fırının resmi gösterilmiştir.



Şekil 3.9. Otoklav resmi



Şekil 3.10. Zaman ayarlı fırın

Bu çalışmada MnCO_3 elde etmek için MnSO_4 ve $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ kullanılmıştır. MnCO_3 bileşiğinin oluşumundaki reaksiyon denklemleri aşağıda gösterilmiştir.



MnCO_3 ' in oluşum mekanizması; MnCO_3 'in kübik kristal yapısı ve oluşum kinetiği ile açıklanabilir. MnCO_3 ilk aşamada çekirdeklenir ve nano boyutlu parçacığa dönüşür. Fazla ara yüzey enerjisini azaltmak için daha küçük olan parçacıklar yüksek dizilimle toplanır ve daha büyük parçacıklar oluşur (Zhao vd., 2019).

3.3.4 Tavlama işlemi

Şekil 3.11.'de resmi gösterilen tavlama fırınında malzemeler istenilen sıcaklığa çıkarılarak belirli bir süre muhafaza edilebilir ve yine malzemelerin sıcaklıkları fırın içinde istenilen sıcaklığa kadar düşürülebilir.

Tavlama işlemi; malzemelerin mukavemetini, sertliğini, yapıdaki düzensizliklerini gidermek için ve altlıkların temizlenmesinde kullanılmaktadır. Ayrıca malzeme

yüzeyinden oksijen koparmak ya da yüzeyinde oksitleme gibi işlemlerin yapıldığı sistemdir.

Bu çalışmada hidrotermal yöntemle kuvars altlıklar üzerine büyüttüğümüz $MnCO_3$ ince filmler hava ve azot ortamında $600^\circ C$ sıcaklıkta bir saat boyunca tavlanarak numuneler kendiliğinden soğumaya bırakılmıştır.



Şekil 3.11. Tavlama fırını

3.4 Analiz Yöntemleri

3.4.1 Termal yöntemler

Polimer, ilaç, killer, mineraller, metal ve alaşım gibi çeşitli numunelerin, herhangi bir özelliğinin (ağırlık, enerji, iletkenlik, manyetik özellikler vb.) sıcaklığa bağlı değişiminin ölçüldüğü yöntemlere termal analiz denir. Bu analiz yöntemi maddelerin yapısının ve saflıklarının belirlenmesinde, özellikle kil, seramik, cam ve diğer dolgu maddelerinin incelenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Termal analiz yöntemi; numuneye ısıtma hızı ve belirli bir sıcaklıkta tutma gibi kontrollü bir sıcaklık programı uygulandığında, maddenin fiziksel özelliklerinin (erime noktası, kaynama noktası, dehidrasyon noktası ve izomer geçiş noktası) sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü teknik olarak tanımlanır (Mackenzie, 1970).

3.4.1.1 Numune hakkında kimyasal bilgi veren yöntemler

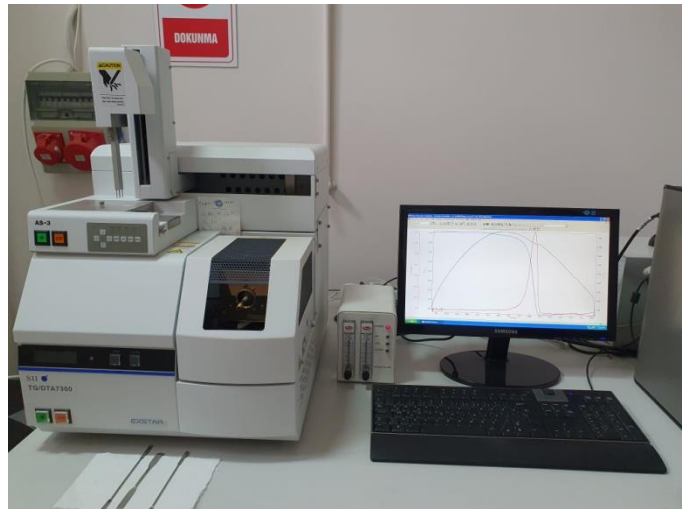
Numune hakkında fiziksel bilgiden ziyade kimyasal bilgi veren üç termal analiz yöntemi vardır:

1. Termogravimetri (TG)
2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)
3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

Bu yöntemlerde geçen diferansiyel terimi, numunede referans malzemeye göre oluşan değişikliklerin incelenmesi gerçekleştirildiği için kullanılır.

3.4.1.1.1 Termogravimetrik yöntem (TG)

Termal analiz yöntemlerinden biri olan termogravimetride (TG) numunenin sıcaklık değeri kontrollü olarak değiştirilerek numunenin sıcaklığa bağlı kütlesinin zamanla değişimi incelenebilir. Bu yöntemde sıcaklığa bağlı çizilen kütle değişim grafiğine, kütle kaybı eğrisi, termal bozunma eğrisi veya termogram eğrisi denilmektedir. Termogram grafiğinde oluşan eğimler numunenin bozulup bozulmadığını ve madde kaybı olup olmadığını anlamamıza yarar. Bu yöntemle ara ürünlerin ve son ürünlerin bozunma yüzdeleri hesaplanabilir. Ayrıca numunede oluşan ara ürünlerin ve son ürünlerin kararlılığı hakkında bilgi edinilebilir (Yaman, 2013).



Şekil 3.12. TG cihazı

Termogravimetri (TG) cihazların başlıca kısımları şunlardır:

1. Terazî: Doğruluk, duyarlılık ve tekrarlanabilirlik gibi özelliklere sahip ve 1mg'dan 100 g'a kadar kütlesi değişen numunelerden kantitatif bilgi sağlayabilen terazilerdir.
2. Fırın: Numune buraya yerleştirilir. Sıcaklığı oda sıcaklığından 1500 °C sıcaklığa kadar artırılabilir. Homojen sıcaklık sağlamak için hacmi küçüktür.
3. Programlayıcı: Doğrudan fırına bağlıdır ve deney boyunca fırını kontrol eder. Algılayıcıları sayesinde bilgileri programcıya gönderir ve programlayıcı tarafından fırına gönderilen ısıtma hızını ayarlayan elektrik gücü kontrol edilir.
4. Kaydedici: Sıcaklığa bağlı olarak değişen numunenin ağırlığını ekrana veya kâğıda geçişini sağlayan alettir. Şekil 3.12.'de TG cihazı gösterilmiştir.

3.4.1.1.2 Diferansiyel termal analiz (DTA)

Termal analizde inert referans madde, çalışılan sıcaklık aralığında herhangi bir ısı geçişe uğramaz ve aynı hızla ısıtılır. Örnek madde ve referansın sıcaklıkları arasındaki fark ölçülür ve örnek maddenin sıcaklığının fonksiyonu olarak grafiğe alınır.

Sıcaklık farkı sadece örnekteki ekzotermik veya endotermik olaylar nedeniyle ısı çıkışı veya örneğin ısı kapasitesinin aniden değişmesiyle sonlanabilir.

Sabit ısıtma ile örnekten herhangi bir geçiş veya termal olarak oluşturulan reaksiyon bir pik veya bir çukur olarak kaydedilir.

3.4.1.1.3 Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetre örnek ve referansa ısı akışı arasındaki farkı kontrollü bir sıcaklık programı uygulayarak sıcaklığın fonksiyonu olarak inceleyen termal bir analiz yöntemidir. DTA yöntemi sıcaklık farkı ölçümüne dayanırken DSC enerji farkının ölçüldüğü metrik bir yöntemdir.

3.4.2 X-Işınları difraksiyonu (XRD)

Kristallerdeki yapıyı belirlemek için kırınım teknikleri kullanılmaktadır. Kristal yapılı malzemelerin karakterizasyonunu incelemek için en çok X-ışını kırınım tekniği

kullanılmaktadır. Kristal analizleri için bu teknik çok uygundur. Uygun olmasının temelinde iki nedeni vardır.

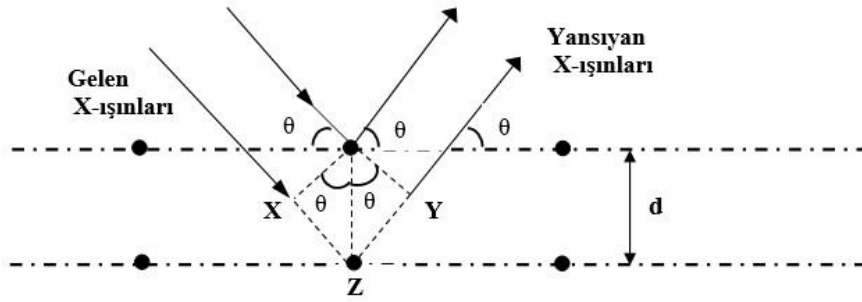
1. X-ışınları dalga boyları kristal içindeki atomlar arası mesafe mertebesinde.
2. X-ışınları numuneye zarar vermez.

Bu kırınım tekniği kullanıldığında kristal hakkında aşağıdaki bilgilere ulaşılabilir:

1. Kristalin yapısı belirlenebilir.
2. Kristalin ne kadar düzgün bir yapıya sahip olduğu ve fazının saflığı belirlenebilir.
3. Kristal yapının doğrultuları belirlenebilir.
4. Kristal örgü belirlenebilir.

X-ışınlarına maruz bırakılan kristal yapıdaki malzemelerin içyapısı hakkında bilgi veren cihazlara X-ışınları analiz cihazları denir. Bu analiz cihazlarında bir X-ışını kaynağı ile kaynağın karşısında bir detektör bulunmaktadır. Malzeme X-ışını kaynağı ile detektör arasına konulmakta ve malzemeden yansıyan X-ışınları detektör tarafından algılanmaktadır. İstenilen amaca uygun olarak kaynak, malzeme ve detektör geometrisinde araya kolimatör, filtre veya ikinci bir hedef konulabilir.

Kristal yapılardaki kırınım olayı W. L. Braagg tarafından açıklanmıştır.



Şekil 3.13. X-ışınlarının kristal düzlemde yansımaları

X-ışınları, kristal yapılarda birbirine paralel düzlemler şeklinde dizilmiş atomik yapılara gönderildiğinde, bu ışınlar yansımaya uğrar ve gelen ışınlar ile yansıyan ışınların (Şekil 3.13.) arasındaki yol farkı aşağıdaki şekilde ifade edilir;

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.5)$$

Bragg yasası olarak adlandırılan bu bağıntıda n kırınım mertebesini gösteren bir tam sayıyı, d düzlemler arasındaki mesafeyi, λ X-ışınının dalga boyunu, θ gelen ışın ile düzlem arasındaki açığı göstermektedir.

Bragg yansımasının gerçekleşmesi için;

$$n\lambda \leq 2d \quad (3.6)$$

şartını sağlaması gerekir. Ayrıca kullanılan X-ışını dalga boyu 0.1-10 Å mertebesinde olmalıdır.

Bir detektör aracılığıyla, XRD cihazlarında numuneye gönderilen ışınların şiddeti kaydedilir (Şekil 3.14). Bilgisayar yardımıyla bu ışınların şiddeti θ açısına bağlı olarak çizilip $d(hkl)$ değerleri hesaplanabilir. Piklerin karşılık geldiği elementlerin analizleri yapılabilir.

Kristalin tercihli yönelimi T_c (texture coefficient), kat sayısı;

$$T_c(hkl) = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{N^{-1} \sum_N I(hkl)/I_0(hkl)} \quad (3.7)$$

ile ifade edilir. Bu bağıntıda $I(hkl)$, (hkl) düzleminde ölçülen şiddeti, $I_0(hkl)$ aynı düzlemin standart şiddetini ve N ise difraksiyon piklerin sayısını gösterir (Kaneko vd., 2001; Moon vd., 2000; Nasser vd., 1998). Yönelimin tercihli olduğunu söyleyebilmek için $T_c(hkl)$ 'nin 1 den büyük olması gerekir.

İnce filmlerin kristal boyutları Scherrer eşitliği ile hesaplanabilir.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.8)$$

Bu bağıntıda D kristalin boyutunu, k ise şekil faktörü denilen bir sabiti göstermektedir ve faktörü (0,9) dur. X-ışınının dalga boyu λ ile gösterilirken, β yarı maksimumdaki tam pik genişliğini ifade eder (Cullity, 1996).

Kristal malzemeye bir eksen boyunca kuvvet uygulandığında malzeme elastik bozulmaya uğrar. Malzemelerin boyutlarında meydana gelen bozulma miktarının bozulmaya uğramadan önceki boyutlarının oranına zorlanma denir.

Zorlanma değeri (ε);

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (3.9)$$

eşitliğinden hesaplanır (Mariappen vd., 2012).

Kristal malzemelerde dislokasyon denilen atomların bir çizgi boyunca hatalı dizilimlerinden kaynaklı çizgisel kusurlar oluşur. Kristalin belli bir kısmında bulunan dislokasyonların sayısına dislokasyon yoğunluğu denir. Dislokasyon yoğunluğu;

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (3.10)$$

şeklinde ifade edilir (Callister, 1997).

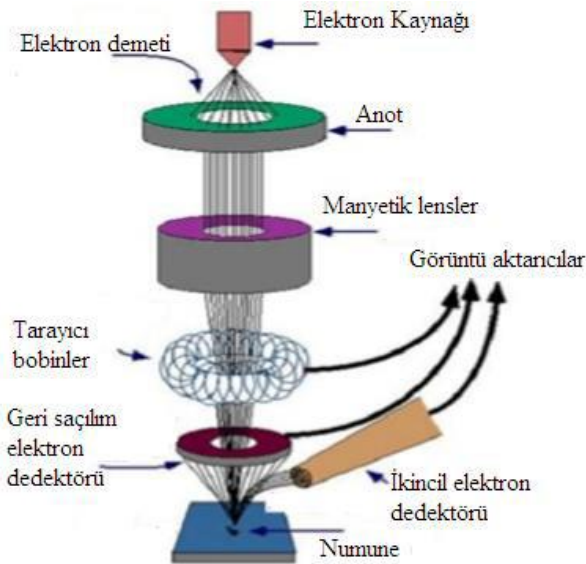


Şekil 3.14. XRD (X-ışını difraktometresi) görüntüsü

3.4.3 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Elektron demetlerini numunenin yüzeyine odaklayarak görüntü elde etmemize yarayan elektron mikroskoplarına taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscope - SEM) denir. SEM, yüksek çözünürlüklü görüntü yanında analizleri birleştirme gibi avantajlar sunar. Ayrıca, ince filmlerin kesit ve yüzey görüntüleri incelenebilir. Ayrıca toz numunelerin şekilleri ile parçacık boyutlarının karakterize edilmesinde çoğunlukla kullanılır. Bununla birlikte polimer, seramik, kompozit, biyoloji, tıp, mikro elektronik ve kriminal gibi farklı alanlarda kullanılabilmekte ancak sıvı veya sıvı gibi akışkan özellik taşıyan maddeler incelenememektedir.

SEM, cihazlarında iletken olmayan veya iletkenliği düşük olan numunelerden görüntü alabilmek için numune altın veya karbon ile kaplanır. Ancak iletkenliği yüksek numune ile çalışılıyorsa numunenin iletken bir malzeme ile kaplanmasına gerek yoktur. Numuneler cihazın içerisine yerleştirildiğinde vakum işlemi yapılır. Vakum işlemi yapılmaz ise elektron demetinin istenilen hedefe gitmesi zorlaşır. Yüksek voltajın uygulandığı anot plakasına elektron tabancasından çıkan enerjisi yüksek elektronlar, manyetik etkiye sahip merceklerin katkısıyla çapları küçültülerek ince elektron demeti halinde numuneye doğru odaklandırılır. Odaklama işleminden sonra, elektron demetlerinin numunenin yüzeyini taraması için tarama bobinleri kullanılır. Bu bobinler sayesinde malzeme yüzeyine düşen elektron demeti ile bilgisayardaki görüntü eş zamanlı olarak işlenir. Numunenin yüzeyine çarptıktan sonra geri saçılan elektronlar ile numune yüzeyinden kopan ikincil elektronlar detektörle toplanıp voltaj sinyaline çevrilir. Bu sinyaller yükseltici yardımıyla güçlendirilir. Güçlendirilen bu sinyaller, tarama bobininden elde edilen konum dataları ile birlikte aynı anda bilgisayarda değerlendirilir ve daha sonra ekrana aktarılır. Bilgisayar ekranında parlak ve mat bölgeler oluşur (Erdin, 1986; Aydoğan, 2014). SEM'e ait şematik yapı aşağıda Şekil 3.15.'de (Kaya, 2019) gösterilmiştir.



Şekil 3.15. Taramalı Elektron Mikroskobuna (SEM) ait şematik yapı

Numune yüzeyi ile görüntülenen elektron demetinin etkileşimiyle değişik sinyaller meydana gelir. Geri saçılan elektronlar, ikincil elektronlar, karakteristik X-ışınları, Auger

elektronlar gibi sinyaller oluşur. Geri saçılan elektronlar ile ikincil elektronlar sayesinde SEM’de görüntü sağlanır. İkincil elektronlar yüzey alanının yaklaşık 10 nm derinliğinden gelirler. Numune yüzeyi hakkındaki asıl bilgiler SEM’e buradan gelir. Elektron tabancası ile açığa çıkan ve yüksek bir enerjiye sahip elektronların bazıları numune yüzeyindeki elektronlar ile temas edip geri saçılır. Bunlara geri saçılan elektronlar denir. Bu elektronlar, ikincil elektronlara kıyasla daha derin kısımlardan gelir. Numune yüzeyindeki atomların en dış yörüngesinde bulunan elektronlara enerjilerinin tümünü veya bir miktarını aktaran ve bu aktarma sonucu oluşan düşük enerjili elektronlara Auger elektronları denir. Karakteristik X-ışınları ile numunenin yaklaşık 1µm kadar derinliğinden gelen elektronların oluşturduğu ışınlardır. EDAX analizi bu elektronlardan gelen sinyallerle çalışır (Erdin, 1986; Aydoğan, 2014). Bu çalışmada kullanılan taramalı elektron mikroskobuna (SEM) ait görüntü aşağıda Şekil 3.16.’da gösterilmiştir.



Şekil 3.16. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüsü

3.4.4 Enerji dağılımlı X-ışını analizi (EDAX)

Yarıiletken filmlerin sentezinden sonra kimyasal bileşiminin kontrol edilmesi ve stokiyometrisinin belirlenmesinde kullanılan yöntemlerden birisi enerji dağılımlı X-ışını analizi (EDAX) yöntemidir.

Bu yöntem her elementin elektromanyetik spektrumunda ve atomik yapısında benzersiz bir özelliğe sahip olma temel prensibi üzerine çalışır.

Her atom, ayırık enerjilerde, belirli kabuklara ait benzersiz sayıda elektrona sahiptir. Bir elektron demeti bir atomun iç kabuğuna çarptığında, bir elektron koparır. Elektron, arkasında pozitif yüklü bir elektron boşluğu bırakır. Bu boşluğu doldurmak amacıyla en dıştaki yüksek enerji kabuğundan bir elektron bu iç düşük enerji kabuğuna hareket ederken enerji açığa çıkarır. Enerji X-ışını şeklinde salınır.

Bir EDAX spektrumu, bu X-ışınlarının enerji seviyelerine karşılık gelen tepe noktalarını belirtir. Bu tepe noktaları bir atoma ait olup, hepsi kendine has özelliktedir ve dolayısıyla tek bir elemente karşılık gelir. Spektrumdaki tepe noktası ne kadar yüksekse o elementin konsantrasyonu o kadar fazladır.

3.4.5 UV_vis spektroskopisi

Ultraviyole ve görünür bölge (UV_vis) spektroskopisi incelenecek numunenin ışık geçirgenliğini veya soğurganlığını ölçmek için kullanılan bir analiz yöntemidir. Bu analiz yönteminde numune üzerine gönderilen fotonlar numune içindeki moleküllerle etkileşime girer ve gelen fotonun enerjisi numunenin yasak enerji aralığından büyük olması durumunda fotonlar soğurulur. Yasak enerji aralığından küçük enerjili fotonlar ise sorulmadan geçer. Numune tarafından soğurulan veya geçen ışık şiddeti, gelen ışının dalga boyu, frekansı, şiddeti ve numunenin kalınlığı gibi parametrelere bağlıdır. Malzeme tarafından soğurulan veya geçen ışın miktarı spektrofotometre tarafından bilgisayara aktarılıp, grafikler çizilerek hesaplamalar yapılır (Şekil 3.17.).

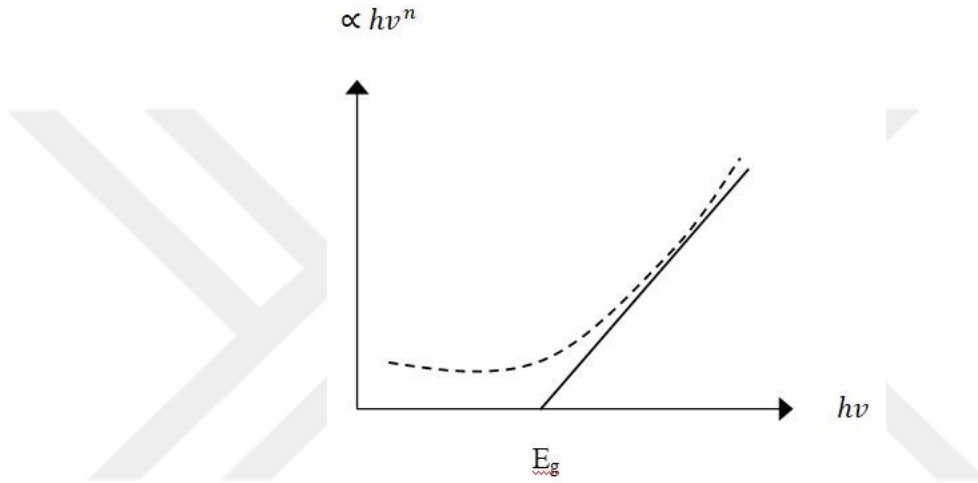


Şekil 3.17. UV_vis spektrofotometre görüntüsü

Soğurma katsayısı (α) ile yasak enerji aralığı (E_g) arasındaki bağıntı aşağıdaki denklem ile ifade edilir.

$$\alpha = \frac{A(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad (3.11)$$

Yukarıdaki denklemde A , etkin kütle sabitini, $h\nu$ ise gelen fotonun enerjisini göstermektedir. Eğer yarıiletken malzeme dolaylı geçiş özelliği gösteriyorsa n değeri 2, doğrudan band geçiş özelliğine sahip ise 1/2 olarak alınır.



Şekil 3.18. Soğurmanın dalga boyuna bağlı değişim grafiği

Şekil 3.18.'de soğurmanın dalga boyuna bağlı değişimi gösterilmektedir. Bu grafikte doğrusal kısım yatay eksenle birleştirildiğinde α 'nın sıfır değerine karşılık gelen nokta yarıiletken ince filmin yasak enerji aralığını (E_g) verir (Tauc vd., 1966).

Saf maddeler üzerinde hem niceliksel hem de niteliksel olarak kullanılabilmesi, tahribatsız ve hızlı olması bu tekniğin avantajları arasındadır. Katı numuneler söz konusu olduğunda nicel analizin çok sınırlı olması ve aynı dalga boyunda emilen bileşikler için seçici olmaması ise dezavantajlarından bazılarıdır. Karışımların analizinde absorbanların eklenmesi nedeniyle bu tekniğin kullanımı sınırlıdır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

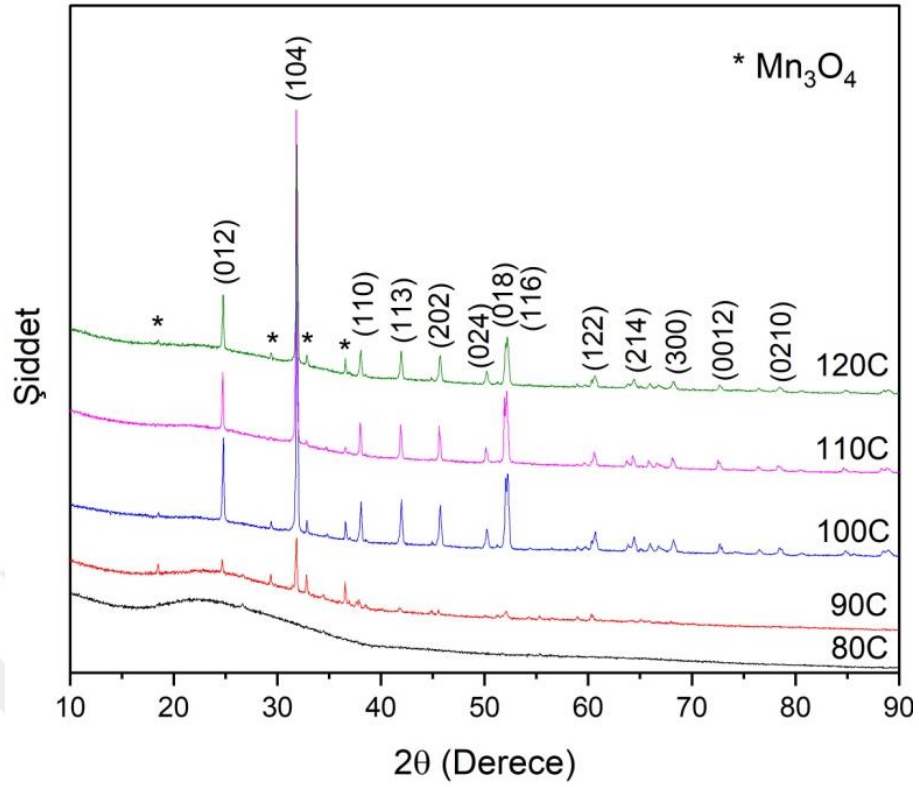
4.1. Giriş

Bu bölümde ilk olarak, cam altlıklar üzerine Tablo 3.1.'de verilen büyütme parametreleri kullanılarak farklı sentez sıcaklıklarında hidrotermal yöntemle elde edilen MnCO_3 ince filmlerin yapısal, morfolojik ve elementel özelliklerini incelemek için gerçekleştirilen ölçümlerden elde edilen grafik ve resimler verilmiştir.

İkinci olarak, kuvars altlıklar üzerine 110 °C sentez sıcaklığında büyütülen ve farklı atmosferlerde (hava ve azot) tavlanan MnCO_3 ince filmlerin yapısal, morfolojik, elementel ve optik özelliklerini incelemek için yapılan ölçümlerden elde edilen grafik ve resimler yer almaktadır.

4.2. Cam Altlıklar Üzerine Büyütülen MnCO_3 İnce Filmlerinin XRD Desenleri

Hidrotermal yöntem ile Tablo 3.1.'de verilen büyütme parametreleri ile cam altlıklar üzerine elde edilen MnCO_3 ince filmlerinin yapısal özellikleri XRD ölçümleri ile incelendi. Bu ölçümler için PANalytical Empyrean X-Işını Difraktometre cihazı kullanıldı. XRD desenleri $2\theta = 10 - 90^\circ$ aralığında CuK_α radyasyonu (1,5405 Å) kullanılarak elde edilmiş ve XRD desenleri Şekil 4.1.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Cam Altlıklar üzerine 24 saat sentez süresi ve farklı sentez sıcaklıklarında büyütülen MnCO_3 ince filmlerin XRD desenleri

XRD ölçümleri yardımı ile 24 saatlik sentez süresi ve farklı sıcaklıklarda (90°C, 100 °C, 110 °C ve 120 °C), hidrotermal yöntem ile elde edilen MnCO_3 ince filmlerin düzlemler arası mesafe ve ortalama tanecik büyüklükleri sırasıyla Bragg Yasası (Denklem 3.5) ve Scheerer Eşitliği (Denklem 3.8) yardımı ile (012), (104), (110), (113), (202), (024), (018), (116) ve (122) düzlemleri için hesaplanarak Tablo 4.1.'de gösterilmiştir.

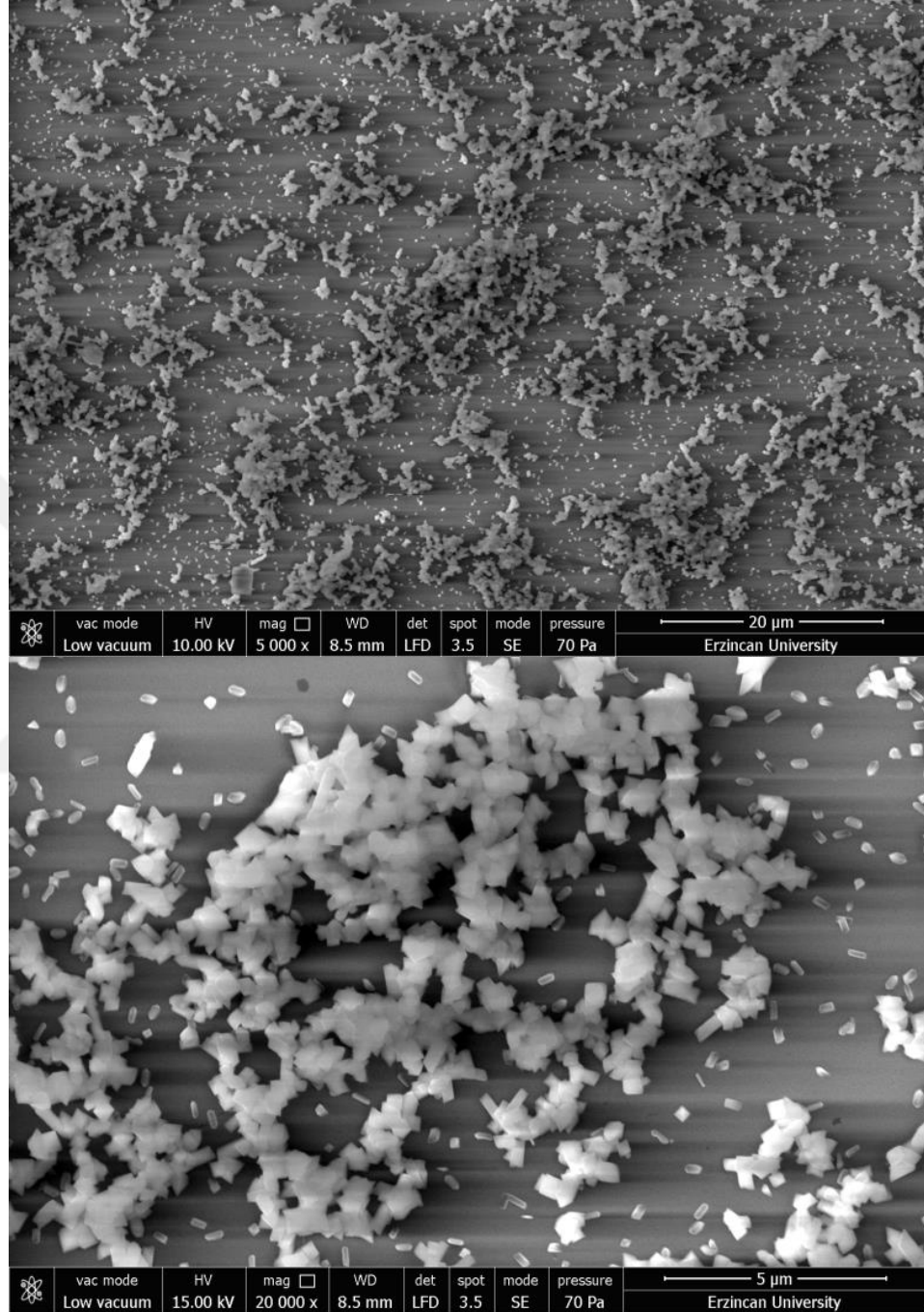
Tablo 4.1. MnO₃ ince filmlerin düzlemler arası mesafe ve ortalama tanecik büyüklüğü değerlerinin sentez sıcaklığına bağlı değişimi

Sentez Sıcaklığı 2θ (gözlenen) (C)	Hkl	d (Å) standart	d (Å) gözlenen	Ortalama Tanecik Büyüklüğü (nm)
90	24,69	012	3,658	3,603
	31,83	104	2,844	2,810
	37,81	110	2,389	2,377
	41,83	113	2,172	2,158
	45,56	202	2,000	1,990
	50,10	024	1,829	1,819
	51,24	018	1,770	1,781
	52,09	116	1,762	1,754
	60,37	122	1,533	1,532
100	24,48	012	3,658	3,633
	31,73	104	2,844	2,818
	37,51	110	2,389	2,396
	41,88	113	2,172	2,155
	45,49	202	2,000	1,992
	50,14	024	1,829	1,818
	51,96	018	1,770	1,758
	52,03	116	1,762	1,756
	60,43	122	1,533	1,530
110	24,54	012	3,658	3,625
	31,62	104	2,844	2,827
	37,91	110	2,389	2,371
	41,74	113	2,172	2,162
	45,47	202	2,000	1,993
	50,10	024	1,829	1,819
	51,84	018	1,770	1,762
	52,01	116	1,762	1,757
	60,40	122	1,533	1,531
120	24,58	012	3,658	3,619
	31,69	104	2,844	2,821
	37,95	110	2,389	2,369
	41,96	113	2,172	2,151
	45,61	202	2,000	1,987
	50,22	024	1,829	1,815
	52,05	018	1,770	1,756
	52,21	116	1,762	1,751
	60,51	122	1,533	1,529

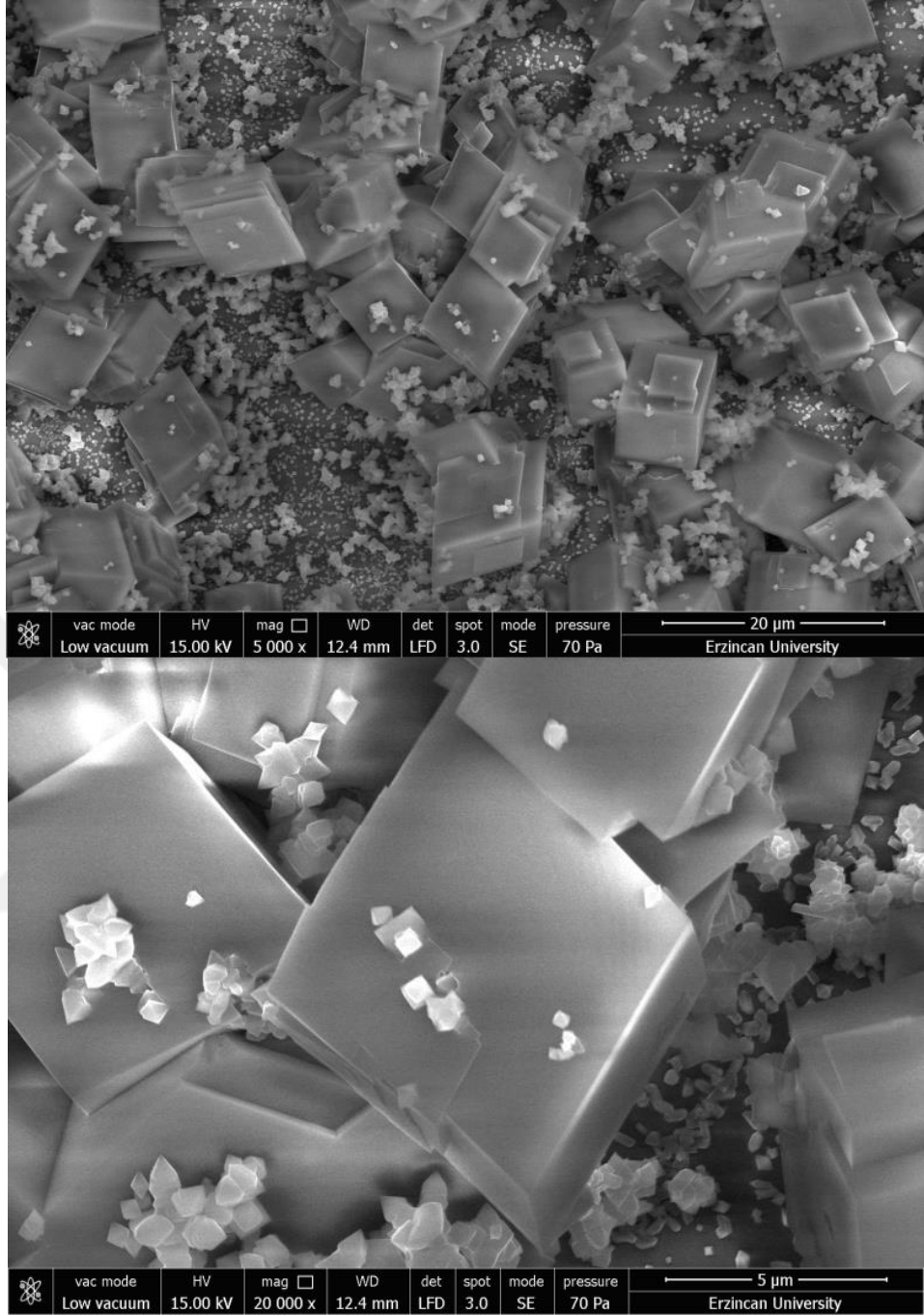
4.3. Farklı Sentez Sıcaklıklarında Cam Altlıklar Üzerine Büyütülen MnCO₃ İnce Filmlerinin SEM Görüntüleri

Hidrotermal yöntem ile Tablo 3.1.'de verilen büyütme parametreleri ile cam altlıklar üzerine büyütülen MnCO₃ ince filmlerinin morfolojik özellikleri SEM ölçümleri ile incelendi. Bu ölçümleri için FEI Quanta FEG 450 SEM cihazı kullanıldı. MnCO₃ ince

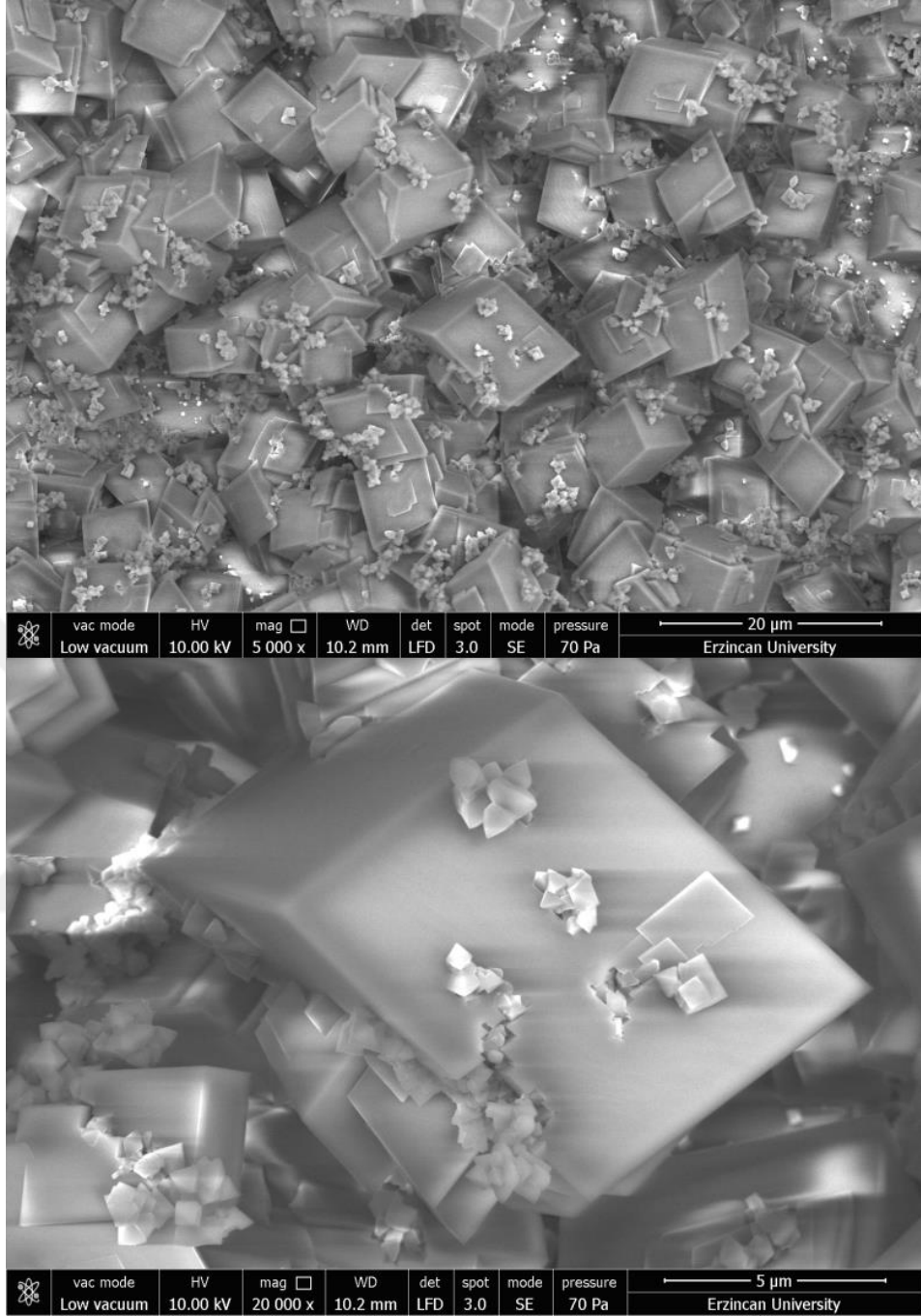
filmlerden 5000 ve 20000 büyütmede elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.2, Şekil 4.3, Şekil 4.4, Şekil 4.5 ve Şekil 4.6.'da gösterilmiştir.



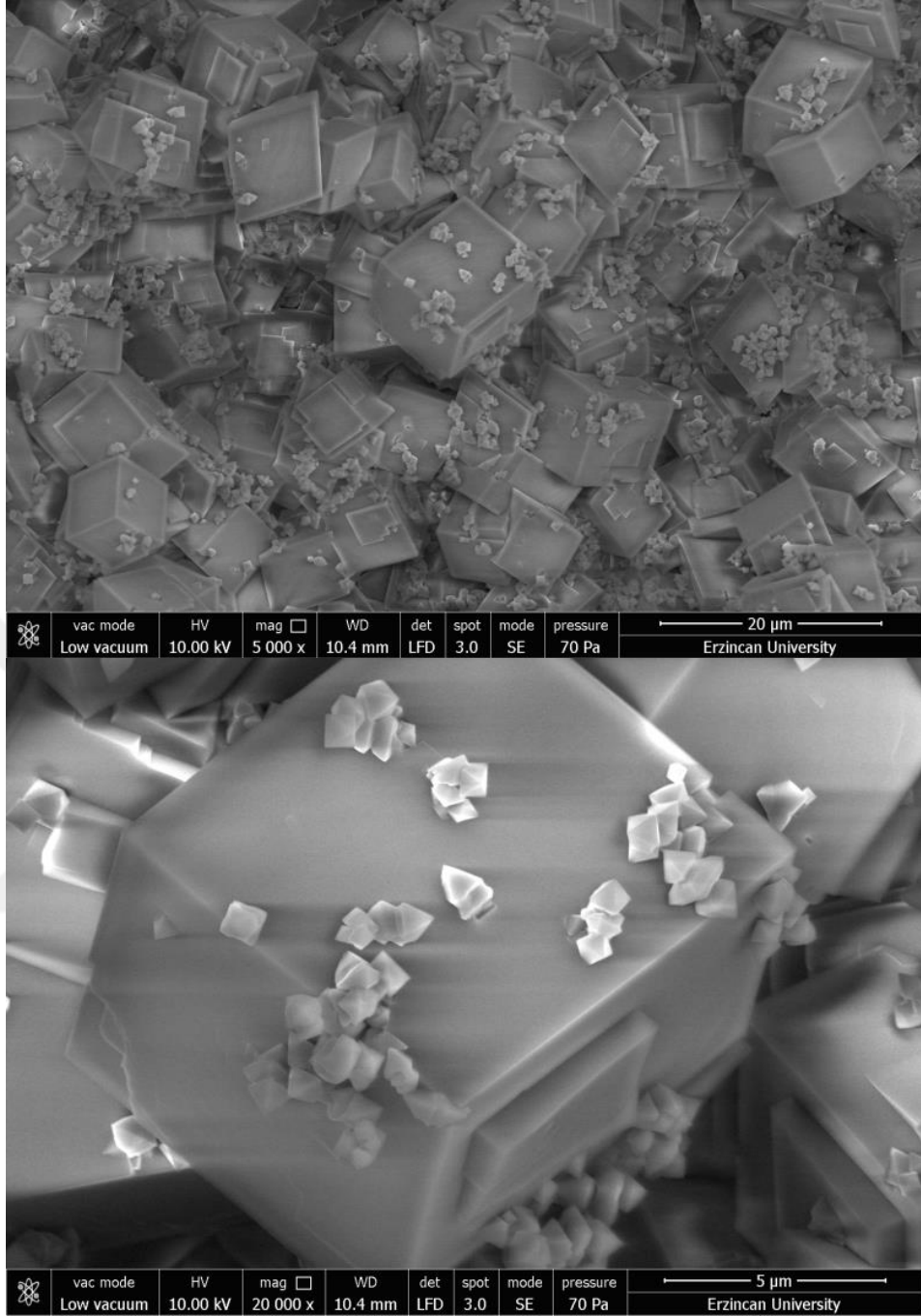
Şekil 4.2. Hidrotermal yöntem ile cam altlıklara 24 saat sentez süresi ve 80 °C’de elde edilen MnCO₃ ince filmlerin 5000 ve 20000 büyütmeli SEM görüntüleri



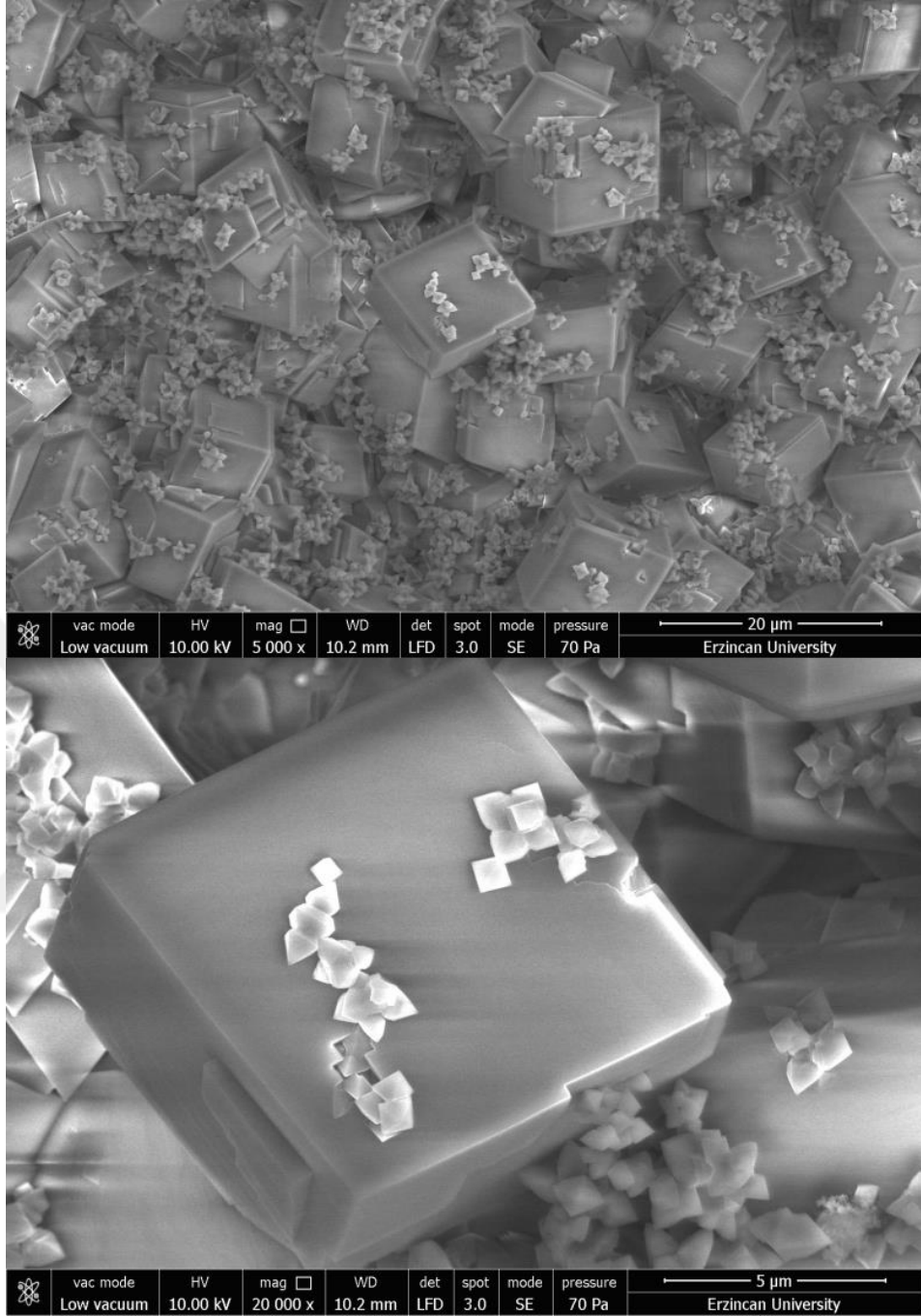
Şekil 4.3. Hidrotermal yöntem ile cam altlıklara 24 saat sentez süresi ve 90 °C’de elde edilen $MnCO_3$ ince filmlerin 5000 ve 20000 büyütmeli SEM görüntüleri



Şekil 4.4. Hidrotermal yöntem ile cam altlıklara 24 saat sentez süresi ve 100 °C’de elde edilen $MnCO_3$ ince filmlerin 5000 ve 20000 büyütmeli SEM görüntüleri



Şekil 4.5. Hidrotermal yöntem ile cam altlıklara 24 saat sentez süresi ve 110 °C’de elde edilen $MnCO_3$ ince filmlerin 5000 ve 20000 büyütmeli SEM görüntüleri

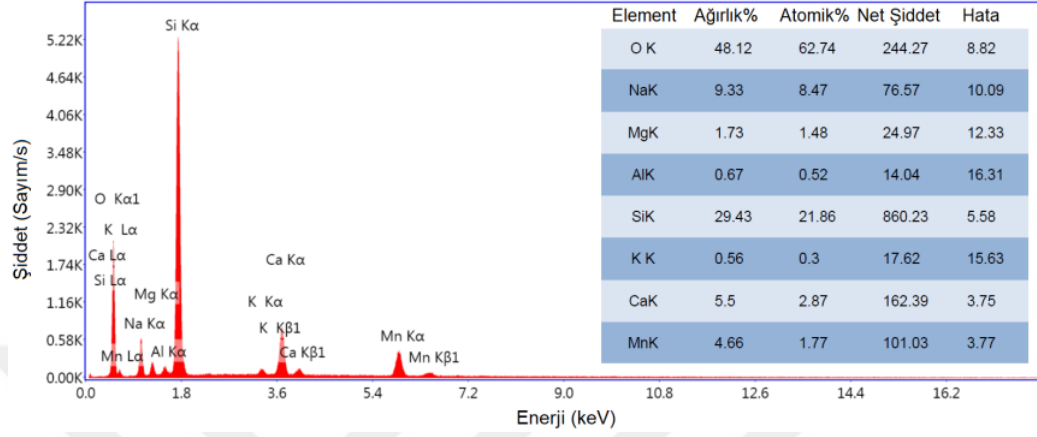


Şekil 4.6. Hidrotermal yöntem ile cam altlıklara 24 saat sentez süresi ve 120 °C’de elde edilen MnCO_3 ince filmlerin 5000 ve 20000 büyütmeli SEM görüntüleri

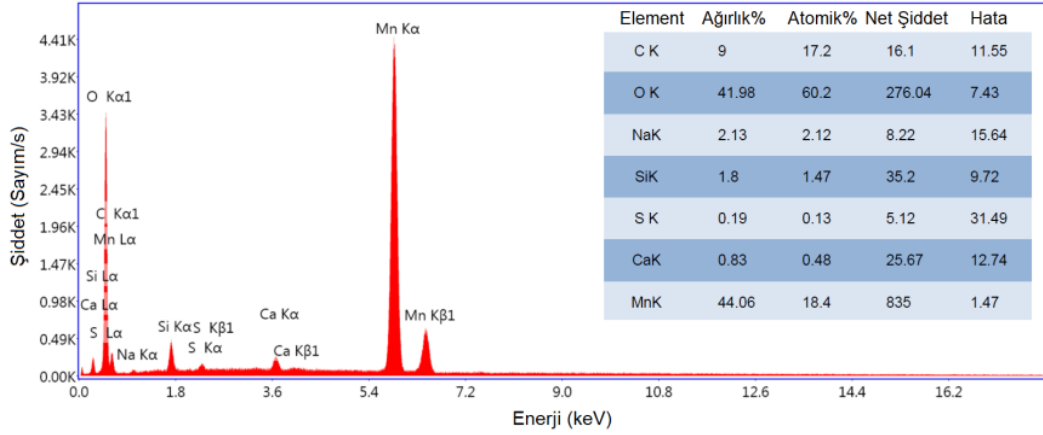
4.4. Farklı Sentez Sıcaklıklarında Cam Altlıklar Üzerine Büyütülen MnCO_3 İnce Filmlerinin EDAX Ölçümleri

Hidrotermal yöntem ile Tablo 3.1.’de verilen büyütme parametreleri ile cam altlıklar üzerine büyütülen MnCO_3 ince filmlerinin farklı sentez sıcaklıkları için elementel kompozisyonunu EDAX ölçümleri ile incelendi. MnCO_3 ince filmlerden elde edilen

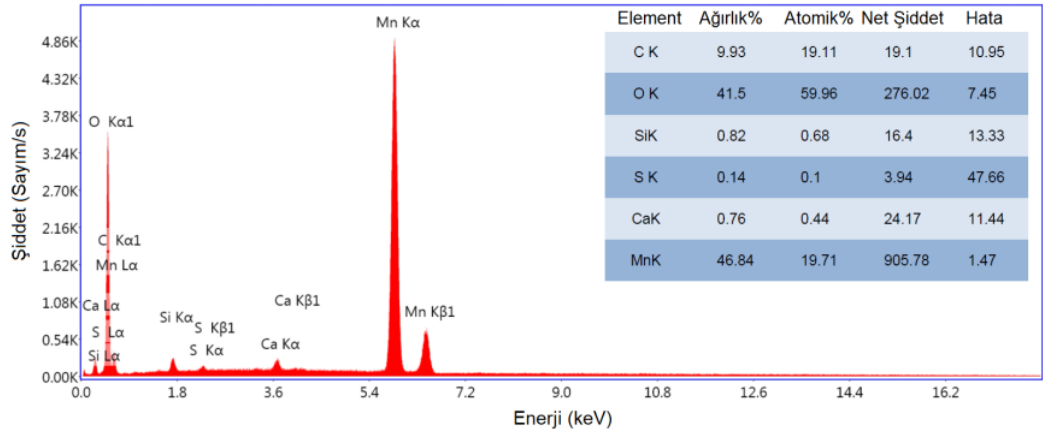
spektrumlar ve elementel kompozisyona ait sayısal değerler Şekil 4.7, Şekil 4.8, Şekil 4.9, Şekil 4.10 ve Şekil 4.11.'de gösterilmiştir.



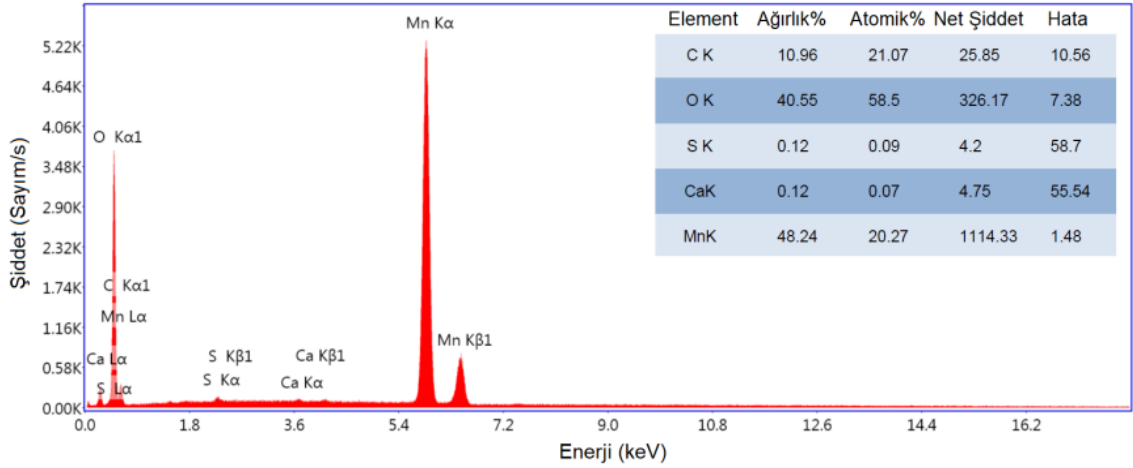
Şekil 4.7. Cam altlık üzerine 80 °C sentez sıcaklığında büyütülen MnCO_3 ince filimin EDAX ölçümleri



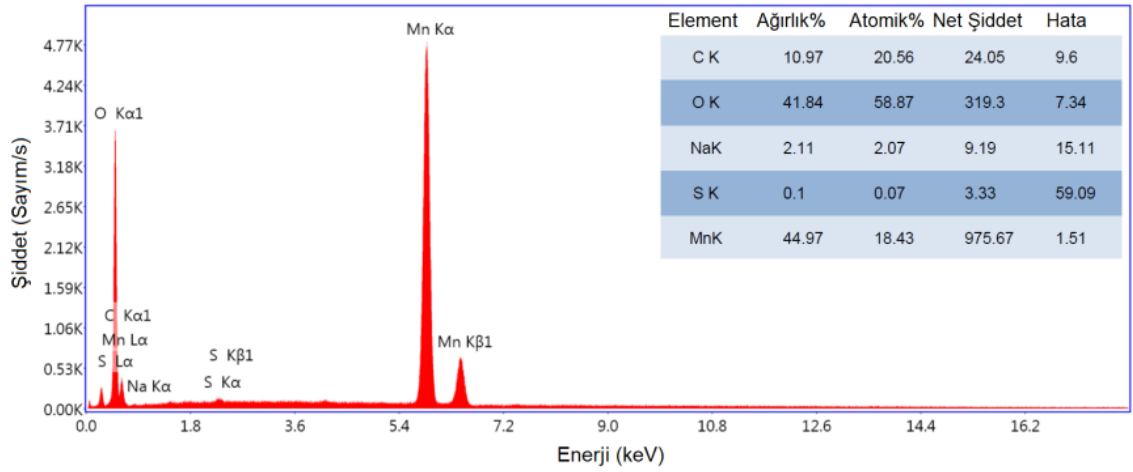
Şekil 4.8. Cam altlık üzerine 90 °C sentez sıcaklığında büyütülen MnCO_3 ince filimin EDAX ölçümleri



Şekil 4.9. Cam altlık üzerine 100 °C sentez sıcaklığında büyütülen MnCO_3 ince filimin EDAX ölçümleri



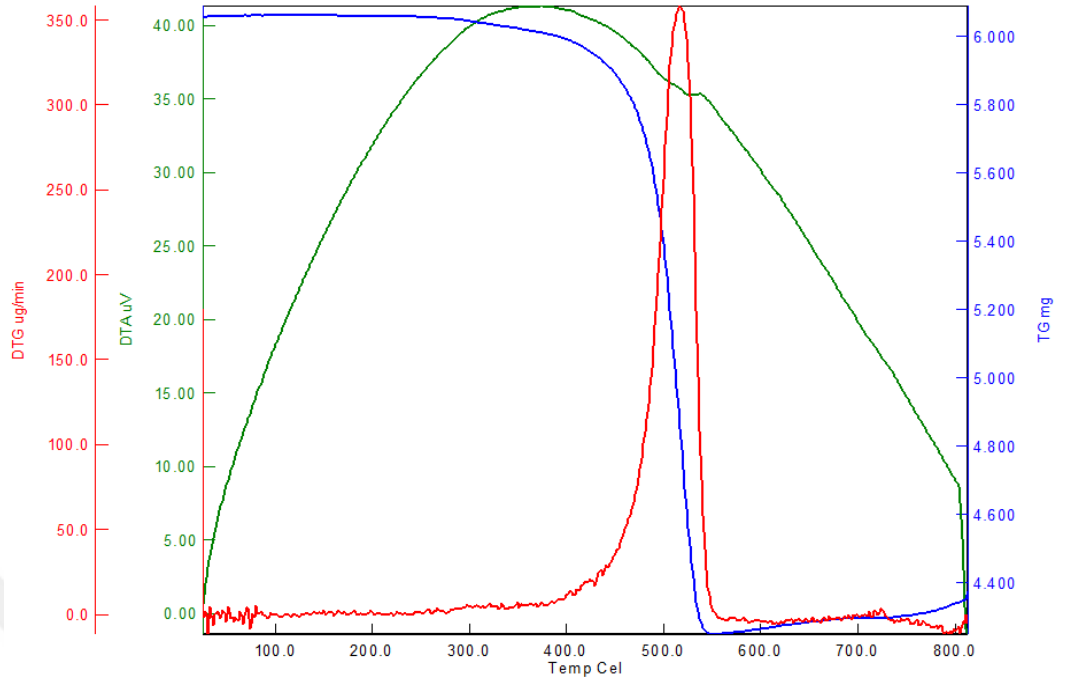
Şekil 4.10. Cam altlık üzerine 110 °C sentez sıcaklığında büyütülen MnCO_3 ince filimin EDAX ölçümleri



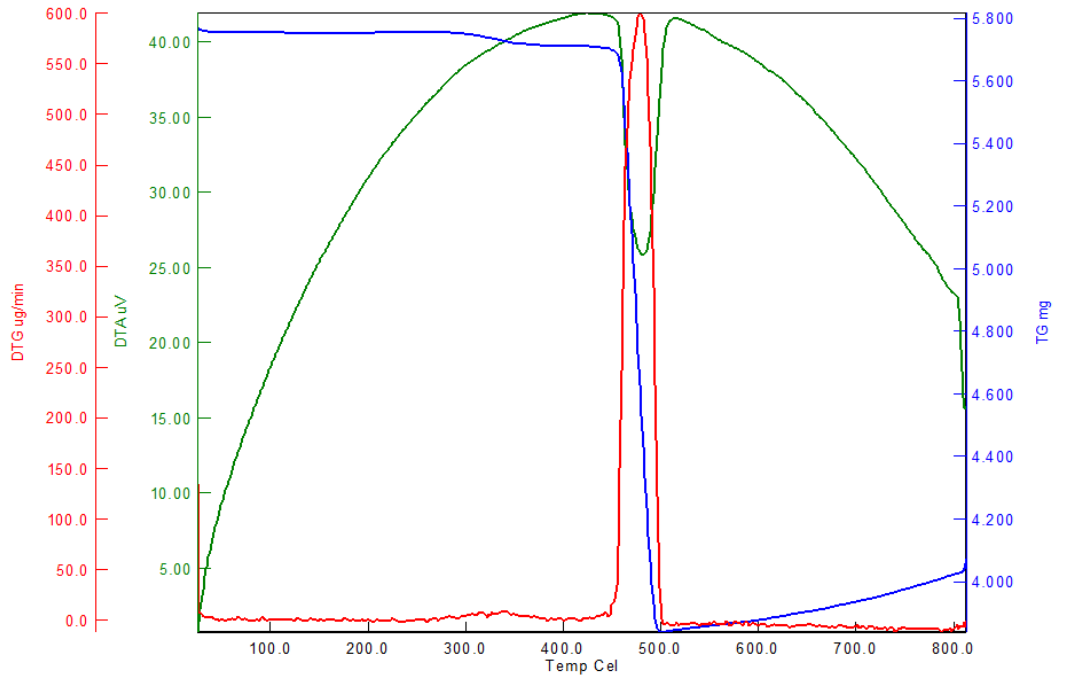
Şekil 4.11. Cam altlık üzerine 120 °C sentez sıcaklığında büyütülen MnCO_3 ince filimin EDAX ölçümleri

4.5. TG Grafikleri

Hidrotermal yöntemle 24 saat sentez süresi ve 110 °C sıcaklıkta elde edilen MnCO_3 'ın termal davranışının incelenmesi amacıyla SII Nanotechnology Exstar 700 marka termogravimetrik analiz (TGA) cihazı ile ölçümler yapılmıştır. Numunenin kütlesi hassas terazi ile ölçülüp cihazın krozesine konulduktan sonra hava ve 20 mL/dk akış hızına sahip azot ortamında 10 °C /dk ısıtma hızında 800 °C ye kadar ısıtılmıştır. Hava ve azot ortamları için elde edilen TG, DTG, DTA grafikleri sırasıyla Şekil 4.12 ve 4.13'te verilmiştir.



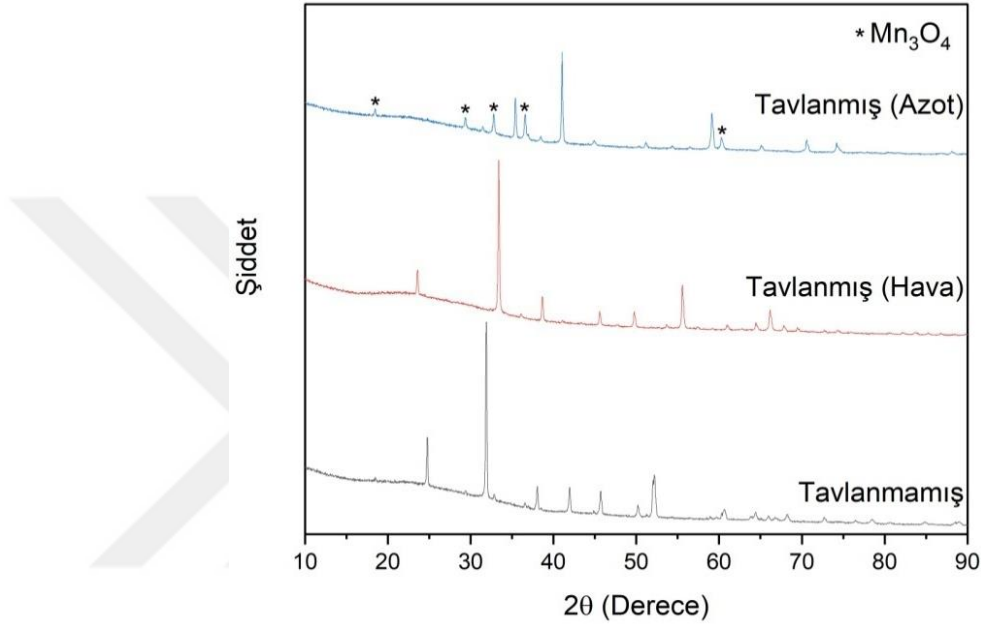
Şekil 4.12. 24 saat sentez süresi ve 110 °C sıcaklıkta büyütülen MnCO₃ numunenin hava ortamında ısıl işlemini gösteren TG, DTG ve DTA eğrileri



Şekil 4.13. 24 saat sentez süresi ve 110 °C sıcaklıkta büyütülen MnCO₃ numunenin azot ortamında ısıl işlemini gösteren TG, DTG ve DTA eğrileri

4.6. Kuvars Altlıklar Üzerine 110 °C Sentez Sıcaklığında Büyütülen $MnCO_3$ İnce Filmlerinin Tavlama Öncesi ve Farklı Atmosferlerde Tavlama Sonrası XRD Desenleri

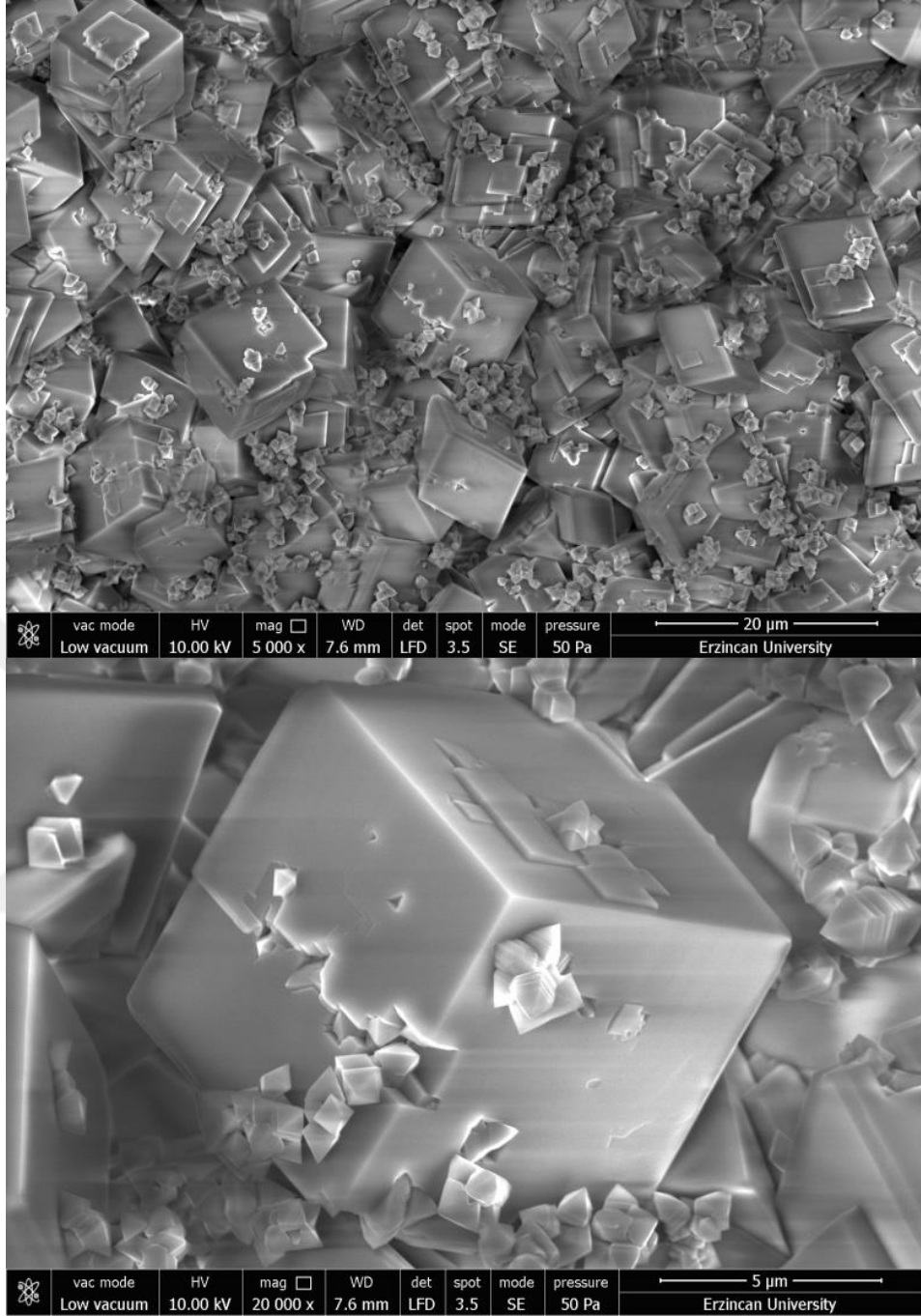
Hidrotermal yöntem ile Tablo 3.1.'de verilen büyütme parametreleri kullanılarak 110 °C'de kuvars altlıklar üzerine büyütülen $MnCO_3$ ince filmlerinin tavlama öncesi ve hava ve azot atmosferlerinde tavlama sonrası XRD desenleri Şekil 4.14.'te gösterilmiştir.



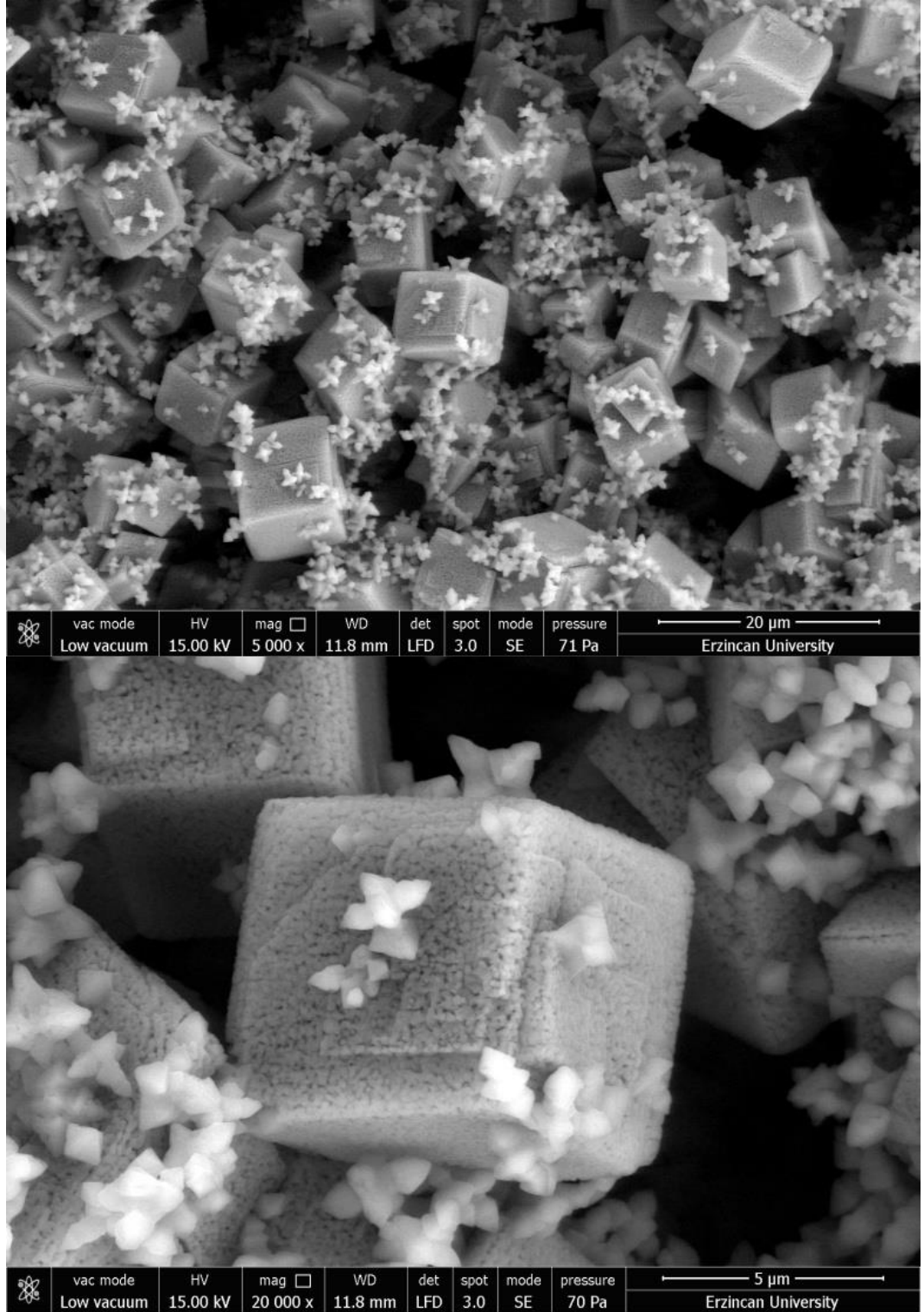
Şekil 4.14. Kuvars üzerine büyütülen $MnCO_3$ ince filmlerin tavlama öncesi ve hava ve azot atmosferlerinde tavlama sonrası elde edilen XRD desenleri

4.7. 110 °C Sentez Sıcaklıklarında Kuvars Altlıklar Üzerine Büyütülen $MnCO_3$ İnce Filmlerinin Tavlama Öncesi ve Farklı Atmosferlerde Tavlama Sonrası SEM Görüntüleri

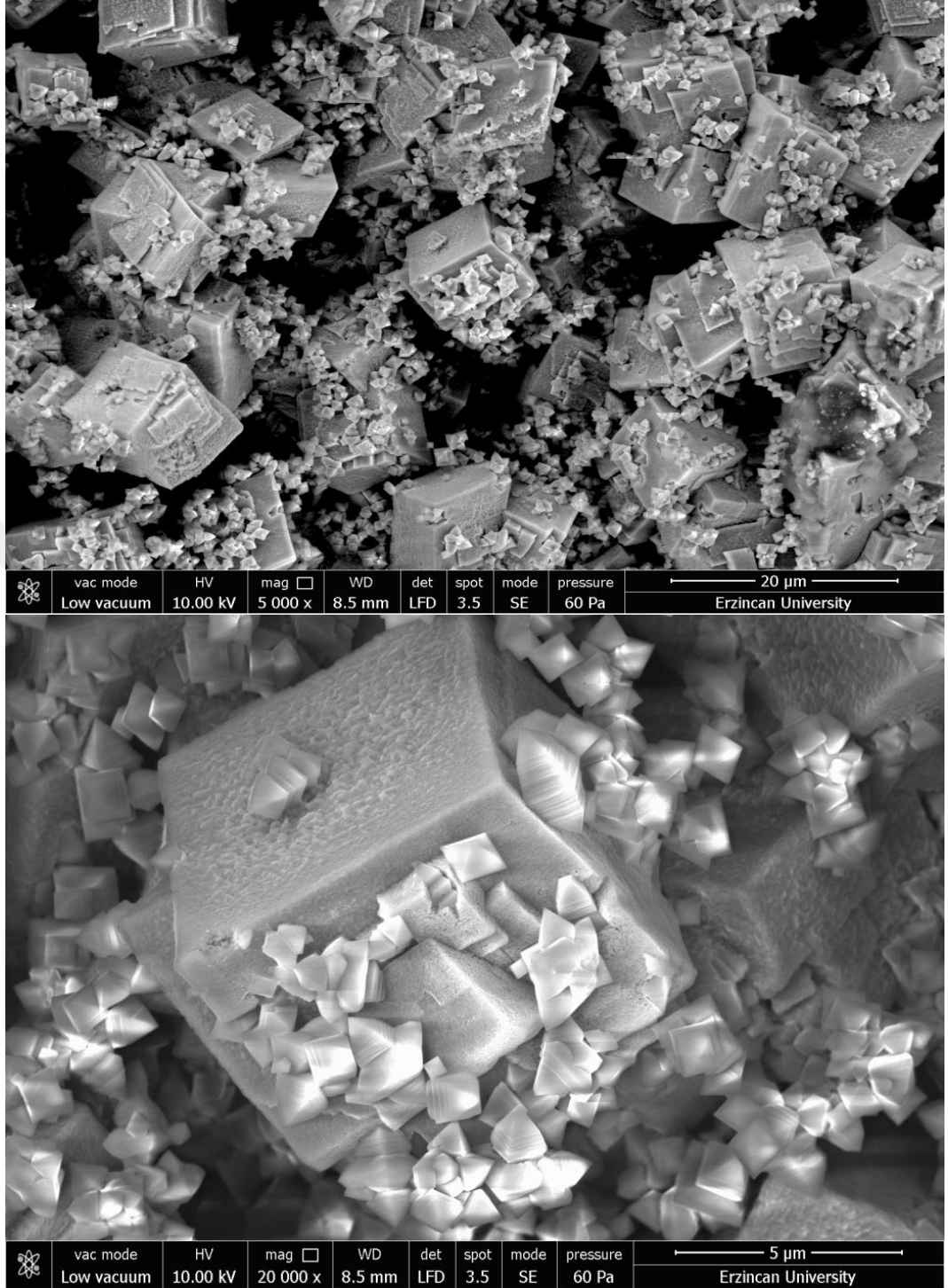
Kuvars altlıklar üzerine 24 saat sentez süresi ve 110 °C sabit sıcaklıkta büyütülen $MnCO_3$ ince filmlerin tavlama öncesi ve 600 °C'de hava ve azot atmosferlerinde tavlama sonrası elde edilen 5000 ve 20000 büyütmedeki SEM görüntüleri Şekil 4.15, Şekil 4.16 ve 4.17.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.15. Kuvars altlıklar üzerine 24 saat sentez süresi ve 110 °C sabit sıcaklıkta büyütülen MnCO_3 ince filmlerin 5000 ve 20000 büyütmeli SEM görüntüleri



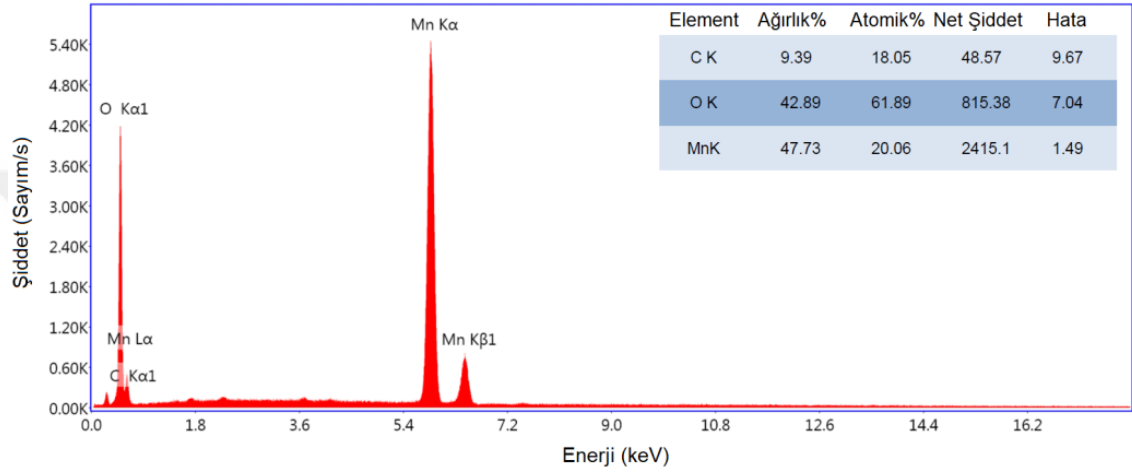
Şekil 4.16. Kuvars altlıklar üzerine 24 saat sentez süresi ve 110 °C sabit sıcaklıkta büyütülen MnCO_3 ince filmlerin 600 °C’de hava ortamında tavlanmasıyla elde edilen MnO ‘in 5000 ve 20000 büyütmeli SEM görüntüleri



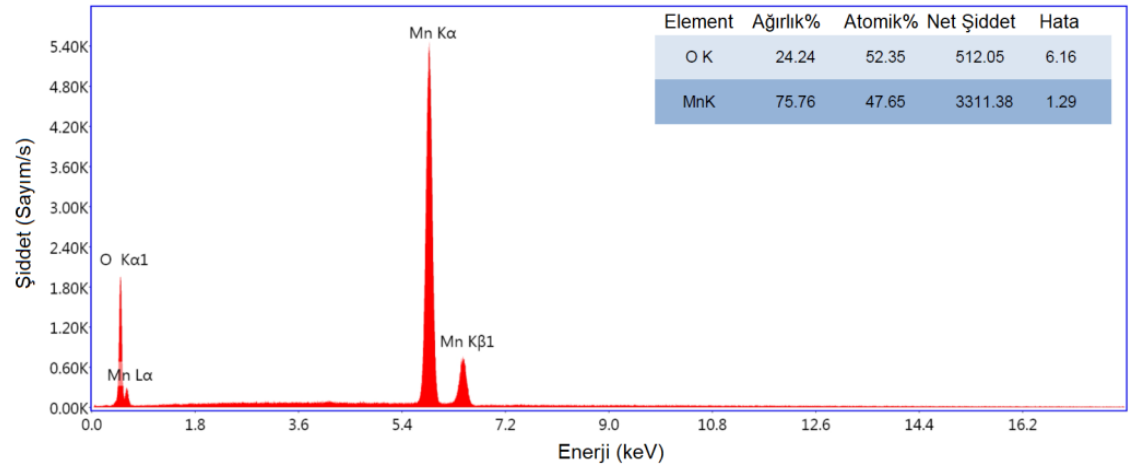
Şekil 4.17. Kuvars altlıklar üzerine 24 saat sentez süresi ve 110 °C sabit sıcaklıkta büyütülen MnCO_3 ince filmlerin 600 °C azot ortamında tavlama ile elde edilen MnO 'in 5000 ve 20000 büyütme SEM görüntüleri

4.8. 110°C Sentez Sıcaklıklarında Kuvars Altlıklar Üzerine Büyütülen $MnCO_3$ İnce Filmlerinin EDAX Ölçümleri

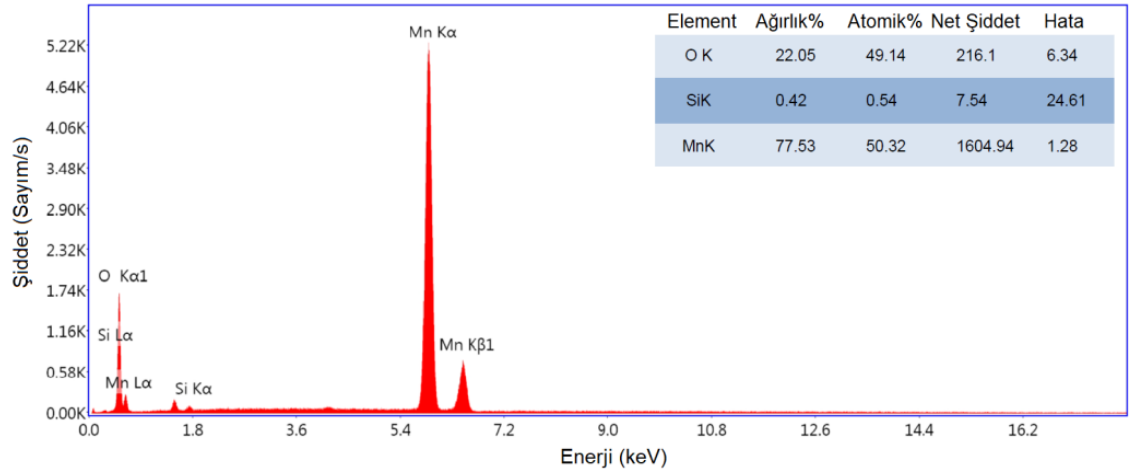
Kuvars altlıklar üzerine 24 saat sentez süresi ve 110 °C sabit sıcaklıkta büyütülen $MnCO_3$ ince filmlerin tavlama öncesi, hava ve azot atmosferlerinde tavlama sonrası elde edilen EDAX spektrumları ve elementel kompozisyona ait sayısal değerler Şekil 4.18, Şekil 4.19 ve 4.20.'de gösterilmiştir



Şekil 4.18. 24 saat sentez süresi ve 110 °C sıcaklıkta kuvars altlık üzerine büyütülen $MnCO_3$ ince filmlerin EDAX spektrumu



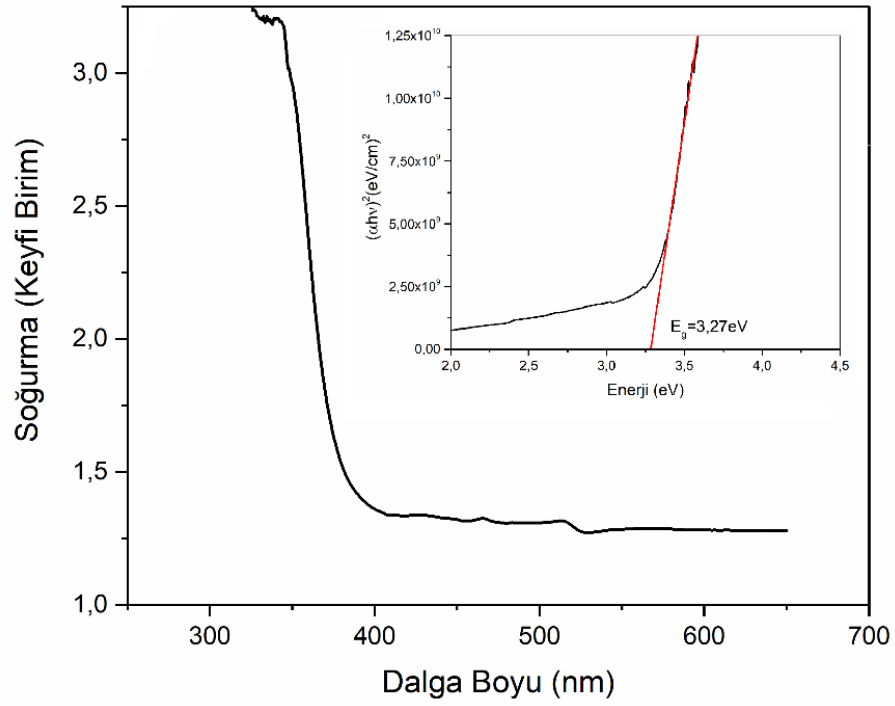
Şekil 4.19. 24 saat sentez süresi ve 110 °C sıcaklıkta kuvars altlık üzerine büyütülen $MnCO_3$ ince filmlerin hava atmosferinde tavlamasından sonra alınan EDAX spektrumu



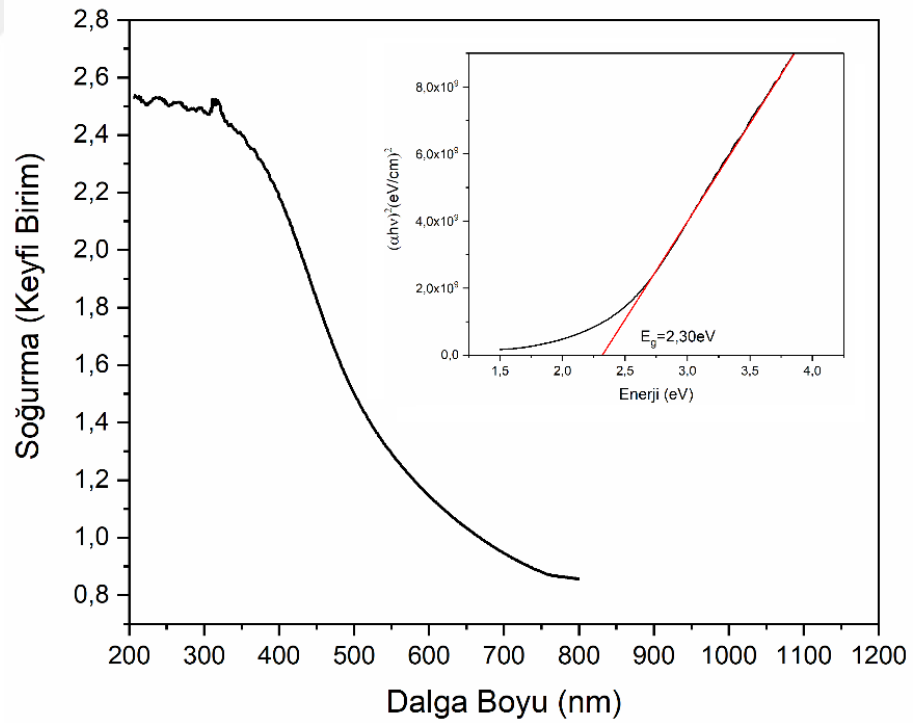
Şekil 4.20. 24 saat sentez süresi ve 110 °C sıcaklıkta kuvars altlık üzerine büyütülen MnCO_3 ince filmlerin azot atmosferinde tavlama sonrasında alınan EDAX spektrogramu

4.9. MnCO_3 İnce Filmlerinin Optik Soğurma Grafikleri

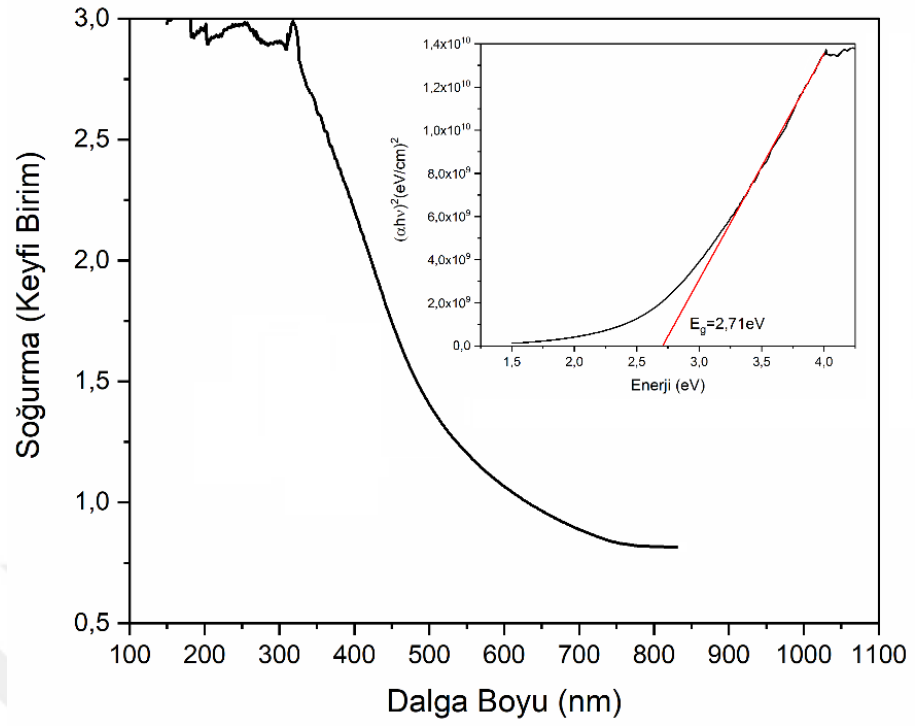
Tavlama işleminin, hidrotermal yöntemle elde edilen MnCO_3 ince filmlerin optik özellikleri üzerine etkisini incelemek için optik soğurma ölçümleri gerçekleştirildi. Kuvars altlıklar üzerine 24 saat sentez süresi ve 110 °C sabit sıcaklıkta büyütülen MnCO_3 ince filmlerin tavlama öncesi, hava ve azot atmosferlerinde tavlama sonrası optik soğurma ölçümleri oda sıcaklığında, UV1810 DASpcUV_vis spektromfotometre cihazı ile yapıldı. MnCO_3 ince filmlerden tavlama öncesi, hava ve azot atmosferlerinde tavlama sonrası elde edilen soğurma spektrogramu ve $(\alpha h\nu)^2$ -Enerji grafikleri Şekil 4.21, Şekil 4.22 ve Şekil 4.23.'te gösterilmektedir.



Şekil 4.21. 24 saat sentez süresi ve 110 °C sıcaklıkta kuvars altlık üzerine büyütülen MnCO_3 ince filmlerin optik soğurma ve $(\alpha h\nu)^2$ -Enerji grafikleri



Şekil 4.22. 24 saat sentez süresi ve 110 °C sıcaklıkta kuvars altlık üzerine büyütülen MnCO_3 ince filmlerin hava atmosferinde tavlanmasından sonra alınan optik soğurma ve $(\alpha h\nu)^2$ -Enerji grafikleri



Şekil 4.23. 24 saat sentez süresi ve 110 °C sıcaklıkta kuvars altlık üzerine büyütülen MnCO_3 ince filmlerin azot atmosferinde tavlانmasından sonra alınan optik soğurma ve $(\alpha h\nu)^2$ -Enerji grafikleri

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

İki kısımda gerçekleştirilen bu tez çalışmasının birinci kısmında MnCO_3 ince filmler cam altlıklar üzerine farklı sıcaklıklarda (80 °C-120 °C) hidrotermal yöntemle büyütülerek sentez sıcaklığının, elde edilen filmlerin yapısal özellikleri üzerine etkisi XRD, SEM ve EDAX ölçümleri yardımıyla incelendi. Çalışmanın ikinci kısmında ise kuvars altlıklar üzerine 110 °C sentez sıcaklığında büyütülen MnCO_3 ince filmler 600 °C’de 1 saat süreyle hava ve azot ortamlarında tavlanaarak büyütme sonrası tavlama işleminin hidrotermal yöntemle elde edilen MnCO_3 ince filmlerin yapısal ve optik özellikleri üzerine etkisi XRD, SEM, EDAX ve optik soğurma ölçümleri yardımıyla araştırıldı.

MnCO_3 ince filmleri cam altlıklar üzerine hidrotermal yöntemle elde etmek için, öncelikle farklı molaritelerde çeşitli kaynak çözeltiler ve farklı sentez süresi ve sıcaklık değerleri kullanılarak birtakım denemeler yapıldı. Eşit hacimli 0,05M MnSO_4 ve 0,05M $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ çözeltilerinin karıştırılması ile elde edilen ve pH değeri 8,03 olan kaynak çözelti kullanılarak yapılan denemelerde 24 saatin sonunda, 80 °C sentez sıcaklığında, altlık yüzeyinde turuncu renkte ve oldukça ince bir filmin oluşmaya başladığı gözlemlendi. Hidrotermal sentez sıcaklığının filmlerin yapısal özellikleri üzerine etkisini incelemek ve en uygun sentez sıcaklığını belirlemek için, sentez süresi 24 saatte sabit tutularak, sıcaklık 80 °C’den itibaren 10 °C adımlarla artırıldı. MnCO_3 ince filmleri hidrotermal yöntemle elde etmek için kullanılan büyütme parametreleri Tablo 3.1’de verilmektedir. Artan sentez sıcaklığı ile birlikte elde edilen filmlerin kalınlığının da arttığı görüldü. Bununla birlikte 120 °C’den daha yüksek sıcaklıklarda elde edilen filmlerin yüzey pürüzlülüğünün gözle görülür bir şekilde arttığı ve ayrıca bu filmlerde yıkama esnasında dökülmelerin meydana geldiği gözlemlendi. Dolayısıyla 80 °C, 90 °C, 100 °C, 110 °C ve 120 °C’de beş farklı numune elde edildi.

Hidrotermal sentez sıcaklığının MnCO_3 ince filmlerin kristal yapısı üzerine etkisini incelemek için XRD ölçümleri gerçekleştirildi. Sabit 24 saat sentez süresinde, 80 °C, 90 °C, 100 °C, 110 °C ve 120 °C sentez sıcaklıklarında elde edilen filmlerin XRD desenleri, Şekil 4.1’de gösterilmektedir. Şekilden görüleceği üzere, 80 °C sentez sıcaklığında büyütülen filmde elde edilen XRD deseninde belirgin bir kırınım piki bulunmamaktadır. Bu durum, 80 °C sentez sıcaklığı için elde edilen filmin amorf yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Burada 20-35° aralığında gözlenen hörgüç, cam altlık malzemenin

kaynaklanmaktadır. Sentez sıcaklığının artması ile birlikte yapı, amorf tan polikristale dönüşmektedir. Artan sıcaklıkla birlikte gözlenen kırınım piklerinin büyük bir kısmı rhombohedral MnCO_3 'e ait standart XRD verileriyle (JCPDS Kart No: 44-1472) uyumludur. Bunun yanı sıra tetragonal Mn_3O_4 'e ait birtakım düşük şiddetli pikler de mevcuttur (JCPDS Kart No: 24-0734) ve bu pikler Şekil 4.1.'de * işaretiyle gösterilmektedir. Bu durum MnCO_3 'ün yanında ikincil faz olarak Mn_3O_4 'ün oluştuğunu göstermektedir. Şekil 4.1. incelendiğinde, 90 °C sentez sıcaklığında ortaya çıkan MnCO_3 'e ait kırınım piklerinin şiddetlerinin artan sentez sıcaklığı ile birlikte, 120 °C sıcaklığa kadar arttığı; ancak 120 °C sentez sıcaklığında piklerin şiddetlerinin bir miktar azaldığı görülebilir. Hidrotermal yöntemde artan sentez sıcaklığı ile birlikte kristal yapının iyileşmesi ve buna bağlı olarak pik şiddetlerinin artması bilinen bir durumdur ve benzer sonuçlar Su vd., (2006), Jin vd., (2015), Hussain vd., (2019) tarafından yapılan çalışmalarda da elde edilmiştir. Kristal yapıdaki bu iyileşme, artan sentez sıcaklığının, atom ya da atom gruplarına örgü noktalarına yerleşebilmeleri için gerekli termal enerjiyi sağlayabilmesiyle açıklanabilir (Hussain vd., 2019). 120 °C sentez sıcaklığında piklerin şiddetlerinde gözlenen azalmanın ise film kalınlığının fazla artmasına bağlı olarak meydana gelen tortu oluşumundan kaynaklandığı tahmin edilmektedir. Ayrıca, tam tersi olarak, 90 °C sentez sıcaklığında ortaya çıkan Mn_3O_4 'e ait kırınım piklerinin şiddetleri artan sentez sıcaklığı ile birlikte 120 °C sıcaklığa kadar azalmaktadır. Bu da düşük sentez sıcaklıklarında MnCO_3 ile birlikte Mn_3O_4 fazının da oluştuğu ve 120 °C sıcaklığa kadar, artan sıcaklıkla birlikte MnCO_3 fazının baskın hale geldiğini göstermektedir. Benzer bir sonuç Yang vd., (2009) tarafından yapılan ve solvotermal yöntemin kullanıldığı bir çalışmada da elde edilmiştir. 90 °C, 100 °C, 110 °C ve 120 °C sentez sıcaklıkları için gerçekleştirilen XRD ölçümleri kullanılarak MnCO_3 ince filmlerin düzlemler arası mesafe ve tanecik büyüklüğü değerleri hesaplandı. Bu sonuçlar Tablo 4.1.'de düzlemler arası mesafelerin standart değerleri ile birlikte verilmektedir. Tablo 4.1.'den görüleceği gibi genel olarak düzlemler arası mesafelerin hesaplanan değerleri MnCO_3 'e ait standart değerler uyumludur. Burada gözlenen küçük uyumsuzlukların kristal yapı kusurlarından ve Mn_3O_4 ikincil fazından kaynaklandığı tahmin edilmektedir. Ayrıca Tablo 4.1.'den artan sentez sıcaklığı ile birlikte ortalama tanecik büyüklüğünün, 120 °C sıcaklığa kadar, 30,056 nm'den 38,128 nm değerine arttığı, 120 °C sentez sıcaklığında ise 33,987 nm değerine azaldığı görülmektedir. Hem bu sonuçlar hem de 110 °C'de elde edilen filmin

XRD deseninde Mn_3O_4 ikincil fazına ait pik şiddetlerinin nispeten düşük olması, Tablo 3.1’de verilen büyütme parametreleri kullanılarak hidrotermal yöntemle elde edilen $MnCO_3$ ince filmler için en uygun sentez sıcaklığının $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ olduğunu göstermektedir.

Hidrotermal sentez sıcaklığının $MnCO_3$ ince filmlerin yüzey özellikleri üzerine etkisini incelemek için SEM ölçümleri gerçekleştirildi. Filmlerin 5000 ve 20000 büyütmede elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.2, Şekil 4.3, Şekil 4.4, Şekil 4.5. ve Şekil 4.6.’da gösterilmektedir. Şekil 4.2. incelendiğinde, $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ sentez sıcaklığında elde edilen filmlerin altlık yüzeyini homojen bir şekilde kaplamadığı ve yüzey üzerinde kaplanmamış geniş bölgelerin bulunduğu açık bir şekilde görülmektedir. Bu durum XRD sonuçlarıyla da uyumludur. Ayrıca, bu sentez sıcaklığı için, altlık yüzeyinde, boyutları yaklaşık olarak birkaç yüz nanometre olan dikdörtgen prizma şeklinde yapıların meydana geldiği Şekil 4.2.’den görülmektedir. Şekil 4.3. incelendiğinde, sentez sıcaklığının $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’ye çıkarılmasının, dikdörtgen prizma şeklindeki yapıların birleşerek boyutları birkaç mikrometre olan kübik $MnCO_3$ yapıların meydana getirdiği görülebilir. Ayrıca $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ sentez sıcaklığı için de altlık yüzeyinde yer yer kaplanmamış bölgelerin bulunduğu söylenebilir. Şekil 4.4, sentez sıcaklığının $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’ye çıkarılmasının oluşan $MnCO_3$ mikro küplerin sayısının arttığını göstermektedir. Bu sentez sıcaklığında altlık yüzeyinde kaplanmamış bölgelerin alanı oldukça küçüktür. Sentez sıcaklığının $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’ye çıkarılması, oluşan $MnCO_3$ mikro küplerin sayısının daha da artmasına neden olmaktadır. $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ sentez sıcaklığında elde edilen film, hemen hemen homojen bir görünüme sahiptir ve altlık yüzeyinde kaplanmamış bölge görülmemektedir. Şekil 4.6. incelendiğinde, sentez sıcaklığının $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’ye çıkarılmasının filmin yapısında belirgin bir değişim meydana getirmediği görülebilir. Yapılan çalışmalar, $MnCO_3$ ’ün küp, küre, blok ve çubuk gibi çeşitli morfolojilere sahip olabileceğini göstermiş olup Yang vd., (2007), Xing vd., (2017), Pujari vd., (2019), Zhao vd., (2019), ve Nagajyothi vd., (2022) tarafından yapılan çalışmalarda kübik morfolojide $MnCO_3$ elde edilmiştir.

Farklı sentez sıcaklıklarda elde edilen $MnCO_3$ ince filmlerin elementel kompozisyonunu incelemek için EDAX ölçümleri gerçekleştirildi. $MnCO_3$ ince filmlerden elde edilen spektrumlar ve elementel kompozisyona ait sayısal değerler $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $90\text{ }^{\circ}\text{C}$, $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ sentez sıcaklıkları için sırasıyla Şekil 4.7, Şekil 4.8, Şekil 4.9, Şekil 4.10 ve 4.11.’de gösterilmektedir. Şekil 4.7.’de verilen spektrumda gözlenen piklerin neredeyse

tamamı cam altlık malzemeden gelmektedir. Yapıda oldukça az bir miktarda Mn bulunmaktadır. Bu durum 80 °C sentez sıcaklığında elde edilen filmlerin altlık yüzeyini homojen bir şekilde kaplamadığını ve yüzey üzerinde kaplanmamış geniş bölgelerin bulunduğu gösterir ve XRD ölçümleri ve Şekil 4.2.'de verilen SEM görüntüleri ile uyumludur. Şekil 4.8, Şekil 4.9, Şekil 4.10. ve Şekil 4.11.'den, sentez sıcaklığının artırılmasının C elementine ait piklerin ortaya çıkmasına ve ayrıca Mn ve C miktarlarının giderek artmasına neden olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, cam altlık malzemeden kaynaklanan piklerin sayısı ve şiddeti artan sentez sıcaklığı ile azalmaktadır. Bu durum artan sentez sıcaklığının film kalınlığının artmasına neden olduğunu göstermektedir ve XRD ve SEM ölçümleri ile uyumludur.

Hidrotemal yöntemle büyütülen $MnCO_3$ ince filmlerin yapısal ve optik özelliklerin üzerine tavlama işleminin etkisini araştırmak için öncelikle $MnCO_3$ 'ün termal davranışı incelendi. Bunun için Tablo 3.1.'de verilen büyütme parametreleri kullanılarak 110 °C sentez sıcaklığında elde edilen toz haldeki $MnCO_3$ 'ün ısı analiz ölçümleri gerçekleştirildi. Elde edilen TG, DTA ve DTG eğrileri hava ve azot ortamları için sırasıyla Şekil 4.12. ve Şekil 4.13.'de gösterilmektedir. Şekil 4.12.'deki TG eğrisi incelendiğinde hava ortamında kütle kaybının 400 °C ile 550 °C sıcaklık aralığında meydana geldiği görülmektedir. Bu şekilde DTG eğrisinin pik değeri yaklaşık olarak 517 °C'ye denk gelmektedir ve en büyük kütle kaybının bu sıcaklıkta gerçekleştiğini göstermektedir. Şekil 4.13.'de verilen TG eğrisi incelendiğinde ise azot ortamında, kütle kaybının 450 °C ile 500 °C aralığında gerçekleştiği ve DTG eğrisinin pik değeri yaklaşık olarak 480 °C'ye denk geldiği görülmektedir. Her iki durumda da kütle kaybı, yapıdan karbonun uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Isıl analiz ölçümlerinden elde edilen sonuçlardan, Tablo 3.1.'de verilen büyütme parametreleri kullanılarak 110 °C sentez sıcaklığında hidrotermal yöntemle elde edilen $MnCO_3$ ince filmler için en uygun tavlama sıcaklığının 600 °C olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Hidrotemal yöntemle büyütülen $MnCO_3$ ince filmlerin yapısal ve optik özelliklerin üzerine tavlama işleminin etkisini incelemek için, termal dayanıklılığı nedeniyle kuvars altlıklar üzerine büyütülen filmler kullanıldı. Tablo 3.1.'de verilen büyütme parametreleri kullanılarak 110 °C sentez sıcaklığında kuvars altlıklar üzerine elde edilen $MnCO_3$ ince filmler tüp fırın kullanılarak hava ve azot atmosferlerinde bir saat süreyle 600 °C'de

tavlandı. Hava ortamında gerçekleştirilen tavlama işlemi filmlerin renginin koyu kahverengiye dönüşmesine neden olurken, azot ortamında tavlama işlemi filmlerin renginde bir miktar koyulaşmaya neden oldu. Bunun dışında azot ortamında tavlanan filmlerin bir kısmının altlık yüzeyinden döküldüğü de gözlemlendi.

Büyütme sonrası tavlama işleminin hidrotermal yöntemle elde edilen MnCO_3 ince filmlerin kristal yapısı üzerine etkisini incelemek için XRD ölçümleri gerçekleştirildi. Tavlama öncesi ve hava ve azot atmosferlerinde tavlanan filmlerden elde edilen XRD desenleri Şekil 4.14.'de gösterilmektedir. Kuvars altlıklar üzerine elde edilen filmlerin tavlama öncesi XRD deseninde gözlenen kırınım pikleri rhombohedral MnCO_3 'e ait standart XRD verileriyle (JCPDS Kart No: 44-1472) uyumludur. Bu durum altlık olarak cam ya da kuvarsın tercih edilmesinin filmlerin kristal yapısında bir değişikliğe neden olmadığına göstermektedir. Hava atmosferinde tavlanan filmlerden elde edilen XRD deseninde gözlenen kırınım piklerinin tamamı kübik Mn_2O_3 'e ait standart XRD verileriyle (JCPDS Kart No: 41-1442) uyumludur ve 600 °C'de hava ortamında bir saat süreyle tavlanan MnCO_3 ince filmlerin tamamen Mn_2O_3 'e dönüştüğünü göstermektedir. Benzer sonuçlar Yang vd., (2006), Yang vd., (2007), Lei vd., (2011), Jadhav vd., (2017) ve Ansari vd., (2020) tarafından yapılan çalışmalarda da elde edilmiştir. Azot atmosferinde tavlanan filmlerden elde edilen XRD deseninde gözlenen kırınım pikleri büyük ölçüde kübik MnO 'ya ait standart XRD verileriyle (JCPDS Kart No: 07-0230) uyumludur. Bunun yanı sıra tetragonal Mn_3O_4 'e ait birtakım düşük şiddetli pikler de mevcuttur (JCPDS Kart No: 24-0734) ve bu pikler Şekil 4.14.'de * işaretiyle gösterilmektedir. Bu sonuç, 600 °C'de azot ortamında bir saat süreyle tavlanan MnCO_3 ince filmlerin kısmen MnO 'ya dönüştüğünü ve yapıda ikincil faz olarak Mn_3O_4 'ün bulunduğunu göstermektedir. Benzer sonuçlar Aragon vd., (2007), Xu vd., (2013), Lei vd., (2011) ve Zhu vd., (2021) tarafından yapılan çalışmalarda da elde edilmiştir.

Sentez sonrası tavlama işleminin hidrotermal yöntemle elde edilen MnCO_3 ince filmlerin yüzey özellikleri üzerine etkisini incelemek için SEM ölçümleri gerçekleştirildi. Tavlama öncesi ve hava ve azot atmosferlerinde tavlanan filmlerin 5000 ve 20000 büyütmede elde edilen SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.15, Şekil 4.16 ve Şekil 4.17.'de gösterilmektedir. Şekil 4.15. incelendiğinde, 110 °C sentez sıcaklığında kuvars altlıklar üzerine elde edilen filmlerin, boyutları yaklaşık olarak birkaç yüz nanometre olan dikdörtgen prizma şeklinde

yapılar ile boyutları birkaç mikrometre olan kübik MnCO_3 yapılardan meydana geldiği ve altlık yüzeyinin hemen hemen homojen bir şekilde kaplandığı görülmektedir. Hava atmosferinde tavlanan filmlerden elde edilen ve Şekil 4.16.'da gösterilen SEM görüntüleri incelendiğinde ise tavlama ile birlikte filmlerin yapısında belirgin bir değişim meydana gelmediği, bununla birlikte mikro küplerin yüzeylerinde birtakım gözeneklerin oluştuğu görülebilir. Benzer sonuçlar Yang vd., (2007) ve Jadhav vd., (2017) tarafından yapılan çalışmalarda da gözlenmiş olup, tavlama ile birlikte yapıdan CO_2 'nin uzaklaşmasıyla açıklanmaktadır. Şekil 4.17. incelendiğinde, azot atmosferinde tavlanan filmlerde de benzer bir durumun mevcut olduğu, tavlama ile birlikte filmlerin genel yapısında belirgin bir değişim meydana gelmediği, bununla birlikte mikro küplerin yüzeylerinde birtakım gözeneklerin oluştuğu görülebilir. Tavlama ile birlikte MnCO_3 'ün yüzey morfolojisinin genel olarak değişmemesi Yang vd., (2007), Shen vd., (2011) ve Lei vd., (2011) tarafından yapılan çalışmalarda da gözlenmiştir.

Hidrotermal yöntemle elde edilen MnCO_3 ince filmlerin elementel kompozisyonun üzerine tavlama işleminin etkisini incelemek için EDAX ölçümleri gerçekleştirildi. Tavlama öncesi ve hava ve azot atmosferlerinde tavlanan filmlerden elde edilen spektrumlar ve elementel kompozisyona ait sayısal değerler sırasıyla Şekil 4.18, Şekil 4.19 ve Şekil 4.20.'de gösterilmektedir. Şekil 4.18'de verilen spektrumda gözlenen C, O ve Mn elementlerine ait pikler yapıda bu elementlerin bulunduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, tabloda gösterilen atomik oranlar, Tablo 3.1.'de verilen parametreler kullanılarak $110\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kuvars altlıklar üzerine elde edilen MnCO_3 ince filmlerin uygun bir stokiometriye sahip olduğunu göstermektedir. Şekil 4.19 ve Şekil 4.20.'de gösterilen spektrumlarda C elementine ait piklerin bulunmaması, tavlama ile birlikte C'un yapıdan uzaklaştığını göstermektedir. Elde edilen bu sonuç faz değişiminin bir göstergesi olup, XRD sonuçlarıyla uyumludur. Şekil 4.20.'de görülen Si elementine ait pik altlık malzemeden kaynaklanmaktadır.

Tavlama işleminin, hidrotermal yöntemle elde edilen MnCO_3 ince filmlerin optik özellikleri üzerine etkisini incelemek için oda sıcaklığında soğurma ölçümleri alındı. Filmlerden elde edilen soğurma spektrumları ve $(\alpha h\nu)^2$ - $h\nu$ grafikleri tavlama öncesi ve hava ve azot atmosferlerinde tavlanan filmler için sırasıyla Şekil 4.21, Şekil 4.22 ve Şekil 4.23.'de gösterilmektedir. Çizilen tüm $(\alpha h\nu)^2$ - $h\nu$ grafiklerinde lineer bölgenin varlığı

filmlerin tavlama öncesi ve sonrası direkt band geçişine sahip olduğunu göstermektedir. Bu grafiklerde lineer bölgeye yapılan fitin, $(\alpha h\nu)^2=0$ 'da enerji eksenini kestiği noktadan filmleri yasak enerji aralığı değerleri belirlendi. Şekil 4.21.'den, hidrotermal yöntemle 110 °C'de kuvars altlıklar üzerine elde edilen $MnCO_3$ ince filmlerin 3,27 eV'luk bir yasak enerji aralığına sahip olduğu görülmektedir. Elde edilen bu değer Wang vd., (2016) tarafından elde edilen yasak enerji aralığı değeri ile uyumludur. Şekil 4.22.'den görüleceği üzere, hava atmosferinde gerçekleştirilen tavlama işlemi filmlerin yasak enerji aralığının 2,30 eV değerine düşmesine neden olmaktadır. Yasak enerji aralığındaki bu azalma faz değişiminden kaynaklanmakta olup, elde edilen değer literatürle uyumludur (Sharma ve Basu, 2022). Şekil 4.23.'e göre, azot atmosferinde gerçekleştirilen tavlama işlemi filmlerin yasak enerji aralığının 2,71 eV değerine düşmesine neden olmakta ve yasak enerji aralığındaki bu azalma da faz değişiminden kaynaklanmaktadır. Literatürde MnO 'nun yasak enerji aralığı ile ilgili çok fazla çalışma bulunmamaktadır. Thilumarailajan vd., (2008) tarafından MnO 'nun yasak enerji aralığının 2,2 eV ile 2,25 eV aralığında olduğu belirtilmiş, Dahamni vd., (2021) tarafından yapılan bir çalışmada ise bu değer 2,5 eV olarak bulunmuştur. Burada elde edilen 2,71 eV'luk yasak enerji aralığı değeri literatürde yer alan bu değerlerden biraz büyük olup, aradaki farkın yapıda ikincil faz olarak bulunan Mn_3O_4 'den kaynaklandığı düşünülmektedir.

Sonuç olarak, bu çalışmada elektronik sanayi, ilaç ve seramik gibi önemli endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılan $MnCO_3$ ince filmler, düşük maliyetli bir kimyasal film büyütme yöntemi olan hidrotermal yöntemle elde edilerek sentez sıcaklığının ve büyütme sonrası farklı atmosferlerde gerçekleştirilen tavlama işleminin bu filmlerin özellikleri üzerine etkisi incelendi. Sentez sıcaklığı ile ilgili elde edilen sonuçlar, Tablo 3.1'de verilen büyütme parametreleri kullanılarak 110 °C'de elde edilen $MnCO_3$ ince filmlerin en iyi kristalizasyona ve hemen hemen stokiometrik bir orana sahip olduğunu gösterdi. Büyütme sonrası hava ortamında gerçekleştirilen tavlama işleminin $MnCO_3$ ince filmlerin Mn_2O_3 'e; azot ortamında gerçekleştirilen tavlama işlemini ise $MnCO_3$ ince filmlerin kısmen MnO 'ya dönüştüğünü ve yapıda ikincil faz olarak Mn_3O_4 'ün bulunduğunu gösterdi.

KAYNAKLAR

- Akyüz, İ. (2005) “CdO filmlerinin bazı fiziksel özellikleri üzerine Al katkılama ve tavlama işlemlerinin etkileri”, Doktora Tezi, **Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Eskişehir.
- Al-Kuhaili, M. F. (2006) “Chemical and optical properties of thermally evaporated manganese oxide thin films”, **Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, 24(5), 1746–1750.
- Allakhverdiev, K. R., Mamedov, T. G., Panpilov, U. V., Shukyrova, M. M., and Subbotin, J. I. (1985) “Influence of hydrostatic-pressure on the fundamental absorption-edge of TlGaSe₂, TlGaS₂, and TlInS₂ crystals”, **Physica Status Solidi B, Basic Research**, 131(1), K23-K28.
- Ansari, S. A., Parveen, N., Kotb, H. M., and Alshoaibi, A. (2020) “Hydrothermally derived three-dimensional porous hollow double-walled Mn₂O₃ nanocubes as superior electrode materials for supercapacitor applications”, **Electrochimica Acta**, 355, 136783.
- Aragón, M. J., Pérez-Vicente, C., and Tirado, J. L. (2007) “Submicronic particles of manganese carbonate prepared in reverse micelles: A new electrode material for lithium-ion batteries”, **Electrochemistry Communications**, 9(7), 1744–1748.
- Astam, A. (2006) “InSe ince filmlerin SILAR yöntemi ile büyütülmesi ve karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, **Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Erzurum.
- Aydoğan, Ş. (2014) Katıhal Fiziği, 2. Basım, **Nobel Kitapevi**, Ankara, 195-196.
- Ayşen, M.Z. (2022) “Erzincan Kemaliye bölgesindeki manganez cevherinden ferromanganez eldesinde boroksit ve üleksit cevherlerinin etkisinin araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, **Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Erzurum.
- Bilgen, Y. (2008) “Sol-gel yöntemi ile üretilen nano kristal ZnO:Ga ince filmlerinin optik ve mikro yapısal özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, **Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü**, Kocaeli.
- Browne, M. P., Sofer, Z., and Pumera, M. (2019) “Layered and two dimensional metal oxides for electrochemical energy conversion”, **Energy and Environmental Science**, 12(1), 41–58.
- Bulut, V. (2015) “Farklı optik özelliklere sahip Cu₂O ve CuO nanoyapılarının elektrokimyasal olarak hazırlanması ve karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, **Bingöl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Bingöl.
- Byrappa, K. and Yoshimura, M. (2001) Handbook of Hydrothermal Technology 2nd ed., **William Andrew Publishing**, New York.

- Byrappa, K. and Yoshimura, M. (2006) “A novel method of advanced materials processing”, *Journal of Material Science*, 41, 1294–1682.
- Callister, W.D. (1997) Materials Science and Engineering-An Introduction 10th ed., *John Wiley and Sons*, New York.
- Chan, C., Wu, J., Li, X., and Cheung, Y. (2002) “Polypropylene /calcium carbonate nanocomposites”, *Polymev* 43, 2981-2992.
- Cullity, B.D. (1966) “Difraksiyon Demetlerinin Doğrultuları” X- ışınları Difraksiyonu, (Çev: Sümer, A.), *İstanbul Teknik Üniversitesi Yayınları*, İstanbul, 87.
- Dahamni, M. A., Ghamnia, M., Naceri, S. E., Fauquet, C., Tonneau, D., Pireaux, J-J., Bouadi, A. (2021) “Spray Pyrolysis Synthesis of Pure and Mg-Doped Manganese Oxide Thin Films”, *Coatings*, 2021, 11, 598.
- Dalas, E., Klepetsanis, P. and Koutsoukos, P. (1999) “The overgrowth of calcium carbonate on poly(vinyl) chloride-co-(vinyl acetate-co-maleic acid)”, *Langmuir* 15, 8322-8327.
- Dubal, D. P., Dhawale, D. S., Salunkhe, R. R., Fulari, V. J., and Lokhande, C. D. (2010) “Chemical synthesis and characterization of Mn₃O₄ thin films for supercapacitor application”, *Journal of Alloys and Compounds*, 497(1–2), 166–170.
- Erdin, N. (1986) “Taramalı elektrom mikroskopunun temel prensipleri ve numune hazırlama”, *İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, 102-124.
- Eren, O. (2006) “Alüminyum katkılı ZnO ince filmlerinin bazı fiziksel özellikleri”, Yüksek Lisans Tezi, *Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir.
- Esen, K. (2017) “SOL-JEL yöntemi ile ZnO₂ ince film üretimi ve yapısal olarak incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Isparta.
- Feng, C., Huang, X., Wang, Y., Sun, M., and Li, D. (2015) “Visible light photocatalytic behavior of manganese carbonate/titanium dioxide nanocomposites based on photoinduced interfacial charge transfer”, *Materials Letters*, 155, 23–26.
- Feng, S.H and Li, G.H. (2017) Modern Inorganic Synthetic Chemistry 2nd ed., *Elsevier*, 73-100.
- Hussain, S., Jacob, J., Riaz, N., Mahmood, K., Ali, A., Amin, N., Nabi, G., Isa, M. and Mahmood, M.H.R. (2019) “Effect of growth temperature on catalyst free hydrothermal synthesis of crystalline SnO₂ micro-sheets”, *Ceramics International*, 45, 4053–4058.
- Jadhav, H. S., Thorat, G. M., Kale, B. B., Seo, J. G. (2017) “Mesoporous Mn₂O₃/reduced graphene oxide (rGO) composite with enhanced electrochemical performance for Li-ion battery”, *Dalton Transactions*, 2017,46, 9777-9783.

- Jamil, H., Khaleeq-Ur-Rahman, M., Dildar, I. M., and Shaukat, S. (2017) “Structural and optical properties of manganese oxide thin films deposited by pulsed laser deposition at different substrate temperatures”, *Laser Physics*, 27(9), 17–21.
- Jin, X., Chen, X., Cheng, Y., Wang, L., Hu, B., Tan, J. (2015) “Effects of hydrothermal temperature and time on hydrothermal synthesis of colloidal hydroxyapatite nanorods in the presence of sodium citrate”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 450 (2015) 151–158.
- Kaneko, S., Yagi, I., Murakami, K. and Okuya, M. (2001) “Thermal decomposition of di-n-butyltin (IV) diacetate as a precursor for the spray pyrolysis deposition of oriented SnO₂ thin films”, *Solid State Ionics*, 141(1), 463–470.
- Kartal, C. (2015) “Bakır oksit nanoyapılarının UPD temeline dayanan elektrokimyasal bir yöntemle atomik seviye kontrollü sentezi ve karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzurum.
- Kırmızıgül, F. (2008) “CdO ince filmlerin püskürtme yöntemi ile hazırlanması”, Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana.
- Lei, S., Peng, X., Li, X., Liang, Z., Yang, Y., Cheng, B., Xiao, Y., and Zhou, L. (2011) “Novel detached system to MnCO₃ nanowires: A self-sacrificing template for homomorphous Mn₃O₄ and α -Mn₂O₃ nanostructures”, *Materials Chemistry and Physics*, 125(3), 405–410.
- Lencka MM, Andreko A, and Riman RE. (1995) “Hydrothermal Precipitation of Lead Zirconate Titanate Solid Solutions: Thermodynamic Modeling and Experimental Synthesis”, *Journal of The American Ceramic Society*, 78, 2609–2618.
- Lester E, Blood P, Li J, and Poliakoff, M. (2006) “Reactor geometry and super critical water reactions”, Invited Talk, ISHR & Sendai, Japan August 5–9.
- Mackenzie, R.C. (1970) Differential Thermal Analysis, *Academic Press*, London.
- Mariappan, R., Ponnuswamy, V., Mohan, S.M., Suresh, P. and Suresh, R. (2012) “The effect of potential on electrodeposited CdSe thin films”, *Materials Science Semiconductor Processing*, 15, 174–180.
- Moon, W.S., Whoo, S.I. and Park, S.B. (2000) “Preparation and characterization of lead zirconate titanate thin films by liquid source misted chemical deposition”, *Thin Solid Films*, 359(1), 77–81.
- Murchison, R. (1989) Hydrothermal Reactions for Material Science and Engineering: An Overview of Research in Japan, *Springer*, London.
- Nacken, R. (1946) “Artificial Quartz Crystals”, *Office of Technical Services Report, U.S.*, PB-18-748 and 28-897.

- Nagajyothi, P. C., Yoo, K., Pavani, K., and Shim, J. (2022) “MnCO₃ microcubes as an inexpensive catalyst for oxygen evolution reaction”, *Materials Letters*, 313, 131726.
- Nasser, S.A., Afify, H.H., El-Hakim, S.A. and Zayed, M.K. (1998) “Structural and physical properties of sprayed copper-zinc oxide films”, *Thin Solid Films*, 315, 327-335.
- Nithya, C., Lee, J. H., and Kim, N. H. (2019) “Hydrothermal fabrication of MnCO₃@rGO: A promising anode material for potassium-ion batteries”, *Applied Surface Science*, 484, 1161–1167.
- Ohring, M. (2002) *The Materials Science of Thin Films Deposition and Structure*, Academic Press.
- Pishdadian, S. and Ghaleno, A. M. S. (2013) “Influences of annealing temperature on the optical and structural properties of manganese oxide thin film by Zn doping from sol–gel technique”, *Acta Physica Polonica Series a*, 123(4), 741–745.
- Post, J. E. (1999) “Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 96(7), 3447–3454.
- Pujari, R. B., Lokhande, V. C., Patil, U. M., Lee, D. W., and Lokhande, C. D. (2019) “Controlled sulfurization of MnCO₃ microcubes architected MnS₂ nanoparticles with 1.7 fold capacitance increment for high energy density supercapacitor”, *Electrochimica Acta*, 301, 366–376.
- Riman RE., Suchanek WL., Byrappa, K., Chen CW., Shuk P., and Oakes CS. (2002) “Solution synthesis of hydroxyapatite designer particulates”, *Solid State Ionics*, 151(1-4) 393-402.
- Rolison, D.R. and Nazar, L.F. (2011) Electrochemical energy storage to power the 21st century. *MRS Bulletin*, 36 (7), 486-493.
- Sevim, E., (2013) “Hidrometalurjik yöntemlerle manganez üretiminde liç çözeltilerinin arıtımı için kullanılan proseslerin optimizasyonu.” Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Sharma, S., and Basu, S. (2022) “Visible-light-induced photocatalytic response of easily recoverable Mn₂O₃/SiO₂ monolith in centimeter-scale towards degradation of ofloxacin: Performance evaluation and product analysis”, *Chemosphere*, 307(P4), 135973.
- Shen, X., Ji, Z., Miao, H., Yang, J., Chen, K. (2011) “Hydrothermal synthesis of MnCO₃ nanorods and their thermal transformation into Mn₂O₃ and Mn₃O₄ nanorods with single crystalline structure”, *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (2011) 5672–5676.

- Somiya, S. (1983) “Proc. Istinternational symposium on hydrothermal reactions, 1982”, **Gakujutsu Bunken Fukyukai Publications**, Tokyo, 965.
- Sönmezoğlu, S., Koç, M. ve Akın, S. (2012) “İnce film üretim teknikleri”, **Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi**, 28(5), 389-401.
- Staiti, P., and Lufrano, F. (2009) “Study and optimization of manganeseoxide-based electrodes for electrochemical super capacitors”, **Journal of Power Sources**, 187, 284–289.
- Streetman, B.G. (1980) Solid state electronic devices, 2nd ed., **Prentice Hall**, 461.
- Su, C., Tseng, C. M., Chen, L. F., You, B. H., Hsu, B. C., Chen, S. S. (2006) “Sol–hydrothermal preparation and photocatalysis of titanium dioxide”, **Thin Solid Films**, 498 (2006) 259 – 265.
- Sudha, M. and Duraisamy, P. (2012) “The growth of manganese oxide thin films by spray pyrolysis technique”, **International Journal of Scientific Research**, 1(2), 159-161.
- Suo, G., Cheng, Y., Zhang, J., Ahmed, S. M., Hou, X., Yang, Y., Ye, X., and Zhang, L. (2022) “Interconnected MnCO₃ nanostructures anchored on carbon fibers with enhanced potassium storage performance”, **Materials Today Chemistry**, 25, 100904.
- Şennik, E. (2015) “Katkılı-Katkısız TiO₂ Nanoyapıların Üretimi, Fiziksel ve Gaz Algılama Yöntemlerinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, **Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Gebze.
- Tauc, J., Grigorovici, R., Vancu, A. (1966). “Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium”, **Phys. Stat. Sol.**, 15, 627.
- Tekle, T. (2012) “InSe ve InSe:Mn yarıiletkenlerinin yasak enerji aralığına elektrik alanın etkisi ve schottky diyot davranışları”, Yüksek Lisans Tezi, **Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Erzurum.
- Thirumalairajan, S., Giriya, K., Sudha, M., Maadeswaran, P., and Chandrasekaran, J. (2008) “Structural and optical investigation of manganese oxide thin films by spray pyrolysis technique”, **Optoelectronics and Advanced Materials, Rapid Communications**, 2(12), 779–781.
- Toygun, Ş., Köneçoğlu, G., and Kalpaklı, Y. (2013) “General principles of sol-gel, **Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi**, Sigma 31, 456-476.
- Tsai, S.C., and Wu, M. S. (2022) “Hydrothermal growth of pompon-like manganese oxide microspheres with embedded nickel ions as single-atom catalysts for urea oxidation”, **Journal of Alloys and Compounds**, 894, 162515.

- Tunç, M. (2020) “Mangan oksit nanoparçacıklarının sentezi, karakterizasyonu ve biyomedikal görüntüleme tekniklerinde kullanılabilirliğinin araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, *Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Antalya.
- TÜBA Açık Ders Malzemeleri. “Yarıiletkenlerin Optik Özellikleri”, https://acikders.tuba.gov.tr/pluginfile.php/1074/mod_resource/content/2/Bolum-13.pdf, Son erişim tarihi: 16.07.2022
- Türküz M.C. (2006) “Fiziksel buhar biriktirme yöntemi ile yapılan zirkonyum nitrür ince film kaplamalarının kaplama parametrelerinin incelenmesi ve optimizasyonu”, Doktora Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Vardhan, P. V., Idris, M. B., Ramanathan, V., and Devaraj, S. (2018) “Electrodeposited MnCO_3 as a High-Performance Electrode Material for Supercapacitor”, *Chemistry Select*, 3(24), 6775–6778.
- Wang, K., Shi, Y. H., Li, H. H., Wang, H. F., Li, X. Y., Sun, H. Z., Wu, X. L., Xie, H. M., Zhang, J. P., and Wang, J. W. (2016) “Assembly of MnCO_3 nanoplatelets synthesized at low temperature on graphene to achieve anode materials with high rate performance for lithium-ion batteries”, *Electrochimica Acta*, 215, 267–275.
- Wasa K., Kitabatake M. and Adachi H. (2004) Thin film materials technology sputtering of compound materials, *Springer*, New York.
- Xia H, Wan Y, Yan F and Lu L (2014) “Manganese oxide thin films prepared by pulsed laser deposition for thin film microbatteries”, *Materials Chemistry and Physics*, 143, 720–727.
- Xing, R., Li, R., Xu, Y., Li, B., Liu, J., Liu, S., Luo, D. (2017) “Hydrothermal-assisted homogeneous precipitation synthesis of dumbbelllike MnCO_3 nanostructures”, *Ceramics International*, 43 (2017) 14426–14430.
- Xu, C. (2006). “Continuous and batch hydrothermal synthesis of metal oxide nanoparticles and metal oxide-activated carbon nanocomposites”, Doktora Tezi, *Georgia Institute of Technology*, U.S.A.
- Xu, G. L., Xu, Y. F., Fang, J. C., Fu, F., Sun, H., Huang, L., Yang, S., and Sun, S. G. (2013) “Facile synthesis of hierarchical micro/nanostructured MnO material and its excellent lithium storage property and high performance as anode in a $\text{MnO}/\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ - δ lithium ion battery”, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 5(13), 6316–6323.
- Yaman, E. (2013) “Termogravimetrik analiz yöntemi ile ceviz kabuklarının plastik atıklarla ısıl bozunma kinetiğinin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir.
- Yang, D. (2011) “Pulsed laser deposition of manganese oxide thin films for supercapacitor applications”, *Journal of Power Sources*, 196, 8843–8849.

- Yang, Z., Zhang, W., Wang, Q., Song, X., Qian, Y. (2006) “Synthesis of porous and hollow microspheres of nanocrystalline Mn_2O_3 ”, *Chemical Physics Letters*, 418 (2006) 46–49.
- Yang, L. X., Zhu, Y. J., Tong, H., and Wang, W. W. (2007) “Submicrocubes and highly oriented assemblies of MnCO_3 synthesized by ultrasound agitation method and their thermal transformation to nanoporous Mn_2O_3 ”, *Ultrasonics Sonochemistry*, 14(2), 259–265.
- Yorulmaz E. (2005) “Schiff bazların temel yöntemlerle incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.
- Yoshimura, M. and Byrappa, K. (2008) “Hydrothermal processing of materials: past, present and future”, *Journal of Material Science*, 43, 2085–2103.
- Yuan, J., Zhu, J., Bi, H., Zhang, Z., Chen, S., Liang, S., and Wang, X. (2013) “Self-assembled hydrothermal synthesis for producing a MnCO_3 /graphene hydrogel composite and its electrochemical properties”, *RSC Advances*, 3(13), 4400–4407.
- Zhao N., Fan H., Zhang M., Ren X., Wang C., Peng H., Li H., Jiang X. and Cao X. (2019) “Facile preparation of Ni-doped MnCO_3 materials with controlled morphology for high-performance supercapacitor electrodes”, *Ceramics International*, 45, 5266-5275.
- Zhou, L., Kong, X., Gao, M., Lian, F., Li, B., Zhou, Z., and Cao, H. (2014) “Hydrothermal fabrication of MnCO_3 @rGO composite as an anode material for high-performance lithium ion batteries”, *Inorganic Chemistry*, 53(17), 9228–9234.
- Zhu, Z., Tian, W., Lv, X., Wang, F., Hu, Z., Ma, K., Wang, C., Yang, T., and Ji, J. (2021) “P-doped cobalt carbonate hydroxide@ NiMoO_4 double-shelled hierarchical nanoarrays anchored on nickel foam as a bi-functional electrode for energy storage and conversion”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 587, 855–863.