



**SILAR YÖNTEMİYLE KATKILI ve KATKISIZ Mn_3O_4 YARIİLETKEN
İNCE FİLMLEİN BÜYÜTÜLMESİ ve KARAKTERİZASYONU**

Mehmet Emrah ERTARĐIN

Yüksek Lisans Tezi

Fizik Anabilim Dalı

Dr. Öğr. Üyesi Harun GÜNEY

AĞRI-2019

(Her hakkı saklıdır.)

T.C.
AĞRI İBRAHİM ÇEÇEN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

Mehmet Emrah ERTARĞIN

**SILAR YÖNTEMİYLE KATKILI ve KATKISIZ Mn₃O₄ YARIİLETKEN
İNCE FİLMLEİN BÜYÜTÜLMESİ ve KARAKTERİZASYONU**
YÜKSEK LİSANS TEZİ

TEZ YÖNETİCİSİ
Dr. Öğr. Üyesi Harun GÜNEY

AĞRI-2019

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE

Ağrı İbrahim Çeçen Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğine göre hazırlamış olduğum “SILAR yöntemiyle katkılı ve katkısız Mn_3O_4 yarıiletken ince filmlerin büyütülmesi ve karakterizasyonu” adlı tezin tamamen kendi çalışmam olduğunu ve her alıntıya kaynak gösterdiğimi taahhüt eder, tezimin kâğıt ve elektronik kopyalarının Ağrı İbrahim Çeçen Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü arşivlerinde aşağıda belirttiğim koşullarda saklanmasına izin verdiğimi onaylarım.

Lisansüstü Eğitim-Öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca gereğinin yapılmasını arz ederim.

- Tezimin tamamı her yerden erişime açılabilir.
- Tezim sadece Ağrı İbrahim Çeçen Üniversitesi yerleşkelerinden erişime açılabilir.
- Tezimin yıl süreyle erişime açılmasını istemiyorum. Bu sürenin sonunda uzatma için başvuruda bulunmadığım takdirde, tezimin tamamı her yerden erişime açılabilir.

01.04.2019

Mehmet Emrah ERTARĞIN

TEZ KABUL VE ONAY TUTANAĞI

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE

Dr. Öğr. Üyesi Harun GÜNEY danışmanlığında, Mehmet Emrah ERTARĐIN tarafından hazırlanan bu çalışma 01/04/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından. Fizik Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. İbrahim HAN İmza:

Jüri Üyesi : Dr. Öğr. Üyesi Harun GÜNEY İmza:

Jüri Üyesi : Dr. Öğr. Üyesi Çağlar DUMAN İmza:

Yukarıdaki imzalar adı geçen öğretim üyelerine ait olup;

Enstitü Yönetim Kurulunun 05/02/2019 tarih ve / nolu kararı ile onaylanmıştır.

05 /02/2019

Prof. Dr. İbrahim HAN

Enstitü Müdürü

ÖZET
YÜKSEK LİSANS TEZİ
SILAR YÖNTEMİYLE KATKILI ve KATKISIZ Mn₃O₄ YARIİLETKEN
İNCE FİMLERİN BÜYÜTÜLMESİ ve KARAKTERİZASYONU

Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Harun GÜNEY

2019, xv+61 sayfa

Jüri: Prof. Dr. İbrahim HAN

Dr. Öğr. Üyesi Harun GÜNEY

Dr. Öğr. Üyesi Çağlar DUMAN

Bu çalışmada, bakır (Cu) ve çinko (Zn) katkılı ve katkısız Mn₃O₄ ince filmleri cam alt tabaka üzerine ardışık iyonik tabaka adsorpsiyonu ve reaksiyonu (SILAR) yöntemi kullanılarak oda sıcaklığında büyütülmüştür. Cu ve Zn katkıları ayrı ayrı yüzdesel olarak % 0,1, % 0,2 ve % 0,3 oranlarında Mn₃O₄ ince filmine katkılanmıştır. Bu ince filmlerin optik, yapısal, morfolojik ve hidrofilik özellikleri ve etkileri sistematik olarak, UV-Vis spektroskopisi, X-ışını difraksiyonu (XRD), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), raman spektroskopisi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve su temas açısı (WCA) ölçümleri kullanılarak incelenmiştir. UV-Vis spektroskopisiyle alınan ölçümlerde Cu katkılı Mn₃O₄ ince filmlerinde band aralığı Cu konsantrasyon artışı ile, 2,09 eV'den 1,71 eV'ye düştüğü, Zn katkılı Mn₃O₄ ince filmlerinde band aralığı Cu konsantrasyon artışı ile, 2,09 eV 'den 1,73 eV'ye düştüğü gözlenmiştir. XRD ölçümleri, Cu katkısından dolayı ince filmlerin kristal boyutlarında artan katkı oranı, ilkönce azaldığını ve sonrasında arttığını, Zn katkısından dolayı ince filmlerin kristal boyutlarında artan katkı oranı ile azaldığını göstermiştir. Aynı zamanda XRD ölçümleri ile ince filmlerin tetragonal Hausmannit yapısına sahip olduğu belirlenmiştir. Raman ölçümleri Cu ve Zn katkılı ve katkısız Mn₃O₄ ince filmlerinin Hausmannite yapıda olduğunu göstermiştir. SEM ölçümleri katkısız Mn₃O₄ ince filmlerinin yüzey morfolojilerinin Cu ve Zn katkısı ile önemli ölçüde değiştiğini göstermiştir. SEM ölçümleri Zn katkılı Mn₃O₄ ince filmlerin süperkapasitör uygulamaları için önemli bir yapı olan nanodüvar yapıda olduğunu göstermiştir. WCA ölçümleri ise, tüm ince filmlerin hidrofilik olduğunu gösterilmiştir.

2019, xiv+61 sayfa

Anahtar kelimeler: SILAR Cihazı, Zn katkılı Mn₃O₄, Cu katkılı Mn₃O₄, Mn₃O₄, SEM, XRD, UV-Vis, FTIR, WCA

ABSTRACT

Master Thesis

THE GROWING of DOPED and UNDOPED Mn₃O₄ SEMICONDUCTOR THIN FILMS BY SILAR METHOD and CHARACTERIZATION

Advisor: Assistant Professor Dr. Harun GÜNEY

2019, xv+61 pages

Jury: Prof. Dr. İbrahim HAN

Assist. Prof. Dr. Harun GÜNEY

Assist. Prof. Dr. Çağlar DUMAN

In this study, copper (Cu) and zinc (Zn) doped undoped Mn₃O₄ thin films were grown on the glass substrate using by SILAR method at room temperature. Cu and Zn dopant were doped in Mn₃O₄ thin film at 0.1%, 0.2% and 0.3%, separately. The optical, structural, morphological and hydrophilic properties and effects of these thin films are systematically investigated by UV-Vis spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), raman spectrometry, scanning electron microscopy (SEM) and water contact angle (WCA) measurements. It is observed that the band gap of Cu-doped Mn₃O₄ thin films decreased from 2.09 eV to 1.71 eV with the increase in Cu dopant concentration and the band gap of Zn-doped Mn₃O₄ thin films decreased from 2.09 eV to 1.73 eV with Zn dopant concentration by UV-Vis spectroscopy measurement. XRD measurements showed that the crystal sizes of Cu-doped thin films firstly decreased and then increased with increasing Cu doping rate and the crystal sizes of Zn-doped thin films the decreased with increasing Zn doping rate. At the same time, it has been found that thin films have tetragonal Hausmannit structure with XRD measurements. Raman measurements showed that Cu and Zn doped and undoped Mn₃O₄ thin films have Hausmannite structure. SEM measurements showed that the surface morphology of undoped Mn₃O₄ thin films changed significantly with Cu and Zn dopant. The SEM images of thin films showed that the thin films have nanowall structure which are important structures for supercapacitor applications. WCA measurements showed that all thin films are a hydrophilic.

2019, xiv+61 pages

Key words: SILAR Device, Zn-doped Mn₃O₄, Cu-doped Mn₃O₄, Mn₃O₄, SEM, XRD, UV-Vis, FTIR, WCA

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans eğitiminin boyunca, benden bilgi ve deneyimlerini esirgemeyen, çalışmalarımın tamamlanabilmesi için her türlü şartı sağlayan ve bana her zaman her türlü desteği sunan çok değerli danışman hocam Sayın Dr. Öğretim Üyesi Harun GÜNEY'e teşekkürlerimi sunarım. Fizik Bölüm başkanı ve Enstitü müdürü olan Sayın Prof. Dr. İbrahim HAN hocama katkılarından dolayı teşekkürlerimi sunarım. Ölçümleri alırken bizlerden yardımlarını esirgemeyen Dr. Öğretim Üyesi Özkan BAYRAM'a teşekkürlerimi sunarım.

Eğitiminin tüm süreçlerinde her türlü destekleriyle beni hiç yalnız bırakmayan ve yaşantım boyunca yardım ve desteğini benden esirgemeyen sevgili eşime çok teşekkür ederim.

05.01.2019

Mehmet Emrah ERTARĞIN

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
1.1. Mangan	2
1.2. Bugüne Kadar Yapılan Çalışmalardan Bazıları.....	4
2. KURAMSAL TEMELLER	10
2.1. Yarıiletken Teknolojisi	10
2.2. Kristal Yapı.....	10
2.3. Yarıiletkenlerin Yasak Enerji Aralığına Etki Eden Faktörler.....	11
2.6. Elektron ve Oyuk Akımı.....	11
2.7. İnce Film Büyütme İşlemi	12
2.7. Bir Elektrik Alanda Taşıyıcıların Sürüklenmesi	12
2.8. Katkı Atomlarının Soğurması.....	14
2.10. Kristaldeki Elektronun Etkin Kütlesi	14
2.11. SEM	15
2.12. Bandlar Arası Geçişler.....	16
2.13. X Işını Kırınımı (XRD)	17
2.13.1. X Işınının Özellikleri	18
2.13.2. Bragg Kanunu	18
2.14. İnce Film Büyültme Yöntemleri.....	19
2.15. SILAR.....	19
2.15.1. SILAR yöntemini avantaj ve dezavantajları.....	21
2.16. Film Kalınlığının Belirlenmesi	21
2.17. Soğurma.....	23
2.17.1. Soğurma katsayısının hesaplanması	24
2.18. Raman Spektroskopisi	27
2.19. FTIR.....	29

2.19.1. FTIR spektroskopisi avantajları ve dezavantajları	30
3. MATERYAL ve YÖNTEM	31
3.1. Cam Altlıkların Hazırlanması.....	31
3.2. Cu Katkılı ve Katkısız Mn ₃ O ₄ İnce Filmlerinin Yapısal ve Morfolojik Analiz Deneyin Yapılışı	31
3.2.1. Çözeltilerin Hazırlanması	31
3.2.2. Deney.....	31
3.2.4. XRD analizi	33
3.2.5. Raman analizi	34
3.2.6. XPS analizi	35
3.2.7. SEM analizi	36
3.2.8. İnce filmlerin optik özellikleri	37
3.2.9. İnce filmlerin hidrofilik çalışması	40
3.3. Zn Katkılı ve Katkısız Mn ₃ O ₄ İnce Filmlerinin Yapısal Ve Morfolojik Analiz Deneyin Yapılışı	42
3.3.1. Çözeltilerin Hazırlanması	42
3.3.2 Deney.....	42
3.3.4. XRD analizi	44
3.3.5. Raman analizi	45
3.3.6. SEM analizi	46
3.3.7. İnce filmlerin optik özellikleri	48
3.3.8. Katkısız ve Zn katkılı Mn ₃ O ₄ ince filmlerinin WCA ölçümleri.....	51
3.3.9. İnce filmlerin FTIR çalışması.....	52
TARTIŞMA ve SONUÇ	54
KAYNAKLAR	55
ÖZGEÇMİŞ	61

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

a	Elektron ivmesi
Å	Angström ($10^{-10}m$)
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
ALD	Atomik katman birikimi
CMO	Cu katkılı Mn_3O_4 ince filmler
Cu	Bakır
CVD	Kimyasal banyo depolaması
D	Ortalama kristal boyutu
E	Elektrik Alan
E_0	Başlangıçtaki elektrik alanı
ECD	Elektrokimyasal depolama
E_f	Fermi enerjisi
E_g	Band aralığı
EIS	Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
E_i	Üst Band enerjisi
ESAVD	Elektrostatik püskürtme destekli buhar biriktirme tekniği
E_v	Alt Band enerjisi
F	Kuvvet
FTIR	Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektroskopisi

h	Planck sabiti
hw	Foton enerjisi
I	Işık şiddeti
I_0	Gelen ışığın şiddeti
I_T	Ortamdan Geçen Işın Şiddeti
K	Sabit
k	Sönüm Katsayısı
\vec{k}	Ters uzaya ait bir vektör
m	Elektron kütlesi
m^*	Kristaldeki elektronun etkin kütlesi
m_e^*	Etkin Kütle
m_0	Elektronun durgun kütlesi
MBE	Moleküler demet epitaksi
Mn	Mangan
Mn_2O_3	Manganit
$MnCO_3$	Mangan spat
$(MnNO_3)_2$	Manganez nitrat
MnO_2	Mangan dioksit
Mn_3O_4	Hausmannit
MnS	Mangan sülfür

MnSiO ₃	Mangan silikat
MOCVD	Metal organik kimyasal buhar birikimi
n	Kırılma indisi
$n(t)$	t zamandaki elektron sayısı
$n(t_0)$	t_0 zamanda elektron çarpışma sayısı
P	Dipol moment
PLD	Darbeli lazer birikimi
PVT	Fiziksel buhar taşınımı tekniği
R	Yansıma
SEM	Yüzeysel Taramalı Elektron Mikroskobu
SILAR	Sıralı İyonik Tabaka Çökeltmesi ve Reaksiyonu
SP	Sprey Piroliz Tekniği
t	Zaman
t_0	Başlangıç zamanı
ν	Frekans
$\nu(t)$	t zamanında elektron hız vektörü
$\nu(t_0)$	t_0 zamanında elektron hız vektörü
ν_{dn}	Ortalama Sürüklenme Hızı
x	Kalınlık
XPS	X-ışınları fotoelektron spektroskopisi

XRD	X-ışını Difraksiyonu
ZMO	Zn katkılı Mn ₃ O ₄ ince filmler
Zn	Çinko
α	Kutuplanabilirlik katsayısı
α	Soğurma katsayısını
α_0	Molekülün kutuplanabilirlik katsayısı
ϵ	Dielektrik sabiti
θ	Kırınım açısı
λ	Dalga boyu
ν_{vib}	Yarı iletken titreşim frekansı
π	3,14
τ_n	Relaksasyon (durulma) zamanı
ω	Açısal hız
v	Hız

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Genel kristal tipleri	11
Şekil 2.2. İletim bandındaki serbest elektronların negatif kutuptan pozitif kutba hareketi.....	12
Şekil 2.3. E_f ile E_i arasındaki optik soğurma, E_g iki band arasındaki enerji farkı	17
Şekil 2.4. Bragg Kanununun şematik açıklaması	19
Şekil 2.5. SILAR döngüsünün basit şekilde gösterimi	20
Şekil 2.6. Bir fotonun optik soğurması	24
Şekil 2.7. Işığın soğurulması	25
Şekil 3.1. Deneilerde yapılan bir SILAR döngüsünün temsili gösterimi.....	32
Şekil 3.2. Katkısız ve Cu katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin XRD spektrumları.....	33
Şekil 3.3. Katkısız ve Cu katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin Raman kayması.....	35
Şekil 3.4. Katkısız ve Cu katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin XPS spektrumları	36
Şekil 3.5. Katkısız ve Cu katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin SEM görüntüleri.....	37
Şekil 3.6. Katkısız ve Cu katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin geçirgenlik ve yansıtma spektrumları.....	38
Şekil 3.7. Katkısız ve Cu katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin soğurma spektrumları.....	39
Şekil 3.8. Katkısız ve Cu katkılı Mn_3O_4 ince filmlerinin $(\alpha h\nu)^2$ 'ye karşı foton enerjisi $(h\nu)$ grafiği.....	40
Şekil 3.9. Katkısız ve Cu katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin WCA ölçümleri.....	41
Şekil 3.10. Deneilerde yapılan bir SILAR döngüsünün temsili gösterimi.....	43
Şekil 3.11. Katkısız ve Zn katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin XRD spektrumları	44
Şekil 3.12. Katkısız ve Zn Katkılı Mn_3O_4 ince filmlerinin Raman kayması	46
Şekil 3.13. Katkısız ve Zn katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin SEM görüntüleri ve EDX spektrumları.....	48
Şekil 3.14. Katkısız ve Zn katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin geçirgenlik spektrumları ...	48
Şekil 3.15. Katkısız ve Zn katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin yansıtma spektrumları	49
Şekil 3.16. Katkısız ve Zn katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin soğurma spektrumları.....	50
Şekil 3.17. Katkısız ve Zn katkılı Mn_3O_4 ince filmlerinin $(\alpha h\nu)^2$ 'ye karşı foton enerjisi $(h\nu)$ grafiği	51
Şekil 3.18. Katkısız ve Zn katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin WCA ölçümleri	52
Şekil 3.19. Katkısız ve Zn katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin FTIR spektrumları.....	53

ÇİZELGELER DİZİNİ

Tablo 3.1. Katkısız ve Cu katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin yapısal parametreleri 34

Tablo 3.2. Katkısız ve Zn katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin yapısal parametreleri 45



1. GİRİŞ

Elektronik ve dijital endüstrilerin genişlemesi ve hayatımızın her alanına girmesiyle birlikte, yüksek hassasiyetli, güvenilir, entegre, düşük gürültü ve düşük güç tüketen elektrik bileşenlerinin üretilmesi ve geliştirilmesi çok önemli bir husus haline gelmiştir (Chuang vd 2015). Bununla birlikte malzemelerin yapısı, özellikleri ve işlenişi arasındaki ilişkiler tam olarak anlaşıldığında ve özümsemiğinde, doğanın bize verdiği hammaddeleri daha elverişli hale getirip bilim adamları olarak bunları geliştirerek daha üstün teknolojilere dönüştürebiliriz.

Günümüzde ince film malzemelerindeki araştırma ve çalışmaların hız kazanmasıyla birlikte meydana gelen hızlı değişim yeni işlemlerin, malzemelerin ve teknolojilerin gelişimi için yeni fırsatlar oluşturmaktadır. Bu yüzden, çeşitli uygulamalardaki ince film performans ve yapısı ile ilgili temel fiziksel ve kimyasal özelliklerin önceden bilinen özelliklerini geliştirmek ve bu alandaki ilerlemeyi arttırmak için birçok deney yapılmış ve model sistemler geliştirilmiştir. Yeni ince film sistemlerinin geliştirilmesinin önkoşulu ise deneysel ve teorik incelemelerin birleştirilmiş sonuçları ile yapı ve performanslarının şekillendirilmesidir. İnce film bilimi ve teknolojisi özellikle mikroelektronikte kullanılıyor olsa da iletişim, optik elektronik, her türlü kaplamalar ve enerji üretimi ve koruma stratejilerinde ve buna benzer birçok uygulamalarda kullanılmaktadır. Bu durum bilimsel çalışmalarının sayısının ve ince film teknolojilerine olan ilgiyi arttırmaktadır. Çok fazla sayıda ince filmleri ve yüzeyleri karakterize etmek için geliştirilmiş karmaşık analitik alet ve teknik, disiplin ve bilimsel çaba bulunmakta ve zaten vazgeçilmez hale gelmiştir. Ve ileride İnce film bilimi ve teknolojisi, gelecekte ülkelerin rekabet gücünün ana yükünü taşıyacak ve ileri teknoloji endüstrilerinde çok önemli bir unsur olacaktır (Hass vd 1969).

İnce filmler üretmede amacımız genellikle katıların yüzey özelliklerini; İletim, yansıma, soğurma, sertlik, aşınma direnci, korozyon, geçirgenlik ve elektriksel davranış, vb. karakteristik özelliklerini iyileştirmeye çalışmaktır. İnce film, nanometre ile mikrometreler mertebelerinde kalınlığa sahip çeşitli katmanlardaki malzemelere

verilen isimdir. Temel olarak İnce film üretim yöntemleri genellikle 2 kategoride incelenmektedir.

-Fiziksel depolama yöntemleri

-Kimyasal depolama yöntemleri

Fiziksel depolama mekanik, elektromekanik veya termodinamik süreçler kullanılarak bir alt taban üzerinde kaynaktan alınan materyalin biriktirilmesi şeklinde meydana gelen ve yaygın kullanılan bir yöntemdir. P - tipi ve n - tipi malzemelerin gerekli birleşim oluşturacağı yarı iletkenlerin üretiminde büyük ölçüde kullanılırlar (Thirumalai 2017).

Kimyasal depolama; bir çözelti içerisinde meydana gelen reaksiyon yardımıyla katı bir alt taban üzerine ince film oluşturma tekniğidir. Bu yöntem ucuz, hazırlaması kolay ve gerekli aletleri kolayca temin edebileceğimizden dolayı kullanabileceğimiz pratik ve etkili bir yöntemdir. Kimyasal depolama yöntemini aşağıda sıraladığımız temel prensipleri sağlayan herhangi bir bileşikle kullanılabilir;

1. Bileşik basit çökelmeyle yapılabilir. Bu genel olarak iyonik reaksiyonla oluşturulan bir stokiometri bileşiğin oluşumunu temsil eder,

2. Bileşik kullanılan çözeltide nispeten kararlı olmalıdır,

3. Bileşik çözeltide kimyasal olarak kararlı olmalıdır,

4. Eğer reaksiyon serbest anyonlar yoluyla sağlanıyorsa, o zaman bu anyonu ani çökeltmeden korumak için yavaş olarak üretilmesi sağlanmalıdır. Eğer reaksiyon kompleks-bozulma tipine sahipse, o zaman metal kompleksinin çözülmesi benzer olarak yavaş gerçekleştirilmelidir.

Bunların dışında bileşiğin alt taban üzerine yapışan bir filmi oluşturup oluşturmayacağı konusunda birçok faktör göz önünde bulundurulması gerekir (Güneri 2009).

1.1. Mangan

Mn hem endüstride (Kumar vd 2018) hem de tıp alanında (Belkhedkar vd 2014) kullanılan önemli bir elementtir. Simgesi Mn ve atom numarası 25 olan mangan ilk

kez 1740 yılında ayrı bir kimyasal element olarak kabul edildi. Dünyadaki kullanım alanlarıyla aynı oranlarda Türkiye 'dede mangan başlıca demir-çelik ve kimya sanayiinde kullanılmaktadır. Çoğunlukla mangan tüketiminin yaklaşık % 95'i (parça mangan cevheri ve alaşımları şeklinde) demir-çelik endüstrisinde, % 5'i de kimya sanayiinde (suni gübre, cam, pil, seramik, oto boyası, refrakter, çimento, ilaç, fotoğrafçılık, petrokimya ve elektronik endüstrisinde) kullanılmaktadır (www.mta.gov.tr). Mangan oksitler yüksek verimli malzemelerdir. Çünkü diğer metal geçiş oksitlerine kıyasla düşük maliyetli, doğal olarak bulunur ve çevre dostudur (Bayram 2018). Mangan oksit genellikle üç farklı oksit halinde (Mn^{2+} , Mn^{3+} ve Mn^{4+}) bulunur ve mangan tabiatında mangan dioksit (MnO_2), manganit (Mn_2O_3), hausmannit (Mn_3O_4) gibi oksit mineralleri şeklinde ve mangan silikat ($MnSiO_3$), mangat spat ($MnCO_3$), mangan sülfür (MnS) şeklinde bulunur (Lee vd 1991). MnO_2 pillerde bir elektrot malzemesi olarak ve ultrakapasitörlerde bir enerji depolama aygıtı olarak kullanılabilir (Ammundsen vd 2000). Mn_2O_3 oksidi, manyetik malzeme uygulamaları için çekici bir malzemedir (Shao vd 2004). Bununla birlikte Mn_3O_4 , şarj edilebilir lityum piller (Machefaux vd 2006) , elektrokimyasal sensörler (Machini vd 2013), elektrokimyasal malzemeler (Xing vd 2011) , süper kapasitörler (Huang vd 2006) gibi uygulamalarında kullanılabilir. Manganez çinko, ferrit gibi yumuşak manyetik malzemeler üretmek için (Armstrong vd 1996) , birçok fonksiyona sahip çok çeşitli enzimler için kofaktör görevi görür (Roth vd 2013) ve organik kirleticilerin oksidasyonu için bir fotokatalist olarak yaygın şekilde uygulanmıştır. Bunların dışında çeşitli uygulamalarda kullanılan güçlü bir malzeme olarak kabul edilir (Sheikhshoae vd 2017).

Son yıllarda, mangan oksitlerin dikkat çekici fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı bunlarla ilgili yapılan çalışmalar ve uygulamaları yoğunluk kazanmakta ve bilimsel ve teknolojik alanlarında çalışanların ilgisini çekmektedir (Ubale vd 2012). Mn_3O_4 , manganın kararlı oksitlerinden biridir (Gund vd 2013). Literatürden de anlaşılacağı gibi, birçok araştırmacı uygun metal iyonları ile katkılı mangan oksit ince filmlerin yapısal, morfolojik, optik ve elektrik özelliklerini araştırmıştır (Yang vd 2012).

Mn_3O_4 'ü aşağıda sıraladığımız yöntemlerle ince film olarak elde edebiliriz.

- 1- Hidrotermal (Shaik vd 2016)
- 2- Atomik katman birikimi (ALD) (Nilsen vd 2003)
- 3- Moleküler demet epitaksi (MBE) (Guo vd 1999)
- 4- Elektron demeti birikimi (Erlandsson vd 1993)
- 5- Metal organik kimyasal buhar birikimi (MOCVD) (Gorbenko vd 2002)
- 6- Elektrokimyasal depolama (ECD) (Hu vd 2003)
- 7- Sol-jel yöntemi (Chen vd 2009)
- 8- Darbeli lazer birikimi (PLD) (Xia vd 2014)
- 9- SILAR yöntemi (Bayram vd 2018)
- 10- Kimyasal banyo depolaması (CVD) (Xu vd 2006)

gibi yöntemlerle elde edilebilir. Bu kimyasal yöntemler arasında SILAR yöntemi düşük maliyetli ve düşük sıcaklıkta kimyasal çözeltiyle ince film elde edebileceğimiz bir yöntemdir.

SILAR yöntemi alt taban yüzeyinde sıralı reaksiyona dayanan sistemlere göre nispeten daha az araştırılan bir yöntemdir (Dubal vd 2010). Çözeltideki katı faz ile çözülmüş iyonlar arasında heterojen reaksiyona olanak sağlayan her bir döngüde tekrarlanan durulama işlemi vardır. SILAR yönteminin katmanlı büyüme modu, mükemmel malzeme kullanım verimliliği, ince film oluşma sürecinde çok iyi kontrol ve herhangidir yüzeye yüksek oranda biriktirme kabiliyeti gibi kendine özgü avantajları vardır. Diğer kimyasal yöntemlerle karşılaştırıldığında, SILAR yöntemi, oda sıcaklığında kaliteli nanokristalin ince filmler üretmek için basit, düşük maliyetli ve doğa dostu bir kimyasal yöntemdir (Shaikh vd 2018).

1.2. Bugüne Kadar Yapılan Çalışmalardan Bazıları

Ubale ve arkadaşları (2012) SILAR yöntemiyle oda sıcaklığında cam yüzeye Mn_3O_4 yarıiletken ince filmini başarılı bir şekilde büyültmüşlerdir. Büyütülen bu Mn_3O_4 ince filminin XRD, FESEM, EDAX, AFM ve FTIR analizlerini yapmışlar. Bu incelemelerde büyülttükleri Mn_3O_4 'ün optik band aralığını 2,70 eV, aktivasyon enerjisini 0,14 eV bulmuşlardır. 303 k sıcaklığında elektriksel direncini 0.86×10^2 bulmuşlar ve değer in sıcaklıkla azaldığını tespit etmişler Mn_3O_4 ince filminin

ölçümleri yaparak p tipi yarıiletken olduğunu doğrulamışlardır. Böylece SILAR yönteminin ekonomik ve basit olduğu kanıtlanmışlar ve ticari uygulamalar için kullanışlı bir materyal olabileceği değerlendirmişlerdir (Ubale vd 2012).

Dubal ve arkadaşları (2009) Çalışmalarında Mn_3O_4 ince filmlerini CVD metodu ile cam alt taban üzerine Mn_3O_4 saf tetragonal hosmanit yapılı polikristal yapısında büyütmeyi başarmışlar. FTIR spektrumu ile ölçüleri aldıklarında 1400 cm^{-1} 'in altındaki bandlarında Mn_3O_4 bileşiğinin oluşumunu göstermişlerdir. Mn_3O_4 filmin hidrofilik olduğunu göstermiş ve yüzeyinin temas açısını 60 derece olarak bulmuşlardır. Band aralığını 2,5 eV olarak bulmuşlardır. Bu sonuçlara dayanarak Mn_3O_4 'ü iyi bir süperiletken olabileceğini söylemişlerdir (Dubal vd 2009).

Dubal ve arkadaşları (2010) başka bir çalışmalarında Mn_3O_4 ince filmlerini basit ve ucuz bir yöntem olan SILAR yöntemiyle büyültmüşlerdir. XRD analizini yaparak Mn_3O_4 ince filminin tetragonal hausmannit yapısında olduğunu göstermişlerdir. Rom taramalı elektron mikroskop görüntülerinde Mn_3O_4 film yüzeyinin üçgen şekilli tanelerle kaplandığı görmüşler. Film üzerinde su damlatarak Mn_3O_4 filmin hidrofilik olduğunu göstermiş ve yüzeyinin temas açısı 55 derece olarak bulmuşlardır. Optik çalışmalarında band aralığı enerjisini 2.36 eV olarak bulmuşlardır. Mn_3O_4 elektrodu, CVD yöntemi ile hazırlanan Mn_3O_4 filmleriyle karşılaştırıldığında 0.14 F cm^{-2} arayüz kapasitansı ve 314 F g^{-1} gibi süper kapasite sergilemiş olduğunu görmüşler. Bu sonuçlar, kimyasal olarak çökelmiş Mn_3O_4 ince filminin, elektrokimyasal kapasitör için elektrot malzemesi olarak kullanılabilir bir aday olduğu kanısına varmışlar (Dubal vd 2010).

Larbi ve arkadaşları (2014) Mn_3O_4 ince filmlerini cam yüzeye spreylendirilerek piroliz tekniği kullanarak büyültmüşler. XRD analizini kullanarak numunelerin kristal yapısının doğru olduğunu teyit etmişler. Büyüttükleri filmlerin optik incelemesinde yaptıklarında doğrudan band boşluğu enerjisini 2,23 eV olarak bulmuşlardır. Buda iyi bir iletim ve görünür bölgede yüksek bir soğurma olduğunu ve ilgi çekici bir materyal olarak uygulanabilirliğini göstermiş. AC iletkenliği farklı frekanslarda artan sıcaklık ile arttığını ve ωs (burada s sıcaklık ile lineer olarak azalan frekans üst değeridir) ile orantılı olduğunu gözlemlemişler. Dielektrik sabiti (ϵ)'nin artan bir frekansla azaldığını, bunun bir dielektrik gevşeme olayı olduğunu ve sıcaklığın artmasıyla

sabitenin arttığını, sıcaklıkla sistemin polarizasyonunda bir artışa neden olduğunu gözlemlemişler. Empedans analizinden hesapladıkları aktivasyon enerjisi iletkenlik çalışmaları emsalleriyle benzer olduğunu göstermişler. Süreçlerin aynı iletim mekanizması ile ilişkili olduğunu göstermişlerdir (Larbi vd 2014).

Ulutaş ve arkadaşları (2016) yaptıkları çalışmada Mn_3O_4 ince filmi, kimyasal banyolar biriktirme yöntemi ile cam yüzeylere büyütülmüş ve polikristalin fazda tetragonal yapıda oluşturduğunu görmüşler. XRD analiz ölçümü ile Mn_3O_4 ince filmin yapısal analizini incelemişler. İnce filmin p-tipi yarıiletken yapısında olduğunu ve tavlama sıcaklığına bağlı olarak ölçülen değerlerin değiştiğini söylemişlerdir. İnce filmin oda sıcaklığında optik iletimi ve enerji band aralığı tavlama sıcaklığı arttıkça azaldığını, Tavlama sıcaklığına bağlı olarak, sönüm katsayısı (k) ve kırılma indisi (n) arttı, k 'yı 0.024 - 0.154 aralığında bulmuşlar ve n 'yide 1.79 - 3.84 aralığında hesaplandığını bize göstermişlerdir (Ulutaş vd 2016).

Gund ve arkadaşları (2013) özetle, Mn_3O_4 kompozit elektrotlarını basit ve ucuz olan SILAR yöntemi ile imal etmişler. Ürettikleri bileşik elektrotların kapasitans değerini $344 F g^{-1}$ olarak bulmuşlar. EIS ölçümü yaparak oldukça gözenekli kompozit elektrodun düşük empedans sağladığını, bu nedenle interkalasyon ve de-interkalasyon için iyonlara kolay erişildiğini göstermişler. Bu nedenle, SILAR yöntemi ile Mn_3O_4 kompozit elektrotlar, süperkapasitör uygulamaları için umut verici bir potansiyele sahip bir malzeme olduğu sonucuna ulaşmışlar. Bu yöntemle aynı zamanda diğer metal oksitlerin ve grafen oksitli bileşik elektrotların hazırlanması için de kullanılabileceğini sonucuna varmışlar (Gund vd 2013).

Belkhedkar ve Ubale çalışmalarında 63 nm, 99 nm ve 141 nm kalınlığında Mn_3O_4 nanokristalin ince filmleri, SILAR yöntemi ile oda sıcaklığında cam yüzeylere başarıyla sentezlenmişler. XRD, SEM ve AFM analizlerini incelenerek Mn_3O_4 nanokristaller olduğu teyit etmişler. 63 nm kalınlığındaki Mn_3O_4 filminin optik band aralığı enerjisini 2.86 eV olarak bulmuş ve film kalınlığı 141 nm 'ye yükseldiğinde 2.70 eV 'ye düştüğünü göstermişler. Mn_3O_4 ince filminin elektriksel direncini $103 \Omega cm$ olarak hesaplamışlar ve film kalınlığı arttıkça bu değer azaldığını görmüşlerdir. Termo-emf ölçümleri olarak Mn_3O_4 ince filmlerinin p-tipi olduğunu doğrulamışlar.

Ürettikleri Mn_3O_4 ince filmin *E. coli* mikroorganizmalarına karşı antibakteriyel davranışında belirgin bir artış gözlemlemişler.

Olmos ve arkadaşları (2005) oda sıcaklığında polar çözücü DMF-H₂O'nun (% 10) bir karışımı içinde manganez (II) asetatın basit bir şekilde çözünmesinin adımıyla Mn_3O_4 nanopartikülleri elde etmek için kullanılabileceğini kanıtlamış. Bu yeni sentez yönteminin temiz ve çoğaltılabilir, karmaşık aygıtlar ve gelişmiş teknikler ile şablonlar gerektirmediğini ve farklı metal oksitleri elde etmek için diğer geçiş metali asetatlarına kadar uzatılabileceğini belirtmişler. Bu olasılığı araştırmaya yönelik çalışmaların laboratuvarında halen araştırılmakta olduğunu söylemişler (Olmos vd 2005).

Xing ve arkadaşları (2011) Nanoyapılı Mn_3O_4 'ü oksidasyon - çökeltme yöntemi ile düşük sıcaklıkta basit bir şekilde başarıyla hazırlamışlar. Sitrik asit ve tartarik asit ilave ederek parçacıkların büyüklüğünü önemli ölçüde azaltmışlar ve bu şekilde Mn_3O_4 nanopartiküllerin özgül yüzey alanını arttırmışlar. Sitrik asit ve tartarik asit ilavesiyle hazırlanan numunelerin daha büyük yüzey alanlarına bağlı olarak 171 F g⁻¹ ve 172 F g⁻¹ 'lik daha yüksek bir özgül kapasiteye sahip olduğunu gözlemlemişler. Ve bu basit yöntemle büyük ölçekli üretimler içinde mümkün olabileceğini söylemişlerdir (Xing vd 2011).

Shao ve arkadaşları (2004) 50 nm -200 nm 'lik çaplara sahip elektrot malzemesi olan Mn_3O_4 nanofiberleri üretmişler. Bu yolla, inorganik malzemelerin nanofiberlerinin yapılması için yeni bir kapı açabileceğini düşünmüşler. Sol-gel yöntemi parametrelerini değiştirerek, daha küçük çaplı inorganik materyallerin nanofiberlerini yapılabileceğini söylemişlerdir (Shao vd 2004).

Machefaux ve arkadaşları (2006) Cobalt ve Alüminyum katkılayarak Mn_3O_4 'ü elektrokimyasal yöntem kullanarak büyültmüşlerdir. Katyon durumundaki bu yapılar bileşiğe kolayca katılandığı görmüşler. Elektrokimyasal işlemlerin, katılan katyonunun mevcudiyetine veya yapısına bağlı olmadığını gözlemlemişler (Machefaux vd 2006).

Machini ve arkadaşları (2013) çalışmalarında, hausmannit tipi manganez oksitin sodyum iyonu için katılama malzemesi olarak kullanılabileceğini göstermek istemişlerdir. Önerdikleri sensörün ömrünü en az altı ay ve aynı elektrot yüzeyi

kullanılarak 300'den fazla voltametrik ölçüm yapılabileceğini bulmuşlar. Lityum iyonlarında ise sensörün voltametrik ölçümlerinde pozitif etkisi olduğunu göstermiştir. Bununla birlikte, araştırdıkları diğer katyonlarda sensörün elektrokimyasal tepkisinde belirgin bir etki olmadığını göstermişlerdir (Machini vd 2013).

Ullah ve arkadaşları (2013) Mn_3O_4 'leri, 80 °C'de gliserol kulalanarak uygun maliyetle başarılı bir şekilde büyültmüşlerdir. XRD analizleri Mn_3O_4 'ün 200 °C ile 700 °C aralığındaki ısıl işlemi sırasında sıcaklığa bağlı termal stabilite ve faz dönüşümünü göstermişler. XRD analizleri 700 °C 'de Mn_5O_8 fazı ve 700 °C 'de Mn_2O_3 fazının oluşumunu göstermişlerdir. X-ışını yapısal analizleri ile Mn_3O_4 , Mn_5O_8 ve Mn_2O_3 'lerin sırasıyla tetragonal, monoklinik ve kübik sistemlerde kristalize olduğunu göstermiştir. Yapısal incelemeler, MnO_x türlerinin kafes sabitlerinin, parçacık boyutlarının, kristal yapılarının ve yüzey morfolojilerinin sıcaklığa bağlı olduğunu ortaya koymuşlardır (Ullah vd 2017).

Bernard ve arkadaşları (1993) Raman spektroskopisinin kullanarak farklı mangan oksitlerin elektrokromik reaksiyonları izlemişler. (Bernard vd 1993).

Yang, darbeli lazer biriktirme teknikleri kullanılarak kobalt katkılı mangan oksit ince filmler elde etmiş ve ince filmlerin süperkapasitör özelliklerini incelemiştir (Yang, 2012).

Moon ve arkadaşları, Lityum katkılı mangan oksit ince filmlerin yüzey morfolojisi ve elektrokimyasal özelliklerini araştırmışlar (Moon vd 2003).

Sheikhshoaie ve arkadaşları Talyum katkılı Mn_3O_4 ince filmlerinin katkı oranına bağlı olarak 24 saat içinde, görünür ışık-bazlı fotokatalitik aktivitenin % 82'sine ulaştığını bulmuştur (Sheikhshoaie vd 2017).

Ramezanpour ve arkadaşları katkısız ve Vanadyum katkılı Mn_3O_4 ince filmler büyültmüşler. Vanadyum katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin katkısız Mn_3O_4 ince filmlerinden daha yüksek fotokatalitik aktivite gösterdiklerini ve bu aktivitenin katkı oranına bağlı olarak arttırılabileceğini bildirmişlerdir (Ramezanpour vd 2017).

Bayon ve arkadaşları Cu katkılı mangan oksit ince filmlerin optik özelliklerini incelemiştir (Bayon vd 2007).

Hussain ve arkadaşları darbeli lazer birikimi ile büyütülen lityum katkılı manganez oksit ince filmlerin yapısal ve elektrik özelliklerini araştırmışlardır (Hussain vd 2008).

Singh ve arkadaşları, darbeli lazer birikimi ile büyütülen lityum katkılı manganez oksit ince filmlerin yapısal ve elektrokimyasal özelliklerini araştırmışlardır (Singh vd 2002).

Dakhel, termal çöktürme yöntemi ile Silisyum katkılı manganez oksit ince filmlerindeki doğru akım iletim mekanizmalarını incelemiştir (Dakhel 2007).



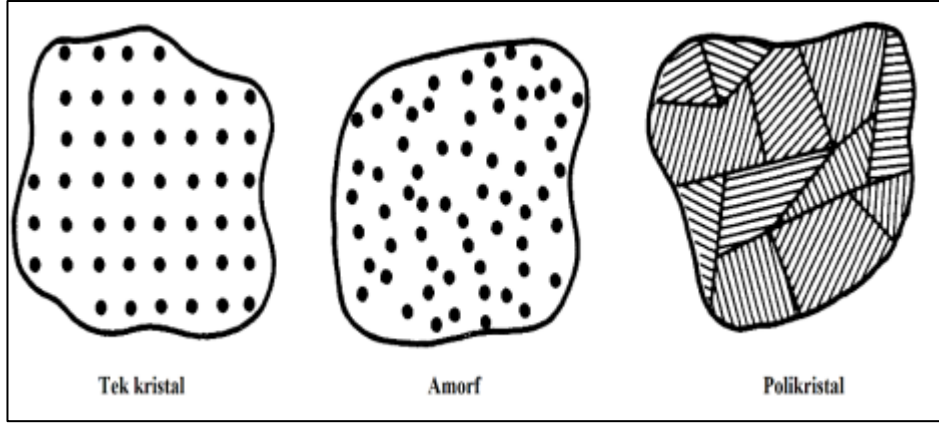
2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Yarıiletken Teknolojisi

Elektronik ile ilgili konuların anlaşılmasında atomun yapısının iyi bilinmesi önemli ve gereklidir. Tüm maddeler elementlerden oluşur ve maddeler atomik yapılarına göre sınıflandırılır ve incelenebilir. Maddeler elektrik akımının iletme oranlarına göre 3 e ayrılır; iletken, yalıtkan ve yarıiletken. Yarıiletkenler, elektrik akımının geçip geçmemesine bizim karar verdiğimiz ve kontrol edebildiğimiz malzemelerdir. Yarıiletkenler normalde yalıtkan olup elektriksel şartlar sağlandığında iletme devre elemanlarıdır. Yarıiletken atomların son yörüngesinde 4 elektron bulunur. Yarıiletkenler bileşik ve element halinde bulunabilirler. Katkılama yapılan yarıiletken malzemelere katkılı malzeme adı verilir. Yarıiletken teknolojisinde katkılandırılmış n-tipi ve p- tipi malzemelerden faydalanılır (Selek 2008).

2.2. Kristal Yapı

Katılar kristal yapılarına göre, en genel olarak amorf, polikristal ve tek kristal olmak üzere üç guruba ayrılmaktadır. Her bir tip malzeme içerisinde bulunan düzenli bölgelerin, boyutları dikkate alınarak karakterize edilmektedir. Bir düzenli bölge atom ve moleküllerinin geometrik şekilde iltizamla dizilmeleri veya periyodik olacak şekilde dizilişleri ile oluşan uzaysal olan bir hacimdir. Amorf malzemelerde düzen sadece birkaç atom ya da molekül mertebesinde iken, polikristalde atom ve moleküllerin, boyutlarındaki düzenlilik daha yüksek boyutlarda olacaktır. Bu düzenli bölgelerin veya tek-kristal alanların yönetimi ve büyüklüğü bir diğerine göre farklıdır. Tek-kristal bölgeleri taneler olarak adlandırılır ve biri diğerinden tane sınırı ile ayrılmaktadır. İdeal olarak, tek-kristal maddeler, maddenin bütün hacmi boyunca düzenli geometrik periyodikliğe uyan yüksek derecede bir düzene sahiptir. Tek kristal malzemelerin tek kristal olmayan malzemelere göre avantajı tane sınırlarının elektriksel karakteristikleri değiştirmesinden dolayı elektriksel özelliklerinin daha iyi olmasıdır (Neamen, 2007).



Şekil 2.1. Genel kristal tipleri (Neamen, 2007)

2.3. Yarıiletkenlerin Yasak Enerji Aralığına Etki Eden Faktörler

Yarıiletkenlerin band aralığına etkileyen faktörleri sıralayacak olursak:

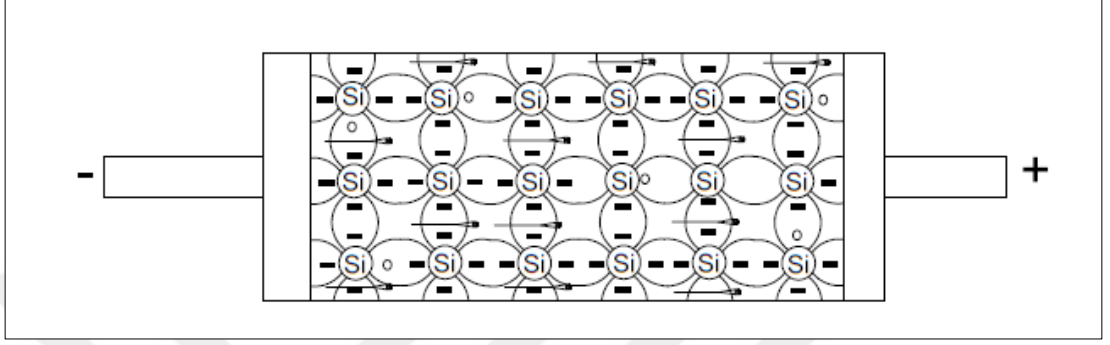
1. Sıcaklık
2. Kusur konsantrasyonu
3. Manyetik alan
4. Elektrik alan
5. Basınç

olarak sıralanabilir (Sakar 2016).

2.6. Elektron ve Oyuk Akımı

Şekil 2.2.'de gösterildiği gibi bir silisyum kristaline gerilim uygulandığında iletim bandında bulunan başıboş olan serbest elektronlar kolaylıkla pozitif kutup tarafına çekilir. Yarı iletken madde içindeki serbest elektronların bu şekilde negatif kutuptan pozitif kutba doğru olan hareketine elektron akımı denir. Başka bir akım şeklide valans düzeyinde meydana gelir. Valans bandından ayrılan elektronlar hala kendi atomuna bağlıdır ve kristal yapı içinde rastgele hareket edecek şekilde serbest değildirler. Bundan olayı bir valans elektronu enerji seviyesindeki küçük bir değişiklikle yanındaki bir boşluğa hareket edebilir. Böylelikle geldiği bir yerde yine başka bir oyuk bırakmış olur. Neticede elektron akımının yönü ile oyuk akımının yönü birbirine zıt meydana gelmektedir. Elektron akımı negatif kutuptan pozitif kutba doğru

olmasına rağmen elektrik devrelerinde devre analizi yapılırken akım yönü çoğunlukla pozitif kutuptan negatif kutba doğru alınır. Yani burada oyukların akış yönü baz alınır. Bu akım yönünde geleneksel akım yönü ismi verilir. Bu durum elektronikte ikilem oluşturmaktadır (Demirel 2015).



Şekil 2.2. İletim bandındaki serbest elektronların negatif kutuptan pozitif kutba hareketi

2.7. İnce Film Büyütme İşlemi

Herhangi bir ince film katkılama işlemi üç ana basamak içerir:

1. Çalışmada en uygun sonucu verebilecek atomik, moleküler ya da iyonik türlerin üretimi
2. Üretilen yapıların alt tabakaya geçişini sağlayacak bir ortam
3. Alt tabaka üzerine yoğunlaştırma

Burada SILAR metoduyla yapılmış bir çalışma konu edilecek (Özakın 2010).

2.7. Bir Elektrik Alanda Taşıyıcıların Sürüklenmesi

Kristallerin ideal yapılarındaki elektron hareketini düşünmeyip gerçek kristal yapılarını düşündüğümüzde bazı kusurlarla karşılaşırız. Bunlar arayer atomları, atomların yanlış yerleşimi veya eksikliğinden kaynaklanan boşluklar veya kirlilikler gibi kusurlar ve ayrıca atomlar buldukları denge konumu etrafında titreşim (bu titreşimlerin genliği sıcaklığa bağlıdır) hareketleri yaparlar. Fonon denen kavramda bu titreşim çalışmasının bir kristal boyunca ısı ve titreşim ilerlemesini temsil eden izafi olarak ifade edeceğimiz sözde parçacıktır. Bu kristal kusurlar ve fononlardan

kaynaklanan bozulmalar elektronlarında etkileyerek enerji ve momentum prensiplerine uyan bir dizi çarpışmalar olarak gözlemlenebilir (Aydoğan 2011).

Elektron topluluğunun değişim durumlarını inceleyelim. Tüm elektronlar arasında $t=t_0$ 'da $n(t_0)$ tane elektron çarpışmaya maruz kalır. $t > t_0$ 'da elektronların bazıları yeni çarpışmalara maruz kalacaklardır. Bundan dolayı $t > t_0$ 'da henüz çarpışmaya maruz kalmamış daha az sayıda, $n(t)$ elektron vardır. Bu $n(t)$ elektronlarını sayısı aşağıdaki denkleme göre; t ve $t+dt$ zaman aralığında dn kadar azalır.

$$dn = -\frac{1}{\tau_n} n(t)dt \quad (1)$$

Bu denklemde t_0 ve t arasındaki integrali alarak, t_0 'dan beri maruz kalmamış elektronların değişimi aşağıdaki denklemde verilmiştir;

$$n(t) = n(t_0)\exp\left[-\frac{(t-t_0)}{\tau_n}\right] \quad (2)$$

Zamandan bağımsız bir elektrik alanın (E) bir elektron üzerinde etkisini inceleyelim. m_e^* etkin kütlelerine sahip serbest parçacığın hareket denklemini;

$$n(t) = n(t_0)\exp\left[-\frac{(t-t_0)}{\tau_n}\right] \quad (3)$$

denklemini kullanılarak ve etkin kütlelerin izotropik olduğu farz edilerek t zamanda t_0 'dan beri çarpışma yapmamış bir elektronun hızı,

$$v(t) = v(t_0) - \frac{1}{m_e^*} q(t - t_0)E, \left(\int_{v(t_0)}^{v(t)} dV = \frac{-qE}{m_e^*} \int_{t_0}^t dt \right) \quad (4)$$

t_0 'da $v(t_0)$ ortalama hızı sıfıra eşit olduğundan (izotropik çarpışma olayları başlangıç varsayımlarımızdan biridir)

$$v(t) = -\frac{1}{m_e^*} q(t - t_0)E \quad (5)$$

yazılabilir.

Elektrik alanın uygulanması sonucunda sürüklenme hızı;

(dn ve $n(t)$ yerine yazılırsa)

$$v_{dn} = \frac{1}{n(t_0)} \int_{n(t_0)}^0 \frac{-1}{m_e^*} q(t - t_0)E (-dn) \quad (6)$$

olur.

2.8. Katkı Atomlarının Soğurması

Katkı atomlarında soğurma olayı, katkı konsantrasyonuna ve katkılama türüne bağlıdır. Katkılı yarıiletkenlere gelen foton enerjisi, E_g 'den küçük ise valans bandındaki bir elektron iletkenlik bandına uyarılamayacak ve bu fotonun donör veya akseptör atomlar tarafından soğurulması ihtimali artacaktır. Bu şekilde katkı atomlarının iyonlaşması, soğurma tayflarında keskin pikler şeklinde görülür (Astam 2010).

2.10. Kristaldeki Elektronun Etkin Kütlesi

Elektronun ivmesine a ; bir elektronun kütlesine m dersek D_1 ş kuvveti yani F ;

$$F = ma \quad (11)$$

eşitliği ile tanımlarız. Vakumdaki bir elektronun kütlesi bir kristaldeki elektronun görünür etkin kütlesinden farklı olacaktır.

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \Rightarrow m = \frac{\hbar^2}{d^2 E / dk^2} \quad (12)$$

Burada kütle sabittir. Buradaki elektronun vakumdaki kütlesidir. O da

$$m = m_0 = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg} \quad (13)$$

gramdır.

Bir enerji bandındaki elektronun kütlesini hesaplırsak;

$$m^* = \frac{\hbar^2}{d^2 E / dk^2} \quad (14)$$

Buradaki kristaldeki elektronu etkin kütlesidir.

Elektron enerji bandının üst yarısında ise etkin kütlesi negatif, alt yarısında ise pozitif ve ortasına yakın ise sonsuz olmaya meyillidir (Colinge 2005).

2.11. SEM

Taramalı elektron mikroskobu yani SEM nanometreden mikrometreye kadar görüntüleri elde etmeye yarayan mikroskoptur. Bu mikroskopta görüntüyü büyültmek için ışık yerine elektron demeti kullanılır. Bunu nedeni yüzeyin daha büyük görüntüsünü elde etmek ve bu görüntünün çözünürlüğünü arttırmak içindir. SEM tekniği ile elde ettiğimiz görüntüde biz numune yüzeyin kimyasal bileşimini, yüzeyin haritasını, kristal yapısını ve malzemedeki diğer yönelimleri hakkında bilgi alırız SEM tekniğini basit bir şekilde anlatmak gerekirse katı numune yüzeyine yüksek enerjili

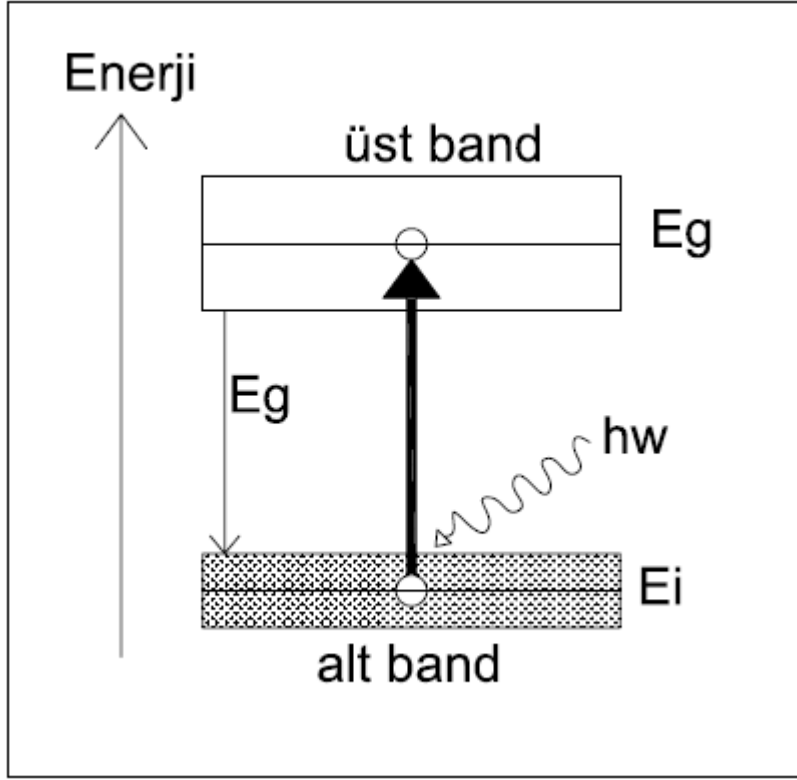
elektron demeti uygulanır. SEM tekniği bu bilgileri uygulanan elektron demetlerinin numune ile etkileşimi sırasında oluşturduğu sinyal değişimlerini kullanarak oluşan verileri toplayıp bu veriler yardımıyla görüntü oluşturur. SEM tekniği ile yaklaşık olarak ebatları 5 µm-1 cm arasında değişen numuneleri görüntüleyebiliriz. SEM de uygulanacak malzeme katı olması gerekmektedir. SEM ile ışık mikroskoplarını karşılaştırdığımızda SEM in ışıktan 100.000 kat daha büyük bir büyütme ve ışık mikroskobundan 100 kat daha fazla bir derinlik bilgisini bize verdiğini görürüz (Aydoğan 2015).

2.12. Bandlar Arası Geçişler

Atomun yalıtılmış durumdaki enerji seviye diyagramı ayrıık enerjilere sahip durumlardan oluşur. Optik geçişler, soğurma ve emisyon bu seviyeler arasında spektrumda keskin hatlara neden olur. Bandlar arasında enerji aralığı E_g band aralığı olarak isimlendirilir. E_i 'ye iletkenlik bandındaki enerji seviyesi, E_f 'yede fermi enerjisi ve $\hbar\omega$ ' yede fotonun enerjisi dersek; Geçiş esnasında bir elektron bir foton soğurarak düşük enerjili bir banddan yüksek enerjili bir banda atlar bandlar arası geçiş enerji korunumu yasası uygulandığı zaman aşığıdaki eşıitliği elde ederiz (Fox 2014).

$$E_f = E_i + \hbar\omega \quad (15)$$

Bu durumda E_g ise $(E_f - E_i)$ 'nin minimum değeridir. Buda soğurmanı bir eşik davranışını bizlere gösterir.



Şekil 2.3. E_f ile E_i arasındaki optik soğurma, E_g iki band arasındaki enerji farkı

2.13. XRD

X ışınlarının 1895' de, Alman bilim adamı Röntgen bulmuştur. Röntgen, vakumlu tüplerle yaptığı çalışmalar sırasında, anot ve katotdan oluşan vakumlu tüpleri incelerken, katottan kopan elektronlar anoda ulaşırken cama çarptığını ışınlar meydana geldiğini gözlemlemiştir. İndüksiyon bobinine bağladığı crooks tüpünden yüksek gerilimli elektrik akımı geçirdiğinde, tüpten oldukça uzakta durmakta olan cam bir kavanoz içindeki baryumlu platinsiyenür kristallerinde bir takım pırıltıların oluştuğunu gözlemiş; bu tür pırıltılara neden olan ışınlar, o ana kadar bilinmemesinden dolayı "X-ışınları" adını vermiştir.

1912 yılına gelindiğinde Laue tarafından X ışınlarının kristalden kırınımı keşfetti ve üç boyutlu kırınım ağı olarak kullanılabileceğini öne sürdü. Böylece kırınım kurallarını kullanarak maddenin ince yapısını araştırmak için X-ışını kırınımı adıyla yeni bir yöntem bulunmuş oldu.

2.13.1. X Işınının Özellikleri

X-ışınları girişim, kutuplanma ve kırınım özellikleri olan elektromanyetik bir dalgadır. Bu elektromanyetik ışınma küçük dalga boyuna sahiptir. Hareket eden parçacığın bir dalgaya eşlik ettiğinden X ışınları ya parçacık ya da dalgalar olarak davranır ama aynı anda her iki durumu aynı anda olamaz. Bu X-ışınları kristal tarafından kırınıma uğrar ayrıca yüzeyden foto elektron kopmasına neden olur ve bu süreçler farklı zamanlarda meydana gelir (Köksal 2015).

2.13.2. Bragg Kanunu

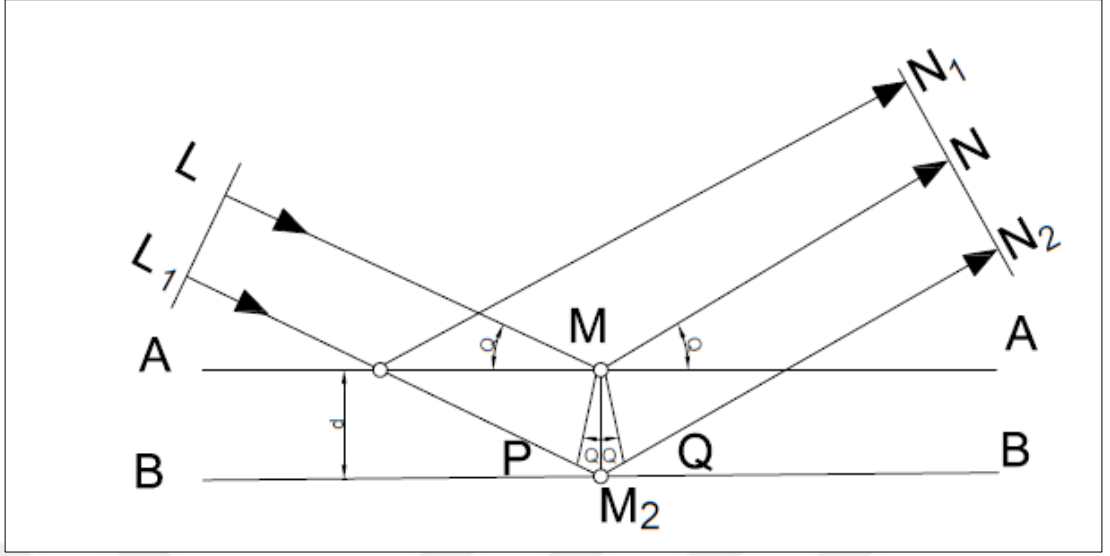
Bragg kanunu kristallerdeki kırınım olayını fiziksel bir modele oturtmamızı sağlayan çalışmalarda mühim sonuçlar çıkaran her zaman kullanabileceğimiz faydalı bir uygulamadır. Bragg kanunun şematik açıklamasını yaparsak önce kristal yapıdaki birbirine paralel 2 tane atomik düzlem düşünürüz. Bu düzlemlerin birine A diğerine B dersek X – ışını demetinin bu düzlemlere bir θ açısıyla gönderildiğini düşünürsek gelen ışınlar L_1L gelen doğrultuda dik bir dalga cephesiyle düşer. M, M_1 , M_2 noktalarında kristalin atomları bulunsun. Dalga cephesi kristale çarpıp saçılır. M noktasında saçılan ışın ve M_1 noktasından saçılan ışın N_1N_2 dalga cephesine geldiklerinde LMN ile $L_1M_1N_1$ birbirine eşitse iki ışında aynı fazda olacak ve birbirlerini güçlendireceklerdir. İki düzlem arasındaki d uzaklığı ve PMM_2 açısına eşit olan gelme açısı θ ' ya bağlı olarak yazılırsa (Durlu 1996)

$$PM_2 = M_2Q = d \sin \theta \quad (16)$$

bulunur. Her iki düzlemden geçen ışınların birbirlerini kuvvetlendirme koşulları;

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (17)$$

olacaktır.



Şekil 2.4. Bragg Kanunun şematik açıklaması

2.14. İnce Film Büyültme Yöntemleri

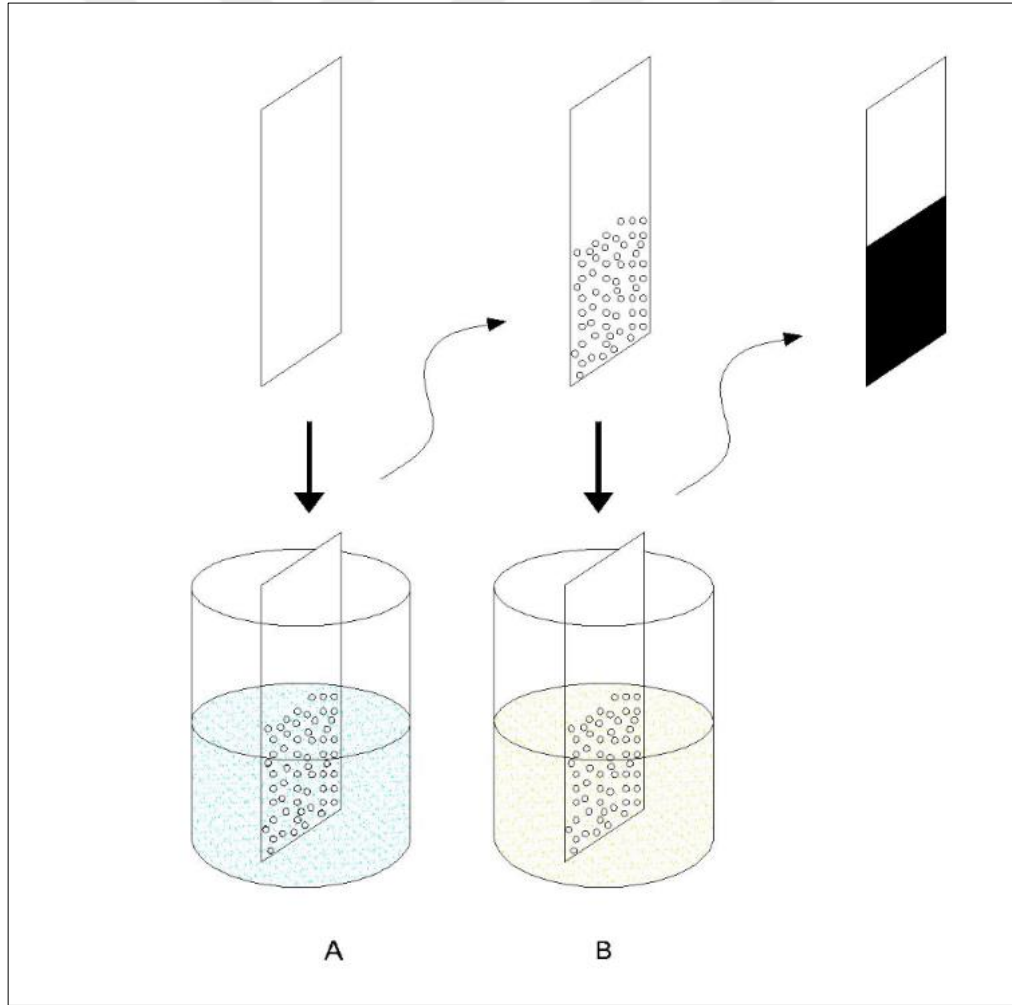
Yarı iletken ince film oluşturmak için birçok yöntem vardır. Bu yöntemlerin bir kısmı aşağıdadır:

- Kimyasal banyo depolaması Tekniği (CVD) (Yao vd 2005)
- Moleküler Demetle Kristal Büyütme Tekniği (MBE) (Kazmerski 1980)
- Sprey Piroiliz Tekniği (SP) (Ennaoui vd 1998)
- Radyo frekansı magnetron sıçraması Tekniği (Zhao vd 2004)
- Vakumlu Buharlaşma Tekniği (Ersan 2009)
- Püskürtme biriktirme Tekniği (Gelen 2016)
- Elektrostatik Püskürtme Destekli Buhar Biriktirme Tekniği (ESAVD)
- Fiziksel Buhar Taşınımı Tekniği (PVT)
- Sıcak Duvar Birikimi Tekniği
- SILAR Yöntemi (Olvera vd 2002)

2.15. SILAR

En eski ve en yaygın bir şekilde kullanılan film büyültme tekniği CVD'dir. CVD tekniğinde ince film çökelti için ihtiyaç duyulan öncüllerin tümü eş zamanlı bir

şekilde kapsayan bir reaksiyonda büyütülür. SILAR yöntemi CVD tekniğinin geliştirilmiş hali olarak kabul edilir. SILAR da ince film büyümesi belli bir döngü ile yapılan ardışık bir işlemdir. SILAR yöntemi alt malzeme yüzeyinde sıralı reaksiyona dayanan nispeten yeni ve daha az araştırılan bir yöntemdir. Çözeltideki katı faz ile çözülmüş iyonlar arasında heterojen reaksiyona olanak sağlayan her bir döngüde tekrarlanan durulama işlemi vardır. SILAR'ı diğer kimyasal yöntemlerle karşılaştırıldığında, oda sıcaklığında kaliteli nanokristalin ince filmler üretmek için basit, düşük maliyetli ve doğa dostu bir kimyasal yöntemdir. Elektronik uygulamalarında kullanılan ince filmleri oluşturmak için son senelerde çözelti fazlı teknikler basit kurulum, düşük fiyat ve düşük sıcaklıklarda çalışabilme gibi avantajlarından dolayı daha çok tercih edilmektedir.



Şekil 2.5. SILAR döngüsünün basit şekilde gösterimi

2.15.1. SILAR yöntemini avantaj ve dezavantajları

SILAR yöntemin katmanlı büyüme modu, mükemmel malzeme kullanım verimliliği, ince film oluşma sürecinde çok iyi kontrol ve herhangi bir yüzeye yüksek oranda biriktirme kabiliyeti gibi kendine özgü avantajları vardır. Oda sıcaklığında ve normal basınçta iyi kalitede ince film büyütme olasılığı, SILAR yönteminin diğer tekniklere göre en büyük avantajıdır. Ayrıca, vakum sistemleri gerekli olmadığından, SILAR biriktirme ekipmanı basit ve ucuzdur. Benzer şekilde, SILAR'da daha kolay ve daha güvenli bir çözüm olarak selenyum bileşikleri gibi, toksik kimyasallar da, SILAR'da daha kolay ve basit bir şekilde kullanılabilirler. Çevresel açıdan bakıldığında, SILAR'ın kayda değer bir avantajı, sistemin tamamen kapalı olması ve kullanılan tüm kimyasalların geri dönüştürülebilir olmasıdır. Diğer çözüm fazı yöntemleri ile karşılaştırıldığında, özellikle CVD ile karşılaştırıldığında, SILAR'ın önemli bir avantajı, birikme döngüleri sayısını kullanarak film kalınlığı üzerinde kolay kontrolünün sağlanmasıdır. Birazda dezavantajlarından bahsederek SILAR işleminin, özellikle buhar-faz tekniklerinden daha yavaş biriktirme yaptığından, diğer biriktirme tekniklerine göre dezavantajları da vardır. Bununla birlikte, ihtiyaç duyulan uzun durulama aşaması nedeniyle daha uzun çevrim süresi, birikmenin SILAR 'da oluşmasını daha yavaş olduğu anlamına gelir. Öte yandan, SILAR henüz endüstriyel olarak kullanılmadığından, işlem süreleri tam olarak optimize edilmemiştir. SILAR'ın yavaş büyüme oranını, geniş alanlı altlık malzemedede kullanılabilmesi ve aynı anda çok sayıda kullanılabildiğinden kusurlarını telafi edilebildiğini söyleyebiliriz (Mitzi 2009).

2.16. Film Kalınlığının Belirlenmesi

X yönündeki elektromanyetik dalga;

$$E = E_0 e^{i2\pi v(t - \frac{x}{v})} \quad (18)$$

ile bulunur. E ve E_0 elektrik alandır. Elektromanyetik dalganın ortam içindeki hızını v ile gösteririz, t 'de zamanı göstermektedir. Elektromanyetik dalga n kırılma indisli, x kalınlıklı bir film içine girdiğinde film çıkışındaki düzlem dalganın faz değışimi;

$$\Theta = \frac{n}{c} 2\pi v x = 2\pi \frac{n}{\lambda} x \quad (19)$$

İçten yansıyan ilk ışının ilk dalga arasında bir faz farkı oluşur. Bundan dolayı yapıcı ve yıkıcı girişim dediğimiz durumlar gözlemlenir.

$$\text{Yapıcı girişim} \quad x = \frac{x(2m+1)\lambda}{2n} \quad (20)$$

$$\text{Yıkıcı girişim} \quad x = \frac{x(2m+1)\lambda}{4n} \quad (21)$$

Bu şekilde ince bir filmde çıkan $\cos\theta$ faz farkıyla elektromanyetik dalgayıda hesaba katmış olduk (Metin 2002).

gözlenen 2 tepe olan λ_1 λ_2 dalga boylarının farkını alırsak n 'yi

$$n = \frac{1}{\left(\frac{1}{\Delta\lambda}\right)x} \quad (22)$$

buluruz.

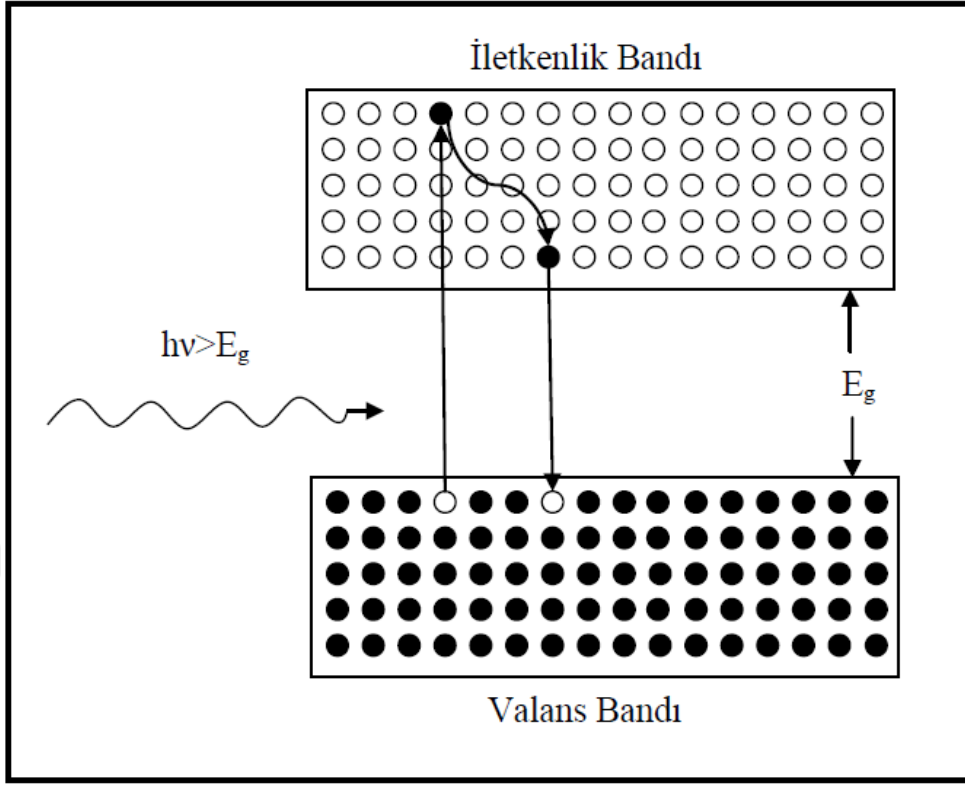
Farklı dalga boylarını olan kırılma indisleri mevcutsa aşağıdaki gibi formüle edilebilir.

$$x = \left\{ 2 \left[\frac{n(\lambda_1)}{\lambda_1} - \frac{n(\lambda_2)}{\lambda_2} \right] \right\} \quad (23)$$

2.17. Soğurma

Soğurma, ışığın bir cisim tarafından emilmesidir. Normalde elektronik polarizasyonla hafif maddenin bir fotonun enerjisinin bulunduğu optik olaydır. Metaller, emilimin bir sonucu olarak opak görünür ve daha sonra ince bir dış yüzey tabakası içinde ışık radyasyonunun yeniden yayılmasıyla ortaya çıkar. Soğurma, elektronların işgal edilmiş enerji durumlarından Fermi enerji seviyesinin üstünde boşta kalanlara uyarılması yoluyla gerçekleşir. Reemisyona, çürüme elektron geçişleri ile ters yönde gerçekleşir. Bir metalin algılanan rengi, yansıyan ışığın spektral bileşimi ile belirlenir. Metalik olmayan malzemeler görünür ışığa opak veya saydam olabilir ve eğer şeffaflarsa, sıklıkla renkli görünürler. Prensipte olarak, ışık radyasyonu bu malzeme grubunda, bu metallerin iletim özelliklerini de etkileyen iki temel mekanizma tarafından emilir. Bunlardan biri elektronik kutuplaşmadır. Elektronik polarizasyonla soğurma, yalnızca, bileşen atomların gevşeme frekansı yakınındaki ışık frekanslarında önemlidir. Diğer mekanizma, malzemenin elektron enerji bandı yapısına bağlı olan değerlik band-iletken band elektron geçişlerini içerir (Callister 2001).

Malzemenin kendi özelliğini yansıtan ışığı soğurması veya yansıtmasını bekleriz. İşte bizde malzemenin yoğunluğunu değiştirerek, çeşitli bileşen veya karışımlar oluşturarak malzemenin buna nasıl bir soğurma tepkisi oluşturduğuna ölçmeye çalışırız. Bunu da UV-görünür spektrofotometre dediğimiz cihazla ölçebiliriz. Bu sistemde belirli bir kaynaktan çıkan ışık veya ışın demeti bir cisim üzerinden geçirilir ve cismin arkasında bulunan sensör sayesinde kayıp kazanç miktarı izlenir. Bu kayıp kazanç miktarı bize cismin saydam ve opak arasındaki bilgiyi verir (Kıyak 2017).



Şekil 2.6. Bir fotonun optik soğurması

2.17.1. Soğurma katsayısının hesaplanması

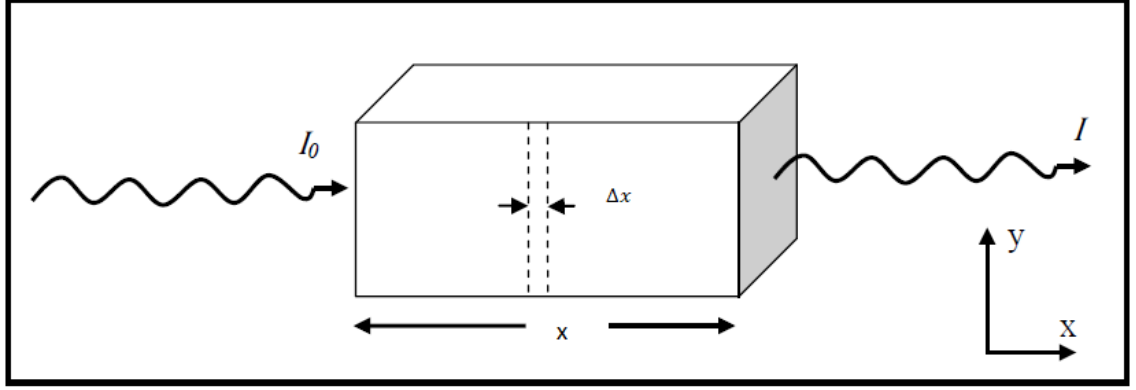
Gelen ışığın şiddeti I_0 ve ortamdaki geçen ışığın şiddeti I_T ve tabaka kalınlığına x olmak üzere tabakanın çok ince olduğunu düşünürsek ışık Δx kalınlıktaki bölgeden geçtikten sonra gelen ışığın şiddeti $-\Delta I$ kadar azalır, azalma ilk şiddet ve Δx 'e bağlıdır.

$$\Delta I = I_T - I_0 \alpha \Delta x \quad (24)$$

Soğurucu ortamın ve ışığın dalga boyunun karakteristiğini gösteren α soğutma katsayısıdır. Soğurma katsayısı, gelen ışığın şiddetinden bağımsız olacak ve materyalin karakteristiğini gösterecektir. Bundan dolayı Δx kalınlığındaki plakanın arkasına yerleştirilen ikinci plaka ile ilk plakadan geçen ışığın şiddeti biraz daha azalacaktır. Fakat buraya gelen ışık şiddeti birinciye gelenden az olacağından daha az

kayıp olacaktır. Fakat mutlak kayıp az olsa da her iki tabakadan olan ışık kaybı oranı eşit olacaktır.(Şat 2010)

$$\Delta I = -I_0 \alpha \Delta x \quad (25)$$



Şekil 2.7. Işığın soğurulması (Goca 1993)

Burada oluşan eksi işaretin anlamı soğurucu tabaka kalınlığının artmasından dolayı tabakadan geçen ışık şiddetinin azalmasıdır. Benzer şekilde her tabakadan gelen enerjinin aynı bağıl kısmının soğurulduğu kabul edildiğinden, ortamın soğurma yeteneğini karakterize eden (-) değeri x koordinatından ve gelen ışık şiddetinden bağımsız olacaktır.(Güney 2012)

$$\alpha = -\frac{\Delta I}{I_0 \Delta x} \quad (26)$$

bulunur. Işık her katmanı geçerken soğurulan ilk ışık şiddeti oranının kesri olan $\frac{dI}{I_0}$ oranı;

$$\frac{dI}{I_0} = -\alpha dx \quad (27)$$

İntegrali alırsa

$$\int_{I_0}^{I_T} \frac{dI}{I} = -\alpha \int_0^x dx \quad (28)$$

$$\ln\left(\frac{I_T}{I_0}\right) = -\alpha x \quad (29)$$

$$I_T = I_0 e^{-\alpha x} \quad (30)$$

Soğurma için Beer- Lambert yasasını yazarsak;

$$\alpha = \frac{1}{I(\lambda)} \frac{dI(\lambda)}{dx} \quad (31)$$

Formülümüzdeki x ortam içinde gidilen yolu , α soğurma katsayısını ve $I(\lambda)$ ışık şiddetini temsil etmektedir.

R ' ye yansımayı gösterirse aşağıdaki gibi yazabiliriz.

$$R = \frac{(n_2 - n_1)^2 + k^2}{(n_2 + n_1)^2 + k^2} \quad (32)$$

Görünür bölgede k , n 'den çok küçük olduğundan;

$$R = \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2} \quad (33)$$

olur. Yansımayı da hesaba katarsak sonuç olarak soğurma katsayısını

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left[-\frac{(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^2 + 4R^2 T^2}}{2TR^2} \right] \quad (34)$$

buluruz.

2.18. Raman Spektroskopisi

Hintli fizikçi olan C.V. Raman 1928 yılında bazı moleküller tarafından saçılan az miktardaki ışının dalga boyunun gelen demetin dalga boyundan farklı olduğunu ve dalga boyundaki kaymaların saçılmaya neden olan moleküllerin kimyasal yapısına göre değiştiğini buldu. Bu keşfi ve daha sonraları yaptığı çalışmalarıyla 1931’de fizik Nobel ödülünü kazandı (Çelik 2018).

Optik karakterizasyon teknikleri, bir malzeme ortamından gelen ışığın ölçümünü kullanır. Optik karakterizasyonlar, iki ana bölüme ayrılabilir; emisyon spektroskopileri ve soğurma spektroskopileri. Soğurma spektroskopisi durumunda, bir kaynaktan gelen geniş ışık demeti bandı olan absorbe edilmiş herhangi bir foton, hareket eden huzmenin yoğunluğunda, karşılık gelen frekansta bir azalmaya katkıda bulunur. Emisyon spektroskopisi durumunda, atomlar, moleküller, vb tarafından absorbe edilen fotonlar ve enerji uzayında uyarılmış duruma atarlar. Daha sonra atomlar veya moleküller temel durumuna geri döner ve foton yayar. Raman ve lüminesans spektroskopileri, emisyon spektroskopisi teknikleri arasında sayılır. Raman ölçümü, hafif kristal titreşimler ile etkileşime girerek üretilen, bir malzeme ortamından, elastik olmayan şekilde dağılmış olan fotonların analizine dayanan bir tekniktir. Raman spektroskopisi ölçümleri sırasında, genellikle gelen ve esnek olmayan saçılan ışık arasındaki enerjideki kayma görüntülenir (Akbalı 2018).

Raman saçılması, elastik olmayan saçılmaya dayanır. Elastik olmayan saçılma işlemi de kendi içinde ikiye ayrılır. Elastik olmayan şekilde dağılmış foton, olaydan daha yüksek (daha düşük) enerjiye sahipse, saçılmaya Stokes (anti-Stokes) saçılması denir. Bu nedenle Stokes (anti-Stokes) saçılmış fotonlar, saçılma ortamının ilk ve son enerji durumları arasındaki enerji farkına eşit enerji miktarına göre, olay ışığı enerjisinden (Rayleigh çizgisi) daha düşük (daha yüksek) enerji seviyelerinde görünür. Oda sıcaklığında, Stokes dağınık çizgiler, anti-Stokes çizgilerinkinden daha yüksek

bir yoğunluğa sahiptir. Çünkü saçılan orta atomların çoğu, temel hallerindedir ve anti-Stokes çizgileri, orta atomların zaten uyarılmış hallerde olmasını gerektirir. Bu nedenle, Raman ölçümü sırasında, genellikle Stokes kaydırılmış Raman hatlarının gösterilmesi tercih edilir. Böylece, sıcaklık arttığında Stokes (anti-Stokes) çizgilerinin yoğunluğu azalır (artar).

Raman saçılması, klasik saçılma teorisi kullanılarak anlaşılabilir. Klasik bakış açısına göre, malzeme ortamına gelen olay ışığı kutuplaşmaya neden olur. Polarize olan varlık, genellikle gelen foton frekansından farklı olarak kendi rezonans frekansına sahip olacaktır (Akbalı 2018).

Bir olay ışığının elektrik alanı E olarak verilebilir:

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (35)$$

buradaki E_0 başlangıçtaki elektrik alan, ν_0 frekanstır. Dipol momenti,

$$P = \alpha E \quad (36)$$

α , kutuplanabilirlik katsayısıdır. Elektronlar ve çekirdeği ayıracak şekilde iten elektrik alanla, onları bir araya getirmek için çeken çekim kuvvetini dengeye ulaştırmaktadır. Bu sayede yüklerden pozitif olan yük bir tarafa, negatif olan yük diğer bir tarafa kayarak molekül kutuplaşmaktadır.

$$P = P_0 + P_{ind} \quad (37)$$

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_i t) \quad (38)$$

ν_{vib} , yarı iletkendeki normal moddaki titreşiminin frekansıdır.

$$P_{ind} = \frac{E_0}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right) Q_0 \{ \cos(2\pi\nu_i + \nu_{vib}t) + \cos(2\pi\nu_i - \nu_{vib}t) \} \quad (39)$$

$$I = Kln^2\omega^4 \quad (40)$$

I gelen ışık gücü ise, ω (açısal) frekans ve K ise bir sabittir (Smith and Dent, 2013).

2.19. FTIR

IR spektroskopisi, organik ve inorganik maddelerin tanımlanması hakkında değerli ve pratik bilgiler sağlar. Her bileşenin IR spektrumu tarafından verilen bir numunenin arka planı hakkındaki bilgiler, bilinmeyen materyalleri karakterize etmek ve moleküler yapıları belirlemek için kullanılabilir. Bir IR spektrumu dedektör tepkisini gösterir ve IR frekansına karşı absorbans veya % geçirgenlik (% T) ile çizilir (dalga numaralarında [cm^{-1}]). Numuneyle etkileşime giren bir radyasyon frekansı, belirli bir moleküler grup için gereken enerjinin karakteristiği olan bir emme bandı üretir. Bu emme bandlarının kolektif pozisyonu ve paterni, herhangi bir spesifik bileşikte bulunan moleküler grupların kombinasyonunu belirtir (Abdurazık 2016).

Enine optik (TO) ve uzunlamasına optik (LO) fonon modları, bir malzemenin uzun dalga boyu sınırındaki kızılötesi radyasyon optik cevabını belirler. Mod davranışlarının sınıflandırılması, her bir TO-LO çiftinin osilatör gücüne bağlıdır (Yew 2015).

FTIR spektroskopisi Michelson interferometre prensibine dayanmaktadır. IR radyasyon kaynağı olarak ısıtılmış bir Silisyum Karbür çubuk veya tel (su soğutmalı kaynak, globar) kullanılır.

FTIR spektroskopisi, katı, sıvı veya gazın kızılötesi soğurma veya emisyon spektrumunu elde etmek için kullanılan bir tekniktir. Bir FTIR spektrometresi aynı anda geniş bir spektral aralıkta yüksek spektral çözünürlüklü veri toplar. Bu, bir seferde dar bir dalga boyu aralığındaki yoğunluğu ölçen bir dağıtıcı spektrometre üzerinde önemli bir avantaj sağlar.

2.19.1. FTIR spektroskopisi avantajları ve dezavantajları

FTIR spesifik bir kızılötesi spektrometre türüdür. Tabiki tüm ölçüm cihazlarında olduğu gibi FTIR'da diğer kızılötesi cihazlara göre avantaj ve dezavantajlara vardır. Avantajlarını söyleyecek olursak, diğerlerine kıyasla daha iyi bir SNR'ye (Sinyal gürültü oranı) sahiptir. Verimi yüksektir, Hassas dalga boyu ölçümü yapabilir ve bir spektrumu ölçmek için kullanılan tarama sayısının fazladır buda spektral kalitesini arttırır. Dezavantajı ise çok hızlı olduğu için bazen çok belirsiz sonuçlarda elde edebilirsiniz. Bu durum her ne kadar can sıkıcı olsa da, FTIR'ın birçok avantajı, çoğu numunenin analizinde tercih edilen spektrometre olmasını sağlıyor (Smith 2011).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Cam Altıkların Hazırlanması

Deney için kullanılacak 15mm x75mm x1mm cam altıklar %20' lik sülfürik asit ile seyreltilmiş Deiyonize su içerisinde 300 saniye bekletilerek ultrasonik banyoda temizlendi. Daha sonra deiyonize su içerisine alınarak tekrar ultrasonik banyoda 300 saniye tutularak oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı. Daha sonra cam altıklar numara verilerek SILAR cihazının tutucularına bağlandı.

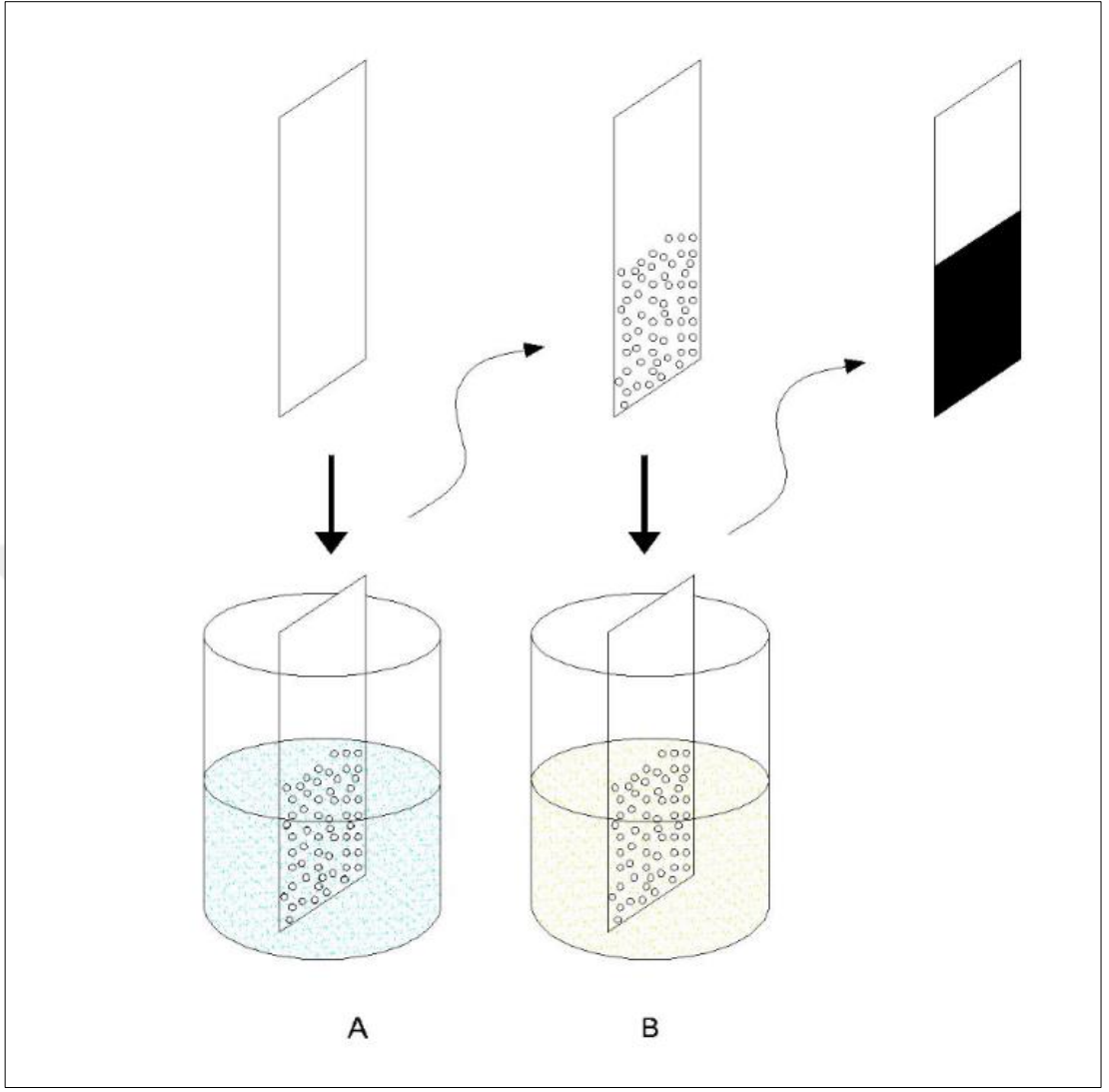
3.2. Cu Katkılı ve Katkısız Mn₃O₄ İnce Filmlerinin Yapısal ve Morfolojik Analiz Deneyin Yapılışı

3.2.1. Çözeltilerin Hazırlanması

Deneyi gerçekleştirmek için SILAR tekniğinin ana malzemeleri olan Katyonik ve anyonik olan çözeltiler hazırlandı. Katyonik çözelti yani Cu katkılı Mn₃O₄ ince filmler üretmek için, tuz olarak (MnNO₃)₂ kullanılmıştır. Katyonik çözelti, 0,1 M (MnNO₃)₂ ve 0,1 M bakır nitratlardan (% 0,1, % 0,2 ve % 0,3 bakır oranlarında) oluşur. Anyonik çözelti ise deiyonize sudan oluşur. En iyi birikmedeki pH değerini gözlemlemek için deiyonize suya amonyum hidroksit (% 29) kullanarak pH 'nı 11.3'e ayarladık.

3.2.2. Deney

Çalışmada Cu katkılanmasıyla oluşan bileşenlerin farklı konsantrasyonlardaki ince filmlerin optik, morfolojik ve kimyasal özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Katyonik ve anyonik olan çözeltiler SILAR tekniğini uygulamak için hazırlandı. Bu çözeltilere sıralı, düzenli ve belirli sayıda döngüyle batırarak Şekil 3.1 de gösterildiği gibi SILAR tekniği uygulanmıştır.

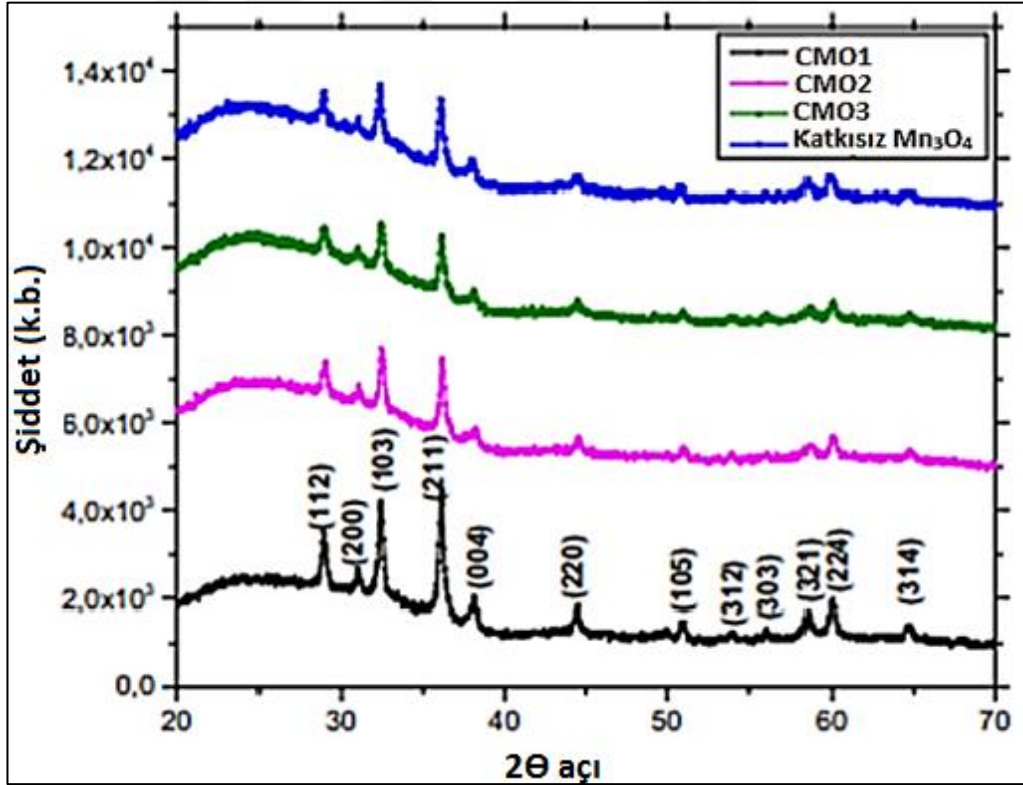


Şekil 3.1. Deneyle yapılan bir SILAR döngüsünün temsili gösterimi (Bayram vd 2018)

1. İlk adımda, cam altlık, 30 saniye boyunca katyonik çözeltiye daldırıldı.
2. Cam altlık, 30 saniye boyunca anyonik çözeltiye daldırıldı.
3. Bu işlemler bir döngü şeklinde devam etti ve deney 20 döngüde tamamlandı.
4. % 0,1, 0,2 ve % 0,3 Cu-katkılı Mn_3O_4 ince filmler sırasıyla CMO1, CMO2 ve CMO3 olarak belirlenmiştir.

3.2.4. XRD analizi

Katkısız ve Cu katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin kristal yapıları, XRD analizi yardımıyla 2θ açısı 20° ile 70° arasında incelendi. Şekil 3.2, SILAR yöntemiyle elde edilen ince filmlerin oda sıcaklığında XRD grafiklerini göstermektedir. Numunelerin XRD pikleri, Mn_3O_4 'ün kristal yapısının JCPDS PDF 01-080-0382; uzay grubu I41 kartına göre tetragonal-hausmannite yapısı ile uyumlu olduğunu göstermiştir. Şekil 3.2.'den görülebileceği gibi, tüm ince filmler yaklaşık 36° 'de bulunan (211) düzleminde baskın pike sahiptir. Numunelerin XRD piklerinin şiddetleri Cu katkısından dolayı ince filmlerin kristal boyutlarında artan katkı oranı ile önce azaldığını ve sonrasında arttığını görmekteyiz. Ayrıca, XRD 'nin tepe pozisyonları Cu katkısı ile kafes sabitlerindeki azalma nedeniyle yüksek kırınım açılarında hafifçe kayma izlenmiştir.



Şekil 3.2. Katkısız ve Cu katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin XRD spektrumları (Bayram vd 2018)

Tetragonal kristal yapısı için Bragg formülüne göre, hesaplanan kafes sabitleri (a ve c) ve katkısız ve Cu katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin birim hücre hacimleri (V) Tablo 3.1 'de verilmiştir.

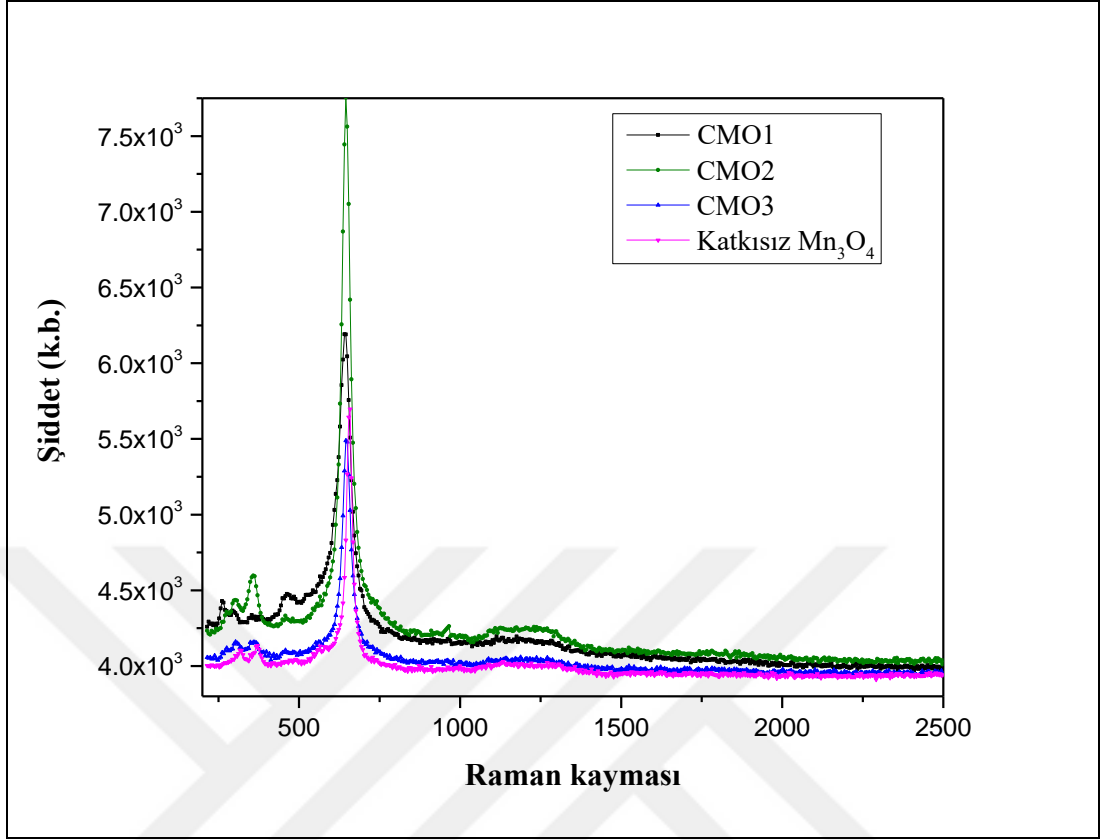
Tablo 3.1. Katkısız ve Cu katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin yapısal parametreleri

Numune	a(Å)	c(Å)	(c/a) oranı	V(Å ³)	D (nm)
Mn_3O_4	5,7570	9,4680	1,6444	313,798	29
CMO1	5,7547	9,4417	1,6406	313,676	25
CMO2	5,7500	9,4370	1,6410	313,065	28
CMO3	5,7573	9,4188	1,6416	313,065	30

Örgü sabitleri ve birim hücre hacimlerdeki azalmayı sebebi Cu^{2+} (0.73 Å) 'nin iyon yarıçapının Mn^{2+} (0.80 Å)'dan daha küçük olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca, baskın pik için aynı sayıda biriktirme döngüsünde sentezlenen numunelerin ortalama kristal boyutu (D) değeri katkısız Mn_3O_4 ince filmi için 29 nm olduğu bulunmuştur. %0,1 Cu katkısı ile birlikte önce 25 nm 'ye düşmüş ama katkı oranının artmasıyla bu değer önce 28 nm'e daha sonra % 0,3 katkı Cu oranıyla 30 nm'ye yükselmiştir. Bu durum Cu katkısının artmasıyla filmlerin kristal kalitesindeki bozulmadan kaynaklandığı düşünülebilir.

3.2.5. Raman analizi

Katkısız ve Cu katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin kristal yapısını doğrulamak için Raman spektroskopisi analizi yapıldı. Şekil 3.3 'te katkısız ve Cu katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin Raman spektrumları çizilmiştir.



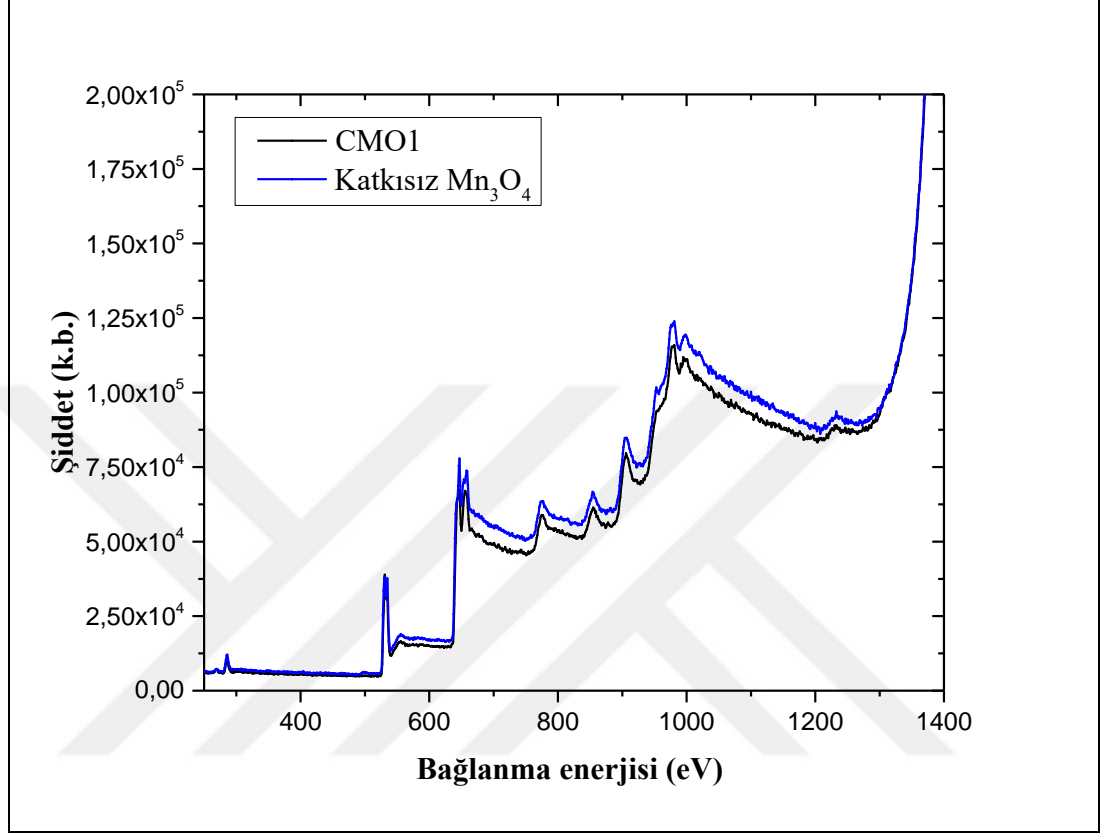
Şekil 3.3. Katkısız ve Cu katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin Raman kayması (Bayram vd 2018)

Yaklaşık 316 cm^{-1} , 371 cm^{-1} , 475 cm^{-1} ve 685 cm^{-1} 'de tespit edilen dört pik noktası, hausmannite Mn_3O_4 için literatür verileri ile uyumludur. En güçlü pik noktası tüm numuneler için yaklaşık 658 cm^{-1} 'de tespit edilmiştir. Tetrahedral yapıdaki iki değerlikli Mn^{2+} iyonların Mn-O titreşimine karşılık gelen bu pik genişledi ve Cu katkılı Mn_3O_4 ince filmleri katkı oranı artmasıyla hafif dalgalanma neticesinde aşağıya doğru kaydı. Bununda Cu katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin kafes parametrelerindeki azalmaya bağlı olduğu düşünmekteyiz. Bu sonuçlarda yukarıda yaptığımız XRD analizlerindeki doğrulayacak niteliktedir.

3.2.6. XPS analizi

Katkısız ve Cu katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin Mn ve Cu değerlik durumlarını incelemek için X-ışını fotoelektron spektroskopisi XPS analizleri kullanılmıştır. İnce

filmlerin XPS spektrumları, Şekil 3.4 'de gösterilmektedir. XPS spektrumundan, Mn, C, O ve Cu'nun bağlanma enerjisi 0 eV -1400 eV aralığında olduğu görülmüştür.



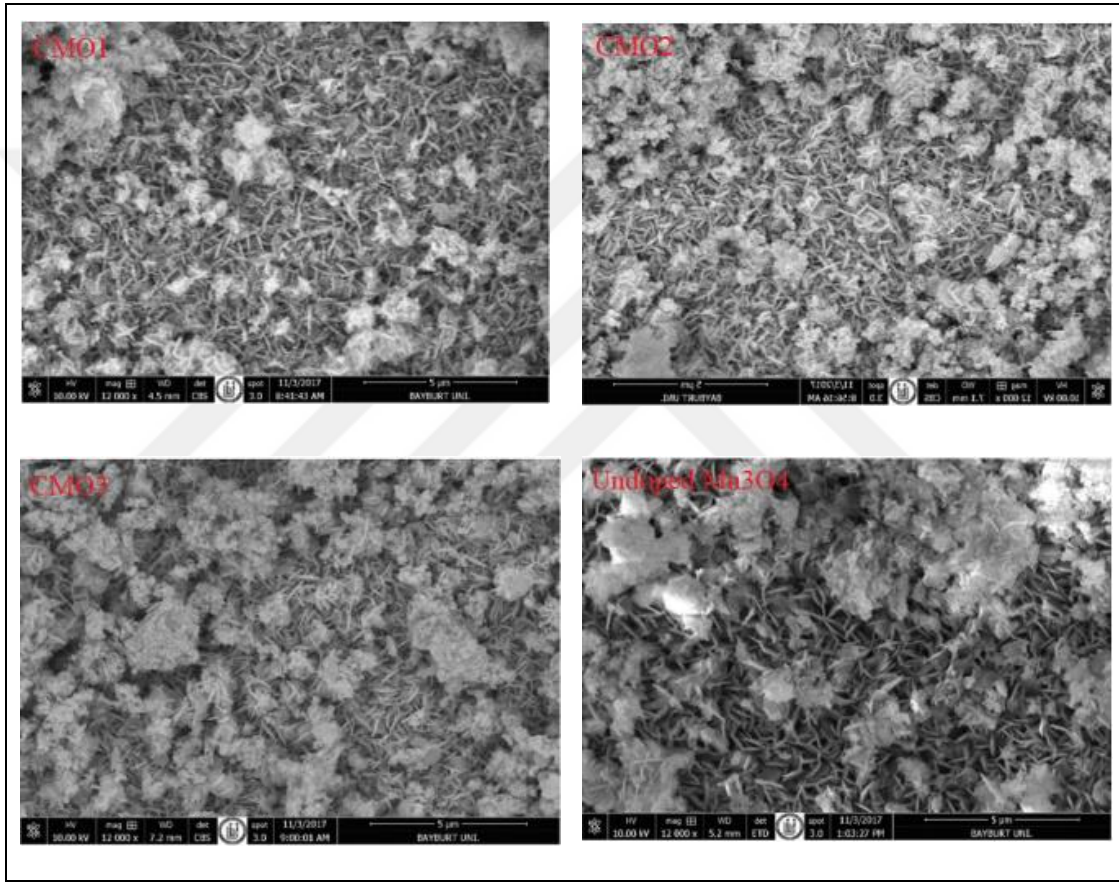
Şekil 3.4. Katkısız ve Cu katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin XPS spektrumları (Bayram vd 2018)

Mn 2p spektrumunda bağlanma enerjileri sırasıyla 647,1 eV ve 658,7 eV'dir. Bağlanma enerjisi arasındaki fark 11,6 eV'dir. Bu değerlerin Mn_3O_4 ince filmler için daha önceki çalışmalarda ölçülen veriler ile uyumlu olduğunu söyleyebiliriz. Şekil 3.4' de Cu $2p_{3/2}$ spektrumunda bağlanma enerjisi yaklaşık 910,3 eV ve Cu $2p_{1/2}$ spektrumunda bağlanma enerjisi yaklaşık 954,5 eV olarak iki zayıf pik şeklinde ölçülmüştür. Bu durumda daha önceki çalışmalara uyumlu olduğunu söyleyebiliriz

3.2.7. SEM analizi

Katkısız ve Cu katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin yüzey morfolojisini incelemek, ince filmlerin büyümesini gösterebilmek ve katkı oranlarının film kalitesine etkisini

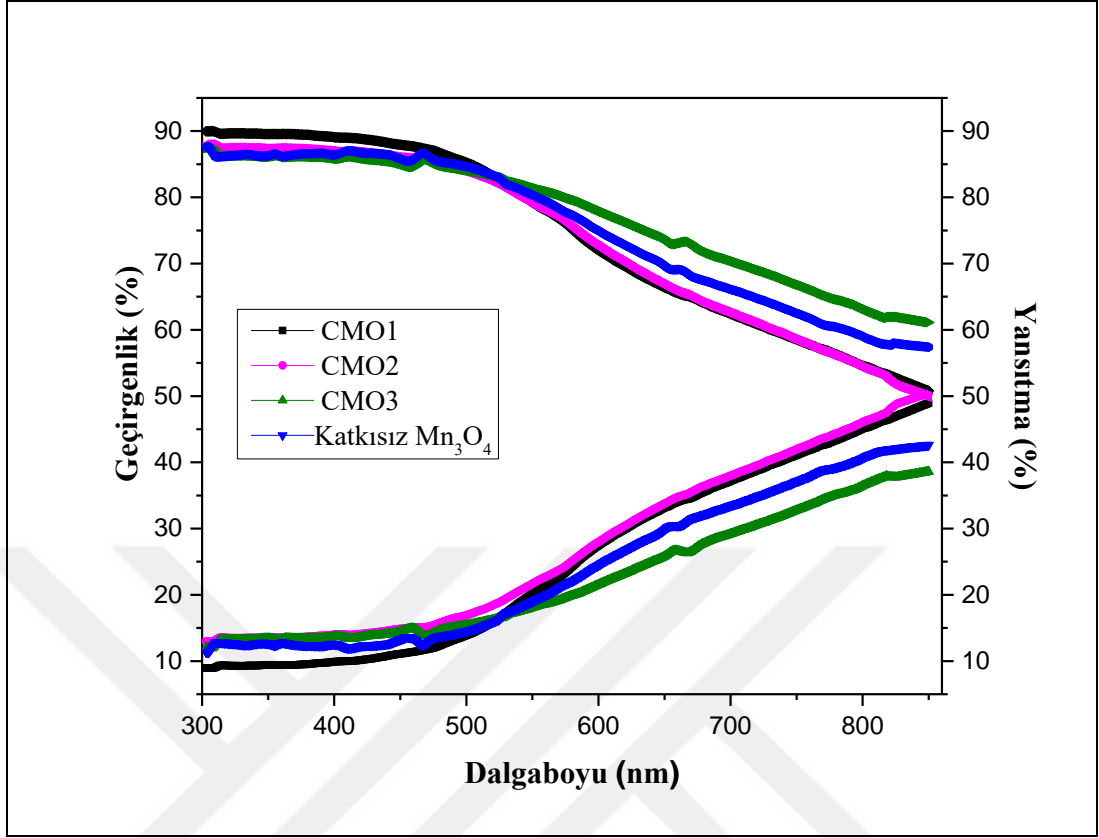
belirmek için SEM analizi yapıldı. Şekil 3.5’de katkısız ve Cu katkılı (% 0,1,% 0,2 ve % 0,3) Mn_3O_4 ince filmlerin SEM görüntüleri gösterilmektedir. Katkısız Mn_3O_4 ince filmi dışında Cu katkılı ince film yüzeylerinde gözenekli ve patlamış mısır benzeri bir yüzey morfolojisi tespit edildi. Bu yüzey morfolojisi Cu katkı oranı arttıkça daha belirgin bir şekilde ortaya çıktığı görülmüştür. Cu katkısına bağlı olarak bu ince filmlerin yüzey morfolojilerini incelediğimizde Cu’nun tane boyutunda da artış olduğu görülmektedir.



Şekil 3.5. Katkısız ve Cu katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin SEM görüntüleri (Bayram vd 2018)

3.2.8. İnce filmlerin optik özellikleri

Şekil 3.6 ve Şekil 3.7’de CMO ince filmlerin optik, geçirgenlik, yansıtma ve soğurma grafikleri gösterilmiştir.

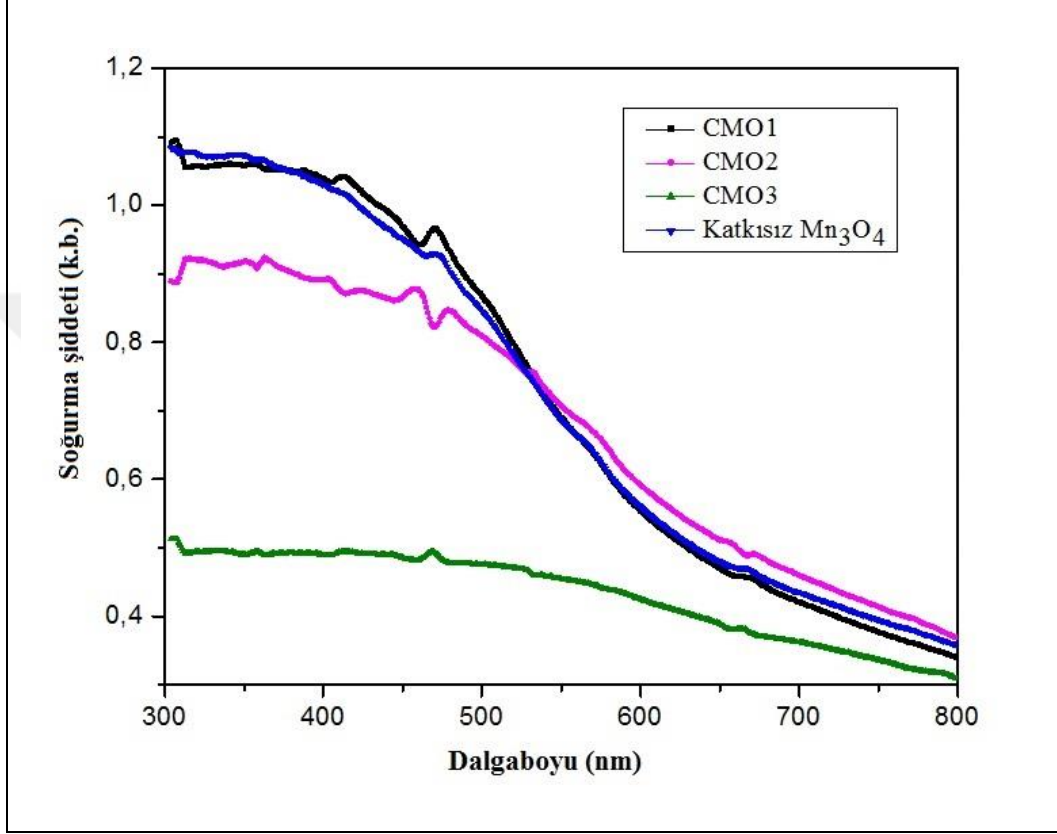


Şekil 3.6. Katkısız ve Cu katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin geçirgenlik ve yansıtma spektrumları (Bayram vd 2018)

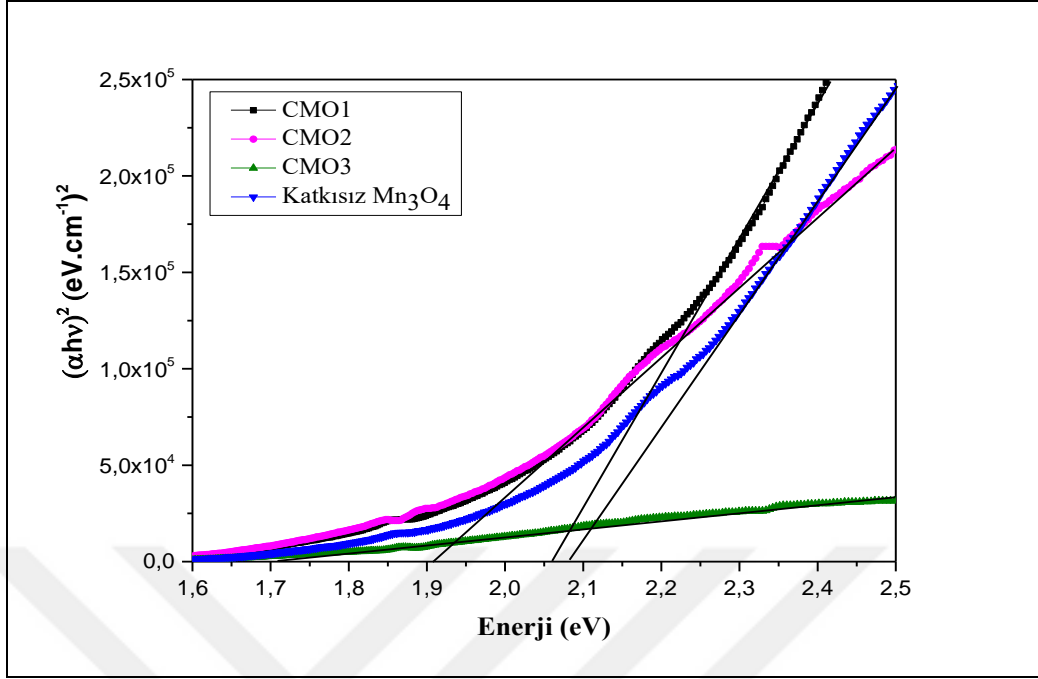
Şekil 3.6’ da iletim spektrumlarını incelediğimizde görünür dalga boyundaki artışıyla birlikte geçirgenlik spektrumları da % 10’dan başlayarak % 51’e kadar bir yükseliş göstermiştir. Geçirgenlik spektrumlarında Cu katkısının ince filmlerin üzerinde doğrusal bir etkisi gözlemlenmemiştir. Katkısız Mn_3O_4 ince filmlerin optik geçirgenliği yüksek dalga boylarında Cu katkılı Mn_3O_4 ince filmlerine oranla daha düşük olduğu bulunmuştur. Optik geçirgenlik büyük ölçüde ince filmlerin yüzey morfolojisine bağlı olduğu düşünülmektedir. İnce filmlerin tane sayısındaki artış optik geçirgenliği azaltır (Bayram vd 2018). Bu durumda görünür bölgede düşük geçirgenlik değeri olan ince filmlerin yüksek bir soğurmaya sahip olacağı anlamına gelir. Soğurma analizlerini incelediğimizde benzer bir durumla karşılaşıyoruz

Şekil 3.6’da ki yansıtma spektrumunu incelediğimizde katkısız ve Cu katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin yansıtma oranlarının % 50 ile % 92 arasında değiştiği görülmektedir. Cu katkısının daha az olduğu CMO1 ve CMO2 ‘de katkısız Mn_3O_4 ince

filme göre yansıtma değerleri daha düşüktür ama Cu katkısının daha fazla olduğu CMO3’de katkısız Mn_3O_4 ince filme göre daha yüksek bir yansıtma oranının çıktığı görülmüştür.



Şekil 3.7. Katkısız ve Cu katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin soğurma spektrumları (Bayram vd 2018)



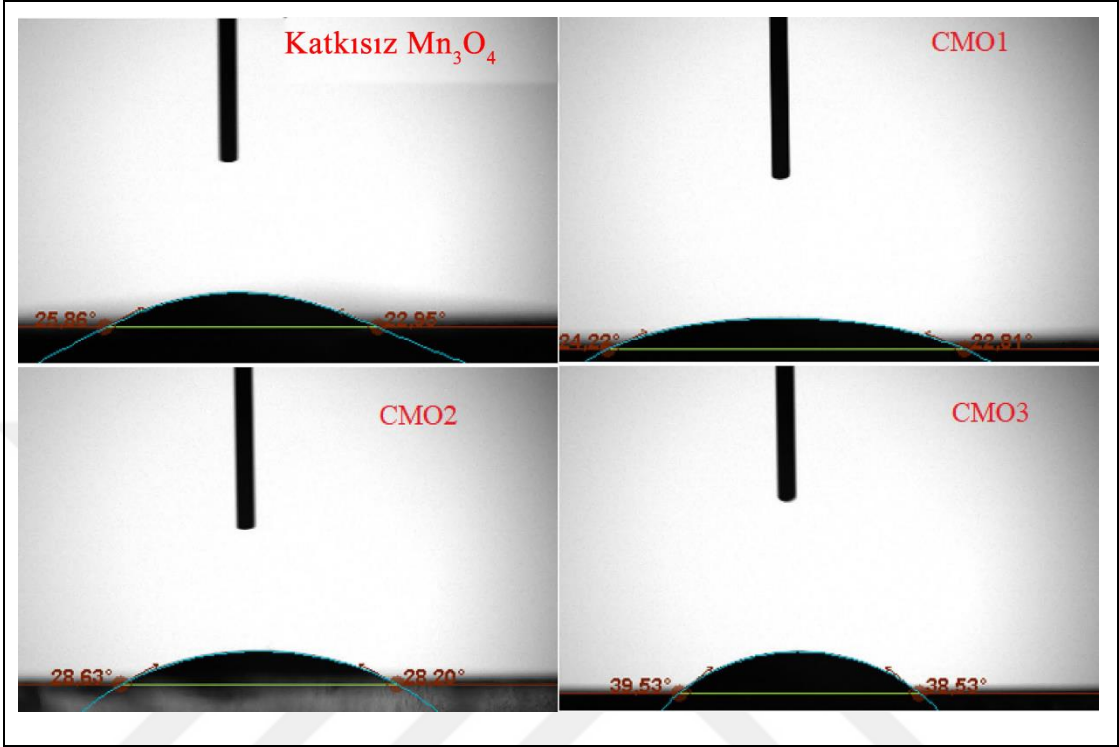
Şekil 3.8. Katkısız ve Cu katkılı Mn_3O_4 ince filmlerinin $(\alpha hv)^2$ 'ye karşı foton enerjisi (hv) grafiği (Bayram vd 2018)

Şekil 3.8, katkısız ve Cu katkılı Mn_3O_4 ince filmlerinin $(\alpha hv)^2$ 'ye karşı foton enerjisi (hv) grafiğini göstermektedir. Katkısız Mn_3O_4 ince filmlerin band aralığı 2,09 eV olarak ölçülmüştür. % 0,1 ,% 0,2 ve % 0,3 Cu katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin band aralığı değerleri ise sırasıyla 2,06 eV, 1,91 eV ve 1,71 eV olarak ölçülmüştür. Cu katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin optik band aralığına baktığımızda Cu katkı oranındaki artışla birlikte 2,06 eV 'dan 1,71 eV 'ye düştüğü görülmektedir.

3.2.9. WCA ölçümleri

WCA ölçümleri, SILAR tekniği kullanılarak cam yüzeylerde kaplanmış Cu katkılı ve katkısız Mn_3O_4 ince filmlerin hidrofilik özellikleri mikroskobik bir parametre olan temas açısının değeri ile karakterize edilir. Katkısız ve Cu katkılı Mn_3O_4 ince filmlerine damlatılan su ile oluşan yüzey temas açısını ölçülerek incelenme yapılmıştır. Şekil 3.10'da ince film yüzeyleri ve su damlası arasındaki temas açısının görüntüleri gösterilmektedir. Cu katkılı Mn_3O_4 ince filmler için ölçülen temas açıları sırasıyla 24 °, 29 °, 40 ° olarak ve katkısız Mn_3O_4 ince film için ise bu değer 26 °olarak ölçülmüştür. Katkısız ve Cu katkılı Mn_3O_4 ince filmin temas açısı

değerleri bu yüzeylerin hidrofilik olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte yüzeylerin hidrofilik yapısı Cu katkı oranının etkisiyle artma eğilimindedir.



Şekil 3.9. Katkısız ve Cu katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin WCA ölçümleri (Bayram vd 2018)

İnce filmlerin SEM analizi Cu katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin yüzey morfolojisinin katkısız Mn_3O_4 ince filmlere kıyasla önemli ölçüde değiştiğini bize göstermişti. Artan Cu katkısıyla patlamış mısır benzeri mikro yapılara neden olduğu bulunmuştu. Bu durumda Cu katkılı Mn_3O_4 ince filmlerinde hidrofilik karakter yapısının daha baskın bir şekilde olduğunu bize açıklar. Bununla birlikte Cu katkısının artmasıyla oluşan bu patlamış mısır benzeri mikro yapılar, daha büyük mikro yapılar oluşturmakta ve ince filmlerin yüzeyinin pürüzlülüğünü arttırmaktadır. Bu durum hidrofilik özellikte bir düşüşe sebep olmaktadır.

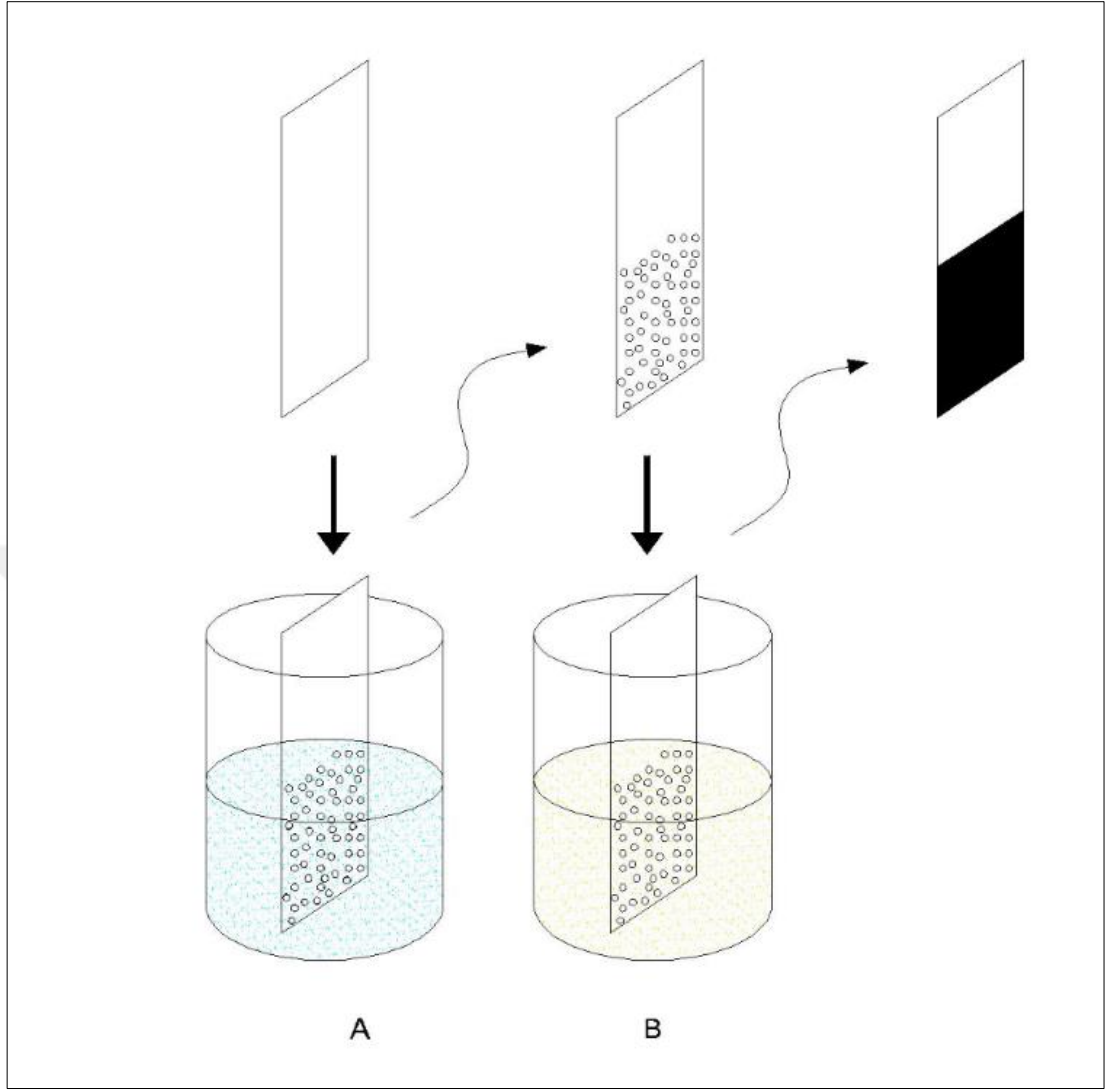
3.3. Zn Katkılı ve Katkısız Mn₃O₄ İnce Filmlerinin Yapısal ve Morfolojik Analiz Deneyin Yapılışı

3.3.1. Çözeltilerin Hazırlanması

Deneyi gerçekleştirmek SILAR tekniğinin ana malzemeleri olan katyonik ve anyonik olan çözeltiler hazırlandı. Katyonik çözelti yani Zn katkılı Mn₃O₄ ince filmler üretmek için, tuz olarak (MnNO₃)₂ kullanılmıştır. Katyonik çözelti, 0,1 M (MnNO₃)₂ ve 0,1 M Zn nitratlardan (% 0,1, % 0,2 ve % 0,3 çinko oranlarında) oluşur. Anyonik çözelti ise deiyonize sudan oluşur. En iyi birikmedeki pH değerini gözlemlemek için deiyonize suya amonyum hidroksit (% 29) kullanarak pH 'nı 11,3'e ayarladık.

3.3.2 Deney

Çalışmada Zn katkılımasıyla oluşan bileşenlerin farklı konsantrasyonlardaki ince filmlerin optik, morfolojik ve kimyasal özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Katyonik ve anyonik olan çözeltiler SILAR tekniğini uygulamak için hazırlandı. Bu çözeltilere sıralı, düzenli ve belirli sayıda döngüyle batırarak Şekil 3.11 'de gösterildiği gibi SILAR tekniği uygulanmıştır.

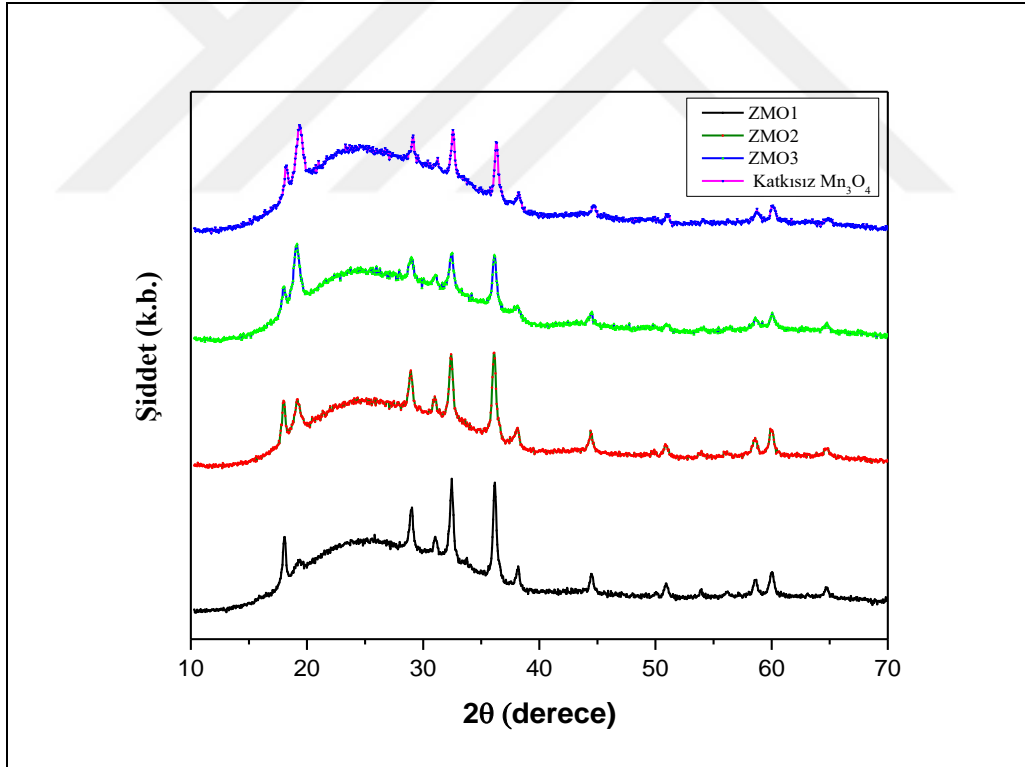


Şekil 3.10. Deneyle yapılan bir SILAR döngüsünün temsili gösterimi (Bayram vd 2018)

1. İlk adımda, cam altlık, 30 saniye boyunca katyonik çözeltiliye daldırıldı.
2. Cam altlık, 30 saniye boyunca anyonik çözeltiliye daldırıldı.
3. Bu işlemler bir döngü şeklinde devam etti ve deney 20 döngüde yapıldı.
4. % 0,1, 0,2 ve % 0,3 Zn-katkılı Mn_3O_4 ince filmler sırasıyla ZMO1, ZMO2 ve ZMO3 olarak belirlenmiştir.

3.3.4. XRD analizi

Şekil 3.11 SILAR metodu ile oda sıcaklığında cam alttabana biriktirilmiş farklı oranlarda katkısız ve Zn katkılı (% 0,1,% 0,2 ve % 0,3 oranlarında) Mn_3O_4 'ün XRD grafiklerini göstermektedir. XRD sonuçlarına göre katkısız ve Zn katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin XRD pikleri, tetragonal-hausmannite Mn_3O_4 kristal yapısı (JCPDS PDF 01-080-0382; uzay grubu I41 / amd) ile iyi uyum içindedir. Şekil 3.11 'den görülebileceği gibi, tüm ince filmler yaklaşık 36° 'de bulunan (211) düzleminde baskın pike sahiptir.XRD sonuçlarından görüleceği gibi Zn katkılı Mn_3O_4 ince filmler için Zn katkı seviyesindeki artışla piklerin şiddetinin azaldığı gözlemlendi. Yeni bir pik oluşumu gözlenmemiştir. Bu durumda bize ince filmlerin iyi kristalize olduğunu göstermiştir. Bunun nedeni ise geçiş elementlerinden biri olan Zn elementinin iyonlarının Mn_3O_4 kristal kafesine katılmasıdır.



Şekil 3.11. Katkısız ve Zn katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin XRD spektrumları (Bayram vd 2018)

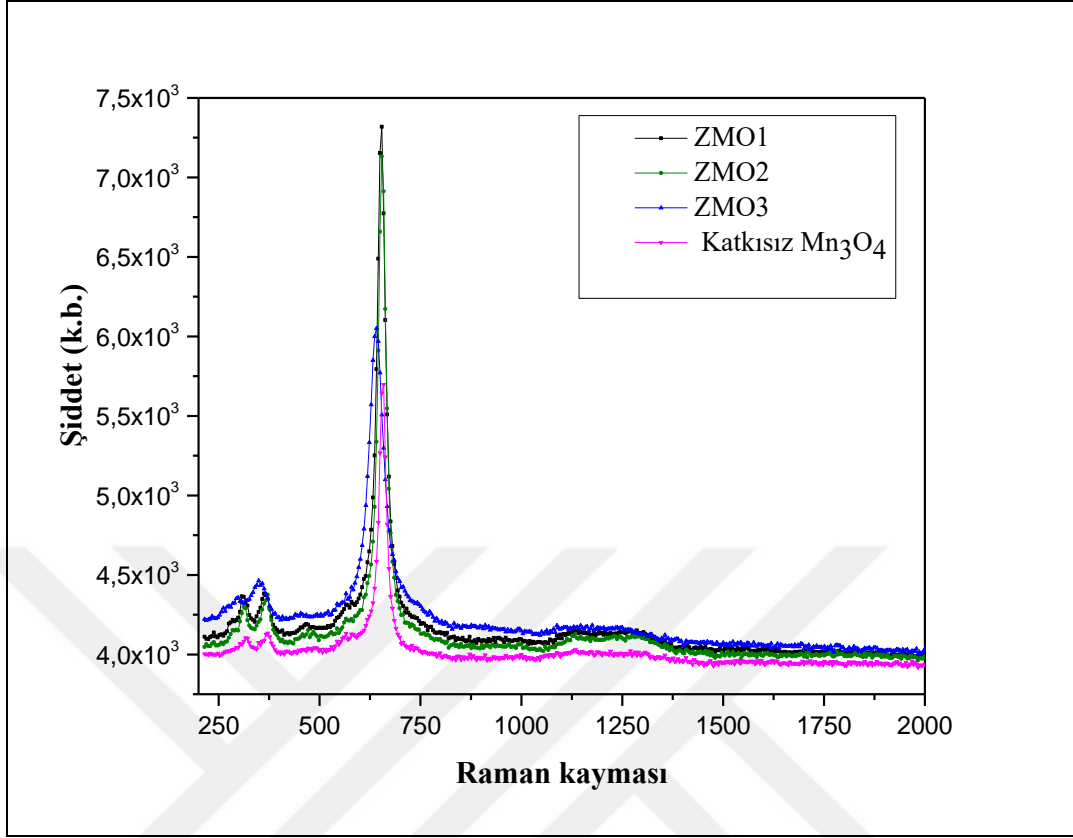
Katkısız ve Zn katkılı ince filmlerin kafes sabitleri (a ve c) değerleri hesaplanmış ve bu değerler Tablo 3.2’de gösterilmiştir. Tablo 3.2’ye göre, kafes sabitlerinin değerlerinin artan Zn katkı içeriği ile azaldığını söyleyebiliriz. Düşüşün nedenini Zn^{2+} 'nin iyon yarıçapının Mn^{2+} 'den daha küçük olmasından dolayı olduğunu düşünmekteyiz. Ortalama kristal boyut değeri, katkısız örnek için 29 nm olarak hesaplandı ve Zn oranının atmasıyla hafifçe 23 nm 'ye düştüğü gözlemlendi.

Tablo 3.2. Katkısız ve Zn katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin yapısal parametreleri

Numune	a(Å)	c(Å)	(c/a) oranı	(Å ³)	D (nm)
Mn_3O_4	5,7570	9,4680	1,6444	313,798	29
$ZnMnO_1$	5,7564	9,4603	1,6434	313,477	28
$ZnMnO_2$	5,7560	9,4531	1,6423	313,190	24
$ZnMnO_3$	5,7554	9,4305	1,6380	313,381	23

3.3.5. Raman analizi

XRD analizi ile incelenen katkısız ve Zn katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin kristal yapısının Raman spektroskopisi ile inceleyerek doğrulanmasını yapmayı amaçladık. Şekil 3.12 'te katkısız ve Zn katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin Raman spektrumları, çizilmiştir. En güçlü pik noktası tüm numuneler için yaklaşık 658 cm^{-1} de tespit edilmiştir. Bu pik noktası hausmannite Mn_3O_4 için literatür verileri ile uyumludur. Buda aynı zamanda yukarıda açıklandığımız gibi XRD'nin sonuçlarını da doğrular niteliktedir.

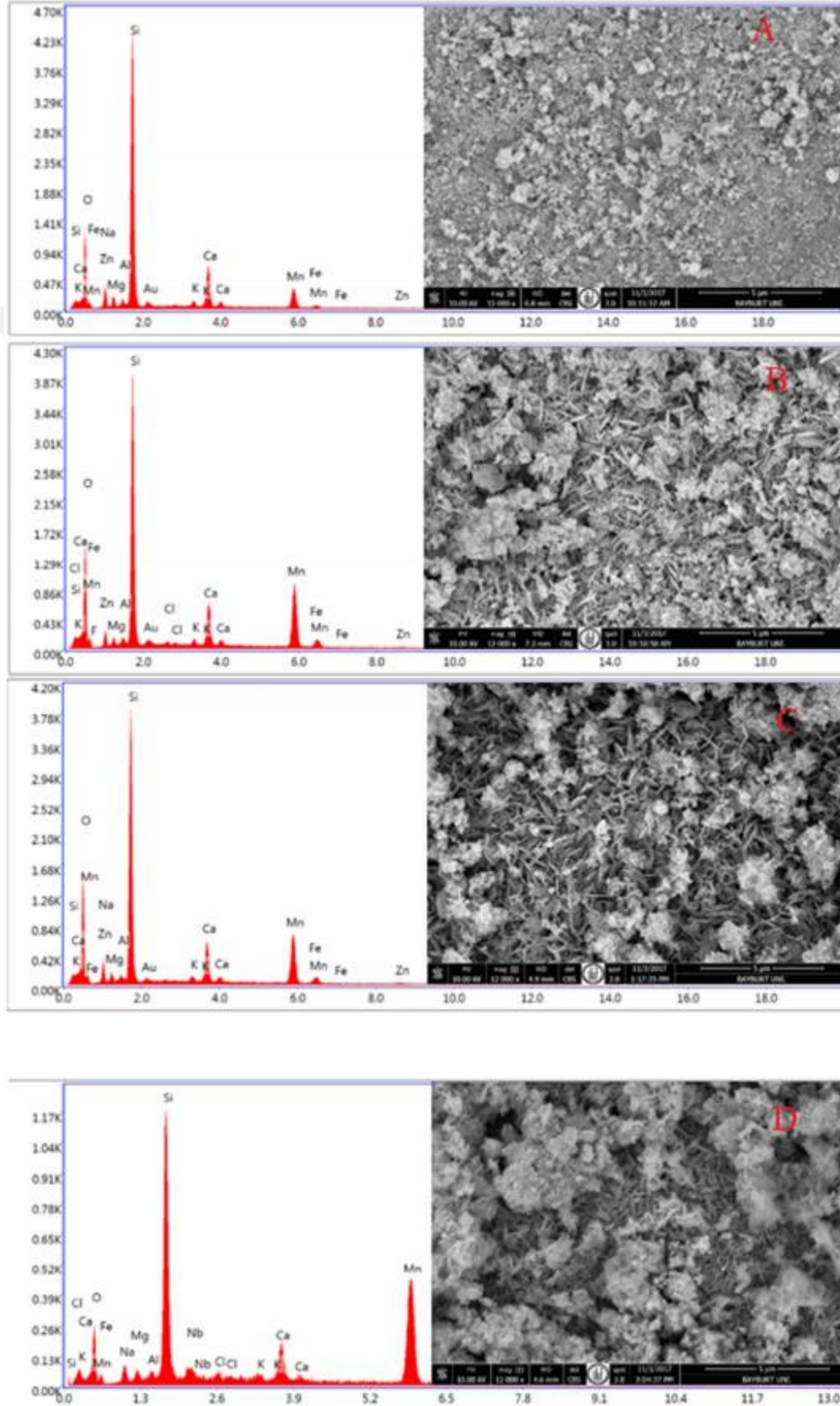


Şekil 3.12. Katkısız ve Zn Katkılı Mn_3O_4 ince filmlerinin Raman kayması (Bayram vd 2018)

3.3.6. SEM analizi

Katkısız ve Zn katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin yüzey morfolojisini incelemek, ince filmlerin büyümesini gösterebilmek ve katkı oranlarının film kalitesine etkisini belirlemek için SEM analizi yapıldı. Şekil 3.13'te katkısız ve Zn katkılı (% 0,1, % 0,2 ve % 0,3 oranlarında) Mn_3O_4 ince filmlerin SEM görüntüleri gösterilmektedir. Katkısız Mn_3O_4 ince film yüzeyinin, rasgele şekilli düzensiz parçacıklarla kaplandığı görülmektedir. İnce filmin morfolojik yapısında, Zn'nin Mn_3O_4 yapısına katkılanmasıyla önemli farklılıklar ortaya çıkmıştır. Zn katkı oranı arttıkça, dikey yönlendirilmiş nano tabaka yapılar gözlenmeye başladı. % 0,3 Zn katkılı Mn_3O_4 ince filmlerde bu nano tabakaların yapısı daha belirgindir. Zn katkılı Mn_3O_4 ince filmlerde tespit edilen dikey olarak yönlendirilmiş nano tabaka yapılar süper kapasitör uygulamaları için önemli bir metaryal olarak kullanılabileceğini düşünmekteyiz. Katkısız ve Zn katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin element analizi için EDX spektrumu

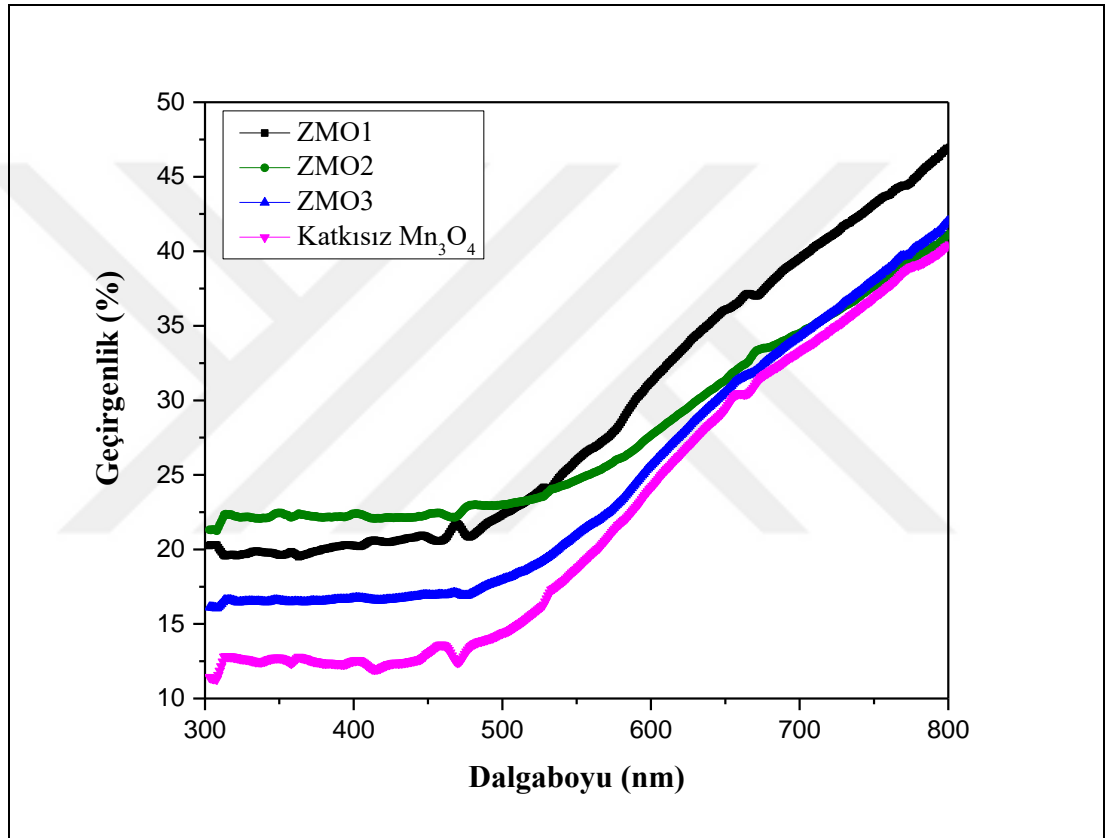
kullanılmıştır. Şekil 3.13'te gösterilen EDX spektrumu ile de Zn katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin oluştuğunu görmekteyiz. EDX analizinde tespit edilen Fe ve Ca gibi elementler cam altlıktan dolayı çıktığını düşünmekteyiz.



Şekil 3.13. Katkısız ve Zn katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin SEM görüntüleri ve EDX spektrumları (Bayram vd 2018)

3.3.7. İnce filmlerin optik özellikleri

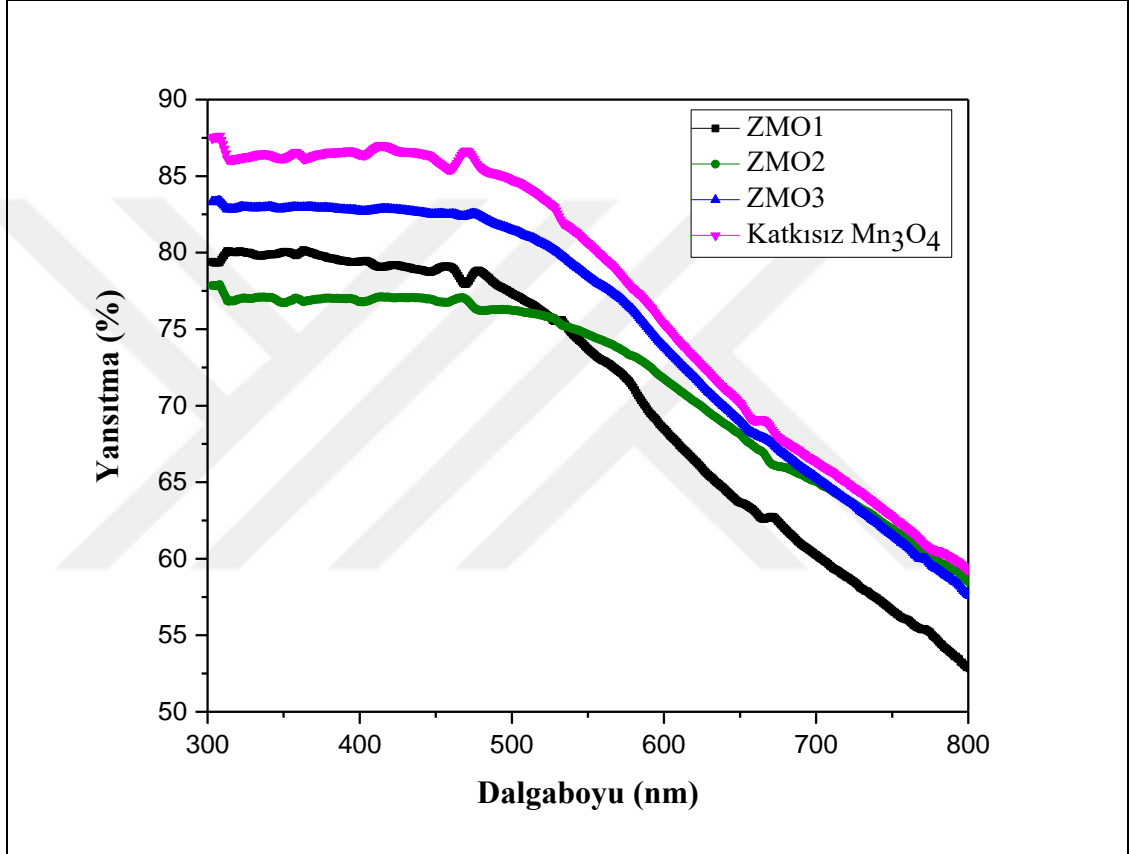
Şekil 3.14, Şekil 3.15 ve Şekil 3.16'de ZMO ince filmlerin optik, geçirgenlik, yansıtma ve soğurma grafikleri gösterilmiştir.



Şekil 3.14. Katkısız ve Zn katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin geçirgenlik spektrumları (Bayram vd 2018)

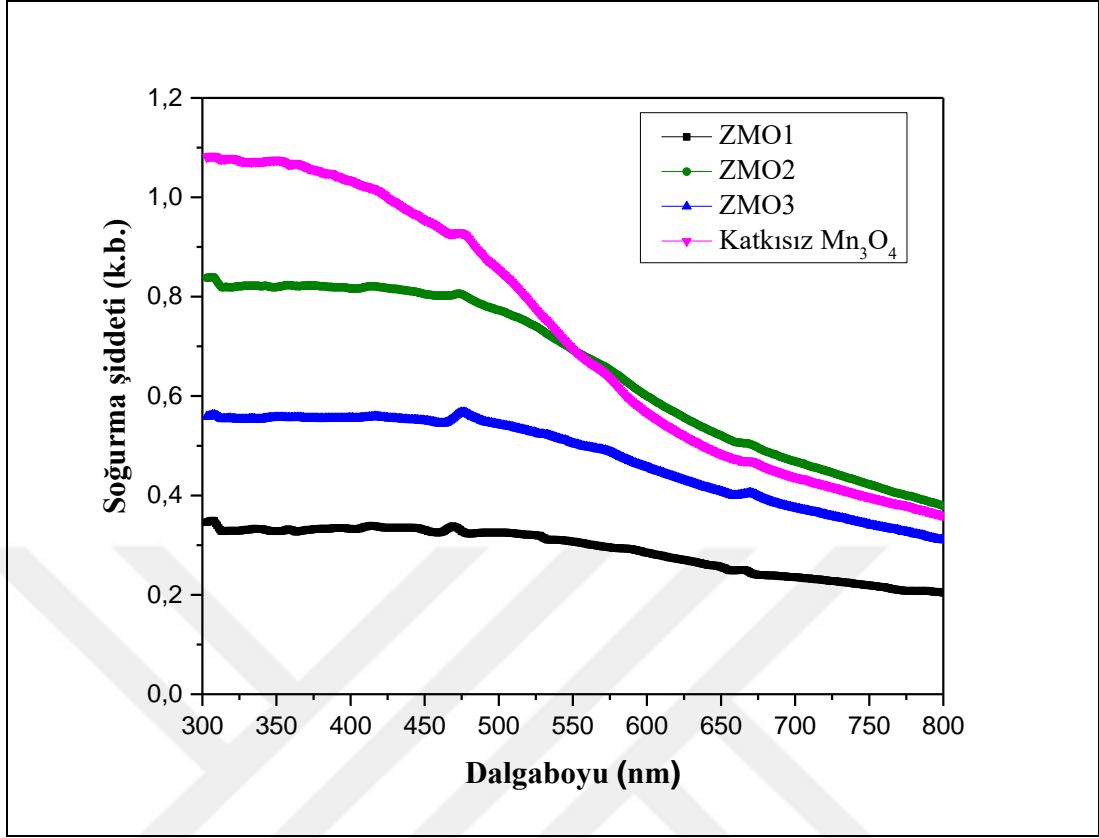
Şekil 3.14'te katkısız ve Zn katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin optik geçirgenliğini incelediğimizde 300 nm dalga boyunda Zn katkı etkisinden dolayı % 12 ile % 22 arasında önemli oranda değişmiştir. Yalnız bu katkı oranındaki artış ile optik geçirgenlik oranındaki artış doğrusal değildir. ZMO1 ince filminin optik geçirgenliği, daha yüksek dalga boylarında nano yapı tabakalardan dolayı biraz daha yüksektir çıkmıştır. Zn katkılı Mn_3O_4 ince filmlerinde ortaya çıkan yüksek geçirgenlik SEM

görüntülerinden de anlaşılacağı üzere homojen ve daha iyi kristal yapıdan kaynaklandığını düşünmekteyiz. Şekil 3.15'ya göre Zn katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin yansıtma değerleri birbirine çok yakındır. Zn katkılı Mn_3O_4 ince düşük dalga boylarındaki yansıtma değerleri katkısız Mn_3O_4 ince filmin yansıtma değerinden daha düşük çıkmıştır. Zn katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin yansıtma değerleri, katkısız Mn_3O_4 ince filmlere göre daha düşük olduğu görülmektedir.



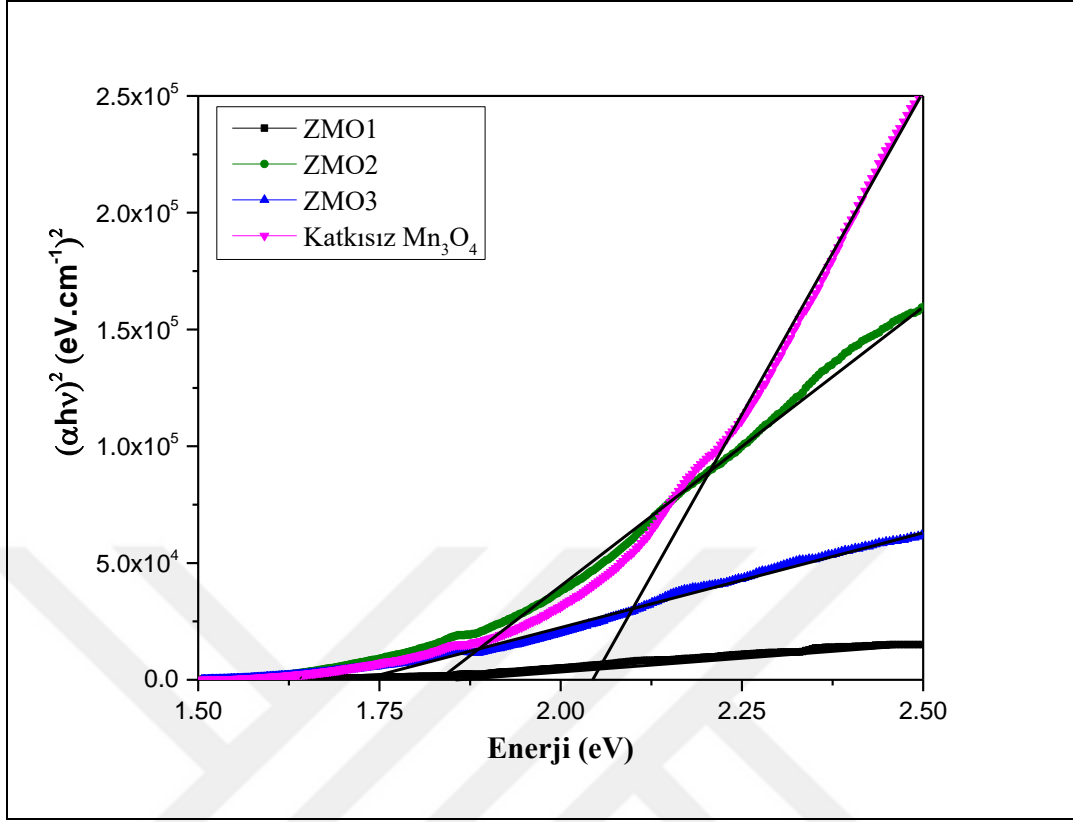
Şekil 3.15. Katkısız ve Zn katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin yansıtma spektrumları (Bayram vd 2018)

Şekil 3.16 soğurma ve dalga boyu arasındaki ilişkiyi göstermektedir.



Şekil 3.16. Katkısız ve Zn katkılı Mn₃O₄ ince filmlerin soğurma spektrumları (Bayram vd 2018)

Şekil 3.17 'de katkısız ve Zn katkılı Mn₃O₄ ince filmlerin $(\alpha h\nu)^2$ 'ye karşı foton enerjisi (h ν) grafiğini göstermektedir. Katkısız Mn₃O₄ ince filmin enerji band aralığı 2,05 eV bulunmuştur. Zn katkısı ile enerji band aralığı 1,73 eV 'e kadar düştüğü görülmüştür. Bu çıkan sonuçlarda literatürle uyumlu olduğu görülmektedir. Zn katkılı Mn₃O₄ ince filmlerin band boşluğundaki azalmayı kristal kafesteki Zn⁺ iyonları tarafından oluşturulan deliklerin varlığından dolayı olabileceğini veya yapı içinde meydana gelen diğer kristal kusurlarından dolayı olabileceği söyleyebiliriz.

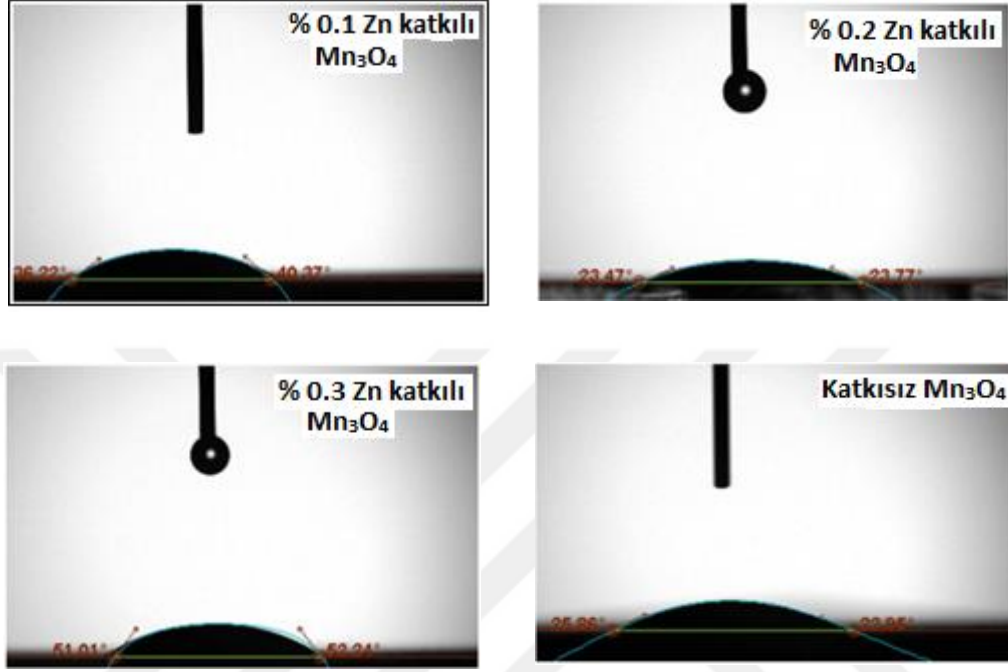


Şekil 3.17. Katkısız ve Zn katkılı Mn₃O₄ ince filmlerinin $(\alpha hv)^2$ 'ye karşı foton enerjisi (hv) grafiği (Bayram vd 2018)

3.3.8. WCA ölçümleri

WCA ölçümleri, SILAR tekniği kullanılarak cam yüzeylerde kaplanmış Zn katkılı ve katkısız Mn₃O₄ ince filmlerin hidrofilik özellikleri mikroskobik bir parametre olan temas açısının değeri ile karakterize edilir. Yüzey pürüzlülüğü ve katı yüzeyler ile sıvı arasındaki farklı ara yüzlerin karakteristik yüzey enerjileri, damlacıkların temas açısını etkiler. Şekil 3.18'de katkısız ve Zn katkılı Mn₃O₄ ince filmlerin yüzeyindeki su damlacıklarının WCA ölçümlerini gösterilmiştir. Şekil 3.19 incelendiğinde, tüm ince filmlerin hidrofilik olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 3.19 'da görülebileceği gibi, katkısız Mn₃O₄ ince film 23° 'lik bir WCA değerine sahiptir. WCA, Zn katkısının artmasıyla katkısız Mn₃O₄ ince filmlere kıyasla belirgin şekilde değişmiştir. En önemli değişiklik, % 0,3 Zn katkı ile elde edilen Mn₃O₄ ince filmlerinde bulunmuştur. Bununla birlikte, % 0,2 Zn katkılı Mn₃O₄ ince film için WCA önemli bir değişiklik tespit edilememiştir. WCA değerindeki bu değişimin nedeni, Zn

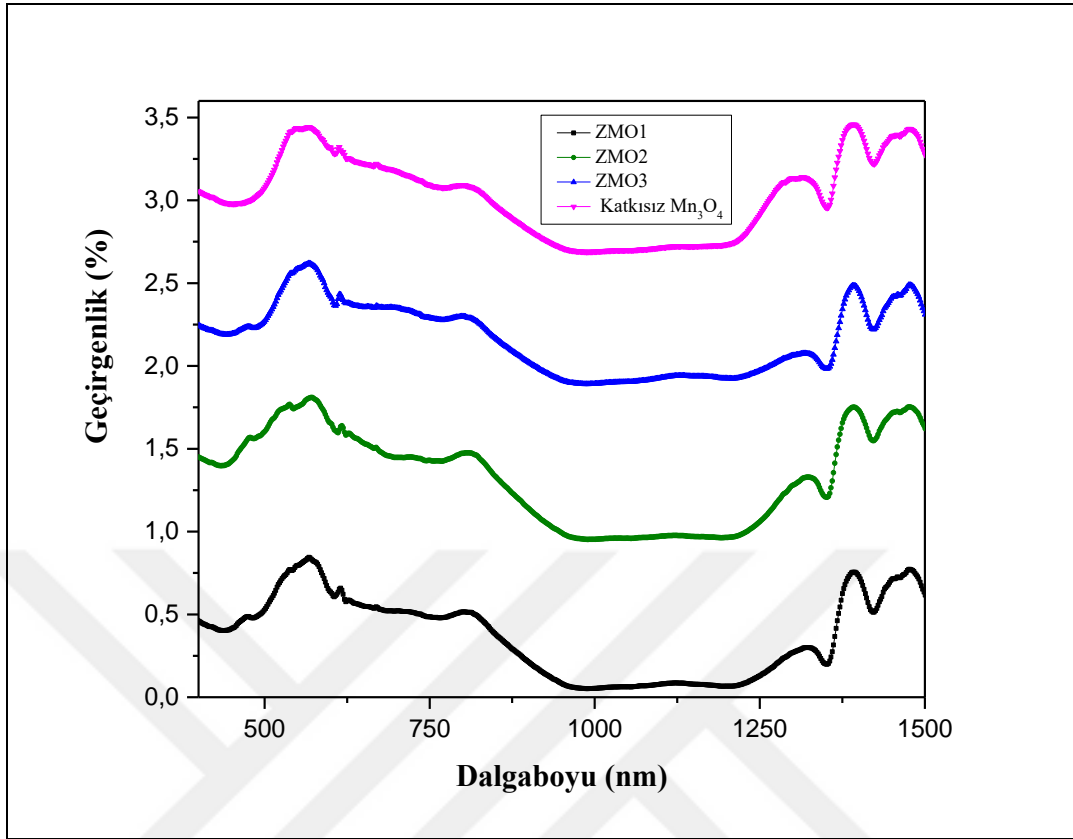
katkı ile elde edilen ince filmlerin yüzey morfolojisine bağlanmaktadır. Zn katkılı ince filmlerin WCA'daki artışın bir başka nedeni de katkı etkisinden dolayı katı yüzey enerjisindeki azalmadır.



Şekil 3.18. Katkısız ve Zn katkılı Mn₃O₄ ince filmlerin WCA ölçümleri (Bayram vd 2018)

3.3.9. FTIR analizi

Şekil 3.19'de katkısız ve Zn katkılı Mn₃O₄ ince filmlerin FTIR spektrumları gösterilmiştir. Zn katkılı Mn₃O₄ ince filmlerin FTIR spektrumlarını katkısız Mn₃O₄ ile karşılaştırdığımızda, tüm pik noktaları aynı konumlarda elde edilmiştir. Ancak pik noktalarının yoğunluğu Zn katkı oranına bağlı olarak değişmiştir. FTIR spektrumunda bu tepe noktalarının yoğunluğundaki değişimin, kristal yapıda Mn iyonu yerine Zn iyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 3.19. Katkısız ve Zn katkılı Mn₃O₄ ince filmlerin FTIR spektrumları (Bayram vd 2018)

TARTIŞMA ve SONUÇ

CMO ince filmler, farklı Cu oranlarda SILAR tekniği kullanılarak başarıyla elde edildi. XRD spektrumu, ince filmlerin tetragonal hausmannit yapısına sahip olduğu ve pik noktalarının Cu katkısı ile önce azalır ve sonrasında arttığı görülmektedir. Bununla birlikte, ince filmlerin ortalama kristal boyutunun, Cu katkılı ince filmler için sırasıyla 25 nm, 27 nm ve 30 nm olduğu hesaplandı. SEM analizleri, ince filmlerin morfolojilerinin nano tabaka ile eşit şekilde kaplandığını ve Cu katkı oranına bağlı olarak küçük küresel yapılar oluşturduğunu göstermiştir. Optik band aralığı artan Cu oranıyla 2,06 eV 'dan 1,71 eV 'ye düştüğü anlaşılmaktadır. XPS ve WCA analizleri, Cu ve Mn atomları arasındaki bağ durumlarına bağlı olarak tüm ince filmlerin hidrofilik karaktere sahip olduğunu göstermiştir.

Katkısız ve Zn katkılı Mn_3O_4 ince filmler, SILAR tekniği kullanılarak cam altlık üzerinde başarıyla büyütüldü. XRD analizi, ince filmlerin dörtgen bir Hausmannite kristal yapısına sahip olduğunu gösterildi. İnce filmlerin kristal boyutu, Zn oranının artmasıyla 29 nm 'dan 23 nm 'ye düştü. İnce filmlerin karakteristik pikleri, Raman spektrumu kullanılarak da doğrulandı. İnce filmlerin yüzey morfolojileri SEM ile karakterize edildi ve nano tabaka morfolojisinin daha baskın olduğu bulundu. İnce filmlerin optik band aralığı UV-Vis spektroskopisi kullanılarak hesaplandı ve ince filmlerin yarıiletken özelliklere sahip olduğu belirlendi. Katkısız Mn_3O_4 ince filmler optik band aralığı değeri 2,05 eV bulunmuştur ve Zn katkılı Mn_3O_4 ince filmler optik band aralığı değerleri sırasıyla 1,87 eV, 1,85 eV ve 1,73 eV olarak belirlenmiştir. WCA analizleri, ince filmlerin hidrofilik olduğunu göstermiştir. Zn katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin, çalışmada ortaya çıkan sonuçlarla süper kapasitör uygulamalarında kullanılma potansiyeli olduğu düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Abdurazık D., 2016. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) Analysis of Silicon Carbide Nanowires. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Şehir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- Akbalı B., 2018. Kristal Yapıların Difüzyon Ve Bozulma Karakteristiklerinin Raman Spektroskopisi Yolu İle Gözlemlenmesi. Doktora Tezi, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, İzmir
- Ammundsen B., Desilvestro J., Groutso T., Hassell D., Metson J. B., Regan E., Steiner R., Pickering P. J., 2000. Formation and structural properties of layered LiMnO₂ cathode materials. Journal of the Electrochemical Society, 147 , 4078 – 4082
- Armstrong A. R., Bruce P. G., 1996. Synthesis of layered LiMnO₂ as an electrode for rechargeable lithium batteries. Nature . 381 , 499 – 500
- Astam, A., 2010. Sıkar Yöntemiyle Büyütülen Cuxs ve Cuxsey İnce Filmlerin Arayüzey Tabakalı Sandviç Yapılarda Kullanılması ve Karakteristik Parametrelerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Aydoğan, Ş., 2011. Katıhal Fiziği. Nobel Yayın Dağıtım, 245-248 s, Ankara.
- Aydoğan, Ş., 2015. Katıhal Elektronığı. Nobel Yayın Dağıtım, 45-48 s, Ankara.
- Aytaç, S., 2010. Elektronik Devre Elemanları ve Devreleri. Papatya Yayıncılık Eğitim, 103-107 s, İstanbul.
- Bayon R., Vicente G. S., Maffiotte C., Morales A., 2008. Characterization of copper–manganese-oxide thin films deposited by dip-coating. Solar Energy Materials and Solar Cell, 92, 1211–1216.
- Bayram O., Ertargin M. E., Igman E., Guney H., Simsek O., 2018. Effect of the number of cycles on the optical and structural properties of Mn₃O₄ nanostructures obtained by SILAR technique. Journal of Materials Science, 29, 10542–10549
- Bayram O., Guney H., Ertargin M. E., Igman E., Simsek O., 2018. Effect of doping concentration on the structural and optical properties of nanostructured Cu-doped Mn₃O₄ films obtained by SILAR technique. Applied Physics A, 124,606
- Belkhedkar, M. R. and Ubale, A. U., 2014. Physical properties of nanostructured Mn₃O₄ thin films synthesized by SILAR method at room temperature for antibacterial application. Journal of Molecular Structure, 1068, 94-100.
- Bernard, M., Goff, A.H., Thi, B.V., 1993. Electrochromic reactions in manganese oxides I. Raman analysis. Electrochemical Science And Technology, 140, 3065-3070.
- Boylestad, R. L., 2009. Elektronik Cihazlar Ve Devre Teorisi. (A. Köksal Çev.) Palme Yayıncılık No:591, 7-9 s, Ankara.

- Callister, W. D., 2001. Fundamentals of Materials Science and Engineering. Wiley Publication, 305 , United States of America.
- Chen C. Y., Wang S. C., Tien Y. H., Tsai W. T., Lin C. K., 2009 . Hybrid manganese oxide films for supercapacitor application prepared by sol–gel technique. Thin Solid Films, 518, 1557–1560
- Chuang, N. C., Lin, J. T. and Chen, H. R. 2015. TCR control of Ni–Cr resistive film deposited by DC magnetron sputtering. Vacuum, 119, 200-203
- Colinge, J. P., Colinge C. A., 2005. Yarı iletken Devre Elemanları. Nobel Yayın Dağıtım, 21-23 s, Ankara.
- Çelik Ö., 2018. Legionella pneumophila'nın Yüzeyde Zenginleştirilmiş Raman Saçılmasına Dayalı Hızlı, Hassas Ve Doğru Tanısı İçin Yöntem Geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Gaziantep Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Gaziantep
- Dakhel A. A., 2007. Study of dc conduction mechanisms in dysprosium–manganese oxide insulator thin films grown on Si substrates. Microelectronics Reliability, 46, 1303–1308.
- Demirel, H. 2015. Elektronik – 1. Birsen Basım Yayın Dağıtım Ltd. Şti., 17 s, İstanbul.
- Dubal, D. P., Dhawale, D. S., Salunkhe, R. R., Pawar, S. M., Fulari V.J., Lokhande, C. D., 2009. A novel chemical synthesis of interlocked cubes of hausmannite Mn_3O_4 thin films for supercapacitor application. Journal of Alloys and Compounds, 484, 218-221.
- Dubal, D. P., Dhawale, D. S., Salunkhe, R. R., Pawar, S. M., Lokhande, C. D., 2010. A novel chemical synthesis and characterization of Mn_3O_4 thin films for supercapacitor application. Applied Surface Science, 256, 4411-4416.
- Durlu, T. N., 1996. Katıhal Fiziğine Giriş. Zirve Ofset, 24-25 s, Ankara.
- Ennaoui A., Weber W., Scheer R., Lewerenz H.J., 1998. Chemical-Bath ZnO Buffer Layer for CuInS₂ Thin-Film Solar Cells Solar Energy Materials and Solar Cells, 54 (1-4), 277-286.
- Erlandsson O., Lindvall J., Toan N. N., Hung N. V., Bich V. T., Dinh N. N., 1993. Electrochromic properties of manganese oxide (MnOx) thin films made by electron beam deposition. Physica Status Solidi, 139, 451–457
- Ersan F., 2009. Vakumda Buharlaştırma Yöntemiyle Hazırlanan Cu₂s İnce Filmlerin Optik Özelliklerinin Elipsometrik İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Aydın.
- Fox, M., 2014. Katıların Optik Özellikleri. Nobel Yayın Dağıtım, 49-50 s, Ankara.
- Gelen İ., 2016. Fotoemiyon Spektroskopisinin Reaktif Magnetron Saçtırma Yöntemi İle Büyütülen Oksitlenmiş Krom Filmlerin, Oksit Fazlarının Karakterizasyonunda Kullanılması. Yüksek Lisans Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- Goca, N., 1993. Optik, Atatürk Ünivertesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü, Erzurum.

- Gorbenko O. Y., Graboy I. E., Amelichev V. A., Bosak A. A., Kaul A. R., Güttler V. L., Svetchnikov V. L., Zandbergen H. W., 2002. The structure and properties of Mn₃O₄ thin films grown by MOCVD. *Solid State Communications*, 124, 15–20.
- Gund, G. S., Dubal, D. P., Patil, B. H., Shinde, S. S., Lokhande, C. D., 2013. Enhanced activity of chemically synthesized hybrid graphene oxide/ Mn₃O₄ composite for high performance supercapacitors. *Elektrochimica Acta*, 92, 205-215.
- Guo L. W., Ko H. J., Makino H., Chen Y. F., Inaba K., Yao T., 1999. Epitaxial growth of Mn₃O₄ film on MgO(0 0 1) substrate by plasma-assisted molecular beam epitaxy (MBE). *Journal of Crystal Growth*, 205, 531–536.
- Güneri, E., 2009. Kimyasal Depolama Yöntemiyle Elde Edilmiş Sns İnce Filmlerin Yapısal, Elektriksel Ve Optiksel Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Güney H., 2012. Zno'nun Seyreltilmiş Manyetik Yarıiletken Olarak Elektrokimyasal Yöntemle Büyütülmesi Ve Karakterizasyonu. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum
- Han Y. F., Fengxi C., Zhong Z. Y., Ramesh K., Widjaja E., Chen L. W., 2006. Synthesis and characterization of Mn₃O₄ and Mn₂O₃ nanocrystals on SBA-15: Novel combustion catalysts at low reaction temperatures. *Catalysis Communications*. 7, 739 - 744
- Hass, G., Thun, R.E., 1969. *Physics of Thin Films Advances in Research and Development*. Academic Press, 341 s, USA.
- Hu C. C., Wang C. C., 2003. Nanostructures and capacitive characteristics of hydrous manganese oxide prepared by electrochemical deposition. *Journal of Electrochemical Society*, 150, 1079–1084
- Huang Q., Wang X., Li J., 2006. Characterization and performance of hydrous manganese oxide prepared by electrochemical method and its application for supercapacitors. *Electrochimistry Acta*, 52, 1758 – 1762
- Hussain O. M., Krishna K. H., Vani V. K., Julien C. M., 2008. Structural and electrical properties of lithium manganese oxide thin films grown by pulsed laser deposition. *Ionics*, 13, 455–459.
- Jiao F., Bruce P.G., 2007. Mesoporous crystalline β -MnO₂ - A reversible positive electrode for rechargeable lithium batteries. *Advanced Materials*. 19, 657 - 660
- Kazmerski, L., 1980. *Polycrystalline and Amorphous Thin Films and Devices*. Academic Press, 303 sayfa, USA.
- Kıyak O., 2017. Cdo Yarı İletkeninin İyileştirilmiş Bilgisayar Kontrollü Sıralı İyonik Tabakalı Adsorbsiyon Ve Reaksiyon Yöntemi İle Büyütülüp İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ağrı İbrahim Çeçen Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ağrı
- Kittel, C., 1996. *Katıhal Fiziğine Giriş*. (B. Karaoğlu Çev.) Bilgitek Yayıncılık, 375 s, İstanbul.

- Köksal, F., Köseoğlu, R., 2015. Katıhal Fiziği. Nobel Yayın Dağıtım, 52-53 s, Ankara.
- Kumar A., Singla M. L., Rajput J. K., 2018. Fabrication and Linearisation of Conformable POMANI- Mn_3O_4 Nanocomposite based Thermistor for Temperature Monitoring Applications in Prosthetic Gloves..Sensors and Actuators,11,36
- Larbi, T., Ouni, B., Boukhachem, A., Amlouk, M., Boubaker, K., 2014. Investigation of structural, optical, electrical and dielectric properties of catalytic sprayed hausmannite thin film. Materials Research Bulletin, 60, 457-466.
- Lee, J. D., 1991. Concise Inorganic Chemistry. Chapman & Hall Publication, 734 , United States of America.
- Machefaux, E., Verbaere, A., Guyomard, D., 2006. Electrochemical synthesis of new substituted manganese oxides for lithium battery applications. Journal of Power Sources, 157, 443-447
- Machini, W.B., Martin, C.S., Martinez, M.T., Teixeira, S.R., Gomes, H.M., Teixeira, M.F., 2013. Development of an electrochemical sensor based on nanostructured hausmannite-type manganese oxide for detection of sodium ions. Sensors and Actuators, 181, 674-680.
- Metin H., 2002. Çok Tabanlı Yarıiletken İnce Film Aygıtların Üretimi ve Modellemesi. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana,
- Mitzi, D. B., 2009. Solution Processing of İnorganic Materials. Wiley Publication, 239-240 s, United States of America.
- Moon, H. S., Lee, W., Reucroft, P.J., Park J. W., 2003. Effect of film stress on electrochemical properties of lithium manganese oxide thin films. Journal of Power Sources, 119, 710-712.
- Neamen, D. A., 2007. Yarıiletken Fiziğine Giriş. (M. Sağlam, A. Ateş Çev.) Aktif Yayınevi, 12 s, Ankara.
- Nilsen O., Fjellvåg H., Kjekshus A., 2003. Growth of manganese oxide thin films by atomic layer deposition. Thin Solid Films, 444, 44-51
- Olmos, A. V., Redon, R., Gattorno, G. R., Zamora, E. M., Leal, F. M., Osorio, A. L., Saniger, J. M., 2012. One-step synthesis of Mn_3O_4 nanoparticles: Structural and magnetic study. Journal of Colloid and Interface Science, 291, 175-180.
- Olvera M. de la, L., Maldonado A., Asomoza R., Melendez M., 2002. Effect of the Substrate Temperature and Acidity of the Spray Solution on the Physical Properties of F-Doped ZnO Thin Films Deposited by Chemical Spray. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 71, 61-71.
- Özakın, O., 2010. ZnS ince filminin SILAR yöntemiyle büyütülmesi, karakterizasyonu ve sandviç yapılarda kullanılması. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum
- Ramezanpour S., Sheikhshoae I., Khatamian M., 2017. Synthesis, characterization and photocatalytic properties of V-doped Mn_3O_4 nanoparticles as a visible light-activated photocatalyst. Journal of Molecular Liquids, 231, 64-71.

- Roth, J., Ponzoni S., Aschner M., 2013. Chapter 6 Manganese Homeostasis and Transport". In Banci, Lucia. Metallomics and the Cell. Springer, 170-188 s,
- Sakar, E. 2016. Sıkar Tekniği İle Büyütölen Sno₂ İnce Filmlerin Özelliklerinin Tavlama Sıcaklığına Bağlı İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzincan.
- Selek H. S., 2008. Elektronik – 1. Seekin Yayıncılık San. Ve Tic. A.Ş. No:68, 31 s, Ankara
- Shaik D., Rosaiah P., Hussain O. M., 2016. Supercapacitive Properties of Mn₃O₄ Nanoparticles Synthesized By Hydrothermal Method. Materiala Today, 3, 64–73.
- Shaikh A. A., Waikar M. R., Sonkawade R. G., 2018. Effect of different precursors on electrochemical properties of manganese oxide thin films prepared by SILAR method. Synthetic Metals. 247 , 1 – 9
- Shao, C., Guan, H., Liu, Y., Li, X., Yang, X., 2004. Preparation of Mn₂O₃ and Mn₃O₄ nanofibers via an electrospinning technique. Journal of Solid State Chemistry, 177, 2628-2631.
- Sheikhshoaie I., Ramezanzpour S., Khatamian M., 2017. Synthesis and characterization of thallium doped Mn₃O₄ as superior sunlight photocatalysts. Journal of Molecular Liquids, 238, 248–253.
- Singh D., Kim W. S., Craciun V., Hoffman H., 2002. Microstructural and electrochemical properties of lithium manganese oxide thin films grown by pulsed laser deposition. Applied Surface Science, 197, 516–521.
- Smith B. C., 2011. Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy. Taylor & Francis Group.
- Smith E., and Dent G., 2013. Modern Raman spectroscopy: a practical approach. John Wiley & Sons.
- Şat F., 2010. Yarıiletkenlerde İletkenlik Ölçümleri. Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin
- Thirumalai, J., 2017. The Prominence of Thin Film Science in Technological Scale. Intech, 1-13 s, UNITED KINGDOM.
- Turton, R., 2007. Katıların Fiziği. Aktif Yayınevi, 141-142 s, İstanbul.
- Ubale, A. U., Belkhedkar, M. R., Sakhare, Y. S., Singh, A., Gurada, C., Kothari D. C., 2012. Characterization of nanostructured Mn₃O₄ thin films grown by SILAR method at room temperature. Materials Chemistry and Physics, 136, 1067-1072.
- Ullah, A., Kibria, F., Akter, M., Khan, M.N., Maksud, M.A., Jahan, R.A., Firoz, S.H., 2017. Synthesis of Mn₃O₄ nanoparticles via a facile gel formation route and study of their phase and structural transformation with distinct surface morphology upon heat treatment. Journal of Saudi Chemical Society, 21, 830-836.

- Ulutas, C., Erken, O., Gunes, M., Gumus, C., 2015. Effect of Annealing Temperature on The physical Properties of Mn₃O₄ Thin Film Prepared by Chemical Bath Deposition. *Electrochemical Science*, 11, 2835-2845.
- Xing, S., Zhou, Z., Ma, Z., Wu, Y., 2011. Facile synthesis and electrochemical properties of Mn₃O₄ nanoparticles with a large surface area. *Materials Letters*, 65, 517-519.
- Xiq H., Wan Y., Yan F., Lu L., 2014. Manganese oxide thin films prepared by pulsed laser deposition for thin film microbatteries. *Materials Chemistry and Physics*, 143, 720–727.
- Xu H. Y., Xu S. L., Li X. D., Wang H., 2006. Chemical bath deposition of hausmannite Mn₃O₄ thin films. *Applied Surface Science*, 252, 4091–4096.
- Yang, D., 2012. Pulsed laser deposition of cobalt-doped manganese oxide thin films for supercapacitor applications. *Journal of Power Source*, 198, 416-422.
- Yao Z.G.Zhang XQ;Shang HK;Teng XY;Wang YS;Huang SH .Lasing action of high quality ZnO thin film deposited by radio-frequency magnetron sputtering.*Chinese Physics*,2005(6):1205-1208.
- Yew P., Cheong L. S., Ng S. S., Leong Y. T., Hassan H. A., 2015. Theoretical studies on optical phonon and surface phonon polariton of wurtzite AlInN alloys. *Advanced Materials Research*, 1107, 565–570
- Zhao G.L., Lin B.X., Hong L., Meng X.D., Fu Z.X., Chin., 2004. Structural and Luminescent Propertiesa of ZnO Thin Films Deposited by Atmospheric Pressure Chemical Vapour Deposition. *Phys. Lett.*, 21, 1381–1383.

www.mta.gov.tr

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Mehmet Emrah ERTARĞIN
Doğum Yeri ve Tarihi	ELAZIĞ 12.10.1980
Eğitim Durumu	
Lisans Öğrenimi	FIRAT ÜNİVERSİTESİ ELEKTRİK-ELEKTRONİK MÜHENDİSLİĞİ
Yüksek Lisans Öğrenimi	AĞRI İBRAHİM ÇEÇEN ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Bildiği Yabancı Diller	İNGİLİZCE
Bilimsel Faaliyetler	
İş Deneyimi	
Stajlar	TEDAŞ
Projeler	
Çalıştığı Kurumlar	AĞRI İBRAHİM ÇEÇEN ÜNİVERSİTESİ
İletişim	
E-posta Adresi	e.ertargin@hotmail.com
Mezuniyet Tarihi	