



**Ag ve Cd KATKILI VE KATKISIZ Mn₃O₄ İNCE
FİMLERİN SILAR YÖNTEMİYLE
BÜYÜTÜLMESİ VE SÜPERKAPASİTÖR
UYGULAMALARININ ARAŞTIRILMASI**

Mansur ALBAYRAK

Doktora Tezi

Fizik Ana Bilim Dalı

Prof. Dr. Muhammet YILDIRIM

2023

(Her hakkı saklıdır)

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANA BİLİM DALI

**Ag ve Cd KATKILI VE KATKISIZ Mn_3O_4 İNCE FİLMLERİN SILAR
YÖNTEMİYLE BÜYÜTÜLMESİ VE SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMALARININ
ARAŞTIRILMASI**

(Growth of Undoped And Ag-Cd Doped Mn_3O_4 Thin Films By Silar Method and
Investigation of Their Supercapacitor Applications)

DOKTORA TEZİ

Mansur ALBAYRAK

Danışman: Prof. Dr. Muhammet YILDIRIM

Erzurum
Ekim, 2023

KABUL VE ONAY TUTANAĞI

Mansur ALBAYRAK tarafından hazırlanan “Ag ve Cd Katkılı ve Katkısız Mn₃O₄ İnce Filmlerin SILAR Yöntemiyle Büyütülmesi ve Süperkapasitör Uygulamalarının Araştırılması” başlıklı çalışması 27 / 10 / 2023 tarihinde yapılan tez savunma sınavı sonucunda başarılı bulunarak jürimiz tarafından Fizik Ana Bilim Dalı, Katıhal Fiziği Bilim Dalında doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı:	Prof. Dr. Songül DUMAN <i>Erzurum Teknik Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır
Danışman:	Prof. Dr. Muhammet YILDIRIM <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır
Jüri Üyesi:	Prof. Dr. Mutlu KUNDAKÇI <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır
Jüri Üyesi:	Prof. Dr. Tevhit KARACALI <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır
Jüri Üyesi:	Prof. Dr. Memet Ali YILDIRIM <i>Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır

Enstitü Yönetim Kurulunun
.../.../.... tarih ve sayılı
kararı.

Bu tezin Atatürk Üniversitesi Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili maddelerinde belirtilen şartları yerine getirdiğini onaylarım.

Prof. Dr. Saltuk Buğrahan CEYHUN

Enstitü Müdürü

Aslı Islak İmzalıdır

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildiriş, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU

Doktora Tezi olarak *Prof. Dr. Muhammet YILDIRIM* danışmanlığında sunulan “Ag ve Cd Katkılı ve Katkısız Mn_3O_4 İnce Filmlerin SILAR Yöntemiyle Büyütülmesi ve Süperkapasitör Uygulamalarının Araştırılması” başlıklı çalışmanın tarafımızdan bilimsel etik ilkelere uyularak yazıldığını, yararlanılan eserlerin kaynakçada gösterildiğini, Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından belirlenmiş olan Turnitin Programı benzerlik oranlarının aşılmadığını ve aşağıdaki oranlarda olduğunu beyan ederiz.

Tez Bölümleri	Tezin Benzerlik Oranı (%)	Maksimum Oran (%)
Giriş	11	30
Kuramsal Temeller	16	30
Materyal ve Yöntem	6	35
Bulgular	9	20
Tartışma	3	20
Tezin Geneli	15	25

Not: Yedi kelimeye kadar benzerlikler ile Başlık, Kaynakça, İçindekiler, Teşekkür, Dizin ve Ekler kısımları tarama dışı bırakılabilir. Yukarıdaki azami benzerlik oranları yanında tek bir kaynaktan olan benzerlik oranlarının %5'den büyük olmaması gerekir.

Beyan edilen bilgilerin doğru olduğunu, aksi halde doğacak hukuki sorumlulukları kabul ve beyan ederiz.

Tez Yazarı (Öğrenci)	Tez Danışmanı
Mansur ALBAYRAK	Prof. Dr. Muhammet YILDIRIM
27.10.2023	27.10.2023
İmza: Aslı Islak İmzalıdır	İmza: Aslı Islak İmzalıdır

* Tez ile ilgili YÖKTEZ’de yayınlamasına ilişkin bir engelleme var ise aşağıdaki alanı doldurunuz.

☐ Tezle ilgili patent başvurusu yapılması / patent alma sürecinin devam etmesi sebebiyle Enstitü Yönetim Kurulunun/.../.... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 2 (iki) yıl süreyle engellenmiştir.

☐ Enstitü Yönetim Kurulunun/.../.... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 6 (altı) ay süreyle engellenmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu doktora tez çalışması Fen Fakültesi Fizik Bölümü Öğretim üyelerinden Sayın Prof. Dr. Muhammet YILDIRIM'ın yöneticiliğinde yapılmıştır. Çalışmalarım boyunca verdiği destek ve katkılarından dolayı çok kıymetli hocam Sayın Prof. Dr. Muhammet YILDIRIM'a teşekkür ederim. Çalışmalarım boyunca engin görüş ve tecrübelerinden istifade ettiğim değerli hocam Sayın Doç. Dr. Harun GÜNEY 'e ayrıca Sayın Doç. Dr. Kübra ÇINAR DEMİR'e, Sayın Dr. Öğr. Üyesi Sevda SARITAŞ 'a çalışmalarım süresince verdikleri bilimsel destekten dolayı teşekkür ederim.

Tez izleme komitesinde bulunan Sayın Prof. Dr. Mutlu KUNDAKÇI'ya, Sayın Prof. Dr. Tevhid KARACALI'ya, ayrıca tez çalışmalarım süresince değerli öneri ve desteklerinden ötürü Prof. Dr. Songül DUMAN'a ve Prof. Dr. Memet Ali YILDIRIM'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmanın gerçekleşmesine imkan sağlayan Fizik Bölümü öğretim üye ve elemanlarına teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmaları sırasında her türlü imkanından yararlandığım Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (DAYTAM) yöneticilerine ve çalışanlarına ayrıca teşekkürlerimi sunarım.

Mansur ALBAYRAK

ÖZET

DOKTORA TEZİ

Ag ve Cd KATKILI VE KATKISIZ Mn_3O_4 İNCE FİMLERİN SILAR YÖNTEMİYLE BÜYÜTÜLMESİ VE SÜPERKAPASİTÖR UYGULAMALARININ ARAŞTIRILMASI

Mansur ALBAYRAK

Danışman: Prof. Dr. Muhammet YILDIRIM

Amaç: Bu çalışmanın amacı Ag-Cd katkılı ve katkısız Mn_3O_4 ince filmlerin SILAR yöntemiyle büyütülmesinin incelenmesi ve süperkapasitör uygulamalarının literatür araştırması yapılarak detaylı bir şekilde açıklanmasıdır.

Yöntem: Bu çalışmada, Mn_3O_4 ince filmleri SILAR yöntemi kullanılarak ITO taban malzeme üzerine oda sıcaklığında büyütülmüştür. Yapısal analiz için SEM-EDX, XRD, Raman ve optik özellikleri için de Optik Soğurma Yöntemi ile deneysel olarak belirlenmiştir. Ayrıca bu malzemelerin kapasitif özellikleri, galvanostatik şarj/deşarj (GCD) ve döngüsel voltametri (CV) testi ile incelenmiştir.

Bulgular: XRD analizinden, ince filmlerin kübik yapıya sahip olduğu tespit edilmiştir. SEM görüntüleri, SILAR yöntemi ile büyütülen ince filmlerin tanecikli periyodik yapıda büyüdüğünü ve hemen hemen homojen olduğunu göstermiştir. Optoelektronik aygıtlar için çok önemli bir parametre olan optik bant aralığı için soğurma ölçümleri değerlerine bakılmıştır. Ayrıca EDX tekniği ile bileşikteki elementlerin eksiksiz olarak ve numunelerin kapasitif özellik gösterdiği tespit edilmiştir.

Sonuç: SILAR yöntemi ile büyütülen numunelerin katkı oranlarının değiştirilmesinin malzemenin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri üzerine etkileri değerlendirilmiş ve analiz edilmiştir. Katkısız Mn_3O_4 ince film numunesinin spesifik kapasitans değeri, 1 A g^{-1} akım yoğunluğunda yaklaşık değeri 230 F g^{-1} olarak bulundu ve artan katkı miktarıyla da bu değerin arttığı gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Süperkapasitör, İnce Film, SILAR Tekniği, CV, GCD

Ekim 2023, 101 sayfa

ABSTRACT

MASTER'S THESIS

GROWTH OF UNDOPED AND Ag-Cd DOPED Mn_3O_4 THIN FILMS BY SILAR METHOD AND INVESTIGATION OF THEIR SUPERCAPACITOR APPLICATIONS

Mansur ALBAYRAK

Supervisor: Prof. Dr. Muhammet YILDIRIM

Purpose: The aim of this study is to examine the growth of Ag-C undoped and doped Mn_3O_4 thin films using the SILAR technique and to explain supercapacitor applications in detail by conducting a literature search.

Method: In this study, Mn_3O_4 thin films were grown on different ITO substrates at room temperature using the SILAR method. It was determined experimentally by SEM-EDX, XRD, Raman for structural analysis and Optical Absorption Method for optical properties. Additionally, the capacitive properties of these materials were examined by galvanostatic charge/discharge (GCD) and cyclic voltammetry (CV) testing.

Findings: From XRD analysis, the thin films were found to have a cubic structure. SEM images showed that the thin films grown by the SILAR method grew in a granular periodic structure and were almost homogeneous. Absorption measurement values were examined for the optical band gap, which is a very important parameter for optoelectronic devices. In addition, with the EDX technique, it was determined that the elements in the compound were complete and the samples showed capacitive properties.

Results: The effects of changing the doping ratios of the samples grown with the SILAR method on the structural, morphological and optical properties of the material were evaluated and analyzed. The specific capacitance value of the undoped Mn_3O_4 thin film sample was found to be approximately 230 F g^{-1} at a current density of 1 A g^{-1} , and it was observed that this value increased with increasing doping amount.

Keywords: Supercapacitor, Thin Film, SILAR Technique, CV, GCD

October 2023, 101 pages

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY TUTANAĞI.....	i
ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
TABLolar DİZİNİ.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ	xiii
GİRİŞ.....	1
KURAMSAL TEMELLER.....	10
Yarıiletkenler.....	10
Katkısız Yarıiletken	11
Katkılı Yarıiletken.....	12
n-Tipi Yarıiletken.....	12
p-Tipi Yarıiletken.....	13
p-n Eklemi.....	13
İleri/Düz/Doğru Beslem	15
Ters Beslem.....	16
İnce Film Büyütme Teknikleri	16
Sol – Jel Yöntemi	16
Elektrokimyasal Kaplama Yöntemi	19
Döndürerek Kaplama Yöntemi	19
Kimyasal Banyo ile Depolama Yöntemi.....	20
SILAR Metodu.....	21
İyon İmplantasyonu.....	22
Kimyasal Buhar ile Depolama Yöntemi	23
Fiziksel Buhar ile Depolama Yöntemi	23
Magnetron Püskürtme	24
Daldırma ile Kaplama Yöntemi	25
Süperkapasitörler ve Çalışma Prensipleri	26
Süperkapasitörlerin Türleri	29
Pseudokapasitörler	29

İndirgenme-Yükseltgenme ile Kapasitans	29
Yüzey Bileşikleri ile Pseudokapasitörler	30
Metal Oksit Temelli Süperkapasitörler	30
Hibrit Kapasitörler	30
Elektriksel Çift Tabaka Kapasitörler.....	30
İletken Polimer Temelli Süperkapasitörler	32
Süperkapasitörlerin Kullanım Alanları ve Uygulamaları	32
X-Işını Kırınımı.....	34
Soğurma Ölçüm Sistemi	35
Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektroskopisi	37
Taramalı Elektron Mikroskopisi	38
Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi	40
Raman Spektroskopi Sistemi	41
Döngüsel voltametri	42
Galvanostatik Şarj/Deşarj	43
MATERYAL VE YÖNTEM	45
Metal Oksit/Hidroksit	45
İndiyum Kalay Oksit.....	45
ITO Altlıkların Temizlenmesi.....	47
ARAŞTIRMA BULGULARI	50
X-Işını Kırınımı Ölçümleri	50
Soğurma Analizi.....	52
Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektroskopisi Analizi	57
Taramalı Elektron Mikroskobu Ölçümleri.....	61
EDX Analizi.....	65
Raman Analizi.....	68
Elektrokimyasal Analiz.....	70
SONUÇLAR VE ÖNERİLER	76
KAYNAKÇA	78
ÖZGEÇMİŞ.....	86

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1. Süperkapasitörlerin, Bataryaların ve Elektrostatik Kapasitörlerin Birbirleriyle Karşılaştırılması (Pandolfo and Holenkamp 2006).	28
Tablo 2. Düşük ve Yüksek Gerilimlerde Süperkapasitörler Faaliyetleri.....	33
Tablo 3. Ag Katkılı Numunelerinin Akım 1 A g ⁻¹ Yoğunluğundaki Spesifik Kapasitansları.	72
Tablo 4. Ag-Cd Katkılı Numunelerinin Akım 1 A g ⁻¹ Yoğunluğundaki Spesifik Kapasitansları	74

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. (a) İletken Enerji Bandı, (b) Yarıiletken Enerji Bandı , (c) Yalıtkan Enerji Bandı	11
Şekil 2. n-tipi Yarıiletkenlerin Oluşması.....	13
Şekil 3. p- tipi Yarıiletkenin Oluşması.....	13
Şekil 4. p ve n-tipi Yarıiletkenlerin Enerji Bant Düzeyleri	14
Şekil 5. p ve n eklemiyle Ekleme Ait Olan Enerji Bant Diyagramı.....	14
Şekil 6. Negatif ve Pozitif İyonların Oluşması.	15
Şekil 7. (a) İleri ve (b) Ters kutuplamada Enerji ve Bant Diyagramı	16
Şekil 8. Sol-jel Üretiminde Yaşanan Olayların Şematik Gösterimi.....	17
Şekil 9. Sol-jel Oluşumu ve Çeşitleri.	18
Şekil 10. Elektrokimyasal Kaplama Yöntemi	19
Şekil 11. Döndürerek Kaplama Metoduyla İnce Film Üretimi.	20
Şekil 12. Kimyasal Banyo Depolama Yöntemi	21
Şekil 13. SILAR Yöntemi (a) katyonik öncü, (b) deiyonize su, (c) anyonik öncü, (d) deiyonize su	21
Şekil 14. Plazma Kaynaklı İyon İmplantasyonu	23
Şekil 15. Kimyasal Buhar Depolama	23
Şekil 16. Fiziksel Buhar Depolama.....	24
Şekil 17. Magnetron Püskürtme.	25
Şekil 18. Daldırma ve Kaplama.	26
Şekil 19. Daldırma ve Kapsama İşlemi.	26
Şekil 20. Elektrokimyasal Kapasitörün Yapısı.	27
Şekil 21. Süperkapasitörlerde Yük Birikmesi.	27
Şekil 22. Farklı Enerji Depolama Sistemlerinin Ragone Grafiği.....	27
Şekil 23. Helmholtz Modeli.	31
Şekil 24. Gouy-Chapman modeli (Barıştıran 2007).....	31
Şekil 25. Gouy-Chapman-Stern Modeli (Başaran 2007).	32
Şekil 26. XRD cihazı çalışma mekanizması.	35
Şekil 27. Soğurma ölçüm sisteminin şematik gösterimi	37
Şekil 28. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM).	38
Şekil 29. SEM cihazının şematik görüntüsü	40
Şekil 30. Tersinir redoks reaksiyonları için tipik bir döngüsel voltametri $O + ne \leftrightarrow R$	42
Şekil 31. a) İdeal bir süperkapasitör, b) Pseudokapasitörün CV eğrileri	43
Şekil 32. Spesifik kapasitansın hesaplandığı galvanostatik şarj-deşarj eğrisi.....	44

Şekil 33. Büyütme işlemlerinin gerçekleştiği SILAR cihazı.	47
Şekil 34. %1, %2, %4, %6, %8, %10 oranlarında Cd ile katkılı Mn_3O_4 ince filmler.	48
Şekil 35. %1, %2, %4, %6, %8, %10 oranlarında Ag katkılı ince filmler.	48
Şekil 36. Katkısız ve %2 Cd-%8 Ag, %4 Cd-%6 Ag, %6 Cd- %4 Ag ve %8 Cd-%2 Ag oranlarında katkılı Mn_3O_4 ince filmler.	49
Şekil 37. Ag katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin XRD spektrumları.	50
Şekil 38. Cd katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin XRD spektrumları.	51
Şekil 39. Cd ve Ag katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin XRD spektrumları.	51
Şekil 40. Ag katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin soğurma spektrumları.	52
Şekil 41. Cd katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin soğurma spektrumları.	53
Şekil 42. Ag-Cd katkılı Mn_3O_4 ince filmlerinin soğurma spektrumları.	53
Şekil 43. Ag katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin geçirgenlik spektrumları.	54
Şekil 44. Cd katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin geçirgenlik spektrumları.	54
Şekil 45. Ag-Cd katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin geçirgenlik spektrumları.	55
Şekil 46. Ag katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin yansıma spektrumları.	56
Şekil 47. Cd katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin yansıma spektrumları.	56
Şekil 48. Ag-Cd katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin yansıma spektrumları.	57
Şekil 49. Ag katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin FTIR spektrumları (Geçirgenlik-Dalga sayısı).	58
Şekil 50. Cd katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin FTIR spektrumları (Geçirgenlik-Dalgasayısı).	58
Şekil 51. Ag-Cd katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin FTIR spektrumları (Geçirgenlik-Dalga sayısı).	59
Şekil 52. Ag katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin FTIR spektrumları (Soğurma-Dalga sayısı).	59
Şekil 53. Cd katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin FTIR spektrumları (Soğurma-Dalga sayısı).	60
Şekil 54. Ag-Cd katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin FTIR spektrumları (Soğurma-Dalga sayısı).	60
Şekil 55. %1 Ag ve %2 Ag katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin aynı büyütmedeki SEM görüntüleri.	61
Şekil 56. %4 Ag ve %6 Ag katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin aynı büyütmedeki SEM görüntüleri.	62
Şekil 57. %8 Ag ve %10 Ag katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin aynı büyütmedeki SEM görüntüleri.	62
Şekil 58. %1 Cd ve %2 Cd katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin aynı büyütmedeki SEM görüntüleri.	63
Şekil 59. %4 Cd ve %6 Cd katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin aynı büyütmedeki SEM görüntüleri.	63

Şekil 60. %8 Cd ve %10 Cd katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin aynı büyütmedeki SEM görüntüleri	64
Şekil 61. Katkısız Mn_3O_4 katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin aynı büyütmedeki SEM görüntüleri.	64
Şekil 62. %2 Cd-%8 Ag ve %4 Cd-%6 Ag oranlarında katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin aynı büyütmedeki SEM görüntüleri.	64
Şekil 63. %6 Cd %4 Ag ve %8 Cd %2 Ag oranlarında katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin aynı büyütmedeki SEM görüntüleri.	65
Şekil 64. Ag katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin EDX ölçüm sonuçları.	66
Şekil 65. Cd katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin EDX ölçüm sonuçları.	67
Şekil 66. Ag-Cd katkılı Mn_3O_4 ince filmlerinin EDX ölçüm sonuçları.....	68
Şekil 67. Ag katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin Raman spektrumu.....	69
Şekil 68. Cd katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin Raman spektrumu.....	69
Şekil 69. Ag-Cd katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin Raman spektrumu.....	70
Şekil 70. Gamry Reference potansiyostat cihazı ve üç elektrotlu test hücresi.....	71
Şekil 71. (a) Katkısız Mn_3O_4 ince filmlerin -0,1 - 0,9 V potansiyel 5, 10, 25, 50, 100 $mV s^{-1}$ tarama hızlarındaki CV eğrisi (b) 0,2 - 0,8 V potansiyel aralığında 1 $A g^{-1}$ akım yoğunluklarındaki GCD eğrisi.....	71
Şekil 72. (a) %2 Ag ince filmlerin -0,1 - 0,9 V potansiyel 5, 10, 25, 50, 100 $mV s^{-1}$ tarama hızlarındaki CV eğrisi (b) 0,2 - 0,8 V potansiyel aralığında 1 $A g^{-1}$ akım yoğunluklarındaki GCD eğrisi.....	72
Şekil 73. (a) %6 Ag ince filmlerin -0,1 - 0,9 V potansiyel 5, 10, 25, 50, 100 $mV s^{-1}$ tarama hızlarındaki CV eğrisi (b) 0,2 - 0,8 V potansiyel aralığında 1 $A g^{-1}$ akım yoğunluklarındaki GCD eğrisi.....	72
Şekil 74. (a) %2 Cd ince filmlerin -0,1 - 0,9 V potansiyel 5, 10, 25, 50, 100 $mV s^{-1}$ tarama hızlarındaki CV eğrisi (b) 0,2 - 0,8 V potansiyel aralığında 1 $A g^{-1}$ akım yoğunluklarındaki GCD eğrisi.....	73
Şekil 75. (a) % 6 Cd ince filmlerin -0,1 - 0,9 V potansiyel 5, 10, 25, 50, 100 $mV s^{-1}$ tarama hızlarındaki CV eğrisi (b) 0,2 - 0,8 V potansiyel aralığında 1 $A g^{-1}$ akım yoğunluklarındaki GCD eğrisi.....	73
Şekil 76. (a) %4 Cd %6 Ag ince filmlerin -0,1 - 0,9 V potansiyel 5, 10, 25, 50, 100 $mV s^{-1}$ tarama hızlarındaki CV eğrisi (b) 0,2 - 0,8 V potansiyel aralığında 1 $A g^{-1}$ akım yoğunluklarındaki GCD eğrisi.....	74

Şekil 77. (a) %8 Cd %2 Ag ince filmlerin ince filmlerin -0,1 - 0,9 V potansiyel 5, 10, 25, 50, 100 mV s⁻¹ tarama hızlarındaki CV eğrisi (b) 0,2 - 0,8 V potansiyel aralığında 1 A g⁻¹ akım yoğunluklarındaki GCD eğrisi.74



KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ

AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
CV	Döngüsel voltametri
CVD	Kimyasal buhar depolama
EDX	Enerji dağıtıcı x-ışını spektroskopisi
eV	Elektron volt
E _o	Standart Potansiyel
E _c	İletkenlik bandı
E _f	Fermi enerji düzeyi
E _g	Yasak enerji bant aralığı
E _v	Valans bandı
<i>F</i>	Faraday Sabiti
FESEM	Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu
FTIR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
GCD	Galvonastatik şark-deşarj
Ge	Germanyum
<i>R</i>	Evrensel Gaz Sabiti
<i>T</i>	Sıcaklık
ITO	İndiyum kalay oksit
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SILAR	Sıralı İyonik Tabaka Adsorpsiyonu ve Reaksiyonu
Si	Silisyum
XRD	X-Işını Kırınım yöntemi
<i>q</i>	Elektronun yükü
Φ_n	n-tipi yarıiletkenin iş işlevi
Φ_p	p-tipi yarıiletkenin iş işlevi
χ	yarıiletkenin elektron ilgisi
λ	Dalga boyu

GİRİŞ

Dijital ve elektronik endüstrilerin her geçen gün genişleyerek insanların hayatlarının her alanına girmesiyle beraber, güvenilir, az gürültülü, fazla hassasiyetli ve düşük güç tüketimi olan elektrik bileşenlerinin geliştirilmesi ve üretilmesiyle kapasitörler oldukça önemli bir konu haline gelmiştir. Ayrıca malzemelerin yapısı, malzemelerin nitelikleri ve malzemelerin işlenişiyile ilgili ilişkiler net bir şekilde anlaşıldığı ve benimsendiği zaman, doğanın insanlara vermiş olduğu hammaddeleri daha kreatif şekilde kullanarak çok daha üstün teknolojilere dönüştürülebileceği düşünülmektedir.

Yarıiletken teknolojisi, günümüzde dünyadaki teknolojik ilerlemenin temel taşlarından biridir ve toplumlar için büyük bir öneme sahiptir. Özellikle elektronik cihazların ve bilgisayarların gelişimiyle birlikte yarıiletken teknolojisi, yaşamımızın neredeyse her alanında büyük bir rol oynamaktadır.

Yarıiletken teknolojisi, yarıiletken malzemelerin özelliklerinden yararlanarak elektronik cihazlar ve bileşenlerinin tasarımı, üretimi ve kullanımıyla ilgilenen bir alandır. Yarıiletkenler, elektriksel iletkenlik açısından iletkenlerle ve yalıtkanlarla arasında yer alan malzemelerdir. Yarıiletken teknolojisi, bu malzemelerin özelliklerini kontrol ederek elektrik akımını düzenleyebilen ve işleyebilen çeşitli cihazlar geliştirmeyi amaçlar. Yarıiletkenler, sıcaklık, elektrik alanı ve ışık gibi dış etkenlere karşı duyarlılık gösteren malzemelerdir.

Yarıiletkenler, oda sıcaklığında iletkenlikleri genellikle düşük veya orta seviyededir. Ancak yüksek sıcaklıkta iletkenlikleri artabilir. Saf yarıiletken malzemeleri, silisyum (Si) ve germanyum (Ge) gibi elementlerdir. Bunun yanı sıra, bileşik yarıiletkenler de vardır ve örneğin galyum arsenit (GaAs) gibi bileşikler bu gruba dahildir (Zoltan 1999).

Yarıiletken teknolojinin temelini, yarıiletken malzemelerin elektronlarının ısı, ışık veya elektrik alanları gibi etkenler altında taşıyıcı yüklerini değiştirebilme yeteneği oluşturur. Bu özellikler, elektronik cihazların çalışmasını sağlayan temel bileşenler olan transistörlerin, diyotların ve entegre devrelerin yapılmasında kritik öneme sahiptir.

Yarıiletken teknolojisi, modern elektronik cihazların geliştirilmesinde ve mikroelettronik endüstrisinin temelini oluşturur. Bilgisayarlar, cep telefonları, televizyonlar, dijital saatler, güneş pilleri ve daha birçok diğer elektronik cihaz yarıiletken teknolojisi sayesinde mümkün olmuştur. Teknolojideki sürekli gelişmeler, yarıiletkenlerin daha küçük, hızlı, verimli ve güçlü cihazlar için kullanımını artırmaya devam etmektedir. Bunlara bağlı olarak yarıiletken cihazların geliştirilmesine yönelik son yıllarda yapılan araştırmaların umut

verici olmasıyla beraber nano yapılarının sentezlemesi büyük ilgi odağı olmuştur. Buna bağlı olarak yüksek kalitede ince film üretmek ihtiyacını doğurmuştur. Nanoteknolojinin ilerlemesi, ince film teknolojisinin alan etkili transistörler, lityum iyon bataryalar, güneş pilleri, UV fotodedektörler ve gaz sensörleri gibi uygulamalarda büyük ilgi görmesine neden olmuştur. İnce film teknolojisi sayesinde daha verimli aygıtlar üretilmekte ve bu aygıtlar giderek daha yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

İnce film malzemeleriyle ilgili günümüzde yapılan araştırma ve çalışmaların sayısı her geçen gün artış göstermektedir. Bu durum da yeni uygulamaların, farklı malzemelerin ve yeni teknolojilerin gelişmesi açısından yeni olanaklar sunmaktadır. Bu sebepten dolayı, farklı faaliyetlerdeki ince film performansları ve yapısıyla ilgili olan temel kimyasal ve fiziksel niteliklerin daha önceden bilindiği niteliklerin gelişmesi ve bu alandaki ilerlemenin artması açısından birçok farklı uygulamalar yapılmıştır.

Yeni ve farklı ince film sistemlerinin geliştirilmesindeki ön şart ise teorik ve deneysel incelemelerin birleştirilmiş sonuçlarıyla hem yapı hem de performanslarının şekillendirilmesiyle doğrudan ilgilidir. İnce film teknolojisi ve bilimi özellikle de mikroelektronikte kullanılsa da optik elektronik, enerji üretimi, iletişim, koruma stratejileri ve kaplamalar vb. birçok farklı uygulamada kullanılmaya başlanmıştır. Bu durum yapılan bazı bilimsel araştırmaların sayısını arttırmaktadır. Çok sayıda ince filmleri ve yüzeyleri değerlendirmek amacıyla geliştirilen karışık analitik materyal yöntem ve bilimsel çalışma bulunmaktadır. Bu gayretle beraber vazgeçilmesi zor bir hale gelen ince film teknolojisi, ilerleyen dönemlerde devletlerin rekabet gücünün büyük çoğunluğunu taşıyacak ve ileri teknoloji alanlarında oldukça önemli bir faktör olacağı düşünülmektedir (Hass *et al.* 1969). Tek ve çok katlı filmler tarihte ilk kez SILAR metodunun açıklamasıyla ortaya çıkmıştır (Nicolau *et al.* 1988). İnce film yöntemleri genelde 2 farklı kategoride değerlendirilmektedir. Bu kategoriler kimyasal ve fiziksel depolama yöntemleridir. Kimyasal depolama yöntemleri temel prensiplerin sağlandığı bazı bileşiklerle kullanılabilir. Bu bileşikler çalışmamızın materyal ve metod kısmında detaylı olarak açıklanmıştır (Ubale *et al.* 2012). Dubal *et al.* (2009) çalışmada SILAR yöntemiyle cam altlık yüzeye Mn_3O_4 yarıiletken ince film büyütürken incelemiştir. Büyütülen Mn_3O_4 ince filminin EDX, FTIR, XRD, AFM ve FESEM analizleri yapılmıştır. Bu çalışmada yaptıkları Mn_3O_4 'ün aktivasyon enerjisini 0,14 eV, optik bant aralığı ise 2,70 eV, olarak açıklamışlardır. 303 K sıcaklığındaki elektriksel direncini $0,86 \times 10^2$ olarak açıklamışlar ve bu değerin sıcaklıkla düştüğünü belirlemişlerdir. Bu sayede SILAR yönteminin basit ve ekonomik olduğunu belirtmişler ve ticari faaliyetler için oldukça kullanışlı bir materyal olabileceğini açıklamışlardır (Dubal *et al.* 2009).Yaptıkları çalışmada Mn_3O_4 ince filmlerini

CVD tekniğiyle cam altlık üzerine yapı bakımından saf polikristal tetragonal hosmanit yapıda Mn_3O_4 ince film büyültmüşlerdir. FTIR spektrumuyla ölçü aldıkları zaman 1400 cm^{-1} 'in altındaki bantların, Mn_3O_4 bileşiğinin ortaya çıkmasını doğrulayan Mn-O elastik titreşimlerinden kaynaklandığını açıklamışlardır. Mn_3O_4 filmin hidrofilik olduğunu belirtmiş ve bu yüzey temasının açısını 60° olarak belirtmişlerdir. Ayrıca band aralık değerini 2,5 eV olarak tespit etmiş ve bu bulgulara göre Mn_3O_4 'ün iyi bir süperkapasitör olabileceğini açıklamışlardır.

Dubal *et al.* (2010) yaptıkları farklı bir çalışmada Mn_3O_4 ince filmlerini ucuz ve basit bir teknik olan SILAR tekniğiyle büyültmüşler ve değerlendirmişlerdir. XRD analiziyle Mn_3O_4 ince filminin tetragonal hausmannit yapısında olduğunu açıklamışlardır. SEM görüntülerinde, Mn_3O_4 ince film yüzeyinin üçgen şekillerde tanelerle kaplandığını açıklamışlardır. Film üzerinde suyla, Mn_3O_4 ince filmin hidrofilik olduğunu belirtmişler ve temas açısını 55° olarak açıklamışlardır. Yapılan optik analizlerinde band aralığı enerjisi de 2,36 eV olarak açıklanmıştır. Mn_3O_4 elektrodu, CVD tekniğiyle hazırlanan Mn_3O_4 filmleriyle kıyaslandığı zaman 314 F g^{-1} ve $0,14\text{ F cm}^{-2}$ arayüz kapasitansı gibi süper kapasite ortaya koyduğunu açıklamışlardır. Bu bulguların ardından kimyasal anlamda çökelmiş Mn_3O_4 ince filminin, elektrot malzemesi olarak adlandırılabilir elektrokimyasal kapasitör için iyi bir potansiyel aday olduğunu açıklamışlardır (Dubal *et al.* 2010).

Larbi *et al.* (2014) yaptıkları çalışmada büyütme yöntemi olarak spreylendirme tekniğini kullanarak Mn_3O_4 ince filmlerini cam yüzeye büyültmüşlerdir. Kristal yapısının doğruluğunu XRD analiziyle açıklamışlardır. Büyüttükleri filmlerin optik değerlendirmesinde yaptıkları band boşluğu enerjisini 2,23 eV olarak açıklamışlardır. Bu sonuç da iyi bir iletimle beraber görünür bölgedeki soğurmanın yüksek olduğu ve dikkat çekici bir malzeme şeklinde uygulanabilir olduğunu ortaya koymuştur. AC iletkenliğinin farklı frekanslarda artış gösteren sıcaklıkla yükseldiğiyle bir doğru orantıda olduğunu belirtmişlerdir. Dielektrik sabiti (ϵ)'nin yükselen frekansla düştüğünü, bunun da bir dielektrik azalma olayı olduğuna ve sıcaklığın yükselmesiyle dielektrik sabitinin de yükseldiğini, sıcaklıkla sistemin polarizasyonunda bir yükselmeye sebep olduğunu açıklamışlardır. Empedans analizine göre buldukları aktivasyon enerjisiyle iletkenlik çalışmalarının benzerleriyle yakın sonuç çıkardığını açıklamışlardır. Ayrıca bu süreçlerin benzer iletim mekanizmasıyla bir ilişkisi olduğunu da açıklamışlardır (Larbi *et al.* 2014).

Ulutaş vd (2016) yaptığı deneyler neticesinde Mn_3O_4 ince filmi, kimyasal buhar biriktirme tekniğiyle cam yüzeylerde büyütülen, polikristal fazda tetragonal yapıda oluştuğunu açıklamışlardır. Mn_3O_4 ince filmin yapısal analiz değerlendirmesi için, XRD ölçümelerini

değerlendirmişlerdir. İnce filmin p tipi yarıiletken özelliğinde olduğunu ve tavlama sıcaklığıyla bağlantılı şekilde elektriksel iletkenlik değerlerin de farklılaştığını açıklamışlardır. İnce filmin oda sıcaklığında enerji band aralığı ve optik iletiminin sıcaklığı yükseldikçe düşüşe geçtiği, tavlama sıcaklığına göre, kırılma indisi (n) ve sönüm katsayısı (k)'nın arttığı, n'yi 1,79-3,84 aralığında k'nın ise 0,024-0,154 aralığında olduğunu tespit etmişlerdir (Ulutaş *et al.* 2016).

Gund *et al.* (2013) yaptıkları çalışmada Mn_3O_4 kompozit elektrotlar, süperkapasitör uygulamasında büyük potansiyel uygulamaya sahip olduğunu uygun fiyatlı ve kolay olan SILAR tekniğiyle değerlendirmişlerdir. Üretmiş oldukları bileşik elektrotların kapasitans değeri 344 Fg^{-1} olarak bulunmuştur. EIS ölçümüyle çok fazla gözeneği olan kompozit elektrodun düşük bir empedansı olduğu, bu sebeple de interkalasyon ve de-interkalasyon için iyonlara basit bir şekilde erişim sağlandığı görülmüştür. Bu sebeple de SILAR tekniğiyle Mn_3O_4 kompozit elektrotlarının, süperkapasitör faaliyetleri açısından umut verici bir potansiyeli olan bir malzeme olduğunu açıklamışlardır. Bu teknikle beraber ayrıca grafen oksitli bileşik elektrotların hazırlanması ve diğer metal oksitlerin için de nasıl kullanılabileceğini belirtmişlerdir (Gund *et al.* 2013).

Belkhedkar and Ubale (2014) yaptıkları çalışmada, 63, 99 ve 141 nm kalınlığı olan Mn_3O_4 nanokristalin ince filmlerini, SILAR tekniğiyle oda sıcaklığındaki cam yüzeylere olan sentezini incelemişlerdir. AFM, XRD ve SEM analizleriyle Mn_3O_4 filminin nanokristaller olduğunu belirtmişlerdir. 63 nm kalınlığa sahip Mn_3O_4 filminin optik bandının aralığının enerjisi 2,86 eV olarak bulunmuş ve bu film kalınlığının 141 nm'ye kadar yükseldiği zaman 2,70 eV'ye kadar düştüğünü açıklamışlardır. Mn_3O_4 ince filmlerin elektriksel direncini ise $103 \Omega \text{cm}$ olarak bulmuşlar ve bu filmin kalınlığı artış gösterdikçe bu değerde azalma olduğunu açıklamışlardır. Termo-emf ölçümleriyle Mn_3O_4 ince filmlerinin ise p-tipi olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca üretmiş oldukları ince filmin E. coli mikroorganizmalarına göre antibakteriyel özelliğinde gözle görülebilen net bir artış olduğunu açıklamışlardır (Belkhedkar and Ubale 2014).

Olmos *et al.* (2012) yaptıkları çalışmada oda sıcaklığında DMF- H_2O 'nun bir karışımında manganez (II) asetatın kolay bir şekilde çözünmesinde Mn_3O_4 nanopartiküllerinin elde edilmesi amacıyla kullanılabileceği belirtilmiştir. Bu yeni sentez tekniğinin temiz ve çoğaltılabilir olması, gelişmiş yöntemler ve karışık cihazlarla şablonlara bir gerek olmadığını ve farklı metal oksitlerin elde edilmesi amacıyla farklı geçiş metali asetatlarına dek uzatılabileceğini açıklayarak bu ihtimalin artmasıyla ilgili çalışmaların laboratuvar ortamlarında araştırılmasının devam ettiğini açıklamışlardır (Olmos *et al.* 2012).

Xing *et al* (2011) yaptıkları çalışmada nano yapıya sahip Mn_3O_4 'ü oksidasyon-çökeltme tekniğiyle basit bir şekilde düşük sıcaklıkta değerlendirmişler ve başarılı olmuşlardır. Tartarik ve sitrik asit eklenerek parçacıkların büyüklüğünü net bir şekilde azaltarak Mn_3O_4 nanopartiküllerin yüzey alanını arttırmışlardır. Daha büyük yüzey alanlarına bağlı şekilde Tartarik ve sitrik asit eklemesiyle hazırlanmış olan numunelerin, kapasite olarak $171 F g^{-1}$ ve $172 F g^{-1}$ 'lik yüksek bir değere ulaştığını açıklamışlardır. Ayrıca bu basit teknikle büyük ölçekli üretimler içinde kullanılabileğini açıklamışlardır (Xing *et al* .2011).

Shao *et al.* (2004) yaptıkları çalışmada 50-200 nm'lik çapları olan elektrot malzemesindeki Mn_3O_4 nanofiberleri üretmişlerdir. Bu yöntemle inorganik malzeme kullanarak, nanofiberlerinin üretilmesi için de yeni bir yöntem olabileceğini açıklamışlardır. Sol-gel tekniği parametrelerini farklılaştırarak, daha küçük oranda inorganik araç ve gereçlerin nanofiberlerini yapabileceğini açıklamışlardır.

Machefaux *et al.* (2006) yaptıkları çalışmada Al ve Co katkılmasıyla Mn_3O_4 'ü elektrokimyasal tekniklerle büyütürerek elde etmişlerdir. Katyon halinde görülen bu yapılar Mn_3O_4 bileşiğine basit bir şekilde katılanmıştır. Elektrokimyasal olayların, katkılıandığı katyonun durumuna ya da yapısına bağlı olmadığını da açıklamışlardır.

Machini *et al.* (2013) yaptıkları çalışmada hausmannit tipi manganez oksitinin sodyum iyonunda katkılama malzemesi şeklinde kullanılabilirliğini denemişlerdir. Tavsiye ettikleri sensörün, aynı elektrot yüzeyine 300'den fazla gerilim ölçümü yapılabileceğini ve kullanım süresinin minimum altı ay olarak açıklamışlardır. Li iyonlarındaki sensörlerin ise voltametrik ölçümlerinin olumlu olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca araştırmış oldukları diğer katyonlardaki sensörün elektrokimyasal tepkisi üzerinde net bir etkisi olmadığını açıklamışlardır.

Ullah *et al.* (2017) yaptıkları çalışmada Mn_3O_4 'leri, $80 ^\circ C$ 'de gliserolla uygun şekilde maliyetli olarak büyültmüşlerdir. Mn_3O_4 'ün $200 ^\circ C$ 'yle $700 ^\circ C$ aralığındaki ısı işlem esnasında sıcaklığa bağlı şekilde termal stabiliteyle faz dönüşümünü XRD analizleriyle incelemişlerdir. XRD analizleriyle $700 ^\circ C$ 'de Mn_5O_8 fazıyla $700 ^\circ C$ 'de Mn_2O_3 fazının oluşmasını göstermişlerdir. X-ışını yapısal analizleriyle Mn_3O_4 , Mn_5O_8 ve Mn_2O_3 'lerin kübik, tetragonal ve monoklinik sistemlerde kristal hale geldiğini açıklamışlardır. Ayrıca yaptıkları yapısal değerlendirmelerle, $MnOx$ türlerinin kafes sabitlerinin, parça boyutlarının, yüzey morfolojilerinin ve kristal yapılarının sıcaklığa bağlı şekilde olduğunu açıklamışlardır (Ullah *et al.* 2017).

Bernard *et al.* (1993) yaptıkları çalışmada Raman spektroskopisiyle farklı mangan oksitlerin elektrokromik tepkimelerini değerlendirmişlerdir.

Moon *et al.* (2003) yaptıkları çalışmada Li katkılı mangan oksit ince filmlerin elektrokimyasal niteliklerini ve yüzey morfolojisini incelemişlerdir.

Sheikhshoaie *et al.* (2017) yaptıkları çalışmada Ta katkılı olarak elde ettiği Mn_3O_4 ince filmlerinin, katkı seviyesine bağlı olarak 1 gün içerisinde, görünür ışık bazlı fotokatalitik etkinliğin yaklaşık % 80'ine yükseldiği görülmüştür.

Ramezanpour *et al.* (2017) yaptıkları çalışmada Va katkılı ve katkısız olan Mn_3O_4 ince filmleri büyütmüşlerdir. Va katkılı olarak elde edilen Mn_3O_4 ince filmlerin, katkısız Mn_3O_4 ince filmlerine göre daha yüksek fotokatalitik etkinliği olduklarını ve bu etkinliklerin katkı seviyesine göre yükseltilebileceği açıklanmıştır.

Bayon *et al.* (2007) yaptıkları çalışmada Cu katkılı mangan oksit ince filmlerin optik niteliklerini değerlendirmiştir.

Hussain *et al.* (2008) yaptıkları çalışmada darbeli lazer birikimiyle büyütülmüş olan Li katkılı mangan oksit ince filmlerin elektrik ve yapısal niteliklerini değerlendirmiştir.

Singh *et al.* (2002) yaptıkları çalışmada darbeli lazer birikimiyle büyütülmüş olan Li katkılı mangan oksit ince filmlerin elektrokimyasal ve yapısal niteliklerini değerlendirmiştir.

Dakhel *et al.* (2007) yaptığı çalışmada termal çöktürme tekniğiyle Si katkılı mangan oksit ince filmlerindekine benzer doğru akım iletim uygulamalarını değerlendirmiştir.

Gökalp vd (2022) yaptığı çalışmada CdO ince filmlerin SILAR yöntemiyle cam alt tabanları incelemiştir. Bu çalışmada sırasıyla 50, 70, 90, 110 döngü sayılarını CdO ince filmlerin morfolojik, yapısal, elektriksel ve optiksel niteliklerine olan etkisini hesaplamıştır. Bu çalışmanın sonucunda araştırılan parametrenin döngü sayısına bağlılık gösterdiği görülmüştür.

Hasan and Mohammed (2015) yaptıkları çalışmada spreysel piroliz ince film büyütme yöntemiyle PbO ince filmini değerlendirmiştir. Bu filmlerin kırılma indisleri ve yasak enerji aralığını hesaplayarak, bu filmlerin yasak enerji bant aralığını 3,1 eV olarak açıklamışlardır.

Yousefi *et al.* (2015) yaptıkları çalışmada PbO nanorodları, bir tüp fırınında sırasıyla 330, 400, 450 ve 550 °C'de farklı sıcaklıkların oksijen ortamlarında kurşun levhaların oksidasyonu ile sentezlemiştir. Taramalı elektron mikroskobu sonuçlarına göre, nanorodların 330 °C'ye yerleştirilen tabakanın üzerinde büyümeye başladığı görülmüştür. Ayrıca sıcaklığın 550 °C'ye çıkarılması sonucu kurşun levha üzerindeki Pb levhalarda daha fazla nanorodun olduğu görülmüştür. X-ışınının kırılma modeli (XRD), nanorodların α -PbO yapılarına sahip olduğunu göstermiştir. Ayrıca, nanorodların bazı β -PbO fazı da görülmüştür.

Raman ölçümlerinin ardından XRD sonuçları doğrulanmış ve nanoçubuklar için α -PbO fazının iki Raman aktif modu ortaya çıkmıştır. Bunlara ek şekilde, nanoçubukların Raman spektrumu β -PbO'nun yapısında zayıf bir tepe ortaya çıkmıştır. Bu ürünlerin optik nitelikleri, oda sıcaklığında fotoluminesans (PL) yöntemiyle tekrardan karakterize edilmiştir. PL bulgularına göre, görünür bölgedeki PbO nanorodları için bir bant boşluğu ortaya çıkmıştır.

Bhagat *et al.* (2019) yaptıkları çalışmada fotoaktif α -PbO ince filmleri, 380°C-4700C aralığındaki spreylendirme yöntemiyle flor katkılı kalay oksit altlıkları değerlendirmişlerdir. SEM, sıcaklığı yüksek olan filmlerde tane boyutunda meydana gelen artışların birbirlerine bağlı PbO tanelerinin oluşumunu açıklamışlardır. XPS, α -PbO'nun stokiometrik faz saflığını belirtmiştir. Foto akım spektrumları, dolaylı bant aralığı 1,9 eV olan bir yarı iletkenin varlığını ortaya çıkarmıştır.

Karthikeyan *et al.* (2017) yaptıkları çalışmada kimyasal banyo çökeltme yöntemiyle oluşturulan kurşun oksit ince filmi bu çalışmanın özelinde, özellikleri SEM, UV-Vis ve XRD spektroskopisiyle değerlendirmişlerdir. Bu çalışmanın sonucunda hazırlanmış ince filmlerin optik bant aralığının 3,8 eV olduğunu açıklamışlardır.

Mousa and Marmoss (2017) yaptıkları çalışmada kimyasal spreylendirme tekniğiyle PbO ince filmlerin, cam alt tabakalar üzerinde biriktirilmiştir. Bu filmleri sadece bir fırında içerisinde farklı kalınlıklarda depolayarak XRD sonuçlarına göre, biriken ince filmin iyi bir polikristal tetragonal yapısı olduğunu açıklamışlardır. Bu kalınlık için AFM'den gelen taneciklerin boyutunun ortalama 96,12 nm olduğunu açıklamışlardır. Bununla birlikte elektriksel faaliyetlerde kullanılabilen elektriksel ve yapısal açıdan daha iyi nitelikleri olan PbO fotovoltaiik hücreler üretmişlerdir.

Suryawanshi *et al.* (2017) yaptıkları çalışmada doğada polikristalin olarak bulunan Mn katkılı PbO ince filmi incelemişlerdir. PbO ince filminin kristal halinin yavaş bir şekilde Mn konsantrasyonunun artması sonucu farklılaşmıştır. PbO kafesine Mn katılımıyla, yapısal ve güçlü bazı farklılıklar gözlenmiştir. Bu çalışmanın sonucunda katkısız PbO ince filminin bant boşluğu 2,59 eV, katkılı PbO ince filminin bant aralığı ise 1,66 ve 2,72 arasında bulunmuştur.

İnce filmlerin geniş yüzeylere kaplandıkları zaman farklı bazı niteliklere sahip olması sebebiyle birçok farklı faaliyette ileri teknoloji ürünleri olarak değerlendirilmektedir. Yarıiletken olan ince filmler, fiziksel ve kimyasal niteliklerine bağlı şekilde opto-elektronik aygıt teknolojisi, fotovoltaiik, gece görüş sistemleri, güneş pilleri, lazerler gibi birçok farklı faaliyet sektöründe oldukça önemli bir yeri vardır. Bu sebeple yarıiletken ince filmler üretilirken elektriksel, optiksel ve yapısal niteliklerin araştırılması teknolojik ve bilimsel anlamda oldukça önemlidir.

İnce film üretimin bir alt taban yüzeyine malzemenin büyütülmesi esasına dayandırılmaktadır. Genelde kalınlıkları ortalama 1 μm 'nin altındaki malzemeler ince film olarak tanımlanmaktadır. İlk ince film, elektroliz tekniği kullanılarak bulunmuştur. Bunun ardından Bunsen'in kimyasal tepkime tekniği, Faraday'ın asal gaz içindeki buharlaştırma tekniği, Kundt ve Nahrwold tarafından Joule ısıtması tekniğiyle ince filmler üretmiştir.

Yarıiletken ince filmler çalışmamız da görüleceği üzere tek, çok ve polikristal olmak üzere üç farklı şekilde elde edilmiştir fakat tek ve çok katlı ince filmlerin üretilmesinin maliyeti fazla olup gelişmiş teknoloji gerekmektedir. Akademik çalışmalarda bu sebeple yaygın bir şekilde polikristal filmlerin elde etmede kullanılan teknikler seçilmektedir. Yarıiletken ince filmlerin karakteristiklerine bağlı şekilde faaliyet alanları da farklılık göstermiştir. Örnek verilecek olursa; polikristal filmler elektriksel nitelikleri ve ilginç optik özellikleri nedeniyle opto-elektronik ve güneş pilleri gibi teknolojik faaliyetlerinde çok sık kullanılmaktadırlar.

SILAR teknolojisi ince filmlerin üretiminde, maliyetinin az olması, zaman kaybı yaşatmaması, tekrar edilebilirliği, düşük maliyetli ve kolay olması gibi bazı prensipleri nedeniyle bu çalışmada kullanılmıştır.

Enerji ihtiyacı, günümüzde giderek artan bir sorundur, özellikle dünya nüfusunun ve teknolojik gelişmenin hızla büyümesiyle birlikte. Geleneksel fosil yakıtların kullanımı ve hala yaygın olan enerji verimliliği düşük sistemlerin kullanılması, çevresel sorunlara neden olmuş ve enerji talebini artırmıştır. Bu nedenle, yenilenebilir enerji kaynakları ve daha verimli enerji depolama ve yönetim sistemleri gibi alternatifler üzerine yoğun araştırmalar yapılmaktadır.

Bu bağlamda süperkapasitörler, enerji depolama teknolojileri arasında giderek daha fazla dikkat çeken bir seçenek olmuştur. Süperkapasitörler, kimyasal bir reaksiyon olmaksızın elektrostatik yük depolayabilen elektrik enerjisi depolama cihazlarıdır. Yüksek güç yoğunluğu ve uzun ömürleri nedeniyle özellikle hızlı enerji depolama ve deşarjı gerektiren uygulamalarda tercih edilirler.

Süperkapasitörler, geleneksel pil ve bataryalardan farklıdır. Pil ve bataryalar, kimyasal reaksiyonlarla enerji depolar ve bu nedenle daha yavaş şarj ve deşarj süreleri vardır. Süperkapasitörler ise yüksek yüzey alanına sahip elektrotlar ve elektrolitler kullanarak elektrostatik yük depolayarak çalışır ve bu sayede hızlı şarj ve deşarj yetenekleri vardır. Ancak enerji yoğunlukları pil ve bataryalara kıyasla daha düşüktür, bu nedenle uzun süreli enerji depolama için pil ve bataryalar hala daha uygun olabilir.

Süperkapasitörlerin kullanım alanları arasında elektrikli taşıtlar, rüzgâr türbinleri, hibrit sistemler, akıllı şebekeler, elektronik cihazlar ve acil durum güç kaynakları gibi birçok

uygulama alanı bulunmaktadır. Süperkapasitör teknolojisinin geliştirilmesi ve iyileştirilmesi, enerji depolama alanında daha sürdürülebilir ve verimli bir gelecek için önemli bir adımdır. Süperkapasitörlerde enerji depolama, elektrolit çözelti çeşidine bağlı olarak farklılık göstermektedir. Süperkapasitörler yer alan enerji miktarı ve bu enerjinin ne kadar aktarılabilceği elektrolitle doğrudan ilişki içerisinde. Elektrolit çözelti elektronun gözeneklerine doğru hareketi olan ve yüzeyini ıslatan bir malzeme olduğu için sistemdeki performansın ve gücün de etkilendiği görülmektedir.

Bu çalışmanın amacı, Ag- Cd katkılı ve katkısız Mn_3O_4 ince filmlerin SILAR yöntemiyle büyütülmesinin incelenmesi ve süperkapasitör uygulamalarının literatür araştırması yapılarak detaylı bir şekilde açıklanmasıdır.

Literatür incelendiğinde ITO altlık malzeme üzerine, Ag ve Cd katkılı ince filmlerin SILAR yöntemiyle büyütülmesi ile ilgili yeterli sayıda çalışma olmadığı görülmüştür. Bu anlamda bu çalışmanın hem literatüre destek sağlayacağı hem de gelecekte yapılacak olan araştırmalara ve çalışmalara ışık tutacağı düşünülmektedir. Ayrıca bu çalışma özellikle SILAR tekniği kullanılarak ITO altlık malzeme üzerine ince film büyütülmesi ve süperkapasitör özelliklerini incelenmesi yönleriyle farklılık göstermektedir.

KURAMSAL TEMELLER

Yarıiletkenler

Maddenin yapıtaşı olan atomun yapısının tam olarak açıklanabilmesiyle ilgili yapılmış olan çalışmalar, maddeyle alakalı olan konulara açıklık getirilmesini sağlamıştır. Maddelerin hepsi elementlerden oluşmakta ve yapılarına göre farklı şekilde gruplandırılmaktadır. Doğada ise maddeler elektriği iletkenlik durumlarına göre üç farklı sınıfta değerlendirilmektedir. İletken maddeler elektriği iyi iletir, yalıtkan maddeler ise elektriği kötü iletir. Yarıiletkenler ise elektriği iletme ve iletmemeye durumları kontrol edilebilecek olan yapılardır (Selek 2008).

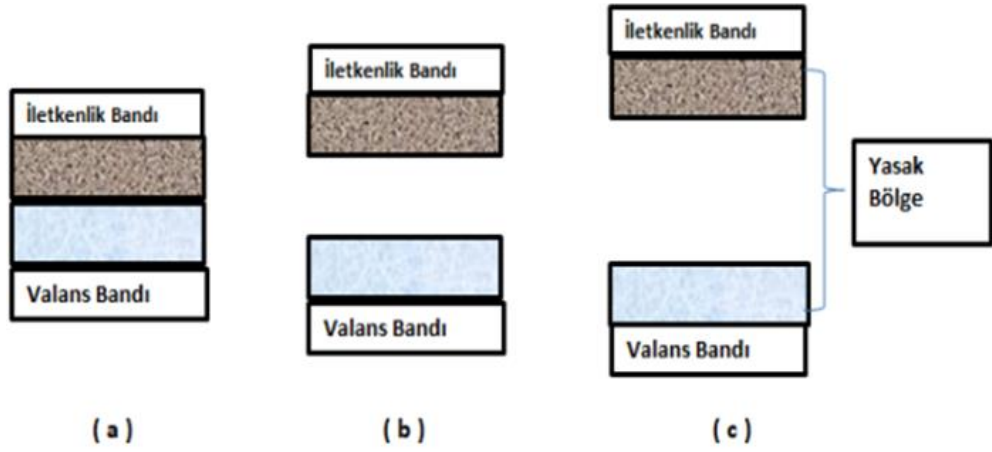
Yarıiletkenlerin yasak bant aralığı yalıtkanlara oranla göre daha küçüktür. Ayrıca akım iletmeleri sıcaklığa göre farklılık göstermektedir. Eğer yarıiletkenler belirli bir sıcaklığın altındaysa yalıtkan gibi davranmaktadır. Çünkü belirli bir sıcaklığın altına inerlerse gerekli olan enerjiyi alamadığından dolayı elektronlar iletim bandına geçemezler (Türköz 2009).

Mutlak sıfırda yarıiletkenler mükemmele yakın yalıtkan bir performans ortaya koyarlar. Bu mükemmelliğin nedeni bu sıcaklıkta bantları tamamen doldurması veya tamamen boşaltmasıdır. İletimi yapan bantlar kısmi durumda değildir (Aydoğan 2014).

Yarıiletkenler: Yarıiletkenlerin öz dirençleri uygulanan katkı maddesine göre farklılık ortaya koymaktadır. Öz dirençleri iletken ve yalıtkan maddelerin öz dirençlerine göre ara değer almış olsa bile bu değeri iletkenlik katsayılarına göre aşağıda verilen değerler aralığında yer almaktadır.

İletkenler: Öz direnci $(\rho) < 10^{-4} \Omega$

Yalıtkanlar: Öz direnci $(\rho) > 10^{12} \Omega$



Şekil 1. (a) İletken Enerji Bandı, (b) Yarıiletken Enerji Bandı , (c) Yalıtkan Enerji Bandı

Şekil 1’de görüleceği üzere iletken, yarıiletken ve yalıtkan maddelerin valans bandı ve iletkenlik bandı arasındaki mesafe farklıdır. İletken maddelerde iletkenlik ve valans bandı arasında yasak bir bölge aralığı görülmemektedir. Valans bandındaki bağlı elektronlar zayıf bağlarla bağlıdır. Yalıtkan maddelerin yasak bölge aralığı yarıiletkenlere oranla daha büyüktür. Yarıiletkenlerin yasak enerji aralığı 4,5 eV değerine kadar çıkmaktadır. Yasak bölgenin aralığı ışık ve ısı etkisi sonucu enerji seviyesi değişikliği sonucu düşürülebilir. Işık ve ısı etkisiyle valans bandında yer alan zayıf bağlarla bağlı olan elektronlar iletkenlik bandına geçiş yaparak iletkenliği artırır (Aydın 2019).

Metallerden yalıtkanlara kadar oldukça geniş bir alanı kapsayan ve ayrıca geniş bir faaliyet yelpazesi olan yarıiletkenler grubu, katıların çok önemli ve ilgi çekici bir grubunu meydana getirmektedir. Bunlar hem kimyasal hem de fiziksel yapı açısından oldukça farklı ve çok sayıda cisimleri de içermektedir (Dikici 2012).

Yarıiletkenler iki farklı başlıkta değerlendirilmektedir (Haidar 2019). Bunlara aşağıda değinilecektir.

Katkısız Yarıiletken

Yarı iletkenlerde iletim elektronlar ve serbest yükler aracılığıyla meydana gelir. Katkısız yarıiletken, iletimi oluşturan serbest yükleri ve elektronları kendinden sağlayan yarıiletkenler olarak tanımlanır. Yarıiletkenlerdeki valans bandındaki elektronlar yeteri kadar enerji alarak iletkenlik bandına geçiş yapar ve elektronun bu geçişi sonrası arkasında bir boşluk ortaya çıkar. Bu sebeple katkısız yarıiletkenlerdeki hol ve elektron sayısı birbirine denktir (Aydoğan 2014).

Katkısı olmayan yarıiletkenlerin hol ve elektron sayıları birbirine denk olduğundan dolayı elektriksel niteliklerinden fazla bir şekilde faydalanılmaktadır. Katkısız yarıiletkenlerin iletimde kullanılabilmesi yani iletimin tam olarak sağlanabilmesi için yarıiletkenlere enerji

verilmesi gerekmektedir. Yarıiletkenlerde serbest taşıyıcıların olması hol ve elektronların hareketini daha basit hale getirdiğinden dolayı faydalı yarıiletken düşüncesini ortaya çıkarmıştır (Yacobi 2003).

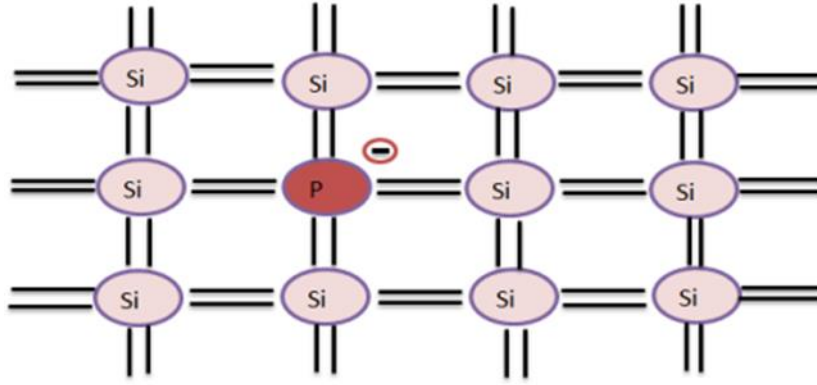
Katkılı Yarıiletken

Katkısı olmayan bir yarıiletkende hol ve elektron sayıları birbirine denktir. Uygulamadaki yarıiletken yardımıyla, hol ve elektron sayıları değiştirilebilir. Böylece yarıiletkende safsızlık meydana gelir ve bu safsızlık yarıiletkenin elektrik iletimini büyük oranda farklılaştıracaktır. Yarıiletkendeki boşluk ya da elektron yoğunluklarının farklılaşmasıyla yasak bant enerjisinin değeri de farklılaşabilecektir. Yarıiletkene katkılama istenilen niteliğe göre yapılarak iletkenlik seviyesinin artırılması gerekmektedir. Bu katkılanmış yarıiletkenlerde iki farklı başlıkta değerlendirilmektedir (Dikici 2012).

n-Tipi Yarıiletken

Son yörüngelerinde 4 farklı elektronun olduğu Silisyum (Si) ve Germanyum (Ge) gibi periyodik cetvelde 4A grubunda yer alan yarıiletkenlerine, periyodik cetvelin 3A ya da 5A grubu komşu atomlardan belirli oranda fayda sağlanabilir.

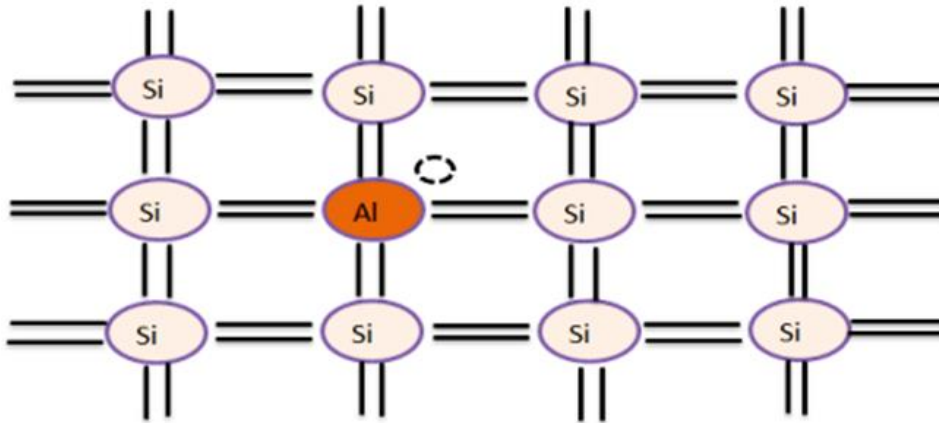
Minimum seviyede katkılama olsa bile (%0.0001'den az veya 1/106 oranında) yarıiletkenin iletkenliğinde oldukça büyük farklılıklar vardır. Şekil 2'de gösterildiği gibi örnek vermek gerekirse, silisyuma 5A grubunda yer alan fosfor (P) katkısı sağlandığında, 5 valans elektronu olan fosfor kararlı hale geçebilmek amacıyla 4 elektronu komşusu silisyum atomuyla kovalent bağ oluşturacak şekilde paylaşır. Bu sayede bir tane fosfor (P) atomu açıkta kalır. Böylece katkılanmış yarıiletkende açıkta kalan elektron yapı zayıf bağlarla bağlı olduğundan dolayı yapının n-tipi yarı iletken olmasını sağlar. Enerji taşıyıcılar, n-tipi yarıiletkenlerde negatif elektronlardır. Fosfora zayıf bir şekilde bağlanmış olan 5. Elektron atom çekirdeğine yakın olmadığı için, oda sıcaklığı fosforun atomdan uzaklaşması için yeterli olacaktır. Zayıf şekilde bağlanan bu elektron, iletkenlik bandına geçişi sonrası serbest hale geçer. Fosfor ve silisyum arasındaki bu kristal donör olarak tanımlanır (Turton 2007).



Şekil 2. n-tipi Yarıiletkenlerin Oluşması (Turton 2007).

p-Tipi Yarıiletken

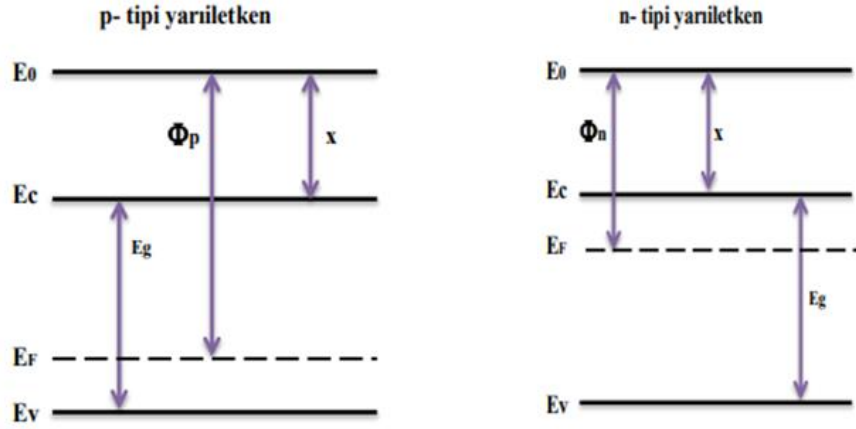
n-tipine yakın bir şekilde 4A grubundaki yarıiletkenler, 3A grubundaki elementlerinden alüminyum ve bor gibi elementlerle katkılanır ise elementlerin kararlı duruma gelebilmesi için son yörüngesini sekiz elektrona tamamlamaya çalışırlar. Şekil 3'te gösterildiği üzere 4A grubundaki silisyum elementine göre daha az valans elektronuna sahip olan 3A grubu elementlerinden alüminyum ile katkılanırsa alüminyum ve silisyum arasında bir bağ meydana gelir. Yeni oluşan bu bağdaki alüminyum elementi silisyum elektronlarıyla birlikte bağ yaparak silisyum atomunda bir elektron boşluğu yaratır. Yeni oluşan bu yapıdaki kristalle beraber asıl kristalin valans bandından elektron alan atomlara alıcı atomlar yani akseptör atomları adı verilir. Ortaya çıkan boşluklar valans bandında fazladan boşluk sayısını artırdığı için yarıiletken p tipi özellik gösterir (Turton 2007).



Şekil 3. p- tipi Yarıiletkenin Oluşması (Turton 2007).

p-n Eklemi

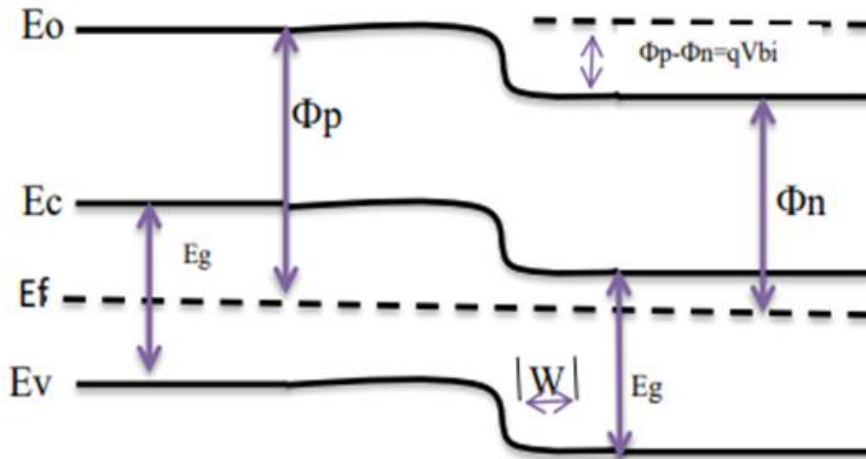
Bu eklem yapısının oluşması için p ve n tipi yarıiletkenlerin birbiriyle kontak yapması gerekmektedir.



Şekil 4. p ve n-tipi Yarıiletkenlerin Enerji Bant Düzeyleri (Megep Modülleri 2017).

Şekil 4'te bu bileşik oluşturulmadan önce p ve n tipi yarıiletkenlerin yapıları verilmiştir. Görüleceği üzere enerji bant aralıkları iki tipte de farklılık göstermektedir. Bu yapılarla p ve n birleşimi oluşturulacaksa bazı durumların göz önünde bulundurulması gerekmektedir. Bu birleşimler arasında meydana gelebilecek uyumsuzluklar dikkat edilmeli ve olası uyumsuzluklar minimuma düşürülmelidir. Φ_p p-tipi yarıiletkenin iş işlevi ve Φ_n , n-tipi yarıiletkenin iş işlevi, E_0 vakum düzeyi, E_c iletkenlik bandı, E_f fermi enerji düzeyi, E_v valans bandı, χ yarıiletkenin elektron ilgisi, E_g yasak enerji bant aralığı ve V_{bi} iç yapı potansiyeliyle ilgilidir (Evcil 2019).

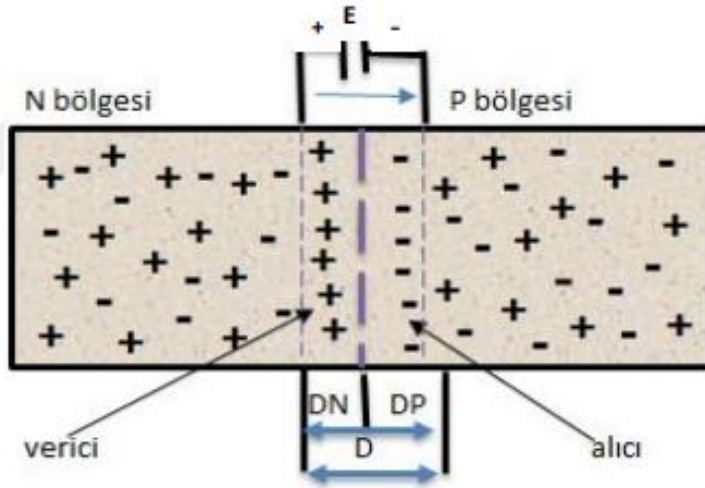
p-tipindeki yarıiletkende hol yoğunluğu, n-tipi yarıiletkendeki elektron yoğunluğu çoktur ayrıca fermi enerji düzeyleri de birbirine göre farklılık göstermektedir. Bu yüzden bu iki yapı birbirine atomik olarak yaklaştırıldığı zaman aralarında bir elektron akışını sağlar. p ve n-tipi yarıiletkenleriyle ilgili enerji bant yapılarının bir bileşik olmaları durumu da Şekil 5'te görüleceği üzere bir bükülmeye neden olur (Evcil 2019).



Şekil 5. p ve n eklemiyile Ekleme Ait Olan Enerji Bant Diyagramı (Megep Modülleri 2017).

Yük taşıyıcıları, birleşimle yoğunluk farkından kaynaklanan n-tipi yarıiletkenin iletkenlik bandındaki elektronların belirli bir bölümü p-tipine ve bir kısım elektron boşluklar da n-tipine doğru gider. Elektronlar bu sırada pozitif yüklü olan p-tipi yarıiletken tarafına geçerken, bu geçiş sonrası arkasında pozitif yüklü safsızlık atomları bırakır. Deplasyon bölgesi (W) olarak tanımlanan bu bölge pozitif yüklerle yüklüdür. Bu yük geçişleriyle yük dengesinde bozulmalar meydana gelir. p-tipi yarıiletken bölgesindeki elektronlar bu bölgede yer alan elektron boşluklarıyla birlikte nötr atomlarını meydana getirirler. Yük yoğunluk farkından dolayı oluşan bu yük dengesi, eklem bölgesinin p-tipinde yer alan yüklerin ve n-tipindeki pozitif yüklü atomların kalmasına sebep olur (Evcil 2019).

Şekil 6’da gösterildiği gibi n ve p-tipi yarıiletkenler tek kristalde olduğu zaman iki bölge arasında bir ara yüzey meydana getirir. Eklemlerin birleşmesi sonucu yük taşıyıcılarının difüzyonu sonucu bir deplasyon bölgesi meydana gelir. Dengedeki yük taşıyıcılarının geçmesine engel olan bir iç elektrik alan meydana gelir. Böylece yük taşıyıcılarının geçmesi önlenmiş olur (Fiore 2018).



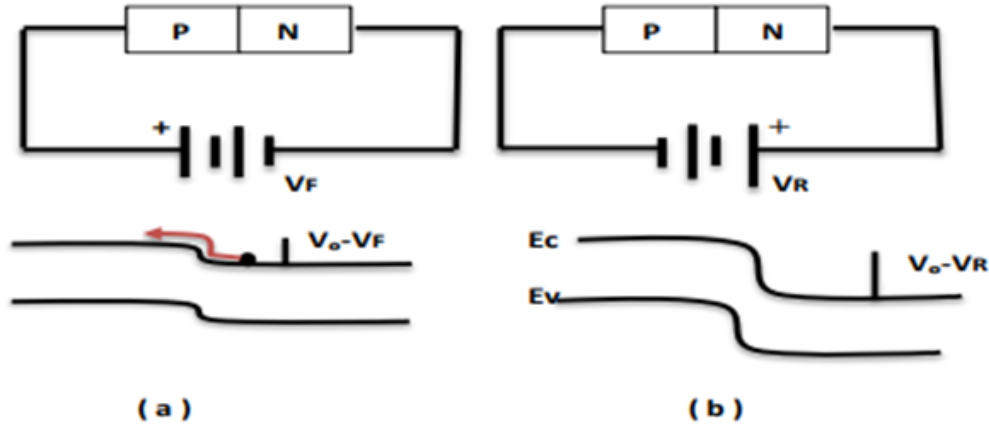
Şekil 6. Negatif ve Pozitif İyonların Oluşması (Fiore 2018).

İleri/Düz/Doğru Beslem

Bir voltajın pozitif kısmını p ve n eklemine p kısmına bağlayarak, negatif kısmını da n kısmına bağlayarak, diyot ileri polarlanmış ya da ileri kutuplanmış hale gelir. Böylece düz beslemenin olduğu bir diyotta, p kısmındaki boşluklar ve n kısmındaki elektronlar eklem kısmına doğru itilerek eklem kısmı yani deplasyon bölgesinin daralmasına neden olur ve akım diyottan geçer. Bu kısımdaki diyotun dayanıklılığının yüksek olmasından dolayı akımın oluşturmuş olduğu elektriğin hepsi bu kısma düşer. Böylece eklemdeki potansiyel azalır. Sonuç olarak da azalan potansiyelin engeli sebebiyle çoğunluk taşıyıcıları eklemi basit bir şekilde geçerek net bir akım ortaya koyar (Özek 2015).

Ters Beslem

Bir elektrik kaynağının pozitif kısmını p ve n eklemine n kısmına, negatif kısmını da p tarafına bağlarsak, diyot polarlanmış ya da ters kutuplanmış hale gelir. Böylece ters beslenmenin olduğu diyotta, n ve p arasındaki çoğunluk taşıyıcıları diyotun uç taraflarına doğru çekilir. Bu sayede eklem bölgesinde genişleme meydana gelir. Bu genişlemeden dolayı eklemdeki potansiyelin problemi artarak diyottan akımın geçmemesine neden olur. Yalnızca azınlık taşıyıcılarının oluşturmuş olduğu çok düşük bir drift akımı meydana gelir (Özek 2015).



Şekil 7. (a) İleri ve (b) Ters kutuplamada Enerji ve Bant Diyagramı (Özek 2015).

İnce Film Büyütme Teknikleri

Malzemelerin yüzey niteliklerini farklılaştırarak yeni mühendis malzemelerinin üretilmesi bilim insanlarının ilgisini çekmiştir. İnce filmler taban ve yüzey malzemesinin kendi kendine sağlayamadığı bazı nitelikleri birleştirerek üstün nitelikleri göstermesi ilkesine dayanmaktadır. Yüzey işlemleriyle malzemelere elektriksel, kimyasal, optik, manyetik ve termal nitelikler gibi performans özelliğini artırıcı nitelikler kazandırılmaktadır. İnce film büyütme teknikleri uygulama şekline göre fiziksel ve kimyasal olarak temelde iki farklı şekilde değerlendirilmektedir. Fiziksel teknikler malzemelerin buhar hale gelmesiyle filmin yüzeyinde çok ince bir katman oluşturur. Kimyasal teknik ise elektrik akımı, termal etki ya da kimyasal reaksiyonla ince film katmanını oluşturur. Yüzeye uygulanmış olan kaplamanın kalınlığına göre ince ve kalın film kaplama yapılabilir (Saraç 2017).

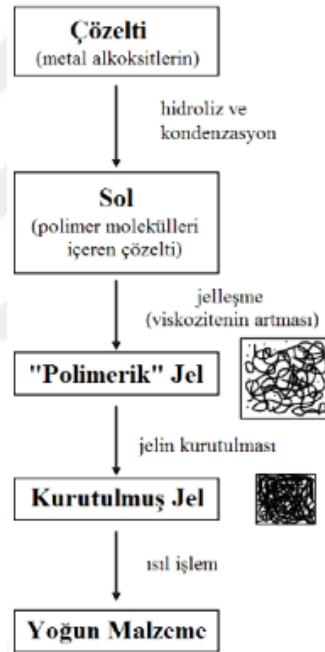
Sol – Jel Yöntemi

Sol-jel yöntemi çözelti esas alınarak cam, kompozit ve seramiklerde üretim tekniklerine verilen genel bir yöntemdir. Ayrıca çözelti biriktirme uygulamaları arasında yaygın bir şekilde kullanılan bir yöntemdir. Sol-jel işlemi esnasında sıvı faz yani soldan, jel faz yani katı faza

doğru bir akış vardır. Ardından sol, belirli şartlar altında bir jel halinde yoğun hale getirilerek üç boyutlu ve devamlı bir ağ yapısı oluşturulacaktır (Saraç 2017).

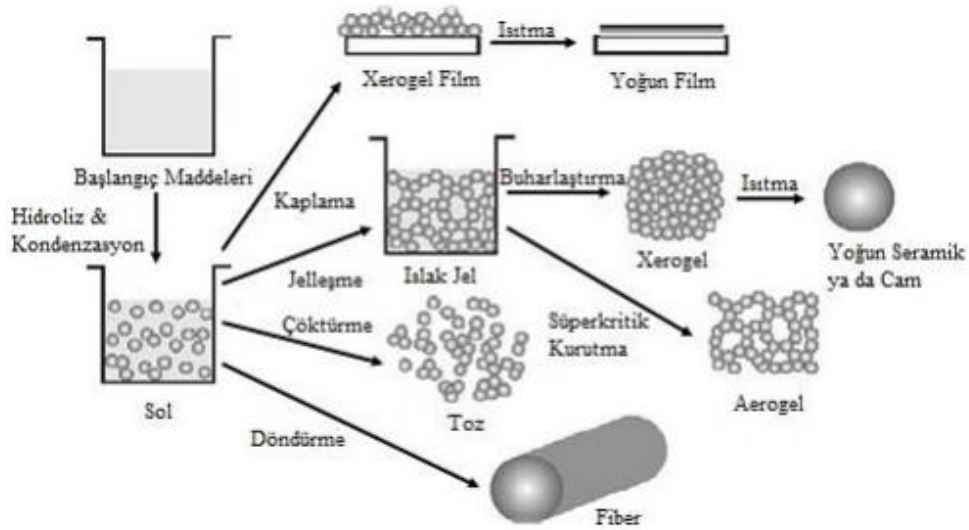
Sol-jel yönteminde genel anlamda üç farklı adım vardır. Bunlardan ilki, sol'un hazır hale getirilerek, yoğunlaşma ve hidrolizle sol parçacıkları oda sıcaklığında bir tepkimeye girmesidir. İkincisi, solventin şartıyla kaplama işlemi yapılması, üçüncüsü de yoğun ve kristal kaplamalar yaratmak amacıyla yüksek sıcaklıklarda birikmeden sonra ısı işlem uygulanmasıdır (Saraç 2017).

Sol oluşturulurken başlangıç malzemesi şeklinde metal alkoksitler, katalizör ve çözücüler kullanılır. Sol-jel oluşumunda yoğunlaşma ve hidroliz tepkimelerin ardından oluşum gösterir. Şekil 8'de Sol-jel yönteminde ki jelleşmenin oluşum aşamaları gösterilmiştir (Özler 2007).



Şekil 8. Sol-jel Üretiminde Yaşanan Olayların Şematik Gösterimi (Özler 2007).

Jelleşmenin ardından makro partikülün oluşması için kolloidal partiküller ve yoğunlaşan metal çeşitleri genişleyerek büyür ve birbirine karşı bağlanırlar (Özler 2007). Sol-jel tepkimeleri değerlendirilerek jelleşme onayıyla kontrol edilebilmektedir. Jel, katı gibi gözükmesine karşın aslında ıslak bir çözelti durumundadır. Jel içerisindeki su ve alkol gibi maddeler ısıtılarak uzaklaştırıldığı zaman jel büzülerek yüksek gözenekliliğin olduğu kuru jel olarak tanımlanan katıyı oluşturur. Kuru jellerin ısıtılmasıyla tok ve yoğun bir seramik oluşturulur. Sol çöktürüldüğü zaman düzgün ve ekstra ince seramik tozları elde edilir (Çetintaşoğlu 2016). Şekil 9'da farklı jel türleri gösterilmiştir.



Şekil 9. Sol-jel Oluşumu ve Çeşitleri (Çetintaşoğlu 2016).

Sol-jel yöntemi amaçları arasında malzemelerin kimyasal dayanıklılıklarının artması, malzemelerin dış etkilere karşı korunması, nem stabilitesinin artması, camlarda buğulanma ve buzlanmaya karşı koruma sağlanması ve gözenekli film oluşturma vb. gibi nitelikler vardır. Ayrıca bu yöntem savunma, beyaz eşya, kaplama, otomotiv ve elektronik sanayinden çok yaygın şekilde kullanılmaktadır. Cam üzerine nano boyutta SiO_2 ve TiO_2 kaplama yapılmaktadır (Saraç 2017).

Sol-jel yöntemi kendi içerisinde altı farklı şekilde uygulanmaktadır. Bu uygulama şekilleri termoferez, karışık yöntem, daldırma, püskürtme elektroforez, daldırma ve termoferezdir. Sol-jel yöntemi ve vakumsuz hazırlama yöntemleri karşılaştırıldığı zaman kimyasal anlamda homojenlik artırılabilir (Al 2017).

Sol-jel yönteminin avantajları ve dezavantajları şöyledir;

Avantajları:

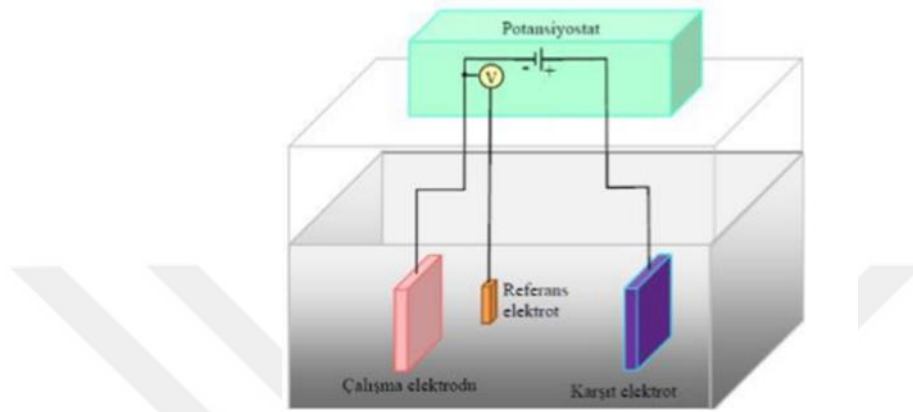
- Homojen yapı görülür.
- Çok düşük sıcaklıklarda uygulanır.
- Diğer ince film kaplama tekniklerine oranla uygulanması daha basittir.
- Kaplanan filmin kalınlığı kontrol edilebilecek seviyededir.

Dezavantajları:

- Kaplama sırasında fazla sayıda madde kaybı yaşanır.
- Sol hazırlanmasında kullanılan kimyasalların ulaşılması zor ve pahalıdır.

Elektrokimyasal Kaplama Yöntemi

Bu yöntem, kimyasal etkiyle ince film kaplama yöntemlerinden biri olmakla beraber, bir çözeltide malzemenin, elektrik akımıyla iletken bir taban malzeme üzerine kaplanması prensibiyle ilgilidir. Elektrokimyasal kaplama yönteminde çözeltideki hücre, karşıt elektron, çalışma elektrotu ve referans elektrotu vardır. Aşağıda bu durum Şekil 10'da şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 10. Elektrokimyasal Kaplama Yöntemi (Taktakoğlu 2016).

Daldıran çözeltiden etkilenmeyen referans elektronun net bir potansiyeli vardır. Miktar yalnızca sıcaklık sonucu değişim gösterir. Referans elektrotlar uzun ömürlü, kimyasal çözeltiye karıştırılmadan, dış yüzeyi dayanıklı ve kararlı olmalıdır. Genelde referans elektrot, gümüş klorür ya da civa klorürden yapılmaktadır. Çalışma elektrodunun yüzeyindeki çözelti maddelerin indirgendiği ya da yükseltgendiği elektrottur. Yardımcı elektrot ise karşıt elektrottur. Kısaca bu durum hücre içerisindeki akımın iletilmesini sağlamaktadır. İletkenlik değerinin yüksek olduğu paladyum ya da altın metallerinden yapılır ve çift şekilde kullanılır (Taktakoğlu 2016).

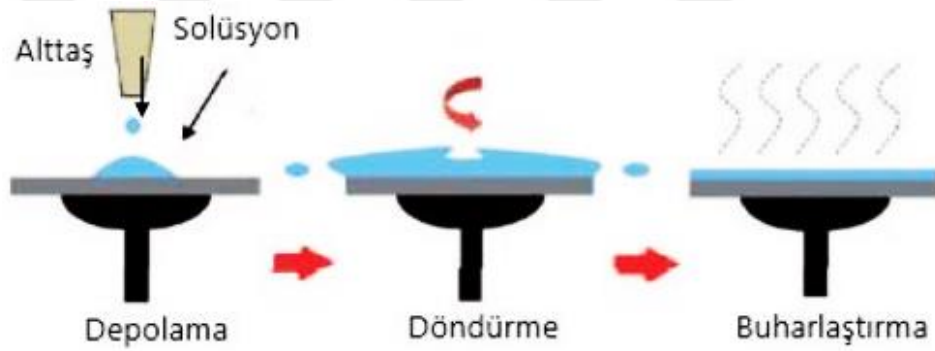
Kaplama sırasında çözeltiye uygulanmış olan potansiyel enerji, çözeltideki malzemeleri iyonize ederek ve iletken yüzeye doğru yönlendirmektedir. Çözeltiye uygulanmış olan potansiyel enerji, çözeltinin sıcaklığıyla taban malzemenin yüzey büyüklüğüyle doğru orantı içerisinde. Morfoloji ve yüzey büyüklüğü kontrol edilebilir. Ayrıca iyon akım yoğunluğu ve çözeltiye uygulanan gerilim de kontrol edilebilir. Çözelti sıcaklığı, derişimi, kaplama süresi, iyon akım büyüklüğü, çözeltinin pH dengesi, kaplanması ve istenen yüzeyin büyüklüğünü kontrol altında tutarak ince filmler için istenilen kalınlıklar elde edilebilir.

Döndürerek Kaplama Yöntemi

Bu yöntemde film çözeltisi, taban malzemenin üzerine aktarılarak elde edilir. Ardından taban malzeme kaplama malzemesini merkezkaç kuvvetiyle yayabilmek amacıyla yüksek bir

hızla döndürülür. Uygulanan bu çözelti genelde uçucu pozisyonundadır. Yüksek hızla döndürüldüğü zaman buhar hale gelir. Bu yöntemde organik, inorganik ve inorganik/inorganik çözeltilerle uygulanmaktadır. Diğer ince film üretme yöntemleriyle kıyaslandığı zaman vakumun olmadığı ortamlarda uygulanması, üretim parametrelerindeki farklılık, kolay ve ucuz bir teknik olmasından dolayı çok katmanlı ince film üretiminde yaygın haldedir. Bu yöntem Şekil 11’de temsili olarak gösterilmiştir. Çözeltideki derişim, kaplama süresi, tavlama sıcaklığı ve kaplama sayısı değişkenliğiyle bu deney basit bir şekilde değerlendirilebilir. Tek aşamalı şekilde kaplanabildiği gibi birden fazla çok aşamalı şekilde ince film katmanı elde edilebilir (Voo *et al.* 2011).

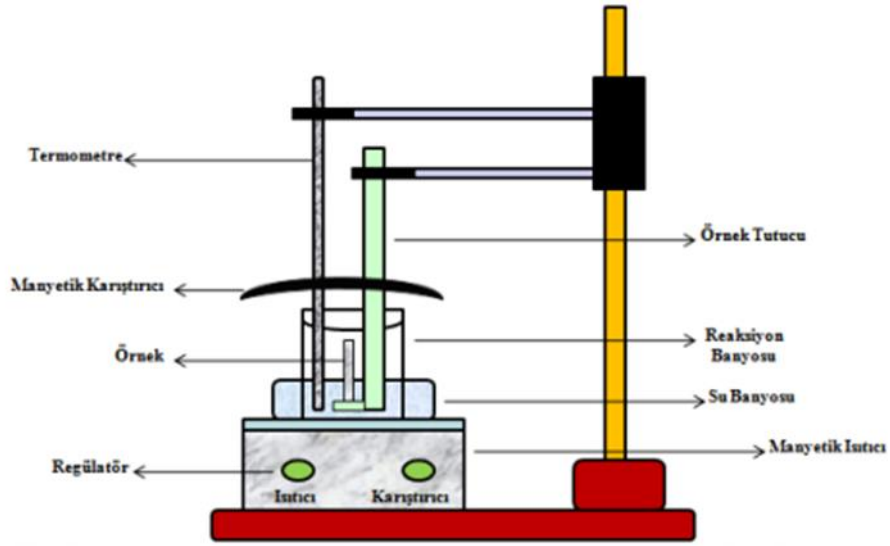
Bu yöntem, küçük alan perovskit ince filmlerin üretilmesinde büyük bir başarı elde etmiştir. Lee *et al.* (2021) yaptıkları çalışmada tek aşamalı döndürerek kaplama yöntemiyle 1 cm’lik boşluğun olmadığı perovskit ince filmler üreterek güç dönüşüm verimini %17,05 olarak açıklamıştır.



Şekil 11. Döndürerek Kaplama Metoduyla İnce Film Üretimi (Voo *et al.* 2011).

Kimyasal Banyo ile Depolama Yöntemi

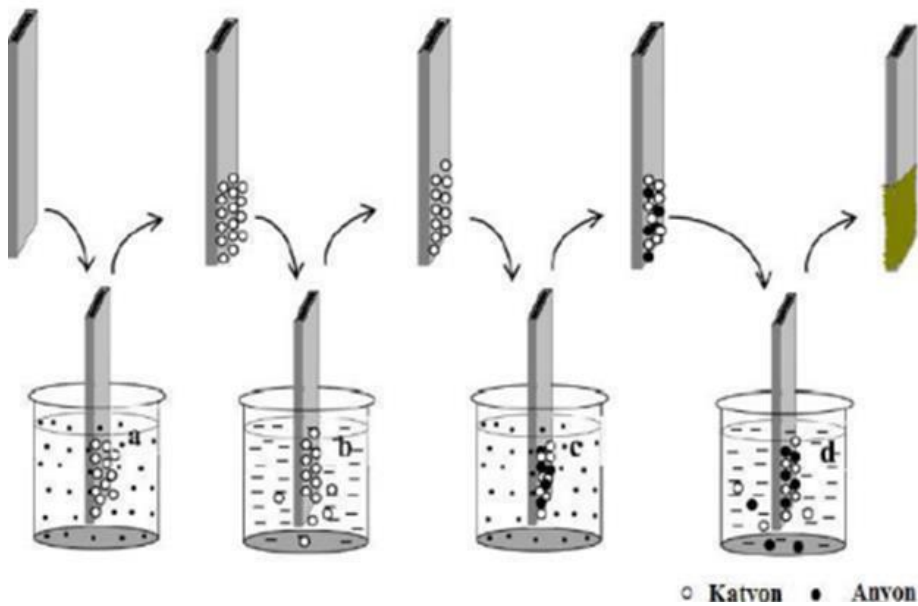
İnce film üretim tekniklerinden biri olan kimyasal banyo depolama yöntemi, diğer yöntemlere göre daha basit, fiyat açısından uygun ve uygulanması kolay olduğu için çok yaygın bir yöntemdir. Bu yöntem, film oluşturacak çözeltideki iyonların tepkilerinin yavaşlatılmasıdır. Kimyasal maddelerle uygun konsantrasyona sahip olan çözeltiler elde edilir. Uygun sıcaklıktaki uygun taban malzemelerle film tabakası elde edilir (Şat 2010). Filmin kalitesi ve kalınlığı, çözeltinin pH değerine, tepki süresine, kullanılan katalizör özelliğine, sıcaklığa, tavlama sıcaklığı, çözücü derişimine ve süresine direkt olarak bağlıdır (Sönmezoğlu vd 2012).



Şekil 12. Kimyasal Banyo Depolama Yöntemi (Sönmezoğlu vd 2012).

SILAR Metodu

Bu metot, substrat yüzeyindeki ardışık tepkimeyle ilgilidir. Bu metot yöntemini diğer üretim metotlarından farklı şekilde daha uygun fiyatlı, daha verimli ve vakumun olmadığı ortamda, kaplama kalınlığı ve hızı kontrol edilebilir seviyededir. Taban malzemenin yüzeyinde ve boyutlarında hiçbir sınırlamanın olmaması, bu tekniği diğer tekniklerden ayrıcalıklı olarak değerlendirmiştir. Uygun şekilde temizlenen taban malzemeler, anyonik ve katyonik başlatıcı çözeltiler içerisine ayrı şekilde daldırılarak taban malzemenin yüzeyinde birikmiş olan tepkimeye girmeyen ve zayıf iyonların uzaklaştırılması amacıyla deiyonize su içerisinde çalkalanır. Bütün bunlar Sıralı İyonik Tabaka Adsorpsiyonu ve Reaksiyonu (SILAR) olarak tanımlanmaktadır (Jellal *et al.* 2021). Bu metot aşağıdaki Şekil 13'te gösterilmiştir.



Şekil 13. SILAR Yöntemi (a) katyonik öncü, (b) deiyonize su, (c) anyonik öncü, (d) deiyonize su

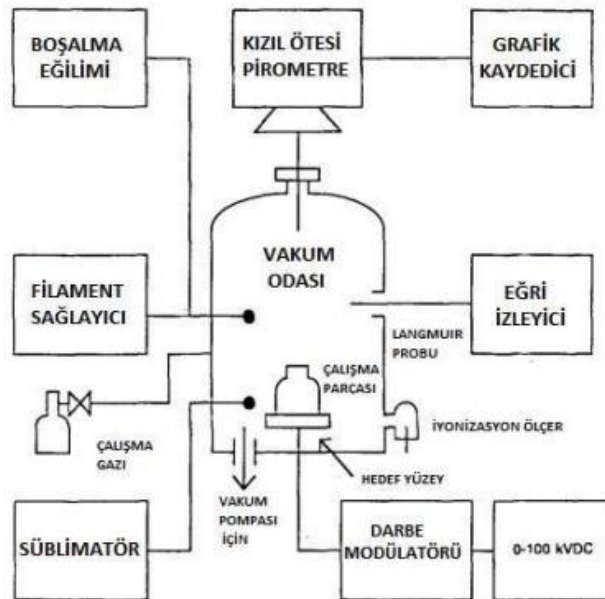
Daha önce de görüldüğü üzere bu metotların avantajı ve dezavantajı vardır. Gaz, fazı büyütürken uzun bir süre gerekmektedir. Büyütülen filmin yüzeyindeki oksijen kirliliği istemsiz şekilde olmaktadır. Çözeltilerdeki aşırı katyon ya da anyon olduğu zaman dayanıksız taban malzeme kullanılamaz (Jellal *et al.* 2021).

Daoudi *et al.* (2019) yaptıkları çalışmada SILAR yöntemiyle cam tabaka üzerinde CuO biriktirmişler ve bu döngünün etkisini tam olarak görebilmek amacıyla 20, 30, 40 ve 50 kez tekrar etmişlerdir. Adsorpsiyon ve tepki süresi 30 saniye olarak belirlenmiştir. SEM analizinden sonra taban altlık malzeme üzerinde meydana gelen birikmenin, homojen bir şekilde olduğu görülmüştür. Film kalınlıkları 44 ve 166 nm (nanometre) arasında farklılık ortaya koymuştur. Optik bant aralığının enerjisi 1,92 V'den 1,69 V'ye düşmüştür. Çalışmanın sonucu olarak da üretilen filmlerin emici tabaka olarak, güneş pilleri uygulamaları için kullanılabilir seviyede olduğu görülmüştür.

İyon İmplantasyonu

İyon implantasyonu metal ve ince film kaplama uygulamalarında, yüzey niteliklerinin değişmesi için kullanılan yüksek teknoloji içeren bir üretim yöntemidir. Bu metotta katman oluşturarak değil, malzemelerin özelliklerini geliştirmeye yönelik seçilen iyonize partiküllerin yüzey tabakasına girmesiyle fiziksel ve kimyasal niteliklerini değiştirmeye dayanan bir yöntemdir (Ohring 2002).

İşlem havasının alındığı vakumsuz ve sıcaklığın düşük olduğu ortamlarda, iyon demetlerinin yüksek gerilimle malzeme yüzeyine enerji etkisiyle nüfuz edilmesi sağlanır (Gencer 2010).

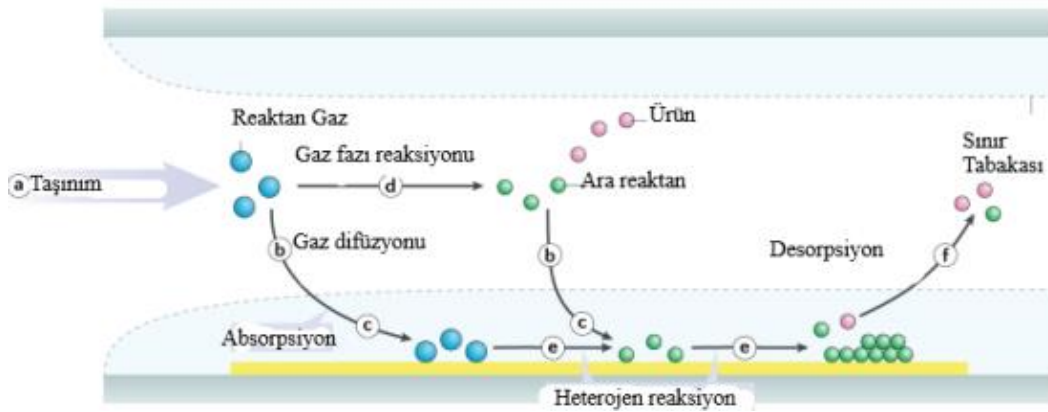


Şekil 14. Plazma Kaynaklı İyon İmplantasyonu (Gencer 2010).

İyon implantasyonu yüzey nitelikleri kazandırırken ayrıca yapıda yaşanabilecek olan yüzey boşlukları ve oksidasyonu engellemektedir fakat bu yöntemin iyi bir vakum sistemi gereklidir. Ayrıca ilk kurulum maliyeti de oldukça fazladır (Williams 1998).

Kimyasal Buhar ile Depolama Yöntemi

Kimyasal olarak yapılan buhar depolama, yüksek kalitede ince film üretilmesi sağlayan ve yaygın şekilde uygulanan bir kaplama yöntemidir. Kapalı ortamdaki ısıtılmış substrat yüzeyine taşıyıcı gazın kimyasal tepkimelerinin sonucunda meydana gelen buharın film tabakasıyla kaplanması prensibiyle ilgilidir. Kaplamanın kalınlık değeri 10 nm'den ince ve çalışma sıcaklığı 850-1100°C arasında farklılık görülmektedir (Struppert *et al.* 2012). Oldukça yüksek sıcaklıkta yaşandığı için yüzeye güzel ve net bir şekilde bağlanma görülür. Şekil 15'te kimyasal buhar depolama yöntemi gösterilmiştir.



Şekil 15. Kimyasal Buhar Depolama (Aydın 2016).

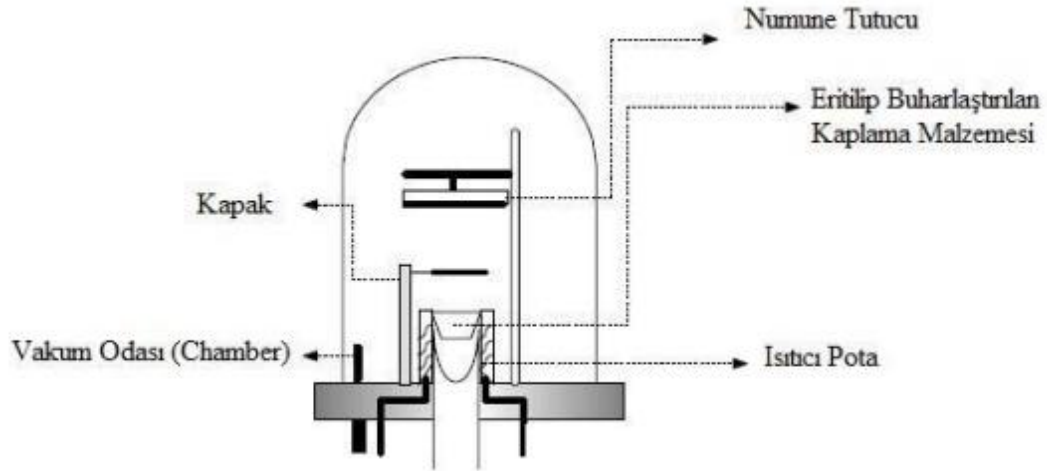
Deneyin yapılması ve kullanımına göre kendi içerisinde 5 farklı şekilde incelenmektedir. Bu incelemeler (Sun *et al.* 2021);

- (APCVD) Atmosferik basınçlı kimyasal buhar depolama,
- (LPCVD) Alçak basınçlı kimyasal buhar depolama,
- (PECVD) Plazma destekli kimyasal buhar depolama,
- (LCVD) Lazer kimyasal buhar depolama ve
- (MOCVD) Metal – organik kimyasal buhar depolama'dır.

Fiziksel Buhar ile Depolama Yöntemi

Fiziksel buhar depolama metodu, seramik ince film kaplamalarının özellikle aşınmaya karşı dayanıklılığını arttırmak amacıyla kullanılan bir tekniktir. Kapalı bir vakumda ortamında ($\sim 10^{-5}$ Pa), ısıtıcıyla buhar hale getirilerek ya da sıçratılarak atomların yüzeyden ayrılması ve

kaplama yüzeyi için, iyon sal ya da atom sal şekilde ince bir katmanla depolanması yöntemine dayanmaktadır (Sönmezoğlu vd 2012). Bu yöntem Şekil 16 'da gösterilmiştir.



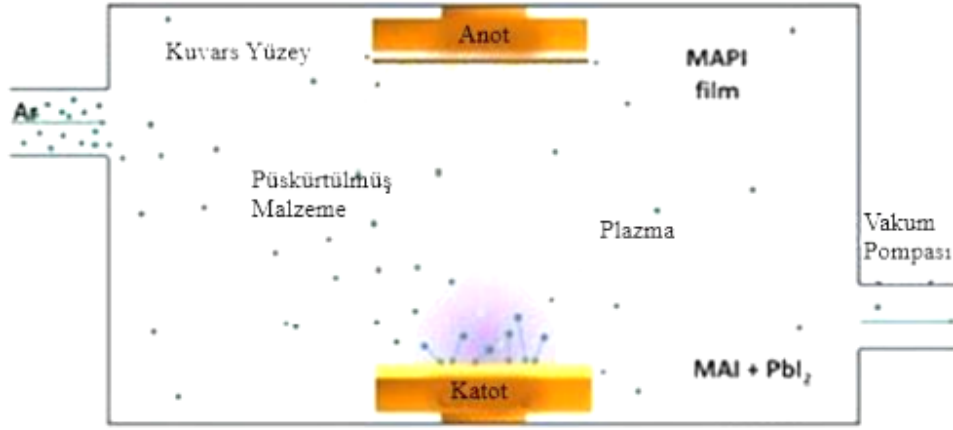
Şekil 16. Fiziksel Buhar Depolama (Huş 2006).

Fiziksel buhar depolama uygulaması yüksek vakumla yapılmaktadır. AlCr, Ti, AlTi, Zr ve Cr gibi alaşımların karbürler, karbonitridler ve nitrürlerden oluşan kaplamalar ince film depolanmasıyla oluşmaktadır. Yaygın olarak görülen işlem sıcaklığı ise 250-450 °C arasında farklılık göstermektedir. Ayrıca kaplama kalınlığı da 2-5 nm arasında farklılık göstermektedir. Bu yöntem yapıma şekline göre sıçratma, plazma ve buharlaştırma olarak üç farklı şekilde yapılabilmektedir. Kimyasal banyo depolama yönteminde daha az sıcaklıklarda çalışma imkânı vererek hız çeliklerinde, yapıda oluşabilecek bozulmalar engellenerek kaplama fırsatı vermektedir (Uslu 2015).

Magnetron Püskürtme

Yeni nesil hibrit organik ve inorganik perovskit ince filmleri için basit ve verimli bir üretim yöntemidir. Geniş alanın depolanması diğer metotlara göre daha çok uyumludur. Bu deneyi sağlayan parametrelerin ince bir şekilde kontrol edilmesiyle depolanmış filmlerin saflığı ve yüksek seviyede perovskit kristalleşmesi sağlanır (Bonomi *et al.* 2018).

Radyo frekansı (RF) ya da magnetron püskürtme doğru akım gibi birçok farklı çeşidi vardır. Elektrik ve manyetik alan arasında olan etkileşim, elektronların hedef düzeyinin yakınında dönmesine sebep olan elektronların argon gazına çarpma ihtimalini arttırırlar. Üretilen iyonların püskürtülmesiyle elektrik alana olan etkisiyle hedef yüzeye doğru çarpar. Bu olay Şekil 17'de gösterilmiştir (Bonomi *et al.* 2018).



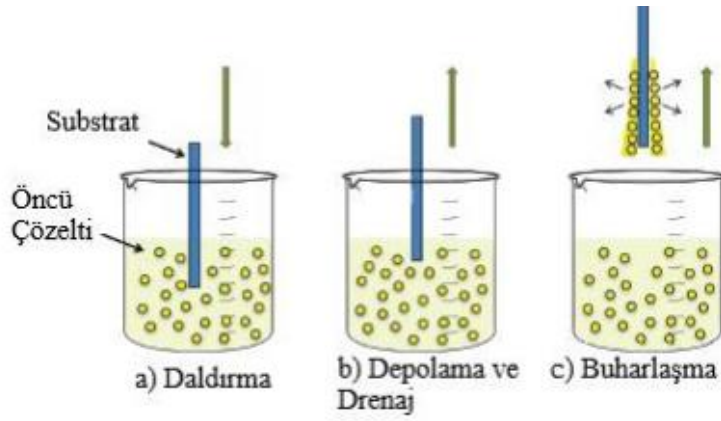
Şekil 17. Magnetron Püskürtme (Bonomi *et al.* 2018).

Bonomi *et al.* (2018), yaptıkları çalışmada sadece bir kapta hibrit perovskit filmlerin üretilmesi amacıyla magnetron püskürtmeyle ince film biriktirilmesini değerlendirmişler ve analiz etmişlerdir. Katottan RF magnetron püskürtülen iyonlar anotta yüzeyin üstünde kendilerine yer bulmuşlardır. Bu yer bulmalar birikme olarak tanımlanmış, bu birikmeler de 40W'lık bir RF gücünde argon gazının 2×10^{-2} mbar basınçla DC modunda püskürtme gazı olarak oluşmuştur. Bu filmler, tetragonal MAPI'yla uyumlu olan kristal yapıya sahip olduğundan dolayı XRD sonuçlarına göre de ispatlanmıştır. Bu film kalınlıkları 200-340 nm arasında farklılık göstermiştir.

Bu metot, fiziksel buhar biriktirme ve elektrokaplama gibi klasik tekniklere oranla çok daha belirgin üstünlükleri vardır ve çevreye karşı duyarlıdır. Tekrarlanabilen, düşük sıcaklıkta çalışabilen ve kaplanan malzemede yüksek derecede saflık gibi bazı özellikleri vardır (Kelly and Arnell 2000).

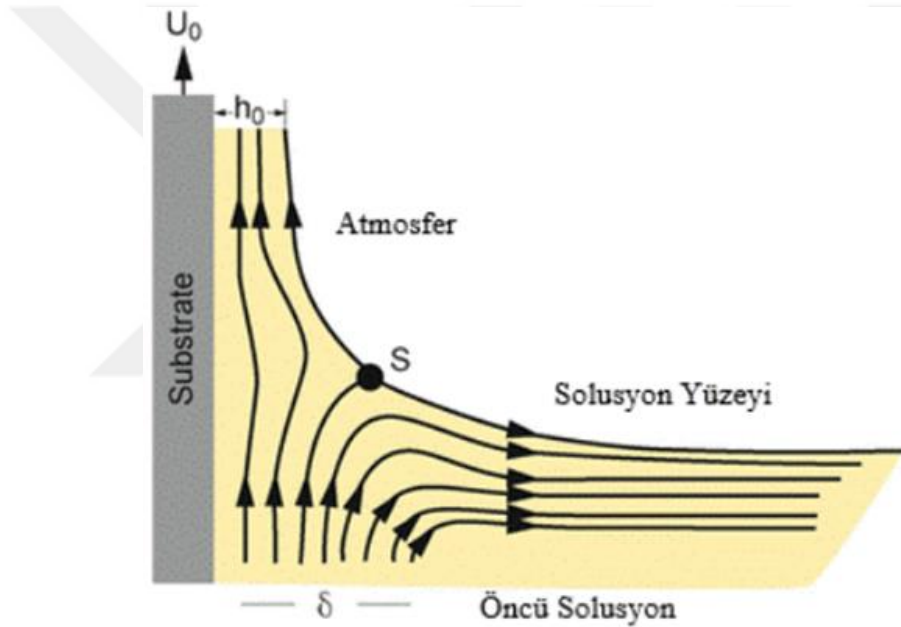
Daldırma ile Kaplama Yöntemi

Bu metot, diğer metotlarla kıyaslandığı zaman uygulanması çok kolay, cihaz ve üretim maliyeti daha az, oda şartlarında yapılabilen bir kaplama yöntemidir (Wang 2008). Düzenli ve yoğun gözenekli farklı ince film mikro yapılarının kontrollü şekilde üretilmesi mümkündür. Kaplanacak substrat şekilde hazırlanan çözücü solüsyonuna daldırılarak ve ardından kontrollü sıcaklık ve atmosferik şartlar altında iyi bir şekilde ayarlama yaparak uygulanan geri çekme işlemi olarak açıklanmaktadır (Karacasu 2010). Çekme ve daldırma döngüsü istenilen film kalınlığına ulaşılıya kadar sürer. Bu döngü Şekil 18'de gösterilmiştir.



Şekil 18. Daldırma ve Kaplama (Varela *et al.* 2017).

Film kalınlıkları Şekil 19'daki gibi yerçekimi, yüzey gerilimi ve viskozite arasındaki çekişmeyle ilgilidir.



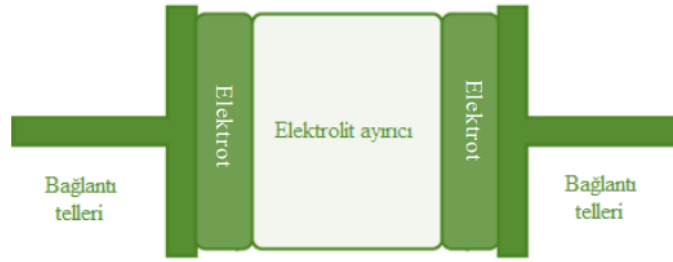
Şekil 19. Daldırma ve Kapsama İşlemi (Brinker and Sherer 1990).

Süperkapasitörler ve Çalışma Prensipleri

Normalde kapasitörler gibi hareket eden ancak güç yoğunluğu ve yüksek enerji açısından kapasitörlere göre farklılığı olan enerji depolama sistemleri süperkapasitörler olarak tanımlanmıştır (Ren *et al.* 1995). Bununla birlikte elektrokimyasal kapasitör veya ultrakapasitör olarak adlandırılan bu yeni model enerji depolama sistemleri, üzerinde çokça durulan bir araştırma konusudur. Süperkapasitörlerin, kapasitör ve pilin kullanılmadığı güç yoğunluğu ve yüksek enerjinin gerekli olduğu bazı faaliyetlere yardımcı olacak şekilde, kullanılmaları önemini arttırmaktadır (Ferraris *et al.* 1998).

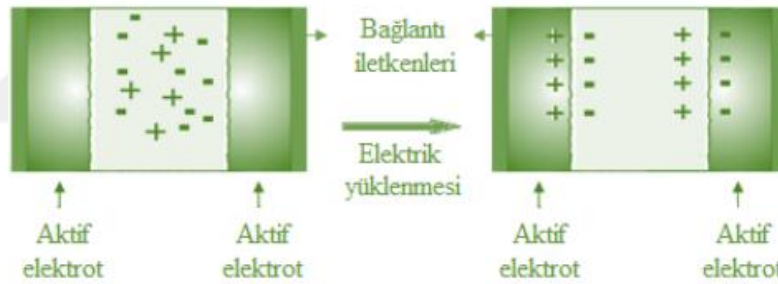
Süperkapasitörlerin çalışma prensipleri açısından klasik kapasitörlerle bir benzerliği vardır. Klasik kapasitörlerin çok özel durumlarıdır (Kalafat 2010). Ayrıca elektrikli cihaz

faaliyetlerinde kullanılan ilk enerji depolama sistemleri arasında olan süperkapasitör, batarya gibi davranan bir kapasitör olarak da tanımlanabilir.



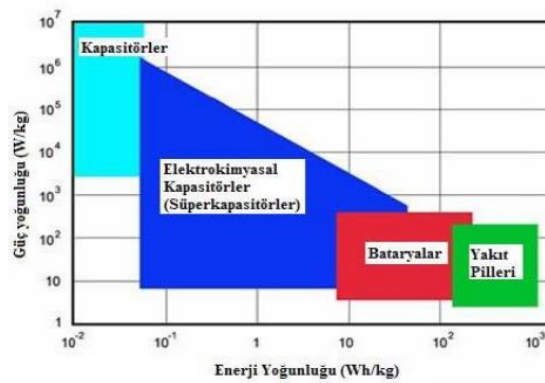
Şekil 20. Elektrokimyasal Kapasitörün Yapısı (Kalafat 2010).

Çalışma şekli olarak kapasitörlere benzeyen süperkapasitörler, yük birikimi açısından farklılık göstermektedir. Sadece levha yüzeyinde meydana gelen süperkapasitörlerdeki yük birimi elektrot ve elektrolit ayrıcı yüzeyler arasında oluşmaktadır. Şekil 21’de de görüleceği üzere, süperkapasitörlerin çalışma şekli elektrot ve elektrolitin birbirinden ayrılmasını sağlayan yüzeyler arasında meydana gelen elektriksel çifte tabakayla ilgilidir (Bispo-Fonseca *et al.* 1999). Böylece süperkapasitörler diğer kapasitörlere göre daha yüksek kapasitif değerlere ulaşabilmektedir (Vix *et al.* 2005).



Şekil 21. Süperkapasitörlerde Yük Birikmesi (Vix *et al.* 2005).

Güç yoğunluğuna karşı enerji yoğunluğunun grafikte gösterilmesi sonucu elde edilen Ragone grafiği aşağıdaki Şekil 22’de gösterilmiştir.



Şekil 22. Farklı Enerji Depolama Sistemlerinin Ragone Grafiği (Conway 1991)

Yukarıdaki Ragone grafiğinde hangi miktarda enerjinin depolanabileceği düşey ekseninde, bu enerjinin de ne kadar sürede aktarılabilceği dikey ekseninde gösterilmiştir. Bu grafik değerlendirildiğinde batarya ve yakıt pilleri; yüksek enerjiye fakat sınırlı güç yoğunluğundayken, süperkapasitörlerin; yüksek güçteyken, düşük enerji yoğunluğuna sahip olduğu görülmektedir. İleri ikincil bataryaların ve lityum iyon pillerinin yavaş güç aktarımı olması, yeni faaliyetler yüksek enerji ve güç yoğunluğu olan sistemlerin gerektirmiş olduğu bu fonksiyon süperkapasitörlere verilmiştir (Erdoğan vd 2009). Süperkapasitörler enerji ve güç yoğunluğu skalasında, elektrolitik kapasitörler ve bataryalar arasındaki boşluğu doldurmaktadır (Kötz and Carlen 2000).

Tablo 1. Süperkapasitörlerin, Bataryaların ve Elektrostatik Kapasitörlerin Birbirleriyle Karşılaştırılması (Pandolfo and Holenkamp 2006).

Parametreler	Süperkapasitör	Batarya	Kapasitör
Şarj süresi	1~30 s	0,3~3 saat	$10^{-6} \sim 10^{-3}$ s
Deşarj süresi	1~30 s	1 ~ 5 saat	$10^{-6} \sim 10^{-3}$ s
Enerji yoğunluğu (Wh kg^{-1})	1~10	10 ~ 150	< 0,1
Güç yoğunluğu (W kg^{-1})	10 ~55.000	10 ~ 200	>100.000
Döngü sayısı	> 100.000	~ 1.000	>500.000
Şarj/deşarj verimi	0,90 ~ 0,95	0,7 ~ 0,85	~1
Çalışma ömrü (yıl)	5~20	0,5 ~ 5	

Tablo 1’de süperkapasitörler, bataryalar ve elektrostatik kapasitörlerin temel farklılıkları verilmiştir. Ultrakapasitörlerin enerji yoğunluğu elektrostatik kapasitörlere oranla 10 kat daha fazladır. Buna ek olarak ultrakapasitör bataryalarla kıyaslandığı zaman yüksek güç yoğunluğu, uzun süre kullanımla hem kısa hem de yüksek sarj-desarj verimliliği olduğu görülmüştür (Pandolfo and Holenkamp 2006).

Süperkapasitörler, elektrik yükünü depolama mekanizmaları bataryalarıyla kıyasladığı zaman yalnızca elektrodun hepsinde değil, elektrotların yüzeyinde depolamış oldukları bataryalara oranla daha az enerji yoğunluğu olduğu görülmüştür. Bu niteliklerle beraber sarj-desarj verimliliği yüksek olduğu için, yüksek spesifik güç gösterebilirler (Lota *et al.* 2008).

Ultrakapasitörün aktif malzemesi olarak tanımlanan araç ve gereçlerin hem indirgenme hem de yükseltgenme niteliği olmasından dolayı, ultrakapasitörlerin sarj-desarj süreleri çok iyidir (Zhang *et al.* 2009).

Süperkapasitörlerin Türleri

Elektrik depolama mekanizmalarına göre süperkapasitörler; pseudokapasitörler, hibrit kapasitörler, elektriksel çift tabaka kapasitörler ve iletken polimer temelli süperkapasitörler olacak şekilde dört farklı başlıkta değerlendirilmektedir (Arslan 2012).

Pseudokapasitörler

Çift tabakadaki yüklerin birbirinden ayrılması sonucu meydana gelen kapasitansla birlikte elektrot yüzeydeki iyonların hem yükseltgenip hem de indirgenmesiyle meydana gelen ek kapasitans değeri pseudo kapasitans yani yalancı olarak tanımlanmaktadır. Bu kapasitans değerin meydana gelmesinde uygulanmış olan akım değerine bağlı olacak şekilde farklılık gösterir. Bununla birlikte ek kapasitans elektrotun yüzeyine iyonların adsorptlanması sonucu da oluşum sağlanabilir (Arbizzani *et al.* 1996). Pseudokapasitörlerin elektrot yüzeylerinde meydana gelen üç farklı çeşit indirgenme- yükseltgenme süreci görülmektedir. Bunlardan birincisi Pt veya Au seviyesindeki H₂ veya Pb absorpsiyonu gibi tersinir süreçlerin olmasıdır. İkincisi ise RuO₂ ve IrO₂ gibi geçiş metal oksitlerinin indirgenme-yükseltgenme tepkimeleridir. Bunlara ek olarak iletken polimer temelli elektrotlardaki elektrokimyasal katkılama ve katkının uzaklaşmasıyla oluşan tersine süreçlerdir (Conway 1999).

İndirgenme-Yükseltgenme ile Kapasitans

Elektrot materyallerinin üst kısmında oluşum gösteren geri dönüşüme sahip ve hızlı karakterisitik potansiyelleri olan indirgenme-yükseltgenme tepkimeleri yalancı pseudokapasitans değerlerini oluşturur. Yüzeyde meydana gelen bu indirgenme-yükseltgenme tepkimeleri elektrotun kapasitans değerlerine yardımcı olur. İndirgenme-yükseltgenme tepkimeleriyle meydana gelen pseudokapasitans normal değerine göre 10 kat daha fazlayken, elektriksel çifte tabakayla meydana gelen ise normale oranla 100 kat daha büyüktür (Malcolm 2004).

“Yükseltgen + ze $\longrightarrow$ “olarak bir reaktant ve bir indirgeyicinin olduğu bir indirgenme-yükseltgenme tepkimesinde, potansiyel E. Nernst denklemiyle gösterilir (Fan and Maier 2006).

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (1)$$

E^0 = Standart Potansiyel

R = Evrensel Gaz Sabiti

T = Sıcaklık

F = Faraday Sabiti

Q = Ürünler / Girenler

Yüzey Bileşikleri ile Pseudokapasitörler

Pseudokapasitörlerdeki tersinir indirgenme-yükseltgenme yüzey tepkimeleri, yük transferleriyle elektrosorpsiyon veya desorpsiyona maruz kalan kimyasal bileşiklerle elde edilebilir (Conway 1999). En çok çalışılmış olan elektrokimyasal süreçler Pt üzerindeki H₂'nin adsorpsiyonu ve Au üzerindeki Pb adsorpsiyonudur (Volkovich and Serdyuk 2002).

Metal Oksit Temelli Süperkapasitörler

Pt metalinin oksitleri, pseudokapasitörlerin elektrotlarında en çok kullanılan materyaldir. Bu oksit film uzun süreçlerin ardından Ru üzerinde oluşum gösterir (Volkovich and Serdyuk 2002). Bu yapının yükü, RuO₂ elektroduyla elektriksel çift tabaka kapasitansı ve oksit film üzerindeki Ru yükseltgenmesinin derecesiyle alakalı şekilde indirgenme-yükseltgenmeyle depolanmaktadır (Volkovich and Serdyuk 2002).

Hibrit Kapasitörler

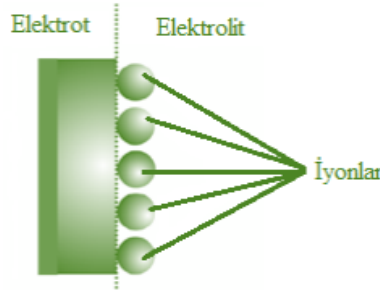
Bu kapasitörler metal oksit ve karbon malzemelerle hazırlanırlar. Bu kapasitörler de aktif karbonun kullanılması iki elektrot için de kapasitörün potansiyel aralığında bazı değişimlerin yapılmasına fırsat tanır. Pozitif elektrotlarda meydana gelen bütün süreçler alkali pillere benzetilmektedir. Bu kapasitörlerin kullanım süresi bozulmanın görüleceği pozitif elektrotla belirlenmektedir. Hibrit kapasitörlerin spesifik enerjisi genelde elektriksel çift tabaka kapasitörlerinkine göre daha büyük, pillere oranla daha küçüktür ((Volkovich and Serdyuk 2002).

Elektriksel Çift Tabaka Kapasitörler

Enerji depolama mekanizması şeklinde iletken bir yapı olarak tanımlanan elektriksel çift tabaka kapasitörler, elektrot ve elektrolit çözeltisi arasında olan temas yüzeyleri arasında elektrolitik ve elektronik yüklerin ayrılmasıyla doğrudan ilgilidir. Elektrostatik bir depolanma olarak tanımlanan bu olayın bir sonucu olarak bu yapının tam olarak açıklanması için de bazı teoriler açıklanmıştır (Frackowiak *et al.* 2001).

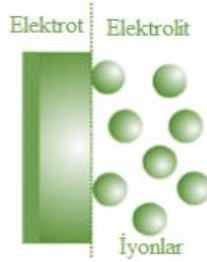
Bu çalışmayla ilgili ilk model 1879 senesinde Helmholtz tarafından yapılmıştır. Yüklü ikili tabakanın nasıl davrandığını açıklamaya çalışan Helmholtz bu modelde yoğunluğu tam olarak açıklayamadığı için absorblanan türlerin elektrotla olan etkileşimini ihmal etmesinden

dolayı tamamlayamamıştır. Bu model Şekil 23'te görüleceği üzere yüklü bir elektrot ve yüklü bir elektrolit tabakanın birleşmesi sonucu oluşmaktadır (Barıştıran 2007).



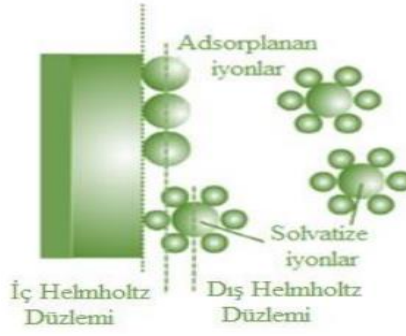
Şekil 23. Helmholtz Modeli (Barıştıran 2007).

Helmholtz'un bir sonraki modeli 1933 senesinde Gouy-Chapman'ın yaptığı düzenlemelerle tekrardan oluşturulmuştur. Yeni oluşturulan bu modelde, iyonlar termal ve elektrolit çözelti konsantrasyonu şeklinde elektriksel çift tabakanın kapasitansına etki etmekteydi. Gouy-Chapman yaptıkları bu çalışma sonucunda Helmholtz'un tam tersi şekilde iyonların boyutlarının, serbest hareketine dikkat çekilmesi gerektiğini açıklamışlardır. Gouy-Chapman tarafından yapılan ve iyonların serbest bir şekilde hareket ettiği model Şekil 24'te verilmiştir.



Şekil 24. Gouy-Chapman modeli (Barıştıran 2007).

Bu model daha sonra Stern tarafından geliştirilerek, günümüzde de kabul edilen model haline gelmiştir. Bu son model Helmholtz ve Gouy-Chapman modelinin sentezlenmiş halidir. Ayrıca Gouy-Chapman-Stern modeli olarak da tanımlanmaktadır. Bu modele göre iyonların belirli bir büyüklüğü olabileceği ve bu iyonların yük merkezlerinde olabileceği görülmüştür. Stern'e göre bu model iki farklı şekilde değerlendirilmiştir. Elektrot yüzeyine çok yakın olan iyonların sık bir şekilde olduğu birinci bölüm, elektrolit içlerine doğru devam eden iyonların difüzyonunun yaşandığı kısım ise ikinci bölümdür. Aşağıda Şekil 25'te elektrot yüzeyindeki absorplanmış olan iyonların daha sık olduğu İç Helmholtz Düzlemi (IHP) ve elektrot yüzeyinden çözeltilerin içlerine doğru difüzyona uğrayan iyonların olduğu Dış Helmholtz Düzlemi (OHP) vardır (Conway 1999).



Şekil 25. Gouy-Chapman-Stern Modeli (Başaran 2007).

İletken Polimer Temelli Süperkapasitörler

Süperkapasitör faaliyetlerinde en çok kullanılan malzemeler literatür taraması yapıldığında; karbon malzemeler iletken polimerler, metal oksitler ve bu malzemelerin kompozitleri olacak şekilde dört farklı grupta değerlendirilmektedir (Mastragostino *et al.* 2001).

Özellikle de günümüzde iletken polimerlerin devamlı olarak kullanıldığı görülmektedir. Bu devamlılığın nedeni iletken polimerlerin diğer karbon ve metal oksit temelli olan yapılara karşı bazı avantajlar sağlamasındandır. İletken polimerler çok hızlı olarak indirgenme-yükseltgenme tepkimesi verdiği için iyi bir pseudokapasitif malzeme niteliği gösterdiği için kapasitif bir cevap vermektedirler. Bu durum da süperkapasitörlerin oldukça yüksek spesifik enerji değerlerine çıkmalarına imkân verir (Snook *et al.* 2011).

Bununla birlikte iletken polimerlerin süperkapasitör aktif malzemesi niteliğinde yaygın bir şekilde kullanılmasında görülen diğer faktörler çevresel ve maddi faktörlerdir. Karbon temelli olan malzemeler ve metal oksitler oldukça iyi yük yoğunluğu ve spesifik kapasitansa sahiplerdir (Long *et al.* 1999).

İletken polimerlerin sentezi açısından değerlendirildiğinde elektrokimyasal ve kimyasal tekniklerle basit bir şekilde sentezlenebileceği için karbon malzeme ve metal oksitlere oranla daha avantajlıdır (Belanger 2000). Küçük yüzeylerin tam olarak kaplanması gibi bazı hassasiyetin olduğu durumlarda elektrokimyasal tekniklerle sentezlenmiş olan iletken polimerler oldukça önemlidir. Bu sebepten dolayı karbon malzemeler ve metal oksitler yerine iletken polimerler kullanılarak süperkapasitörlerin geliştirilmesi günümüzde oldukça önemli bir hale gelmiştir (Mastragostino 2010).

Süperkapasitörlerin Kullanım Alanları ve Uygulamaları

Süperkapasitörlerin ilk örnekleri 1957 yılında General elektrik tarafından tescillenmiş ancak kullanılmamıştır. İlerleyen dönemlerde ise 1978 senesinde NEC firması tarafından tescillenmiştir. Bu kapasitör 5 m³ ve daha küçük boyutlardaki cihazlarda kullanım için uygun

olmasıyla beraber 5 V gerilim ve 1 F'tan fazla kapasitans değerine ulaşabilmekteydi. Bilgisayarlarda bu kapasitör veri kaybının engellenmesi için kullanılmış ve 1990'lı yıllara kadar çok fazla gelişim göstermemesine rağmen tasarımcılar kapasitörlerin hücrelerinin tasarımıyla ilgilenmişlerdir. Bununla birlikte çalışma şartlarının doğru ve alternatif akımıyla ilgili fonksiyonlarını değerlendirmişlerdir (Miller 2007).

1990'lı yıllarla beraber Moskova'da kurulmuş olan ESMA şirketi kapasitörlerde asimetrik dizayn olarak da tanımlanan bir yapı geliştirerek bunu elektrikli bir otobüsün güç sağlayıcısı olarak kullanmışlardır (Razoumov *et al.* 2001). Sarj süresinin yarım saat ve mesafe olarak da 15 kilometre (km) ile sınırlandırılmış bir kullanım alanıyla zamanın oldukça ilerisindeydi. Burada kullanılan süperkapasitörler ortalama 8 kWh (kilowatt saat) enerji depolayabilmekteydi. 2010 senesinde Çin'in Şangay kentinde buna yakın bir çözüm daha kullanılmıştır. Bu otobüsler duraklar arasında devamlı olarak sarj olmuş ve bu sarj süresi ortalama 20 saniye sürmüştür.

Anlık enerji salınımının gerektiği fotoğraf makinesinin flaşlarının tam olarak çalışabilmesi için gerekli olan makinelerdeki devre elemanları da süperkapasitörlerdir. Flaşa entegre edilmiş olan süperkapasitörler ilk olarak pil tarafından doldurulur ve sonra çekim sırasında devreye girerek depolanmış olan yüksek enerjiyi flaşa gönderir. Bu sayede anlık şekilde yüksek bir ışık görülür. Flaşın biriken enerjiyi hemen harcaması süperkapasitörler yardımıyla olmaktadır. Ani bir şekilde deşarj olabilme becerisi de flaşın ışığının maksimum derece parlak olmasını sağlar (Lu *et al.* 2013).

Süperkapasitörler ani salınımın gerekmediği LED aydınlatmalı el fenerlerinde de kullanılır. Fenerler sarjdayken endüstriyel bir örneği güneş enerjisiyle ortalama bir saat içerisinde USB'yle 90 saniye içerisinde sarj olabilmekte ve ortalama 2 saatlik bir kullanım ömrü vermektedir (Lu *et al.* 2013).

Yukarıda verilen örneklerde de görüleceği üzere süperkapasitörler faaliyet alanlarına göre farklılık göstermektedir. Aşağıdaki tabloda süperkapasitörlerin kullanım alanlarına göre hem düşük hem de yüksek geriliminin gerekli olduğu cihazlar gruplandırılmıştır (Mastragostino 2010).

Tablo 2. Düşük ve Yüksek Gerilimlerde Süperkapasitörler Faaliyetleri

(<10 V) Düşük Gerilim	(>10 V) Yüksek Gerilim
Duman detektörlerindeki, güvenlik alarm sistemlerindeki ve uzaktan algılama aletlerindeki UPS	Güneş enerjisi araçları, UPS, mekanik hareketlendiriciler, motor ateşleme, ses şiddetlendirilmesi, infra-yapı elemanları, elektrikli arabalar, taşımacılık, askeri ve uzay pazarı alanları
CMOS devrelerinde, CD'lerde, video kameralarında, VCR'larda, bilgisayarlarda ve radyo saatlerinde hafıza koruması	

Dünyada her geçen gün karbondioksit salınımının artması otomobil üreten firmaları elektrikli hibrit ya da sıfır CO₂ salınımlı araçlar geliştirmek için ilham kaynağı olmuştur. Bu önemli firmalardan biri olan Volvo, bataryaların enerjisinin depolanması için oldukça eski teknolojiler olduğunu belirtmiş ve enerji depolanması için süperkapasitörlere yönelmişlerdir. Polimer ve karbon fiber temelli olan bu süperkapasitörlerin gövde elemanı olarak da kullanılması için, ek bir ağırlığa neden olan batarya bölmesine olan mecburiyet de ortadan kalkmıştır.

X-Işını Kırınımı

X-ışını kırınımı (XRD), X-ışınları ile madde örnekleri arasındaki etkileşimleri inceleyerek, örneklerin kristal yapılarını, kristal boyutlarını ve kristal yapısında meydana gelen değişiklikleri belirlemeye yardımcı olur. XRD toz, katı ve sıvı numunelerin faz bileşimi, kristal yapısı ve yönelimi gibi fiziksel özellikleri analiz etmek için kullanılan çok yönlü, bir tekniktir (Cullity 2009).

XRD, bir malzemenin kristalografik yapısını belirlemek için malzeme biliminde kullanılmaktadır. XRD, bir malzemeyi gelen X-ışınları ile ışınlayarak ve ardından malzemedan ayrılan X-ışınlarının yoğunluklarını ve saçılma açılarını ölçerek çalışır. XRD temel olarak Bragg Yasası adı verilen bir prensipe dayanır. Bu yasa, paralel bir ışık demetinin kristal düzleminden geçerken belirli bir açıda kırıldığında, X-ışınlarının oluşturduğu kırınım desenlerinin gözlemleneceğini ifade eder. Kristal düzlemi aralığı ve kırınım açısı, kristalin yapısındaki atom düzenlemesine ve atomlar arasındaki mesafelere bağlıdır.

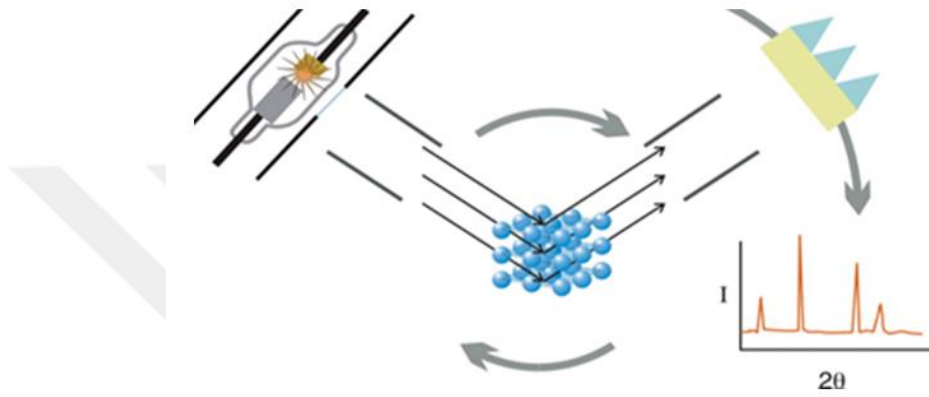
XRD tekniği, genellikle kristal yapılarının belirlenmesi, kristal boyutlarının hesaplanması ve kristal yapısındaki değişikliklerin tespit edilmesi için kullanılır. Malzemelerin kimyasal bileşimi hakkında bilgi sağlamaz, ancak kristal yapıları hakkında detaylı bilgiler sunar (Tanak 2010). X-ışınları, elektromanyetik spektrumun yüksek enerjili bir bölümünü temsil eder ve oldukça kısa dalga boylarına sahiptirler. Bu özellikleri, atom düzenlemeleri ve aralarındaki mesafeler hakkında bilgi taşıyacak şekilde kristallerle etkileşime girmelerini sağlar Bragg Yasası, XRD veya elektromanyetik dalgaların kristallerden kırılması durumunda ortaya çıkan kırınımın açıklanmasına yönelik temel bir fiziksel prensiptir. Bragg Yasası şu şekildedir:

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

Burada; n, pozitif bir tam sayıdır ve kırınım sırasında ortaya çıkan düzenli kırılma koşullarını ifade eder. λ , kırınım için kullanılan elektromanyetik dalganın dalga boyunu temsil eder (genellikle X-ışınları için kullanılır). d, kristalin düzlem aralığını ifade eder. Bu, kristal

yapıdaki düzenli atom düzlemleri arasındaki mesafeyi belirtir. θ , kırınım açısıdır. Bu, gelen X-ışını demetinin kristal düzlemiyle yaptığı açıyı ifade eder.

Bragg Yasası'na göre, X-ışınları bir kristal yapıya düşerken, düzlemsel aralığı d olan kristal düzlemlerinden kırılırlar. Eğer gelen X-ışınlarının açısı θ , kırınım açısı olan θ ile uyumlu olacak şekilde, $2d \sin\theta$ şartını sağlarsa, oluşan kırınım dalgaları birbirleriyle uyumlu olarak etkileşime girer ve kırınım desenleri oluşur. Şekil 26'da gösterildiği gibi bu desenler, çeşitli detektörlerle tespit edilerek kristal yapının atom düzenlemeleri ve atomlar arasındaki mesafeler hakkında bilgi elde edilmesini sağlar.



Şekil 26. XRD cihazı çalışma mekanizması.

Soğurma Ölçüm Sistemi

Soğurma spektrofotometrisi, yarıiletkenlerin yasak enerji aralığını ve optik özelliklerini belirlemede yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemle yapılan ölçümler, yarıiletken malzemelerin optik spektrumunu analiz ederek, elektronların enerji seviyeleri arasındaki geçişlerin frekanslarını tespit etmeye yardımcı olur.

Soğurma spektrofotometrisi, elektromanyetik radyasyonun yarıiletken malzeme üzerinde soğurulma (absorpsiyon) spektrumunu inceleyerek çalışır. Malzeme üzerine bir ışık demeti gönderildiğinde, ışık belirli dalga boylarında soğurulabilir. Eğer ışığın frekansı, malzemenin atomlarının elektronlarını yükseltmek veya düşürmek için gerekli enerji düzeyleriyle rezonansa gelirse, soğurma meydana gelir. Bu, malzemenin yasak enerji aralığındaki elektron enerji seviyeleriyle ilgili bilgileri ortaya çıkarır.

Yarıiletkenlerin yasak enerji aralığı, elektronların valans bandı (yapılanma ve iletkenlik için uygun seviyeler) ve bağ enerjisi ile ayrılan yasak bölgesidir. Elektronların yasak enerji aralığından uygun dalga boyunda elektromanyetik radyasyonu emerek yükseltilmesi, malzemenin optik soğurma aralığını tanımlar (Fox 2001).

Soğurma sürecinde elektromanyetik dalga enerjisi, malzeme tarafından absorbe edilir ve dalganın enerjisinde bir azalma meydana gelir. Beer-Lambert yasasına göre; d kalınlığında herhangi bir malzeme, elektromanyetik dalga ile etkileştiğinde soğurma, frekansının fonksiyonudur. Aynı zamanda ışığın soğurulma miktarı, soğurma katsayısı

$$I = I_0 e^{-ad} \quad (3)$$

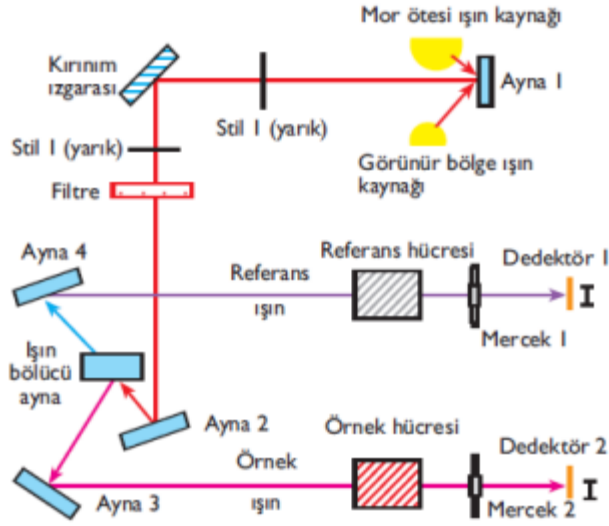
eşitliği ile verilir. Burada, I_0 ; malzeme üzerine gönderilen elektromagnetik dalganın şiddetini, I ; d kalınlığındaki materyalden geçen elektromagnetik dalganın şiddetini ve a ;soğurma katsayısını ifade etmektedir (Fox 2001).

Soğurma spektrumundan elde edilen $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim fonksiyonu, yarıiletkenin yasak enerji aralığını tespit etmek için önemli bir role sahiptir.

Bu ölçümler sırasında numune üzerine düşen ışık demeti, malzemenin soğurma bölgesinde ilerlerken belirli frekanslarda (dalga boylarında) soğurulur. Işın, malzemedan geçebilir veya yansıyabilir de. Soğurma, ışığın malzemenin atomlarının geçiş frekansıyla rezonansa gelmesi durumunda oluşur. Işığın frekansı $h\nu$, malzemenin yasak enerji aralığı ile ilgili bilgi sağlar.

$(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim fonksiyonu, optik soğurma aralığındaki $(\alpha h\nu)^2$ ve ışığın frekansı $h\nu$ arasındaki ilişkiyi ifade eder. Bu değişim fonksiyonu genellikle bir grafik olarak çizilir ve $\alpha h\nu$ değeri 0 noktasında kestiği nokta, malzemenin yasak enerji aralığını verir. Yasak enerji aralığı, valans bandı (yapılanma ve iletkenlik için uygun enerji seviyeleri) ve bağ enerjisi arasındaki enerji boşluğunu ifade eder.

Fonksiyonun, $\alpha h\nu=0$ noktasını geçtiği enerji değeri, numuneye ait yasak enerji aralığını belirlemek için kullanılır. Bu yöntem, yarıiletkenlerin karakterizasyonu ve optik özelliklerinin analizi için yaygın bir araçtır. Yasak enerji aralığı ve bant tipi, malzemenin kullanımı ve özellikleri açısından önemli bilgiler sağlar (Bagde *et al.* 2003).



Şekil 27. Soğurma ölçüm sisteminin şematik gösterimi

Enerjisi $h\nu$ olan bir ışının, numunenin yasak enerji aralığı E_g 'den küçük olması durumunda ($h\nu < E_g$), numune tarafından soğurulma olmaz ve $\alpha(h\nu) = 0$ olur. Bu durumda, numunenin optik bant aralığı da yok demektir.

Ancak, $h\nu \geq E_g$ durumunda numunenin soğurma spektrumu ortaya çıkar ve $\alpha(h\nu) \neq 0$ olur. Bu durumda, numunenin bant aralığı, $\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/n}$ eşitliği ile hesaplanabilir. Burada, n değeri numunenin bant tipini belirtir. Eğer $n = 0,5$ ise, numunenin bant aralığı direk banttır. Bu durumda, $\alpha h\nu$ doğrusal olarak enerji ile orantılıdır. Eğer $n = 2$ ise, numunenin bant aralığı indirekt banttır. (Otto *et al.* 2011).

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi

FTIR, Fourier Dönüşü Kızılötesi Spektroskopisi'nin kısaltmasıdır. Kızılötesi (IR) spektroskopisi, bir maddenin kızılötesi bölgedeki ışığı soğurma ve yayma özelliklerini inceleyerek moleküler yapı ve kimyasal bağları hakkında bilgi sağlayan analitik bir tekniktir.

FTIR spektroskopisi, gelişmiş bir kızılötesi spektroskopi yöntemidir. Bu teknikte, kızılötesi ışık numune üzerine gönderilir ve numunenin ışığı soğurup soğurmama yeteneği ölçülür. Numune, IR ışığı tarafından emilirse, moleküllerin bağ titreşim modlarına göre karakteristik spektral emilim çizgileri elde edilir.

FTIR spektroskopisi, kullanılan Fourier dönüşümü (Fourier Transform, FT) teknolojisi sayesinde gelişmiştir. Bu teknoloji, kızılötesi ışığın zamanla değişen sinyalleri olarak toplanmasına ve daha sonra matematiksel olarak işlenmesine dayanır. Bu dönüşüm yöntemi, daha hızlı ve daha hassas spektrumların elde edilmesini sağlar.

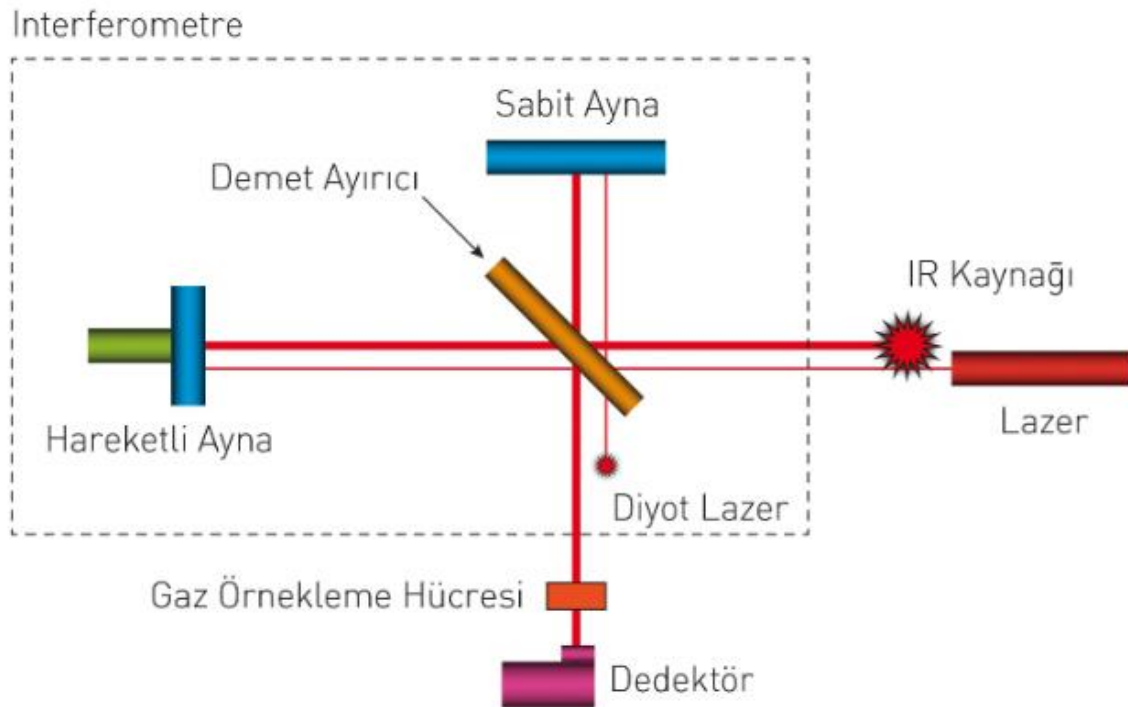
FTIR spektroskopisi, organik ve inorganik bileşiklerin analizi için yaygın olarak kullanılır. Kimyasal bağlar, fonksiyonel gruplar, moleküler yapı ve numunenin kimyasal özellikleri hakkında ayrıntılı bilgiler sağlar (Cantor 1980).

FTIR cihazı, yapı içerisindeki bağların titreşim hareketlerine dayanan kızılötesi ışığın bir dipol momente sahip madde ile etkileşimi sonucu kullanılır. Bu spektroskopik tekniği, incelenmek istenen örneklerin yapısal, kompozisyonel ve fonksiyonel bilgilerini sağlamak için kullanır. Temel olarak, bu teknik, incelenen madde tarafından kızılötesi ışığın emilmesi ilkesine dayanır. Her bir bağın titreşim hareketi belirli bir enerji seviyesinde soğurulur ve bu enerji zamanın bir fonksiyonu olarak ölçülerek işlenir. Elde edilen veriler, dalga boyuna karşı grafiksel olarak gösterilerek spektrumlar oluşturulur (Lin 2012).

FTIR spektroskopisi, bir molekül veya bileşik yapısındaki bağlar hakkında tanımlayıcı bilgiler verir. Organik bileşiklerin aynı olup olmadığı, saflık düzeyi, yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri ve organik yapının türü (aromatik veya alifatik) gibi önemli bilgiler elde edilebilir. Katı ve sıvı numuneler için kalitatif analiz yapmak da mümkündür (Onno *et al.* 2011).

Taramalı Elektron Mikroskopisi

Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM), yüzeyleri ve yüzey yakın bölgeleri incelemek için kullanılan güçlü bir mikroskoptur. SEM, elektronların numunenin yüzeyiyle etkileşime girdiği bir görüntüleme tekniğidir ve numunenin yüzey morfolojisini ve kompozisyonunu yüksek çözünürlüklü olarak görselleştirmeyi sağlar.

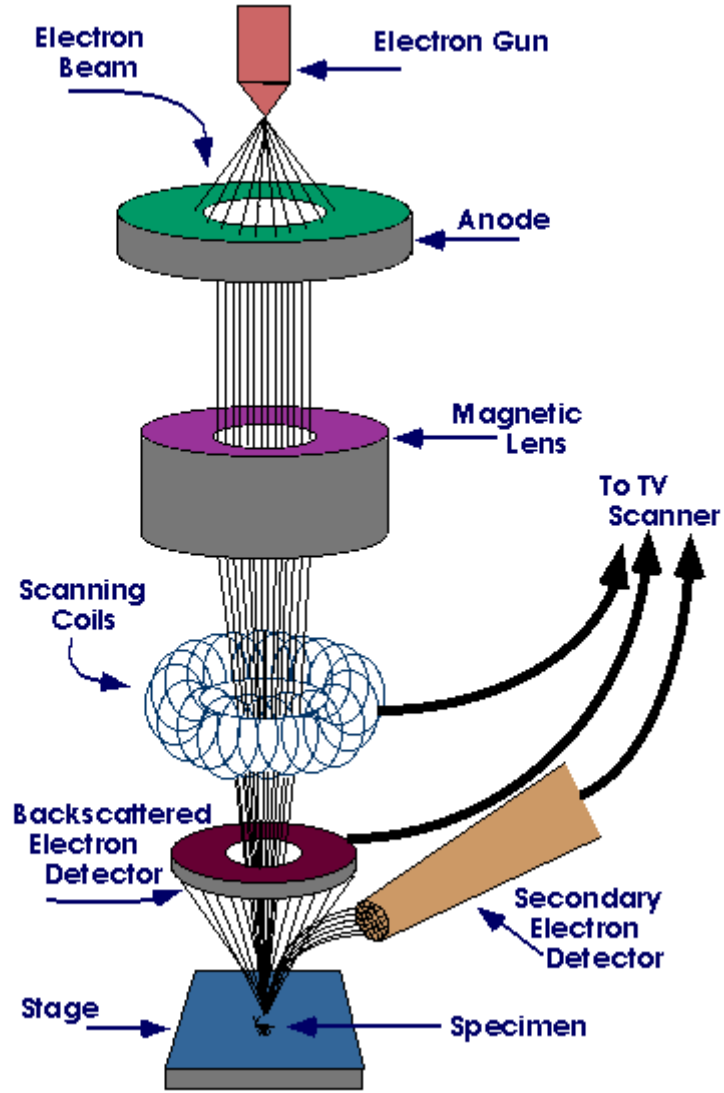


Şekil 28. Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM).

SEM çalışma prensibi şu şekildedir: Elektron kaynağından gelen yüksek enerjili elektron demeti, numunenin yüzeyine odaklanır. Numunenin yüzeyi, bu elektron demetiyle etkileşime girerek elektronlar saçar ve yansıtır. Aynı zamanda, numune üzerinden saçılan ve yansıyan elektronlar detektörlere yönlendirilir. Bu detektörler, elektronların dağılımını algılayarak yüzeydeki topografik bilgileri ve örnek üzerindeki yapısal ayrıntıları toplar.

SEM, numunenin üç boyutlu yüzey yapısını ve morfolojisini görselleştirme yeteneği sayesinde yaygın olarak kullanılan bir analitik araçtır. Bu yöntemle, malzeme bilimi, kimya, biyoloji, jeoloji, tıp ve diğer birçok alanda kullanılan numunelerin yüzey özellikleri, parçacık boyutları, yüzey kaplamaları, hücre yapıları, minerallerin yapısı, mikroorganizmaların morfolojisi gibi birçok özelliği incelenebilir.

SEM, yüksek çözünürlüklü görüntüler üretebilir ve detaylı mikro yapılara ve yüzey morfolojisine erişim sağlar. Ayrıca, enerji dağılım spektroskopisi (EDX) adı verilen bir analitik tekniğiyle birleştirilerek, numunelerin kimyasal bileşimi hakkında bilgi de elde edilebilir. Bu nedenle SEM, araştırma ve endüstriyel uygulamalarda geniş bir kullanım alanına sahip önemli bir analiz aracıdır. Şekil 29'da SEM cihazının şematik gösterimi gösterilmiştir.



Şekil 29. SEM cihazının şematik görüntüsü

Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi

EDX, SEM'e bağlı olarak kullanılan ve numunenin yapısını ve kompozisyonunu belirlemek için kullanılan bir X-ışını spektrometresidir.

EDX analizi, numunenin taramalı elektron mikroskobu altında çalışırken numuneye gönderilen elektron demetinin numunenin yüzeyiyle etkileşime girmesi sonucunda yayılan X-ışınlarını detekte eder. Numune, bu elektron demetiyle etkileşime girdiğinde, numune tarafından karakteristik X-ışınları üretilir. Her element, kendine özgü enerji seviyesine sahip X-ışınları üretir. EDX cihazı, bu X-ışınlarını algılar ve her elementin enerji karakteristiğine dayanarak numunenin kimyasal bileşimini tespit eder.

EDX analizi, numunenin elementel bileşimini, yüzey dağılımını ve elementlerin miktarlarını belirlemek için kullanılır. Bu analitik teknik, malzeme bilimi, kimya, metalurji, jeoloji, biyoloji ve endüstriyel uygulamalar gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılır.

EDX analizi, SEM ile birleştirilerek numunelerin kimyasal bileşimini ve yapısal özelliklerini incelemek için güçlü bir araçtır. Ayrıca, numunelerin yüzey morfolojisini ve kompozisyonunu yüksek çözünürlükte görselleştirmeye de yardımcı olur.

Raman Spektroskopisi Sistemi

Işık, maddeyle etkileştiğinde, fotonlar üç farklı şekilde davranabilir: soğrulabilir, saçılabilir veya numune ile etkileşmeden geçebilirler. Eğer gelen fotonun enerjisi, bir molekülün temel ve uyarılmış enerji seviyeleri arasındaki farka eşitse, foton bu molekül tarafından soğrulur ve molekül üst uyarılmış enerji seviyesine geçer. Fotonun molekül ile etkileşip saçılma olayına uğraması da mümkündür ve bu durumda fotonun enerjisinin, molekülün iki enerji seviyesi arasındaki farka tam olarak uyması gerekmez (Smith and Dent 2005).

Raman spektroskopisi, numunelerin görünür bölge veya monokromatik ışıklardan oluşan güçlü bir lazer kaynağıyla ışınlanması ve saçılan ışığın belirli bir açıdan ölçülmesi esasına dayanan bir analitik tekniktir. Bu yöntemde, moleküllerin şiddetli bir monokromatik ışın demeti ile etkileşmesi sonucunda ışık absorpsiyonu olayı gerçekleşmezse, ışık saçılma olayı meydana gelir (Skoog *et al.* 2006)

Işık saçılması sırasında, saçılan ışığın büyük bir kısmının enerjisi, madde ile etkileşen ışığın enerjisi ile aynıdır ve bu tür elastik saçılma olayına "Rayleigh saçılması" denir. Elastik olmayan saçılma olayı olarak, saçılan ışığın enerjisinin çok küçük bir kısmı, girişimde bulunduğu ışıkla enerji farkı taşır ve bu olaya "Raman saçılması" adı verilir.

Raman saçılması, Rayleigh saçılmasına göre 10^4 - 10^5 kat daha şiddetli bir saçılmış ışık üretir. Ancak, Rayleigh saçılması yalnızca tek bir pik verir ve titreşim geçişleri hakkında bilgi sağlamaz. Öte yandan, Raman saçılması sırasında saçılan ışığın enerjisi, molekül ile etkileşen ışığın enerjisiyle karşılaştırıldığında artan veya azalan bir miktarlarla değişir. Bu nedenle, Raman saçılmasının spektroskopik incelemesi ile moleküllerin titreşim enerji seviyeleri hakkında bilgi elde edilebilir. Bu tür spektroskopik yöntem "Raman spektroskopisi" adı verilir (Aydoğan 2015).

Raman spektroskopisinde, etkileşimde bulunan molekül ile etkileşen ışığın dalga boyu farkları ölçülerek saçılan ışığın dalga boyu üzerindeki bu farklar analiz edilir. Bu tür farklara "Raman kayması" denir. Son yıllarda, moleküllerle etkileşen ışık kaynağı olarak genellikle lazer benzeri kaynaklar kullanıldığından, bu yöntem "Lazer Raman Spektroskopisi" adı da verilir.

Döngüsel voltametri

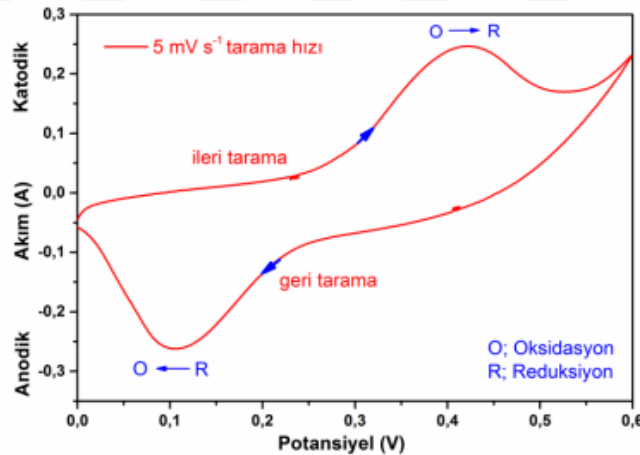
Döngüsel voltametri (CV), elektrokimyasal analiz için kullanılan bir deney tekniğidir. Bu yöntem, elektrot yüzeyindeki bir elektrokimyasal tepkimenin akım-potansiyel ilişkisini incelemek ve elektrokimyasal olayların kinetikleri, mekanizmaları ve elektrokimyasal davranışları hakkında bilgi sağlamak amacıyla kullanılır. Döngüsel voltametri, elektrokimyasal reaksiyonların nitel ve kantitatif analizini gerçekleştirmek için yaygın olarak kullanılan önemli bir araştırma yöntemidir. Ortalama kapasitans, CV grafiği yardımıyla Denklem 4 ile hesaplanmaktadır.

$$C = \frac{Idt}{dV} \quad (4)$$

Burada (I); akım (Amper) ve (dV/dt); voltaj tarama oranıdır.

Döngüsel voltametri deneyinde, elektrot üzerindeki potansiyel zamanla doğrusal olarak değiştirilir. Potansiyel, önceden belirlenmiş bir başlangıç değerinden belirli bir aralıkta arttırılıp azaltılır. Bu değişim sırasında akım da kaydedilir ve akım-potansiyel eğrisi çıkarılır. Döngüsel voltametrde, genellikle ileri ve geri yönlü gerilim tarama hızları da kullanılabilir. İleri ve geri yöndeki tarama hızları aynı olabileceği gibi, farklı tarama hızları veya daha fazla çevrim de uygulanabilir (Wang 2006).

Süperkapasitörlerle ilgili çalışmalarda, malzemelerin kapasitif davranışlarını elektrokimyasal olarak karakterize etmek için, özel olarak hazırlanmış bir elektrot yüzeyine kaplanmış olan malzemenin CV ölçümleri alınmaktadır. CV deneyinde, elektrot üzerindeki potansiyel zamanla doğrusal olarak değiştirilir ve bu değişim sırasında akım da kaydedilir. Malzeme, elektrot yüzeyine kaplanarak çevrimli voltametri deneyi ile karakterize edilir. (Wang *et al.* 2012).



Şekil 30. Tersinir redoks reaksiyonları için tipik bir döngüsel voltametri $O + ne \leftrightarrow R$.

Belirli bir potansiyel aralığında CV eğrisinin altında kalan alan hesaplanarak, elektrot tabakası içerisine biriktirilen yük miktarı bulunabilir.

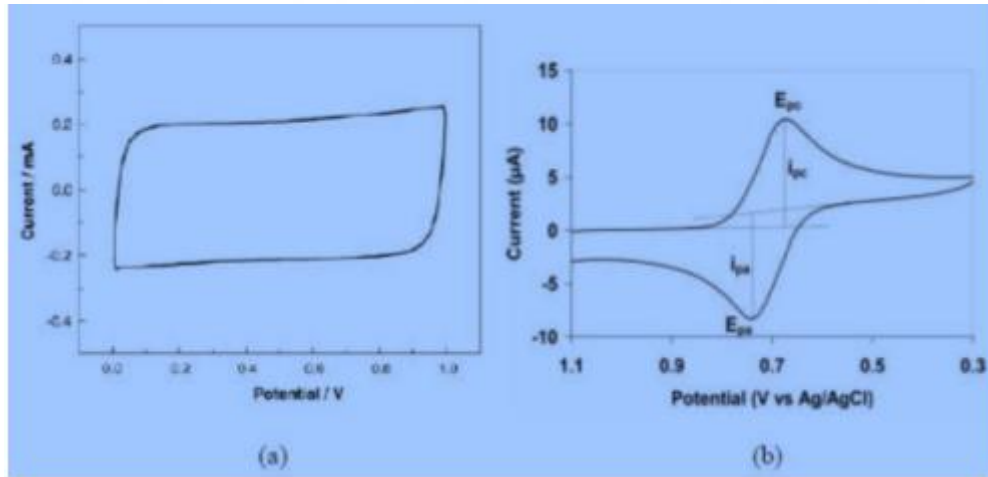
Ara yüzey kapasitansı (C_i) Denklem 5 bağıntısı kullanılarak hesaplanmaktadır.

$$C_i = \frac{C}{A} \quad (5)$$

Buradaki (A); elektrolite daldırılan aktif malzemenin alanıdır. Süperkapasitörün spesifik kapasitansı S_c ($F\ g^{-1}$) ise denklem 6'da verilmektedir. Buradaki m (g); altlık malzeme üzerindeki biriken aktif materyalin kütlesidir (Nakamura *et al.* 1996).

$$S_c = \frac{C}{m} \quad (6)$$

Dikdörtgen şekilli CV eğrisi, elektrokimyasal reaksiyonların hızının yeterince hızlı olduğu ve yüksek elektriksel iletkenliğe sahip bir süperkapasitörün tipik davranışını yansıtır. Ancak, pseudokapasitif etkilerin varlığı, CV eğrisinin dikdörtgen olmayan bir şekle sahip olmasına neden olabilir. Pseudokapasitif etki, elektrokimyasal reaksiyonların hızının daha yavaş olduğu ve katı elektrot yüzeyinde gerçekleşen redoks reaksiyonlarından kaynaklanır. Pseudokapasitif etkilerin varlığı, süperkapasitörün yalnızca fiziksel yüzey alanına dayalı olmayan, elektrokimyasal reaksiyonlar tarafından da depolanan enerji kapasitesini gösterir.



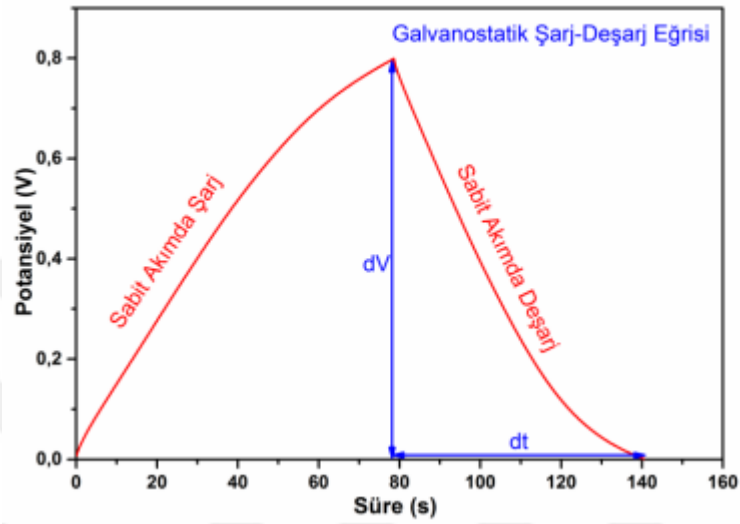
Şekil 31. a) İdeal bir süperkapasitör, b) Pseudokapasitörün CV eğrileri (Gürten 2016).

Galvanostatik Şarj/Deşarj

Galvanostatik şarj/deşarj (GCD), süperkapasitör gibi elektrokimyasal depolama cihazlarının performansını karakterize etmek için kullanılan bir deney yöntemidir. Bu yöntemde, süperkapasitör örneği belirli bir akım (genellikle sabit bir akım) ile şarj edilir ve ardından aynı büyüklükteki akım iledeşarj edilir.

GCD deneyi, süperkapasitörün kapasitansını, enerji depolama ve deşarj süreçlerinin hızını, enerji verimliliğini ve döngü ömrünü anlamak için kullanılır. Şarj ve deşarj sırasında akım-potansiyel (I-V) eğrileri elde edilir ve bu eğrilerden kapasitörün kapasitansı, iç direnci ve elektrokimyasal performansı gibi bilgiler elde edilir.

GCD deneyi, süperkapasitörün uygulama alanlarına ve performansını iyileştirmek için yapılacak geliştirmelere yönelik önemli veriler sağlar (Yu *et al.* 2013).



Şekil 32. Spesifik kapasitansın hesaplandığı galvanostatik şarj-deşarj eğrisi.

MATERYAL VE YÖNTEM

Metal Oksit/Hidroksit

Metal oksit/hidroksitler (MnO_2 , NiO , Co_3O_4 , SnO_2 vb.), polimer malzemelere göre daha iyi elektrokimyasal kararlılık sergilemekle beraber, karbon temelli malzemelere kıyasla daha yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir. Bu malzemeler sadece yük depolamakla kalmayıp, ayrıca elektrolit iyonları ile elektrot malzemesi arasında gerçekleşen elektrokimyasal faradayik reaksiyonlar ile de yük depolamaktadır (Wang *et al.* 2012) Geçiş metallerinin oksitli bileşiklerinin elektrokimyasal davranışı, su tutma özelliğine elektrot malzemesinin yapısına ve elektrolite bağlıdır. İyonların iç bölgeye difüzyonunu suyun yapısı kolaylaştırır. Bu nedenle, elektrokimyasal ölçümler yaparken geçiş metallerinin oksitli bileşikleriyle oluşturulan elektrot malzemeleri için sulu elektrolitler tercih edilir (Augustyn *et al.* 2014). Mangan oksit (MnO_2), farklı kristal yapıları ve fazlarına sahip olması ayrıca yüksek aktivitesi nedeniyle pseudokapasitör elektrot malzemesi olarak kullanılmaktadır (Zhu *et al.* 2015).

Mangan oksit, aktif bir elektrot malzemesi olarak kullanılır. Düşük moleküler ağırlık ve çoklu elektron reaksiyonları içermesi, onun enerji ve güç yoğunluğunun oldukça iyi olmasını sağlar. Kristal yapıya bağlı olarak elektriksel iletkenliği 10^{-3} ile $10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ aralığında değişir. Yük depolama işlemi, mangan oksit elektrot malzemesinin hem ince film yüzeyinde hem de tamamında gerçekleşir. Mangan oksitin teorik kapasitesi 1370 F g^{-1} dir. Ancak, ince film yüzeyin kalınlığında ki artışa bağlı olarak bu kapasite değeri $200\text{-}250 \text{ F g}^{-1}$ arasında değişir. (Zhang *et al.* 2015).

İndiyum Kalay Oksit

Bikristal ve yönelim tercihli olmayan kübik yapıya sahip İndiyum Kalay Oksit (ITO) filmi, 3,5 ile 4,3 eV bant aralığında ve 10^{21} cm^{-3} maksimum taşıyıcı yük yoğunluğuna ulaşabilmektedir. ITO ($\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$) aynı zamanda yakın kızıl-ötesi ışık ve görünür bölgede bulunması sayesinde saydam özellik gösterir ve düşük elektriksel dirence sahiptir. Uzun süredir araştırmacıların yoğun ilgi gösterdiği ITO filmi, yüksek ışık geçirgenliği, kızıl ötesi yansıma özelliği, iyi elektriksel iletkenlik, mükemmel bir altlık bağlılığı sergileme ve kimyasal inertlik gibi özellikleri nedeniyle pek çok çalışmada kullanılan bir taban malzemedir. Katkı miktarına bağlı olarak öz direnç değeri değişmektedir (Quaas 1998). Geniş kullanım alanı nedeniyle bu çalışmada;

Geçirgenlik	>78%
Yüzey direnci	15-25 Ω/cm^2
Kalınlık	600-1000 Å'dur.

özelliklerine sahip Aldrich marka ITO altlık (substrate) kullanılmıştır.

Tüm bu özellikleri ile ITO yaygın kaplama elektrotu olarak:

- 1) Elektrolünimesans cihazlarında,
- 2) Optoelektronik cihazlarda,
- 3) Fotovoltaik hücrelerde,
- 4) Elektrokromik cihazlarda,
- 5) Sensörlerde,
- 6) Sıvı kristal ekranlarda,
- 7) Saklama türü katot ışını tüplerinde,
- 8) Biyolojik cihazlarda,
- 9) Isı yansıtıcı aynalarda,
- 10) Düz panel ekran cihazlarda

kullanılmıştır (Alam and Cameron 2000).

Kadmiyum , simgesi Cd olan gümüş beyazlığında bir elementtir. Kimyasal özelliklerinden dolayı elektronik, elektrik, seramik ve pil teknolojilerinde kullanılan önemli bir geçiş metalidir. Ancak, kadmiyum aynı zamanda kanserojen ve toksik bir element olarak bilinir. Kadmiyum hacim merkezli kübik kristal yapıya sahip olmakla beraber atom numarası 48, ergime sıcaklığı 321,7 °C, atom ağırlığı 112,40 gr/mol, kaynama noktası 767 °C, yoğunluğu 8,65 gr/cm³, buharlaşma ısısı 99,87 kJ/mol, ısı kapasitesi 26,020 J/molK olan elementtir. Genellikle kadmiyum oksit, kadmiyum klorür veya kadmiyum sülfat olarak bulunur. Kadmiyum oksit ayrıca düşük elektrik direnci, yüksek iletim katsayısı gibi bir dizi ilginç özelliğe sahip yarı iletken bir malzemedir. Kristal yapısı, umut verici optik uygulamalar için büyük potansiyele sahiptir. Bu yapının içindeki kafes kusurları, bant aralığı enerjisinin çeşitlenmesine yol açarak güneş spektrumunun görünür bölgesinde yüksek optik geçirgenlik sağlar. Ayrıca, bu malzeme toksik organik bileşiklerin, boyaların, pigmentlerin ve çevresel kirlenmelerin fotokatalitik olarak parçalanmasına katkı sağlayabilir (Karunakaran 2009).

Gümüş, simgesi Ag olan, parlak, beyaz, değerli bir metalik elementtir. Atom numarası 47, kaynama noktası 1950 °C, atom ağırlığı 107,87 gr/mol, ergime noktası 961,9 °C ve özgül ağırlığı da 10,5 g/cm³'tür. Gümüş ise yüzey merkezli kübik kristal yapıya sahiptir. Gümüş, iyi bir elektriksel iletkenidir ve birçok elektronik uygulamada kullanılır. Gümüş katkısı, bir

malzemenin elektriksel iletkenliğini artırabilir ve bu nedenle elektriksel bağlantılar ve teller için yaygın bir tercih olabilir. İnce filmlerin band aralıkları, gümüş katkısı ile değiştirilebilir hale gelirken, bu değişiklik elektriksel iletkenliği etkileyerek bu numunelerin optoelektronik cihazlarda kullanılabileceğini göstermektedir (Ganesh *et al.* 2017)

ITO Altlıkların Temizlenmesi

Taban malzeme olarak kullanılan ITO altlık sırasıyla;

- 1) Kullanıma uygun olacak şekilde elmas kesici yardımıyla kesildi.
- 2) Deterjanlı su ile yıkandı.
- 3) Yıkandıktan sonra 10 dk boyunca ultrasonik olarak temizlendi.

Daha sonra deiyonize su içerisinde alınan ITO alt tabanlı ince filmler tekrar ultrasonik banyoda 10 dakika boyunca oda sıcaklığında muhafaza edilerek kurumaya bırakıldı. Kuruma tamamlandıktan sonra hassas terazi yardımıyla tartıldı. Yapılan bu temizleme ve kuruma aşamalarından sonra altlıklara numara verilerek Ağrı İbrahim Çeçen Üniversitesi Merkezi Araştırma ve Uygulama Laboratuvarı'nda bulunan Şekil 33'te gösterilen SILAR cihazının tutucu uçlarına sırasıyla yerleştirildi.

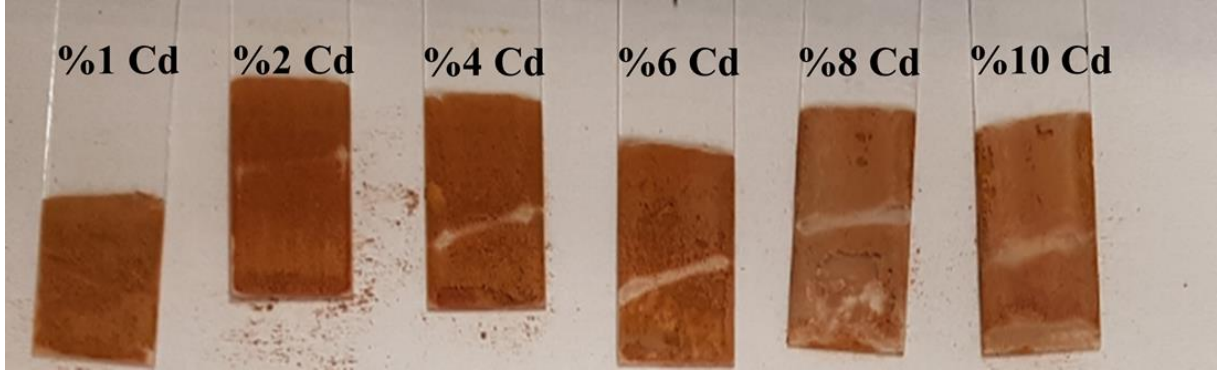


Şekil 33. Büyütme işlemlerinin gerçekleştiği SILAR cihazı.

Daha sonra katyonik çözelti, 0,1 M mangan nitrat ve 0,1 M gümüş ve kadmiyum nitrat (%1, %2,..., %10 oranlarında) olarak oluşturuldu. Anyonik çözelti olarak 11,2 pH'a ayarlanmış deiyonize (DI) su ve amonyum hidroksitten (% 29) oluşturuldu. Sonra, ITO altlık taban malzemeler sırasıyla 30 saniye boyunca katyonik çözeltiye ardından sonra 30 saniye boyunca anyonik çözeltiye batırıldı. Bu işlem bir döngüde gerçekleştirildi. Mn_3O_4 ince filmlerin düzgün

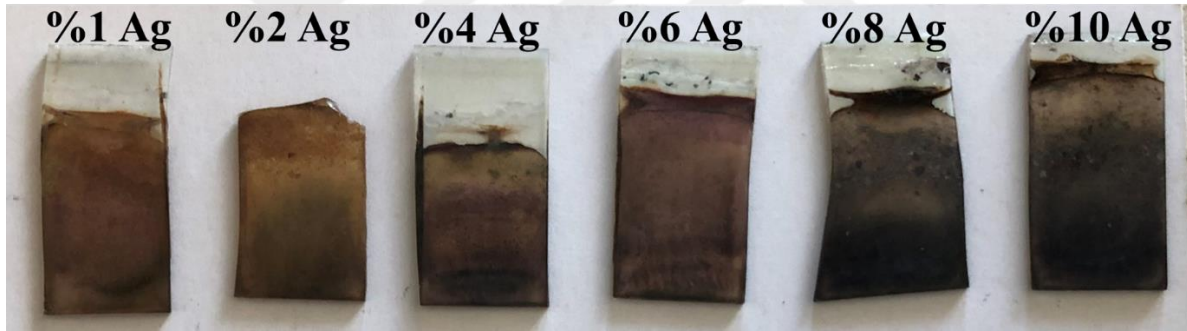
ve uygun kalınlığını elde etmek için, farklı katyonik öncüler için 150 SILAR döngüsü gerçekleştirildi.

Sırasıyla, %1, %2, %4, %6, %8, %10 oranlarında Cd ile katkılı elde edilen 6 adet manganez oksit ince filmler Şekil 34'te gösterilmiştir.



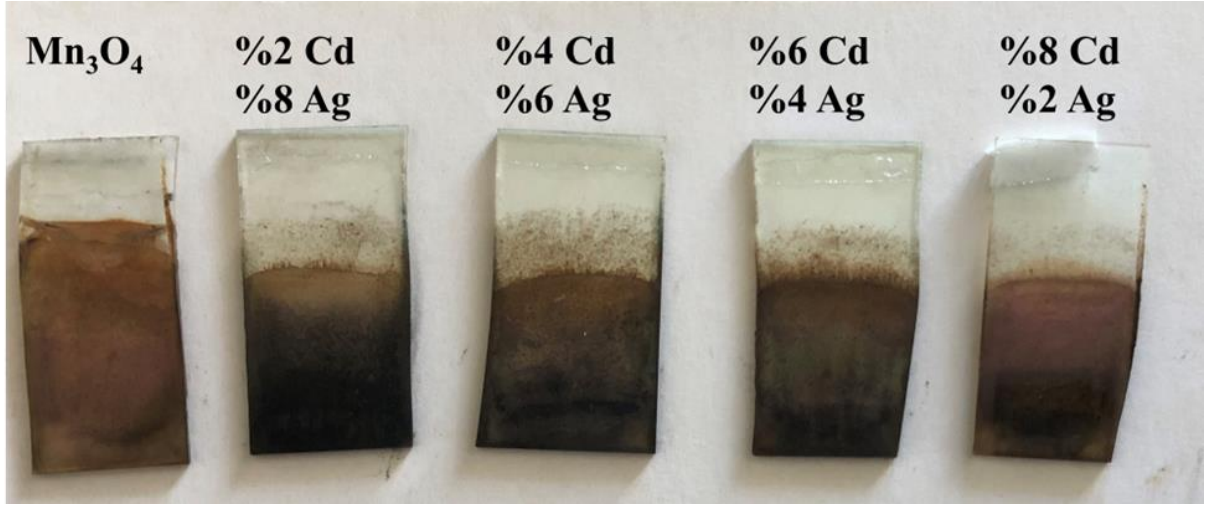
Şekil 34. %1, %2, %4, %6, %8, %10 oranlarında Cd ile katkılı Mn_3O_4 ince filmler.

Cd katkılı numunelere benzer şekilde %1, %2, ..., %10 oranlarında Ag katkılı 6 adet film elde edildi. Elde edilen Ag katkılı filmler Şekil 35'te gösterilmiştir.



Şekil 35. %1, %2, %4, %6, %8, %10 oranlarında Ag katkılı ince filmler.

Son olarak sırasıyla katkısız Mn_3O_4 , %2 Cd-%8 Ag, %4 Cd-%6 Ag, %6 Cd-%4 Ag ve %8 Cd-%2 Ag oranlarında katkılı 5 adet ince film elde edildi ve elde edilen filmler Şekil 36'da gösterilmiştir.



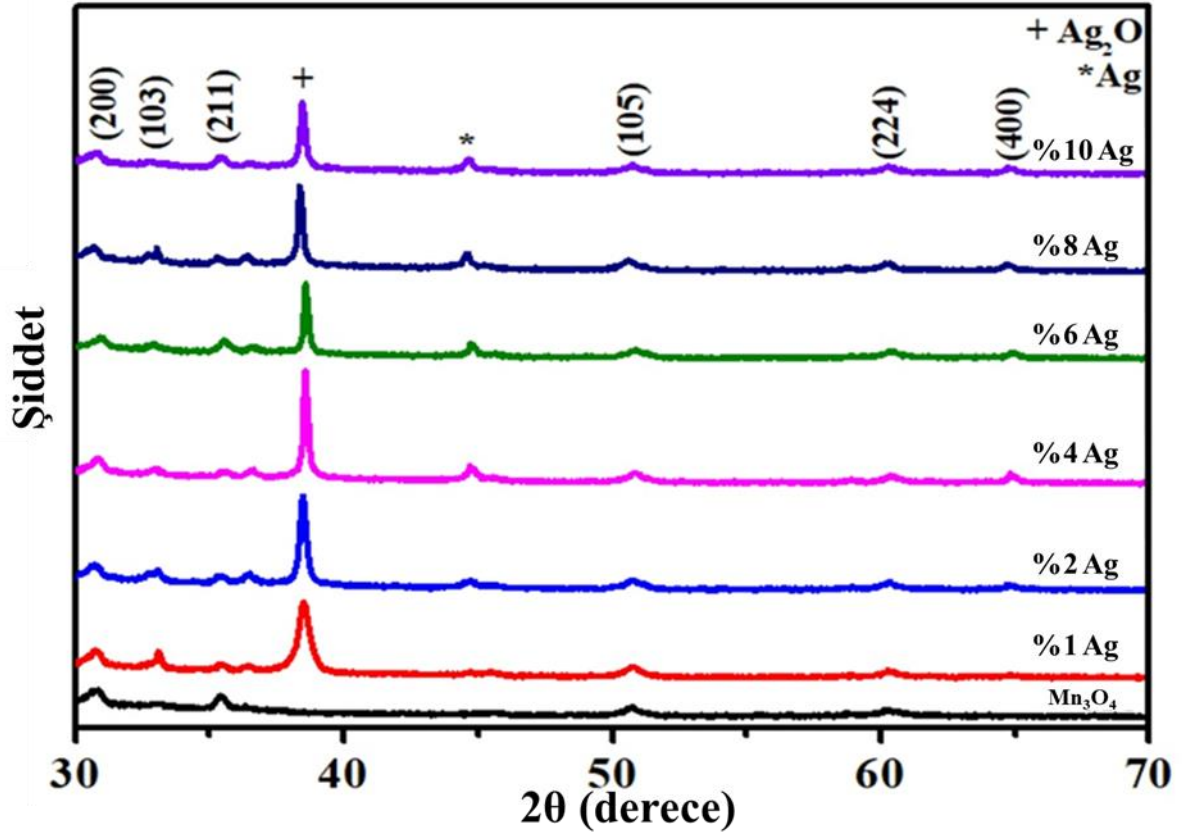
Şekil 36. Katkısız ve %2 Cd-%8 Ag, %4 Cd-%6 Ag, %6 Cd- %4 Ag ve %8 Cd-%2 Ag oranlarında katkılı Mn_3O_4 ince filmler.

Daha sonra katkısız ve farklı oranlarda Ag, Cd ve Ag-Cd ile katkılanmış Mn_3O_4 ince filmlerin karakterizyonu için XRD, SEM, Raman ve CV ölçümleri alındı.

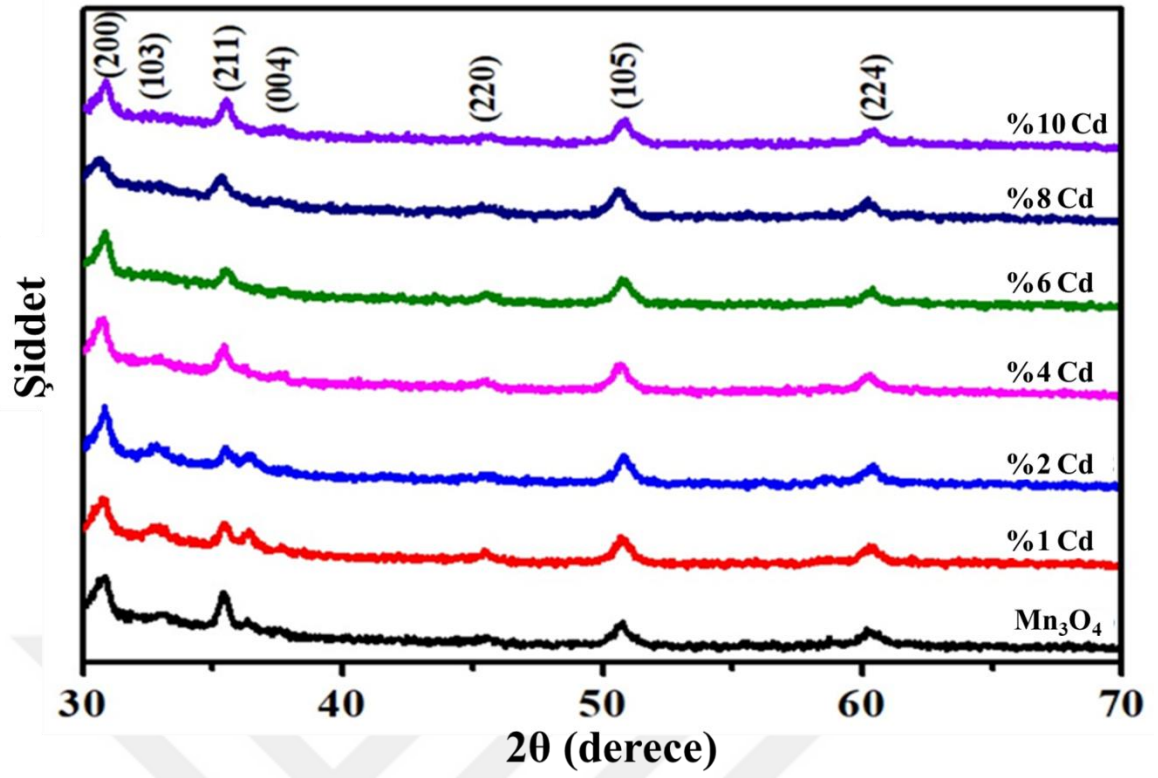
ARAŞTIRMA BULGULARI

X-Işını Kırınımı Ölçümleri

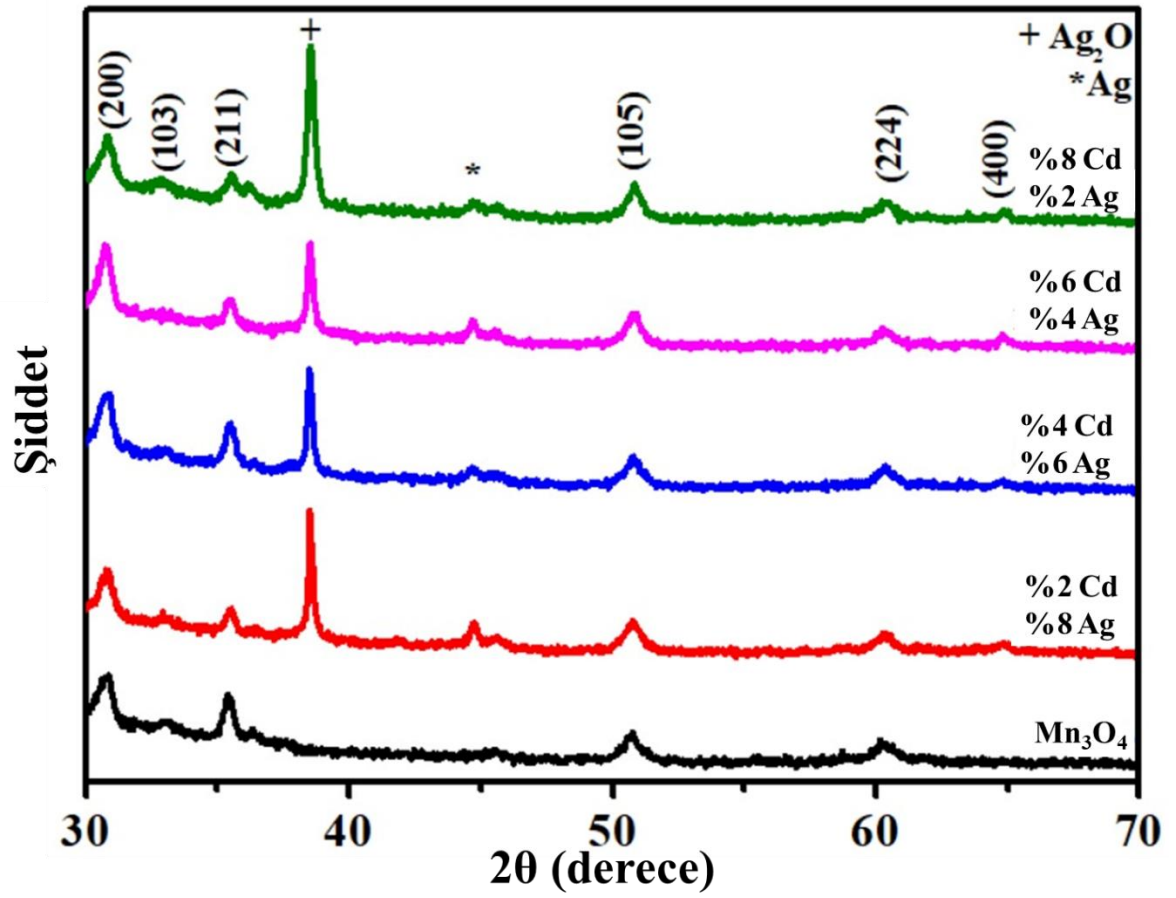
İnce filmlerin yapısal analizleri için Atatürk Üniversitesi Fizik Bölümü, Kristal Büyütme Laboratuvarında yer alan XRD- Bruker D2 Phaser Sistemi kullanılarak XRD ölçümleri alındı.



Şekil 37. Ag katkılı Mn₃O₄ ince filmlerin XRD spektrumları.



Şekil 38. Cd katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin XRD spektrumları.

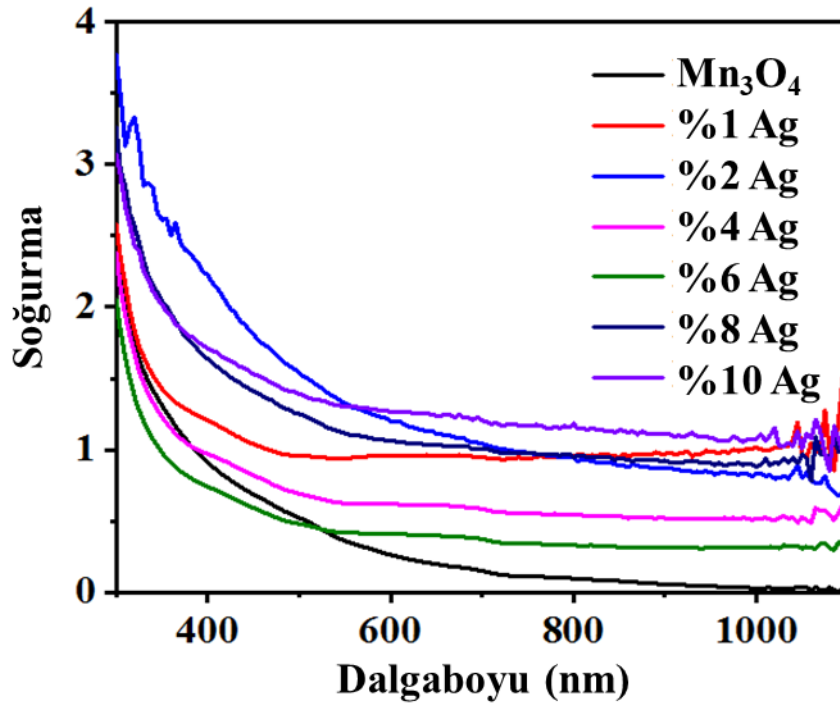


Şekil 39. Cd ve Ag katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin XRD spektrumları.

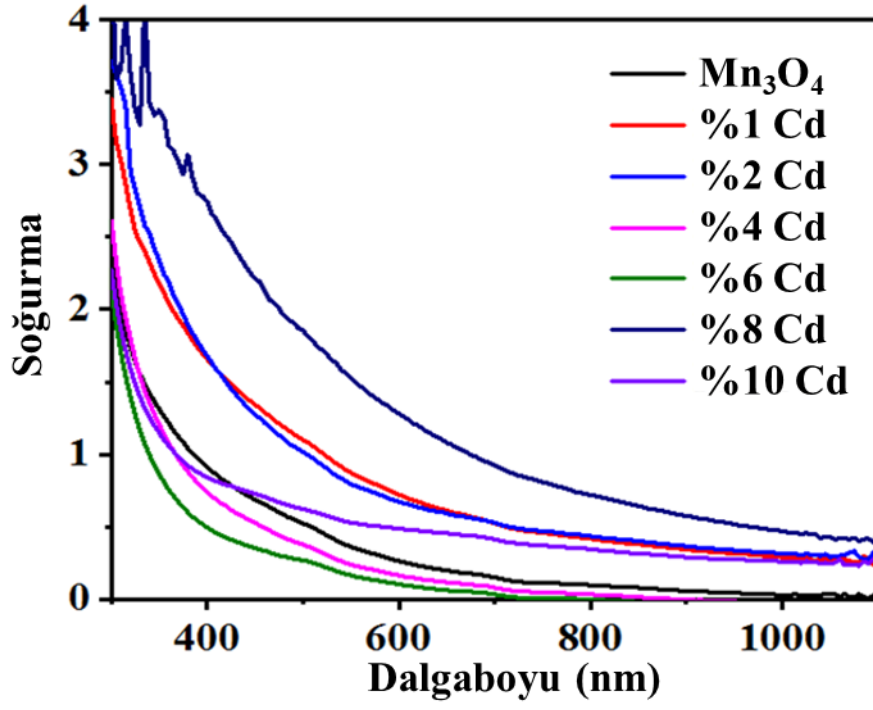
Ag-Cd ve katkısız Mn_3O_4 ince filmlerin kristal yapıları, $30^\circ - 70^\circ$ arası 2θ açılı XRD ölçümleri gerçekleştirilmiş ve Şekil 37, 38 ve 39’da gösterilmiştir. Şekil 37, 38 ve 39’dan görüldüğü üzere XRD spektrumu sonucunda numunelerde JCPDS No. 84-1108 kartına göre tetragonal-hausmannite (200), (211), (105), (224), (400) düzlemlerindeki piklere karşılık gelmektedir. Bunun yanı sıra Şekil 39’dan görüleceği üzere Ag katkılı numunelerde yaklaşık 45° ve 39° açılarda gözlemlenen pikler Ag ve Ag_2O piklerine aittir (Bhidea *et al.* 2016; Kalyankara *et al.* 2016). Ag_2O için gözlemlenen pikler ise sentezlenen numunelerde çoğunlukla küçük Ag_2O varlığına sahip Ag nanoparçacıkları içermesi şeklinde yorumlanabilmektedir. Ag ve Cd katkılı olan numunelerin XRD ölçümlerinde herhangi Ag veya Cd veya bunların oksitli bileşiklerine rastlanılmamıştır. Bu, Ag ve Cd elementlerinin kristal yapı içerisinde iyi dağıldığı ve kristale uyum sağladığı şeklinde yorumlanabilir.

Soğurma Analizi

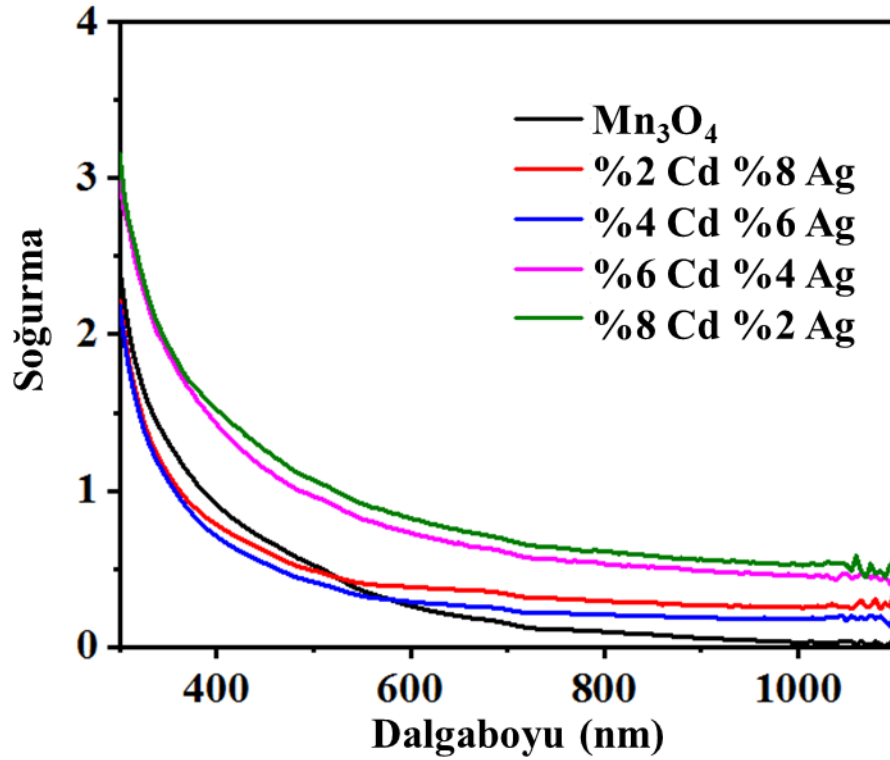
Üretilen ince filmlerin optik analizleri için Ağrı İbrahim Çeçen Üniversitesi Merkezi Araştırma ve Uygulama Laboratuvarı’nda bulunan Soğurma ölçümleri için Shimadzu UV 1800 spektrofotometre cihazı kullanılmıştır.



Şekil 40. Ag katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin soğurma spektrumları.



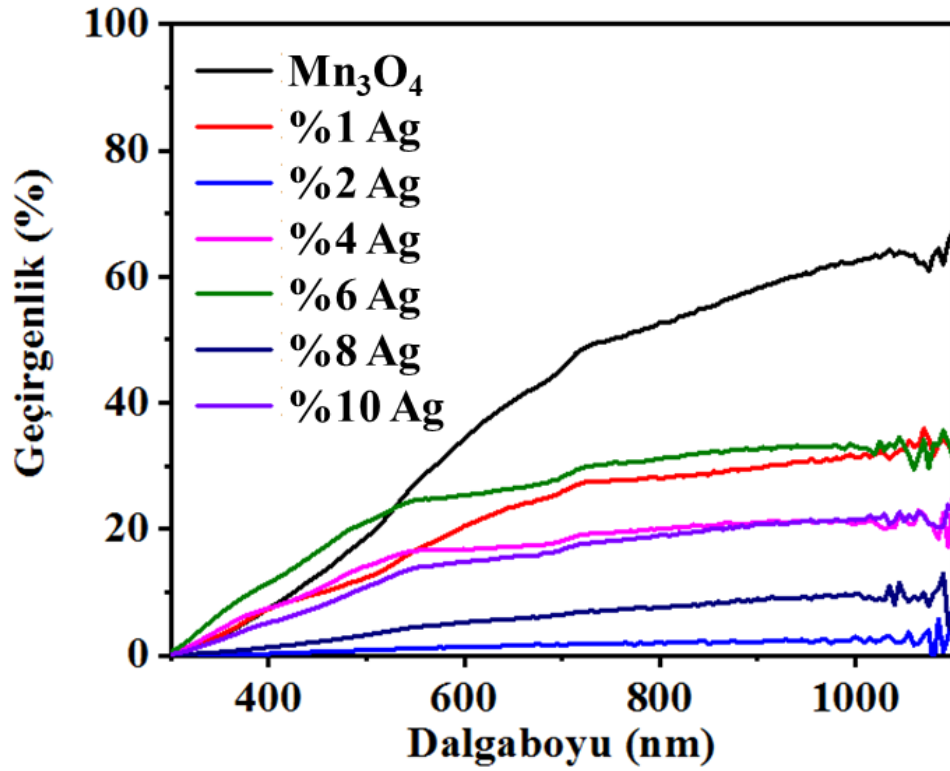
Şekil 41. Cd katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin soğurma spektrumları.



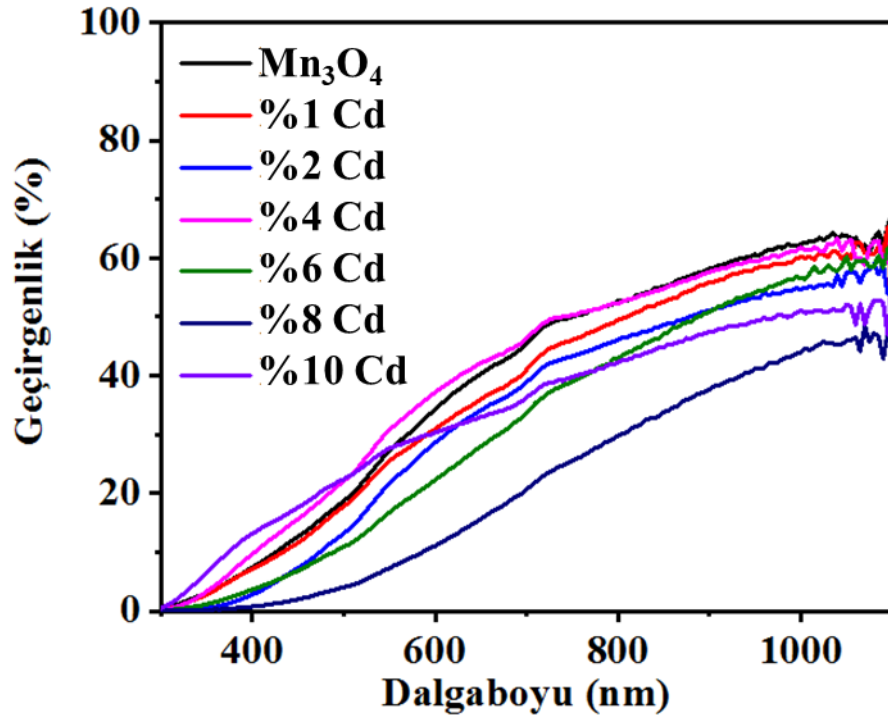
Şekil 42. Ag-Cd katkılı Mn_3O_4 ince filmlerinin soğurma spektrumları.

Ag, Cd, ve Ag-Cd katkılı Mn_3O_4 filmlerinin soğurma ölçümleri alınmış ve Şekil 40, 41 ve 42’de gösterilmiştir. Katkisız numuneye nazaran Ag, Cd, ve Ag-Cd katkı oranlarının değişimi ile soğurma band kenarında kaymalar meydana gelmiştir. Soğurma band kenarı

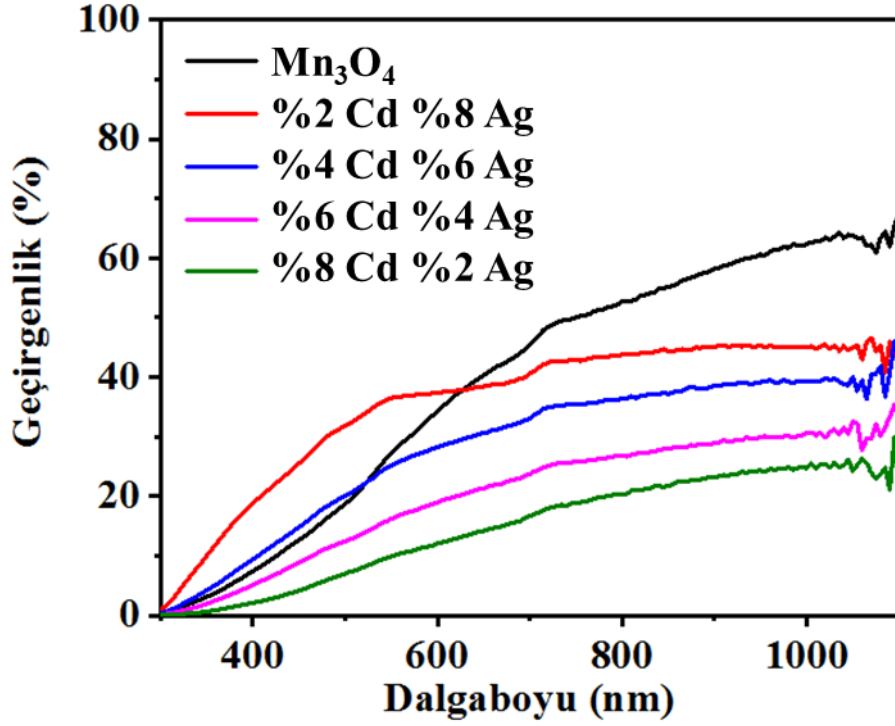
değişiklikleri, bir malzemenin elektromanyetik spektrumda belirli bir dalga boyunu veya enerji seviyesini absorbe etme yeteneğindeki değişiklikleri ifade eder (Zafer 2006).



Şekil 43. Ag katkılu Mn_3O_4 ince filmlerin geçirgenlik spektrumları

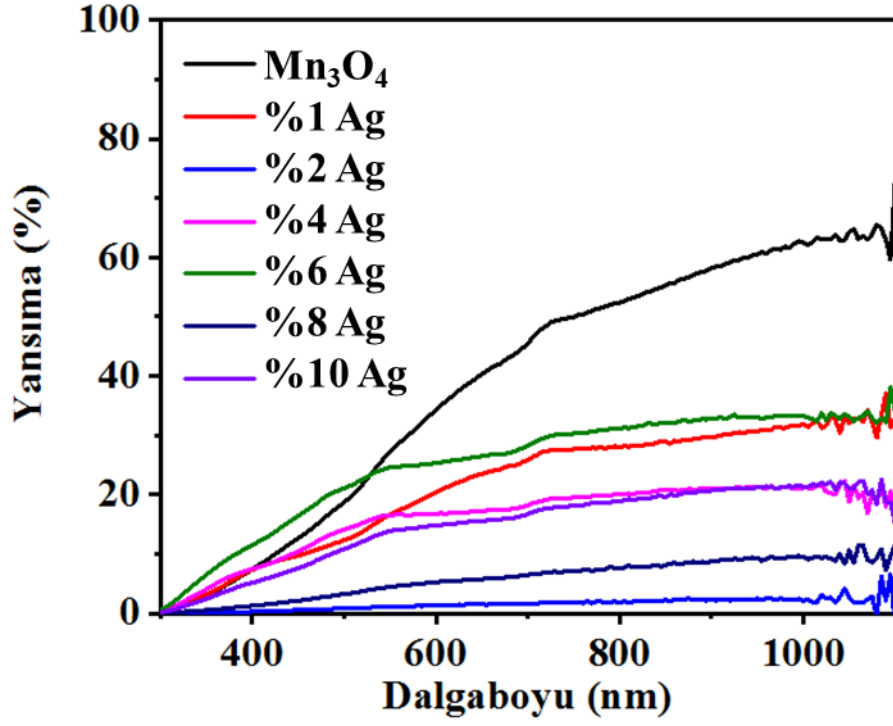


Şekil 44. Cd katkılu Mn_3O_4 ince filmlerin geçirgenlik spektrumları.

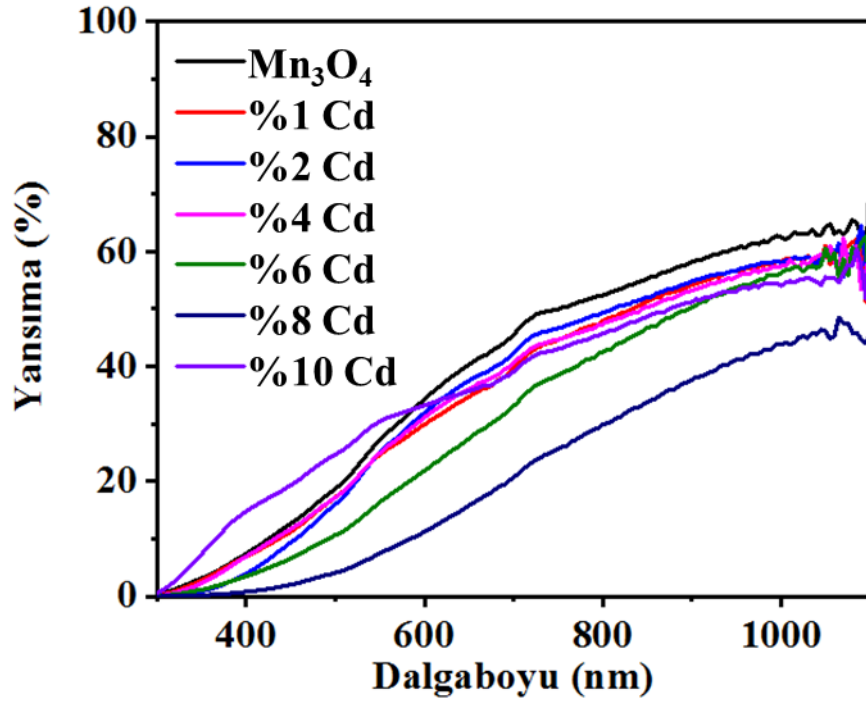


Şekil 45. Ag-Cd katkılı Mn₃O₄ ince filmlerin geçirgenlik spektrumları.

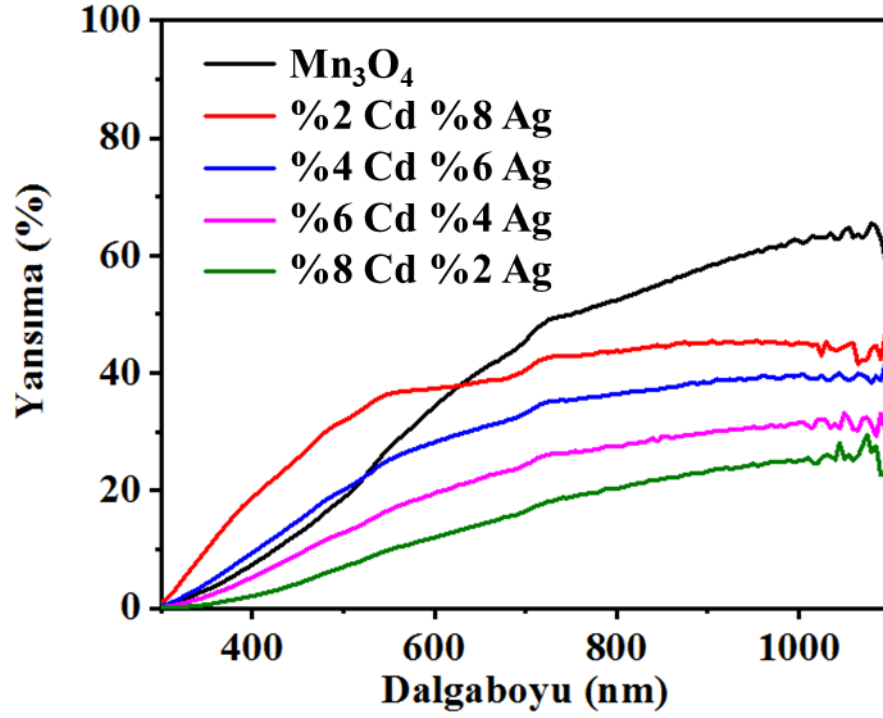
Ag, Cd, ve Ag-Cd katkılı Mn₃O₄ filmlerin katkı türü ve oranına bağlı olarak geçirgenlik yüzdelerinin değişimlerinin gözlemlenebilmesi için geçirgenlik ölçümleri alınmış ve Şekil 43, 44 ve 45’de gösterilmiştir. Katkı oranının değişimi ile birlikte filmlerin geçirgenliğinde (belirli dalga boylarındaki ışığı veya elektromanyetik dalgaları geçirme yeteneği) değişimler meydana gelmiştir. Bu durum malzemenin şeffaflık veya opaklık seviyesini değiştirir (Makeswaran *et al.* 2019).



Şekil 46. Ag katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin yansıma spektrumları.



Şekil 47. Cd katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin yansıma spektrumları.

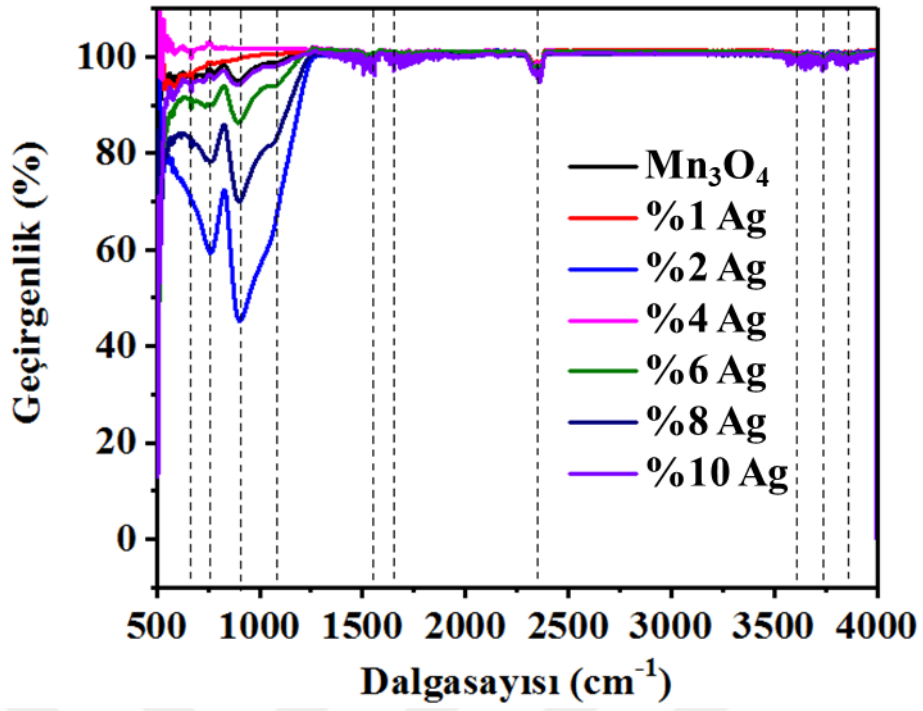


Şekil 48. Ag-Cd katkılı Mn₃O₄ ince filmlerin yansıtma spektrumları.

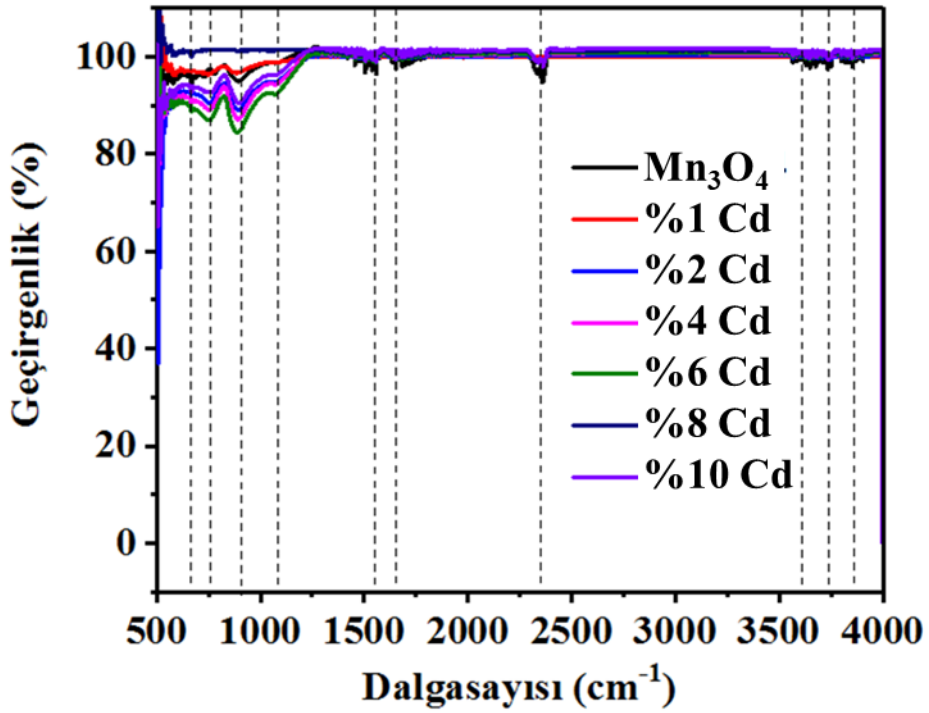
Ag, Cd, ve Ag-Cd katkılı Mn₃O₄ numunelerin katkı türü ve oranına bağlı olarak yansıtma derecelerinin değişimlerinin gözlemlenebilmesi için yansıtma ölçümleri alınmış ve Şekil 46, 47 ve 48’de gösterilmiştir. Katkı oranının değişimi ile filmlerin yansıtma spektrumunda değişimler meydana gelmiştir. Katkı oranlarına bağlı olarak yansıtma yüzde oranlarının azaldığını söylenebilir. Bu tür değişimler malzemenin kimyasal veya fiziksel yapısındaki değişikliklerden kaynaklanabilir.

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi Analizi

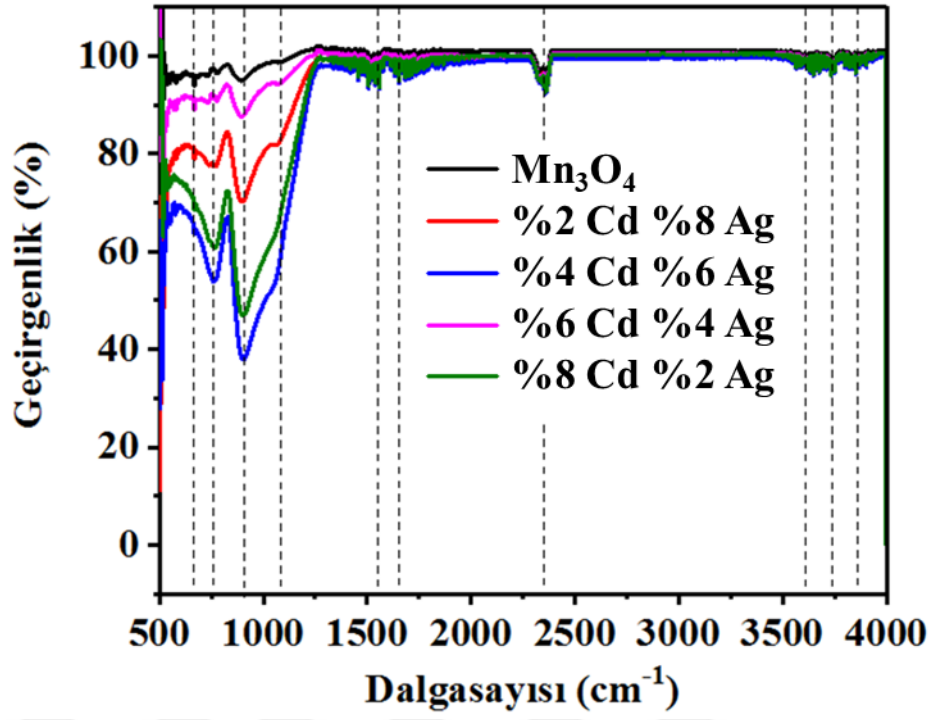
İnce filmlerin FTIR analizleri için Ağrı İbrahim Çeçen Üniversitesi Merkezi Araştırma ve Uygulama Laboratuvarı’nda bulunan Thermo Scientific Nicolet IS150 model cihaz kullanıldı.



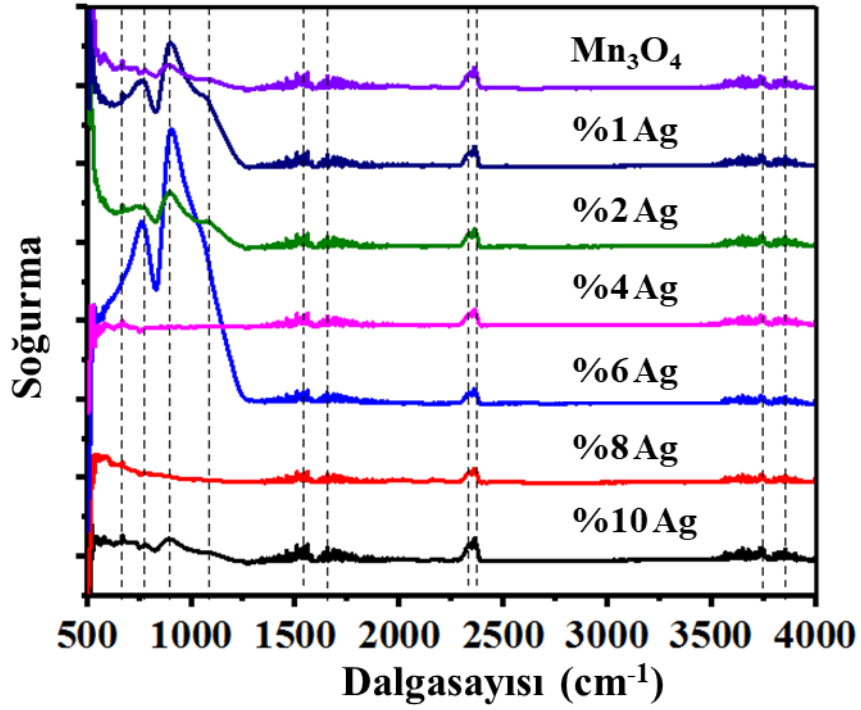
Şekil 49. Ag katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin FTIR spektrumları (Geçirgenlik-Dalga sayısı).



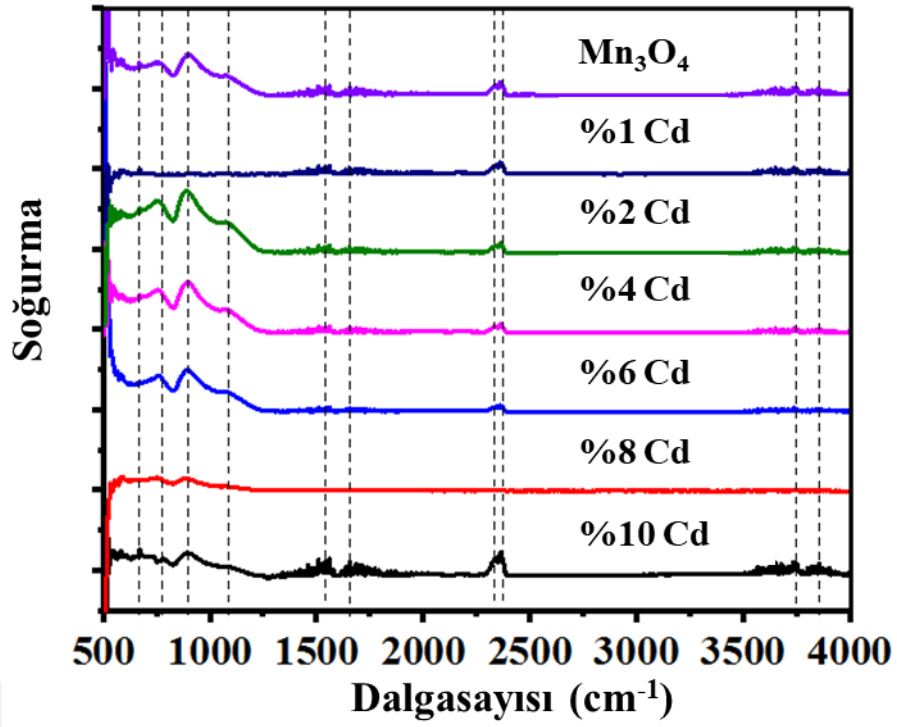
Şekil 50. Cd katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin FTIR spektrumları (Geçirgenlik-Dalgasayısı).



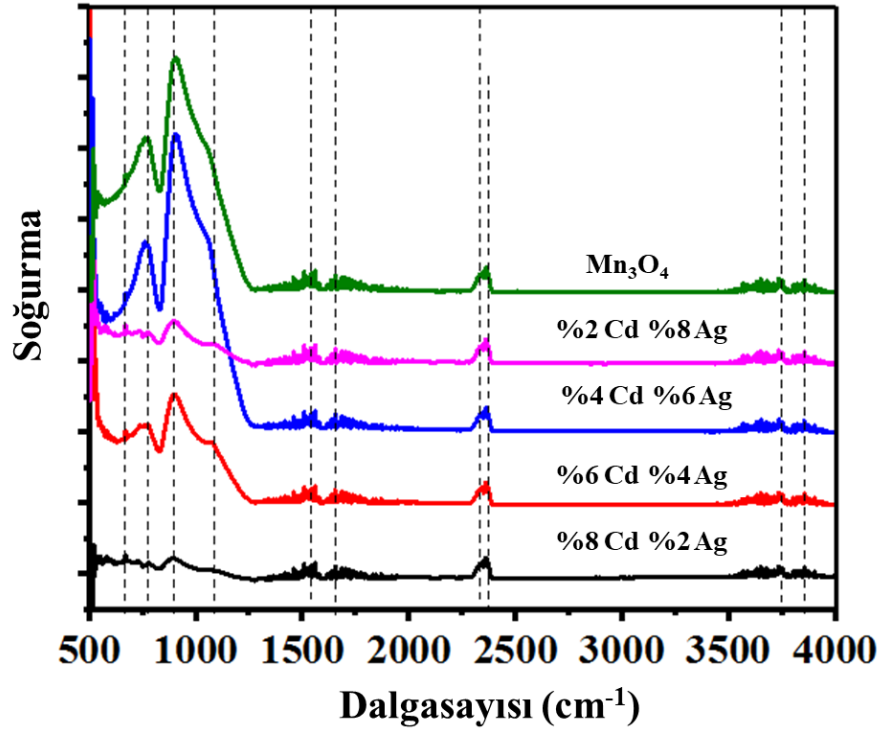
Şekil 51. Ag-Cd katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin FTIR spektrumları (Geçirgenlik-Dalga sayısı).



Şekil 52. Ag katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin FTIR spektrumları (Soğurma-Dalga sayısı).



Şekil 53. Cd katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin FTIR spektrumları (Soğurma-Dalga sayısı).



Şekil 54. Ag-Cd katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin FTIR spektrumları (Soğurma-Dalga sayısı).

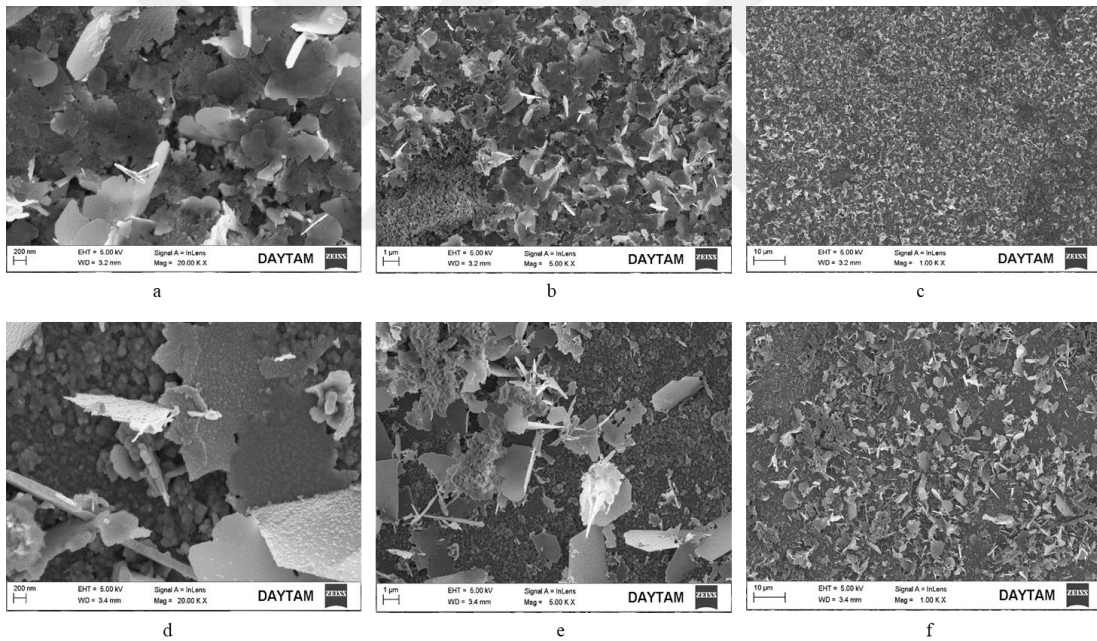
Katkısız, Ag, Cd ve Ag-Cd katkılı olarak elde edilen Mn_3O_4 ince filmlerin FTIR spektrumları Şekil 54'te gösterilmiştir. Katkılı Mn_3O_4 ile katkısız Mn_3O_4 ince filmlerin FTIR

spektrumları karşılaştırıldığında, oluşan pik noktaları aynı noktada yönelmiş durumda elde edilmiştir. Ancak katkı oranına bağlı olarak pik noktalarının yoğunluğu değişmiştir.

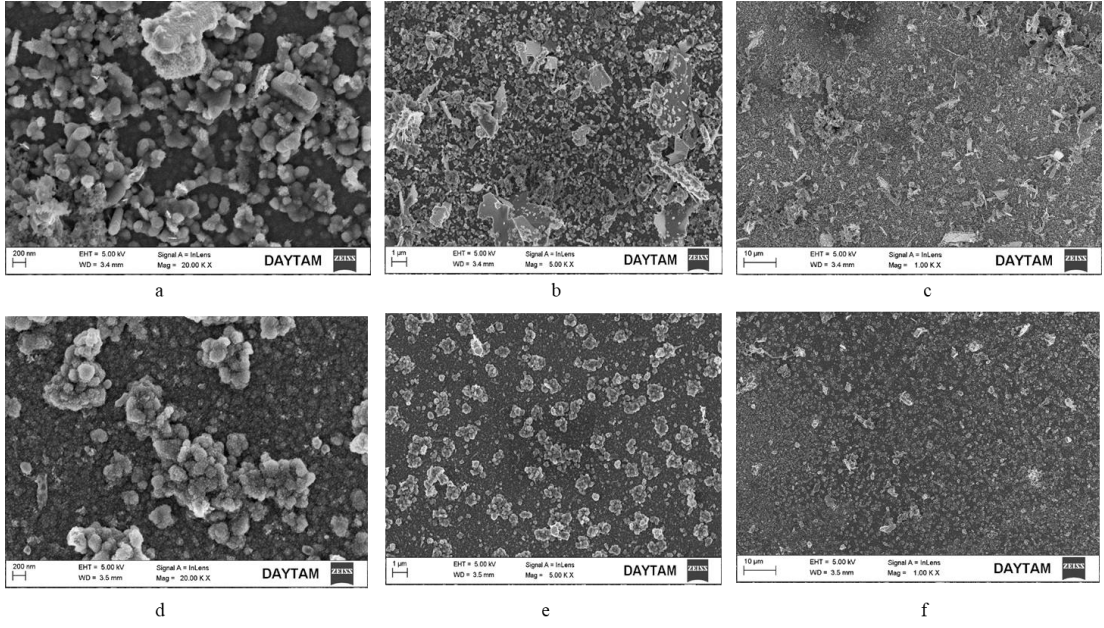
FTIR spektrumunda meydana gelen bu tepe noktalarında ki yoğunluk değişiminin, kristal yapıda mangan (Mn) iyonu yerine Ag ve Cd iyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Tetrahedral ve oktahedral bölgelerin Mn-O titreşim modları arasındaki bağlantıyı ortaya koyan tepe noktaları yaklaşık 651, 766 ve 902 cm^{-1} 'dedir. 651 cm^{-1} civarındaki titreşim bandı, dört yüzlü bölgelerde Mn-O titreşim modunun özelliklerine karşılık gelir. Benzer şekilde 766 ve 902 cm^{-1} civarında gözlemlenen titreşim bandı, bir oktahedral bölgedeki Mn-O'nun bozulma titreşimi ile ilişkilidir (F. Zhang *et al.* 2011; S. Xing *et al.* 2011; W. Zhao *et al.* 2008).

Taramalı Elektron Mikroskobu Ölçümleri

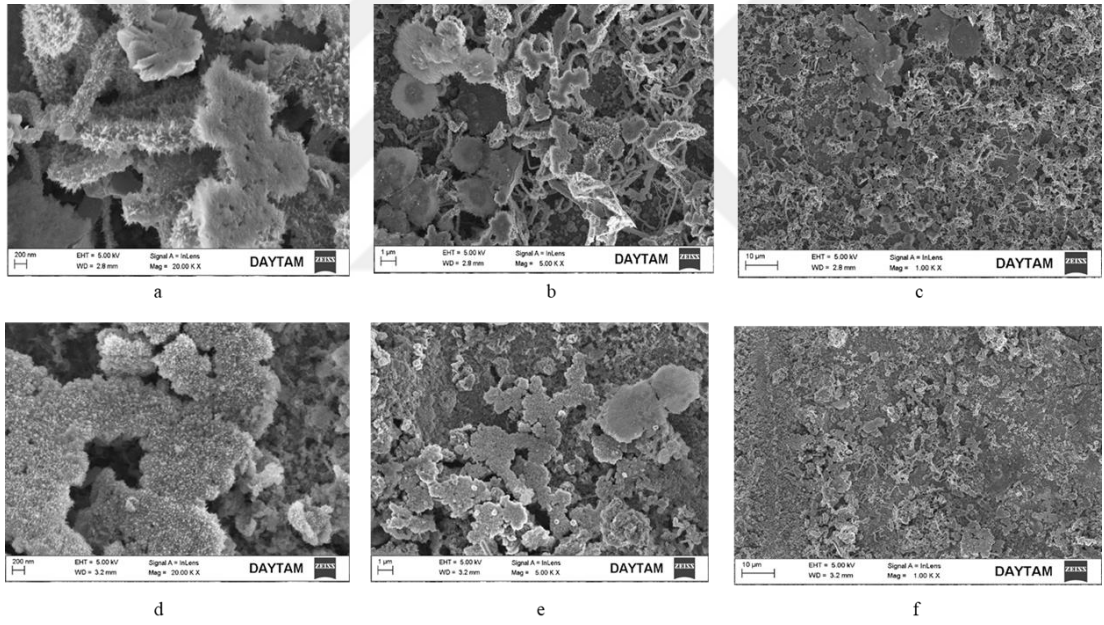
Elde edilen ince filmlerin morfolojik analizleri için DAYTAM bünyesinde yer alan Zeiss Sigma 300 Model FEG-SEM cihazı ile SEM görüntüleri ve EDX spektrum ölçümleri alınmıştır.



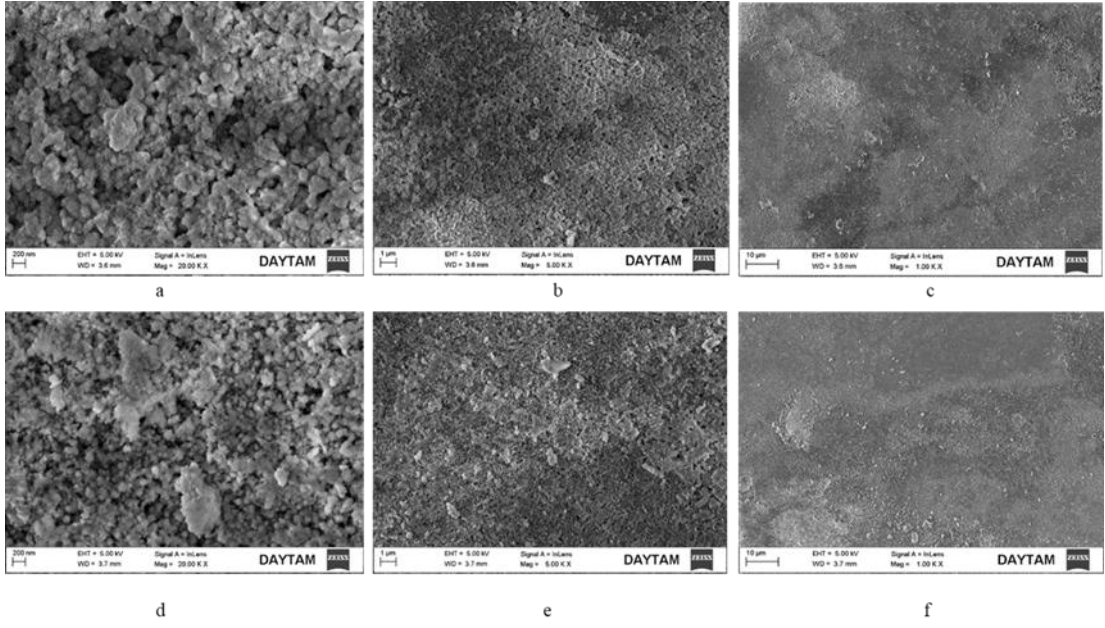
Şekil 55. %1 Ag ve %2 Ag katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin aynı büyütmedeki SEM görüntüleri.



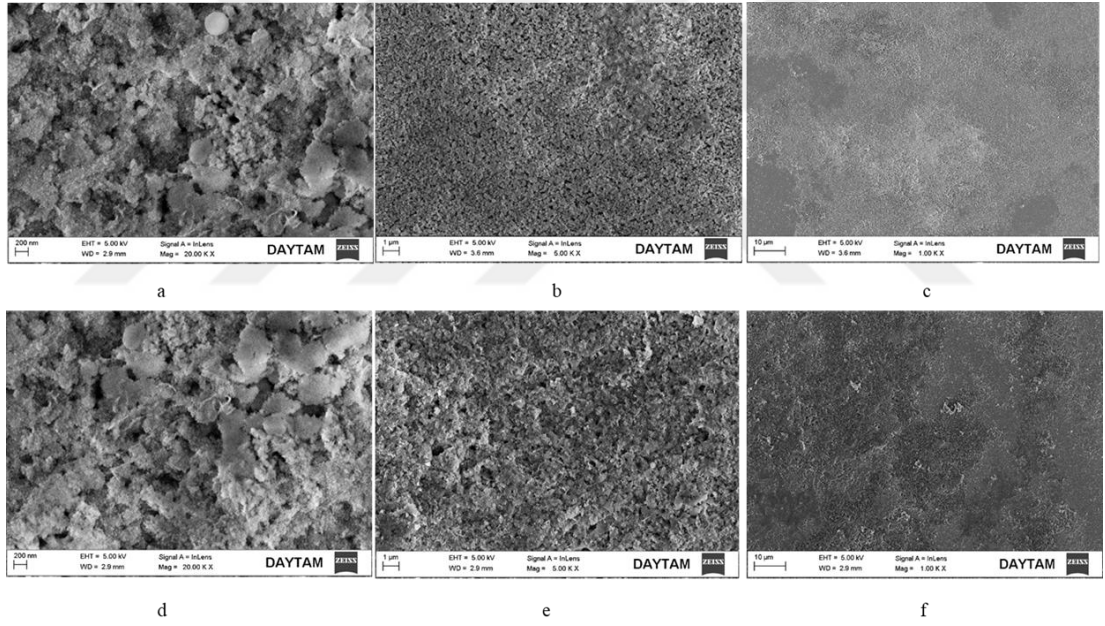
Şekil 56. %4 Ag ve %6 Ag katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin aynı büyütmadaki SEM görüntüleri.



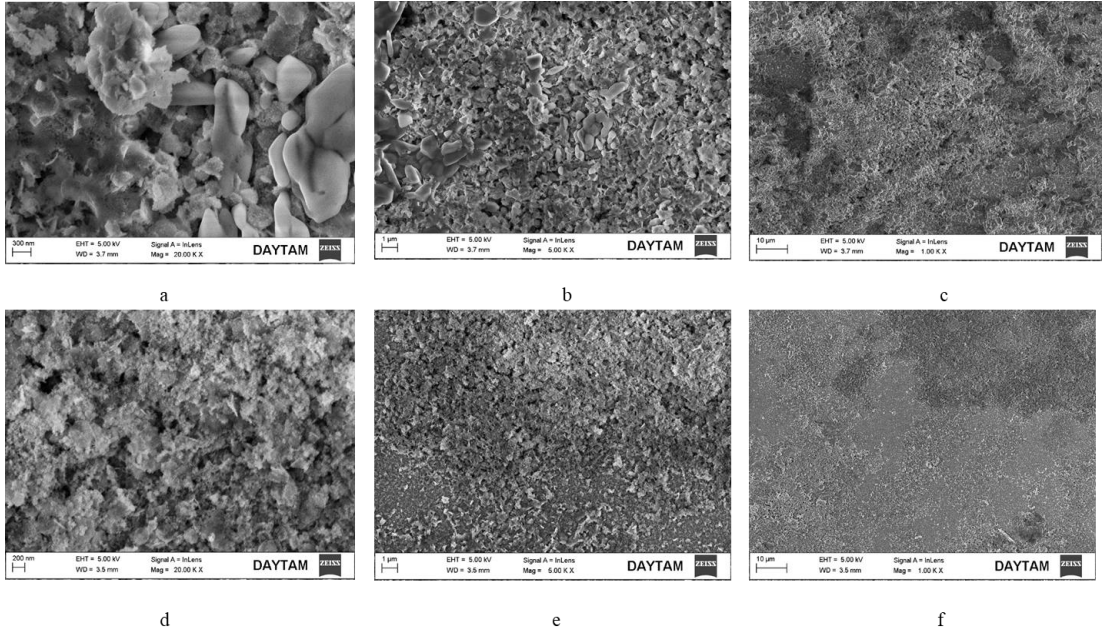
Şekil 57. %8 Ag ve %10 Ag katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin aynı büyütmadaki SEM görüntüleri.



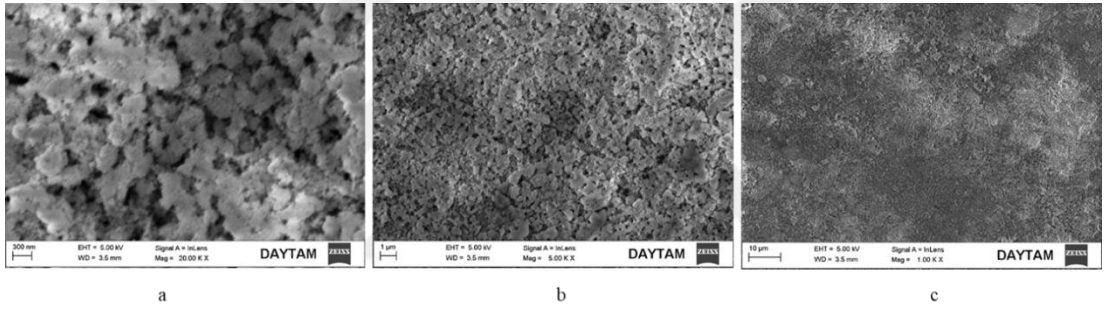
Şekil 58. %1 Cd ve %2 Cd katkılı Mn₃O₄ ince filmlerin aynı büyütmedeki SEM görüntüleri.



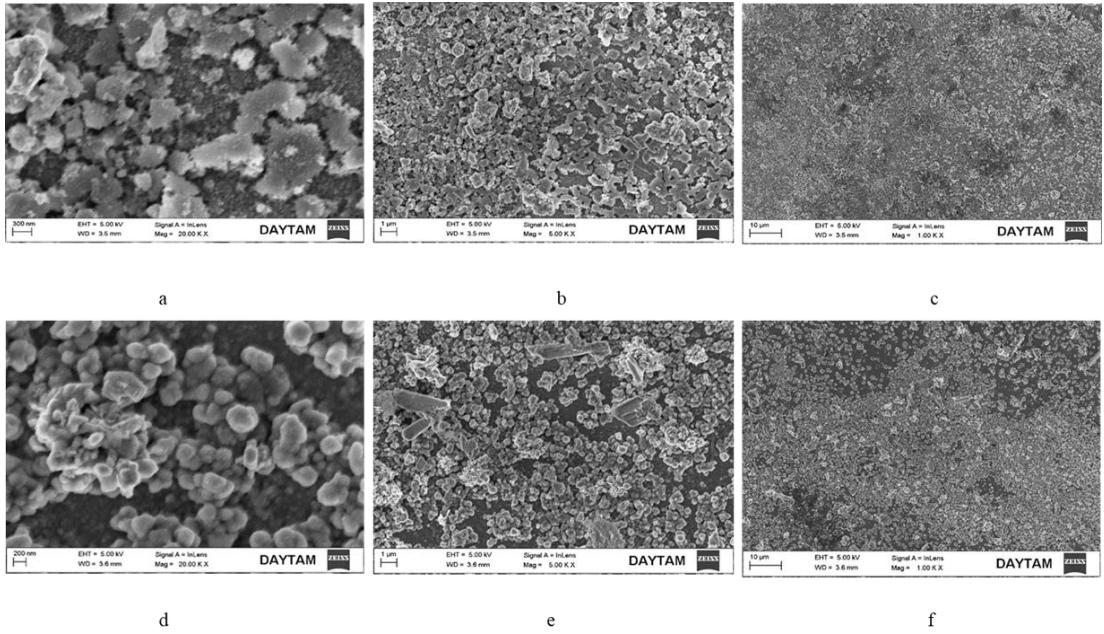
Şekil 59. %4 Cd ve %6 Cd katkılı Mn₃O₄ ince filmlerin aynı büyütmedeki SEM görüntüleri.



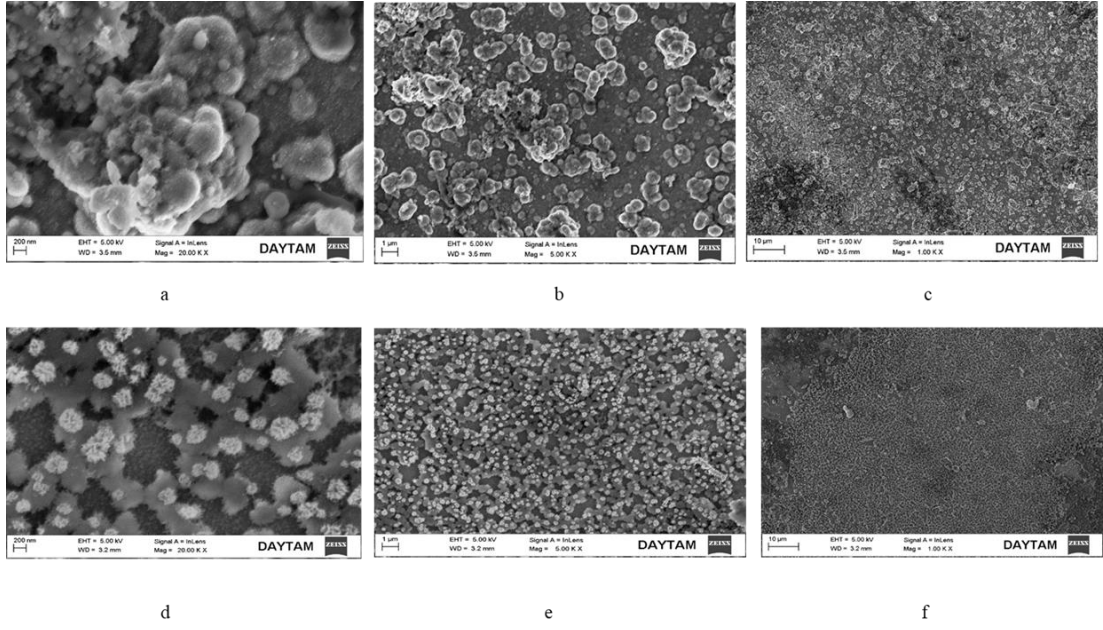
Şekil 60. %8 Cd ve %10 Cd katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin aynı büyütmedeki SEM görüntüleri



Şekil 61. Katkısız Mn_3O_4 katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin aynı büyütmedeki SEM görüntüleri.



Şekil 62. %2 Cd-%8 Ag ve %4 Cd-%6 Ag oranlarında katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin aynı büyütmedeki SEM görüntüleri.



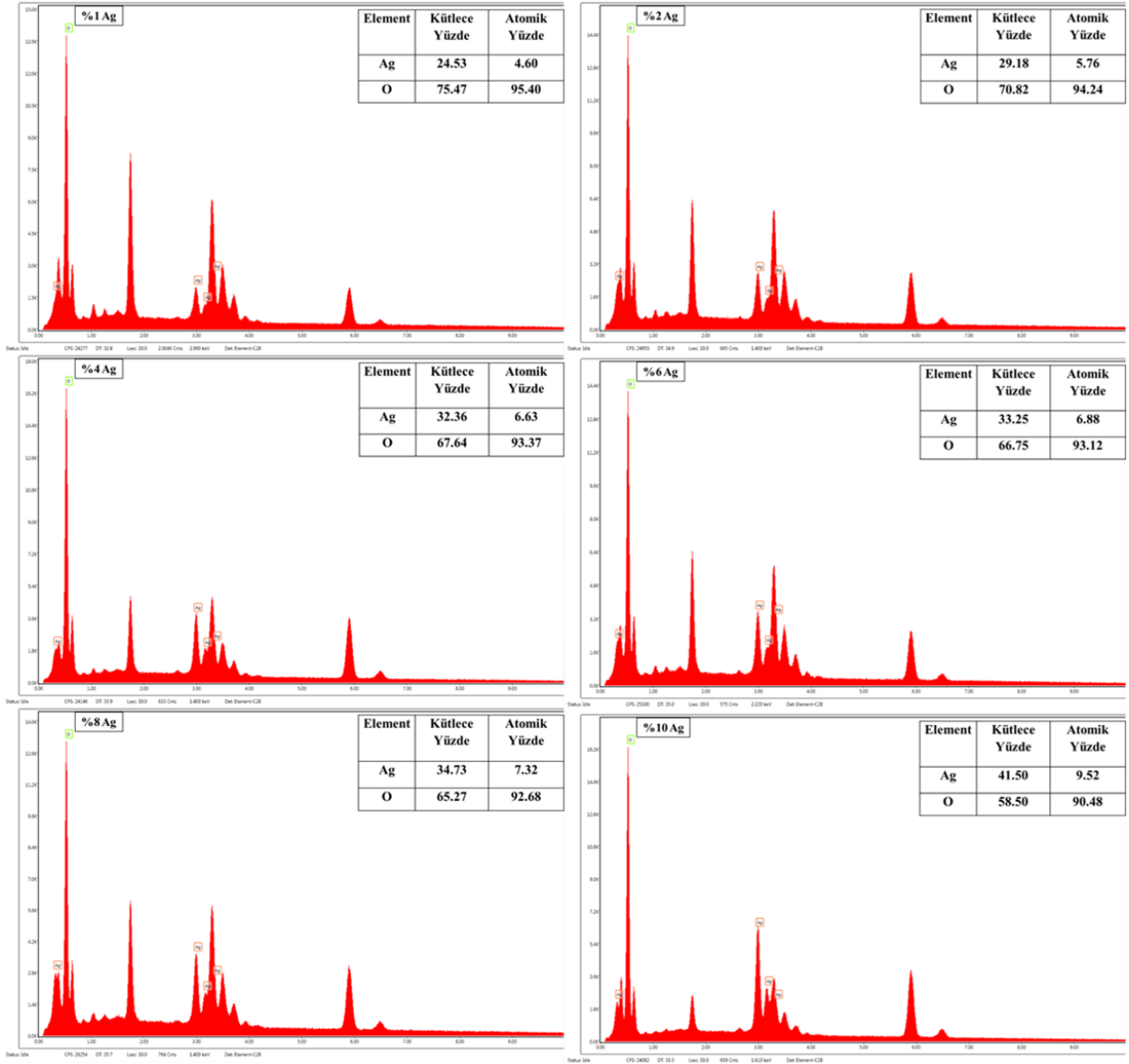
Şekil 63. %6 Cd %4 Ag ve %8 Cd %2 Ag oranlarında katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin aynı büyütmadaki SEM görüntüleri.

SEM analizi, katkısız, Ag, Cd ve Ag-Cd katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin ince filmlerin büyüme özelliklerini gösterebilmek ayrıca yüzey morfolojisini incelemek ve katkı oranlarının film kalitesine olan etkisini belirlemek amacıyla yapıldı. Katkısız ve katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin 1000X, 5000X ve 20000X büyütmadaki SEM görüntüleri Şekil 55 , 56 , 57 , 58, 59 , 60 , 61 , 62 ve 63'te gösterilmiştir. Katkısız olarak elde edilen Mn_3O_4 ince film yüzeyinin, düzensiz parçacıklarla ve rastgele şekillerle kaplandığı görülmektedir. Ag ve Cd'in Mn_3O_4 yapısına katkılanmasıyla ince filmin morfolojik yapısında farklılıkların ortaya çıktığı görülmüştür. Katkı oranı belli oranlarla artıkça, dikey yönlendirmeli nano tabaka yapılar gözlenmeye başlandı ve özellikle %2 oranla Ag katkılı Mn_3O_4 ince filmlerde bu yapı daha belirgindir. Ag katkılı Mn_3O_4 ince filmlerde gözlemlenen dikey olarak yönlendirilmiş nano tabaka yapılar özellikle süper kapasitör uygulamalarında kullanım potansiyeline sahip önemli bir materyal olarak kullanılabilir.

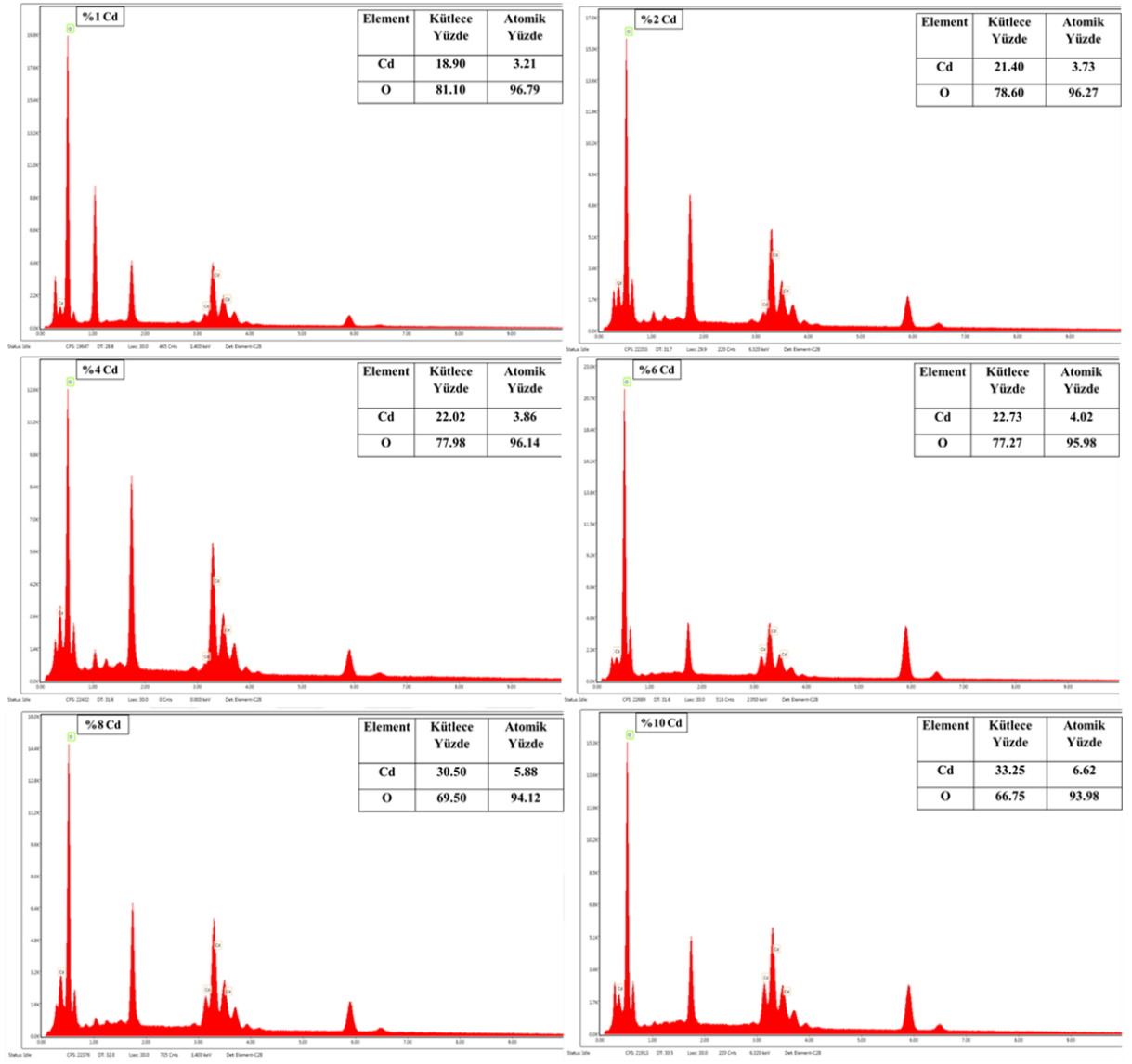
EDX Analizi

Katkısız Ag, Cd, ve Ag-Cd katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin içeriklerinin katkı oranı ile nasıl değiştiğini belirlemek için EDX spektrumu alınmış ve Şekil 64, 65 ve 66'da gösterilmiştir. Şekil 64 ve 65'de farklı oranlarda katkı gerçekleştirilen numunenin içerisinde yer alan Ag ve Cd pikleri görülmektedir. Bunun yanı sıra Şekil 66'da katkısız Mn_3O_4 numunesinden dolayı Mn pikleri ve ayrıca ITO altlık malzemesinden kaynaklanan In ve Sn elementlerinin pikleri yer almaktadır. Şekil 64'de verilen EDX tablosuna bakıldığında beklenen Ag, Mn ve O elementleri

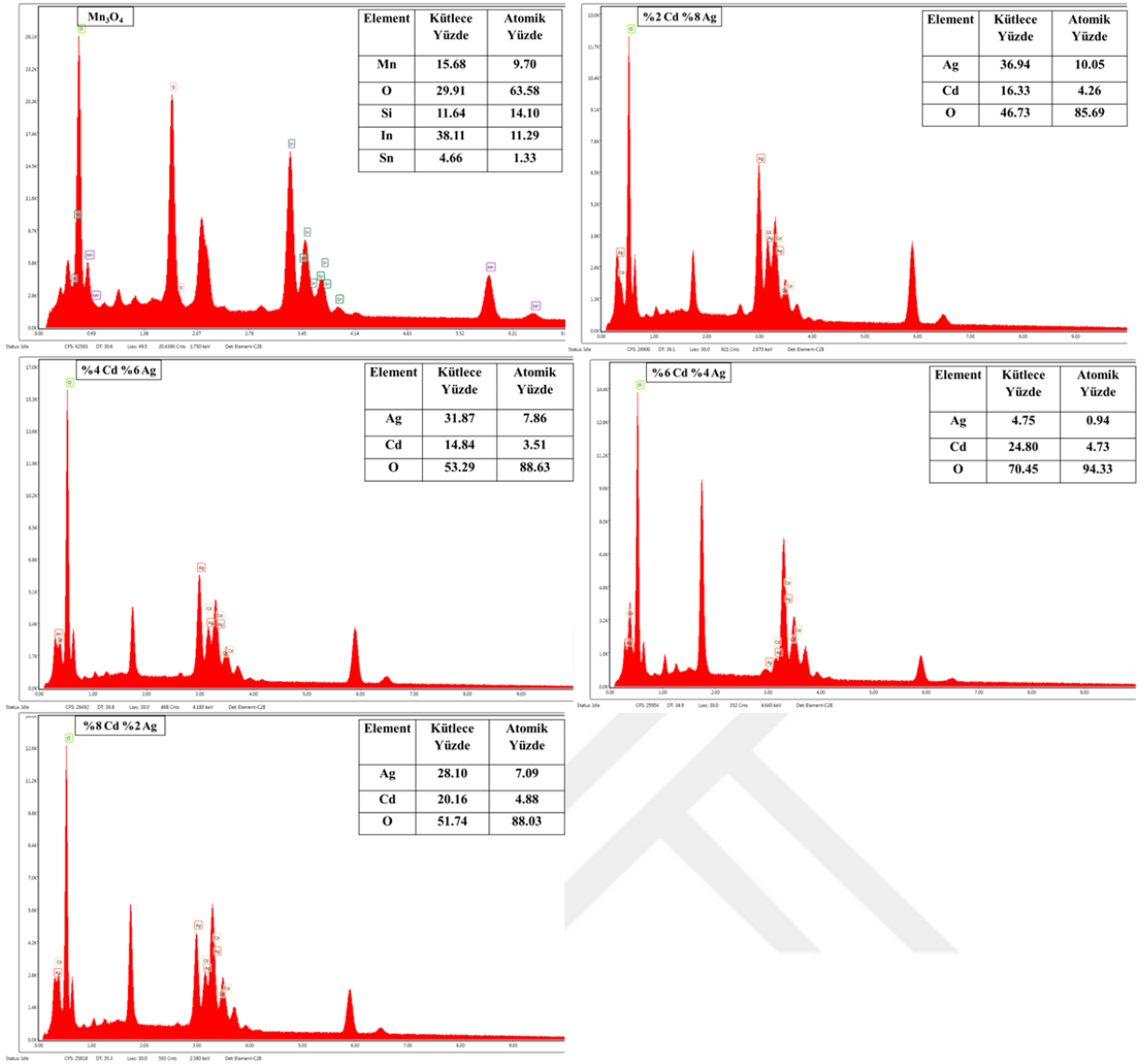
var olduğu görülmektedir. Değişen katkı oranlarına bağlı olarak kütlece yüzde miktarlarının değiştiği söylenebilir.



Şekil 64. Ag katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin EDX ölçüm sonuçları.



Şekil 65. Cd katkılı Mn₃O₄ ince filmlerin EDX ölçüm sonuçları.



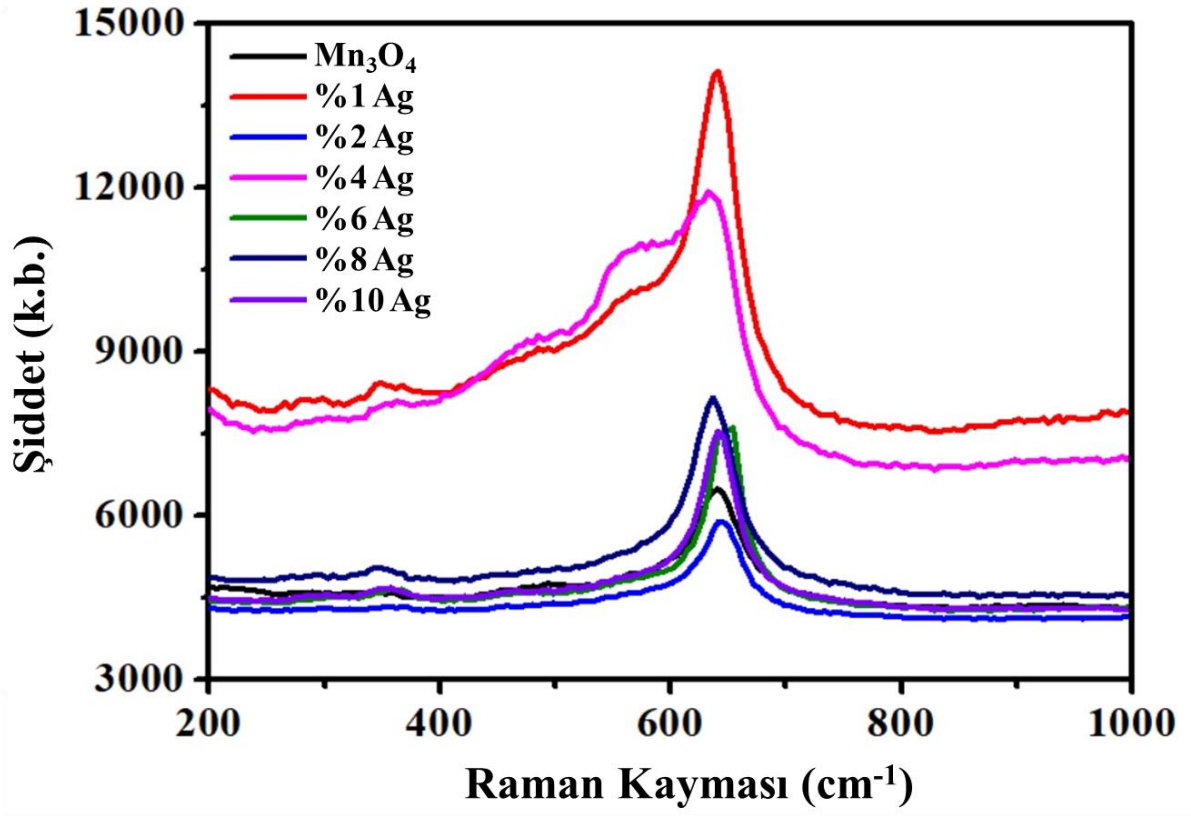
Şekil 66. Ag-Cd katkılı Mn₃O₄ ince filmlerinin EDX ölçüm sonuçları

Şekil 66’da Ag-Cd katkı oranlarına bağlı olarak yapıda Ag ve Cd elementlerinin olduğu görülmektedir. ITO’dan dolayı Sn ve In elementlerinin pikleri ve ITO kaplı cam altlıktan dolayı Si elementinin pikleri oluşmuştur.

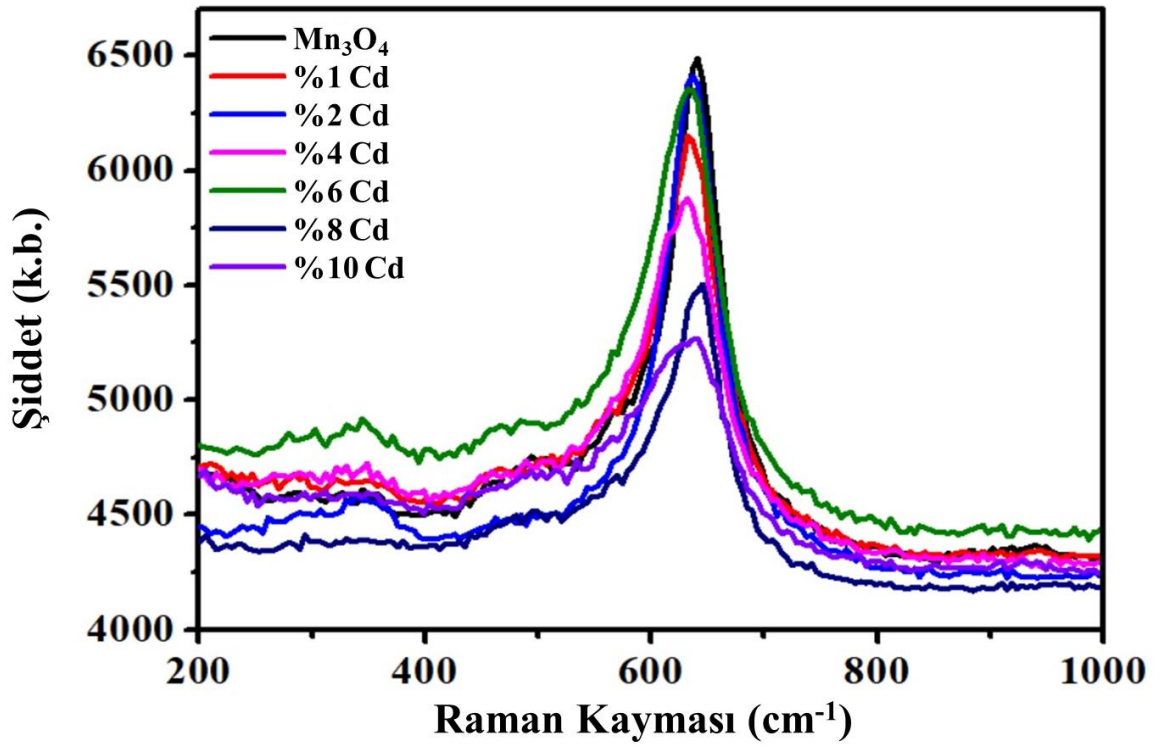
Raman Analizi

ITO ince filmlerine ait Raman analizleri, DAYTAM’da kurulu olan WITec Alpha 300 marka Raman Spektroskopisi ölçüm cihazı kullanılarak alınmıştır.

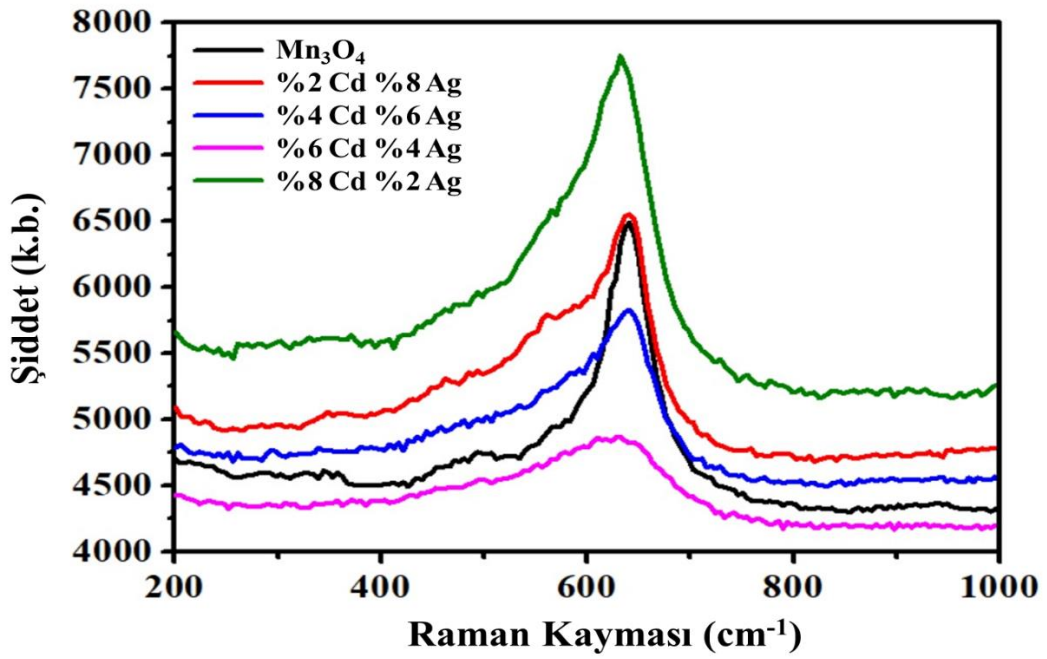
Raman spektroskopisi, çoğunlukla görünür, yakın Infrared ve yakın ultraviyole bölgede bir lazerden gelen monokromatik bir ışığın elastik olmayan saçılması esasına dayanır. Raman saçılması ile kristal halindeki bir yapının spektroskopik incelenmesi yapılarak moleküllerin titreşim enerji düzeyleri hakkında bilgi edinilir.



Şekil 67. Ag katkılı Mn₃O₄ ince filmlerin Raman spektrumu.



Şekil 68. Cd katkılı Mn₃O₄ ince filmlerin Raman spektrumu.



Şekil 69. Ag-Cd katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin Raman spektrumu.

Kristal yapısını doğrulamak için katkısız, Ag, Cd, ve Ag-Cd katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin Raman spektroskopi analizi yapıldı. Bu analizler sonucunda katkısız ve katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin Şekil 67, 68 ve 69 'da gösterildiği üzere Raman spektrumları çizilmiştir.

Elde edilen numuneler için en belirgin pik noktası olarak yaklaşık 650 cm^{-1} 'de tespit edilmiştir. Bu pik noktası için literatür verilerine bakıldığında, hausmannite Mn_3O_4 ile uyumlu olduğu görülmüştür (Diallo *et al.* 2021). Tetrahedral yapıdaki iki değerlikli Mn^{2+} iyonların Mn-O vibrasyonuna karşılık gelen bu pik genişleyerek, artan katkı oranına bağlı olarak hafif dalgalanma sonucunda aşağıya doğru kaymıştır. Bu durumda Ag katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin kafes katsayılarında ki azalmaya bağlı olduğu düşünülmektedir (Ertarğın 2019).

Elektrokimyasal Analiz

Elektrokimyasal (döngüsel voltametri ve galvonastatik şark-deşarj) ölçümleri ise Atatürk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümünde bulunan Şekil 70'de gösterilen üç elektrotlu test hücresi kullanarak ölçüm yapılan potansiyostat cihazı kullanılmıştır.

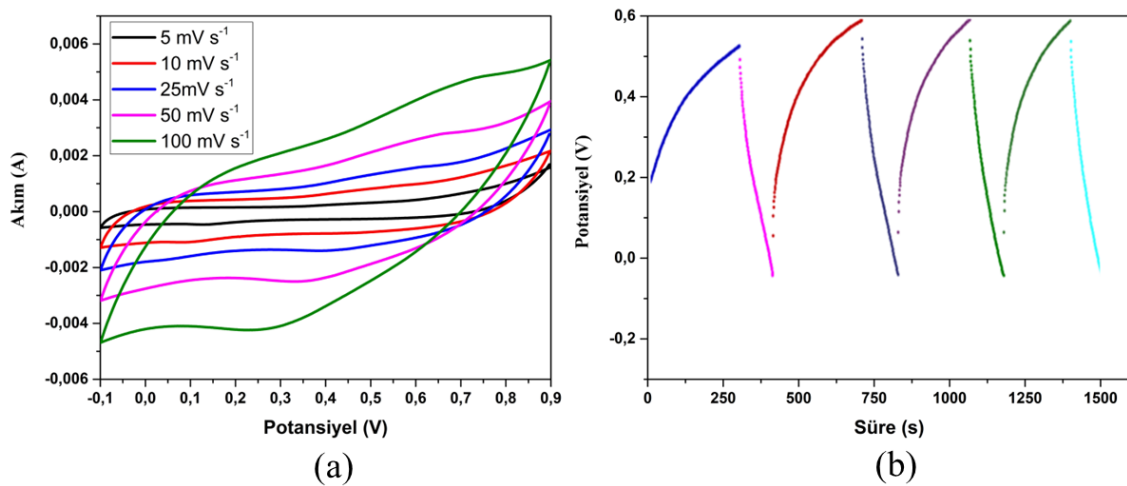
Galvonastatik şark-deşarj (GCD) tekniği sabit bir akım yoğunluğunun uygulanmasıyla zaman içindeki potansiyel tepkinin ölçülmesiyle elektrokimyasal sistemin analiz edilmesine olanak tanır. Döngüsel voltametri (CV) yöntemi bir elektrokimyasal hücrede, çalışma elektrotunun potansiyelinin çevriminden sonra gelişen akımı ölçen bir elektrokimyasal tekniktir. Elektrolit/elektrot arayüzü içinde ve üzerinde gerçekleşen elektrokimyasal süreçler hakkında bilgi verir. Bu yöntemle referans ve çalışma elektrotlarına zamanla değişen bir potansiyelin uygulanması sonucunda kapasitif performansın incelenmesine olanak sağlar.

Katkılı ve katkısız Mn_3O_4 ince filmlerin CV eğrileri, -0,1 ile 0,9 V (Ag/AgCl'ye karşı) arasındaki potansiyel pencerede 5, 10, 25, 50 ve 100 mV/s tarama hızlarında ve 1000 döngü sayısında kaydedildi. Ayrıca bu cihazda, çalışma elektrotu olarak büyütülmüş numuneler, karşıt elektrot olarak platin levha ve referans elektrot olarak Ag / AgCl kullanıldı. Tüm ölçümler, 1 M'lik Na_2SO_4 elektrolit çözeltisi içinde gerçekleştirildi.

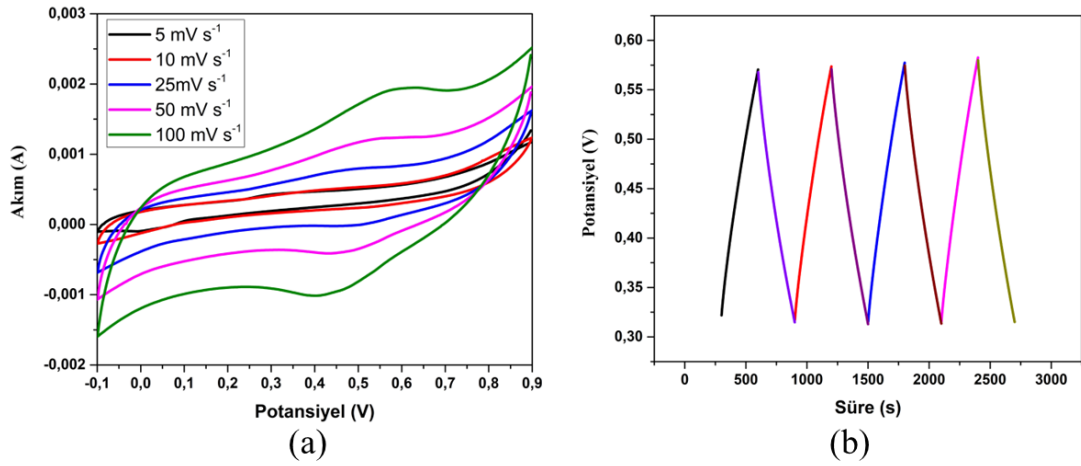


Şekil 70. Gamry potansiyostat cihazı ve üç elektrotlu test hücresi.

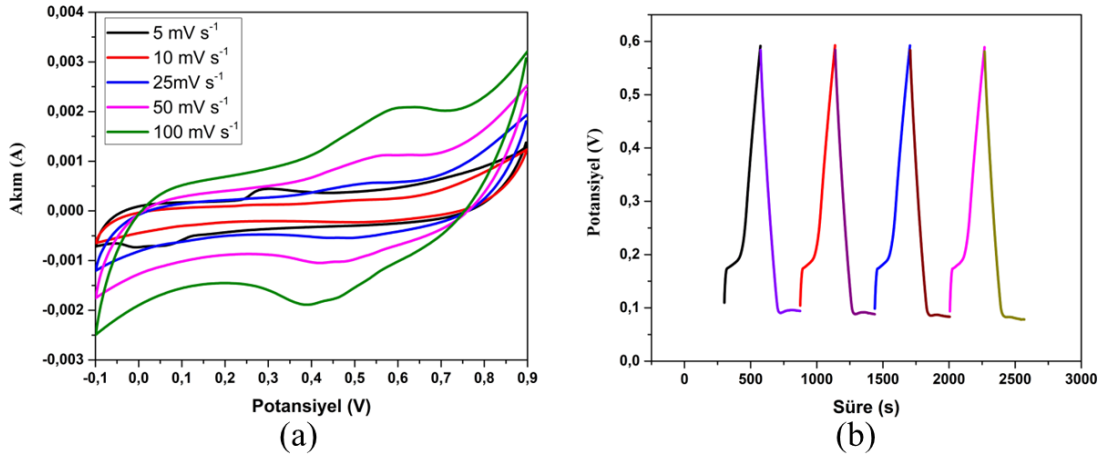
CV ve GCD teknikleri ile analiz edilen elektrokimyasal ölçüm sonuçları Şekil 71, 72, 73, 74, 75, 76 ve 77'de verilmektedir. Yapılan analizler neticesinde elde edilen numunelerin kapasitif özelliği sergilediği görülmüştür. Katkısız Mn_3O_4 ince film numunesinin 5 mV/s tarama hızında, CV eğrilerinin altında kalan alan hesaplanarak spesifik kapasitans (S_c) değeri, 1 A g^{-1} akım yoğunluğunda yaklaşık değeri 230 F g^{-1} olarak bulunmuştur.



Şekil 71. (a) Katkısız Mn_3O_4 ince filmlerin -0,1 - 0,9 V potansiyel 5, 10, 25, 50, 100 mV s⁻¹ tarama hızlarında alınan CV eğrisi (b) 0,2 - 0,8 V potansiyel aralığında ve 1 A g^{-1} akım yoğunluklarındaki GCD eğrisi.



Şekil 72. (a) %2 Ag ince filmlerin -0,1 - 0,9 V potansiyel 5, 10, 25, 50, 100 mV s^{-1} tarama hızlarında alınan CV eğrisi (b) 0,2 - 0,8 V potansiyel aralığında ve 1 A g^{-1} akım yoğunluklarındaki GCD eğrisi.

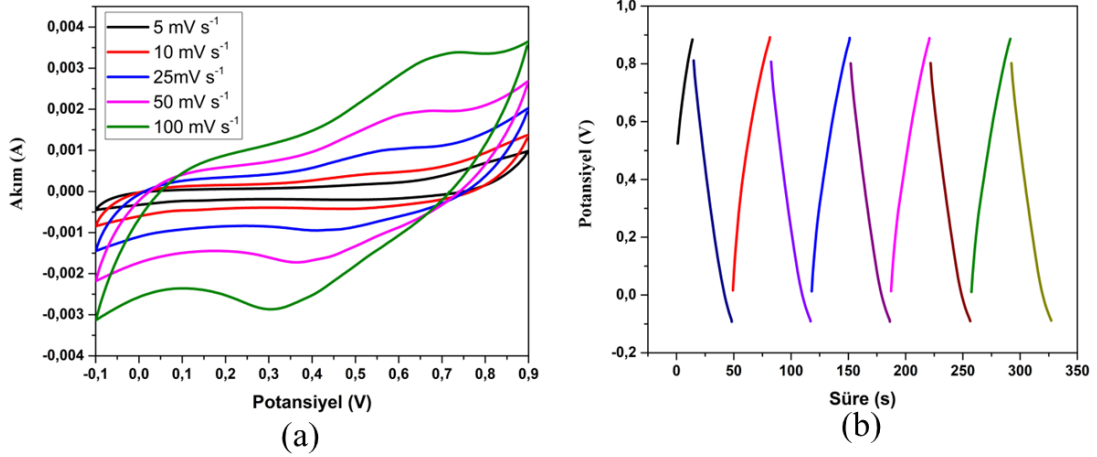


Şekil 73. (a) %6 Ag ince filmlerin -0,1 - 0,9 V potansiyel 5, 10, 25, 50, 100 mV s^{-1} tarama hızlarında alınan CV eğrisi (b) 0,2 - 0,8 V potansiyel aralığında ve 1 A g^{-1} akım yoğunluklarındaki GCD eğrisi.

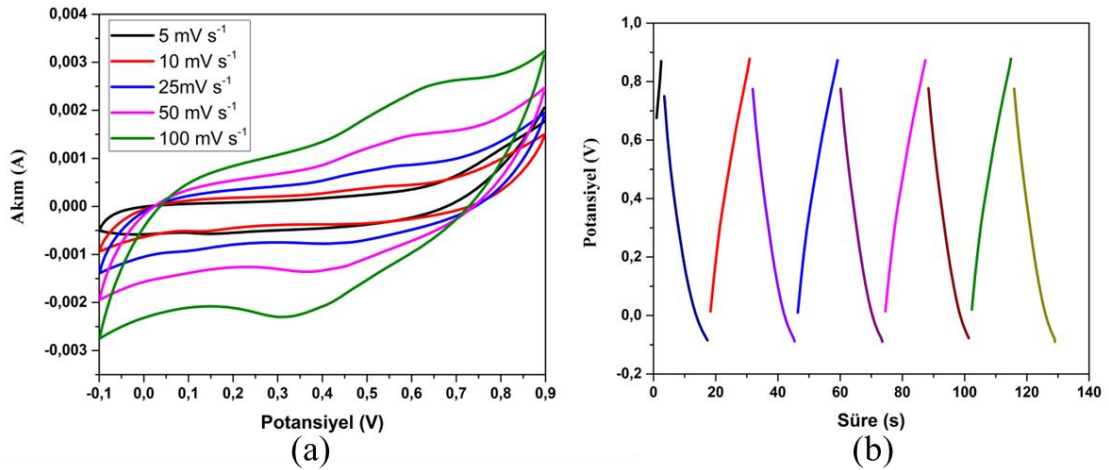
Şekil 72 ve 73' de sırasıyla %2 - %6 Ag katkı oranına sahip numyelerinin 5 mV/s tarama hızında, spesifik kapasitans (Sc) değeri, 1 A g^{-1} akım yoğunluğunda yaklaşık değerleri Tablo3'te verilmiştir.

Tablo 3. Ag Katkılı Numunelerinin Akım 1 A g^{-1} Yoğunluğundaki Spesifik Kapasitansları

Akım yoğunluğu (A g^{-1})	Spesifik kapasitans (F g^{-1})		
1	Katkısız Mn_3O_4	%2Ag	%6Ag
	230	298	312

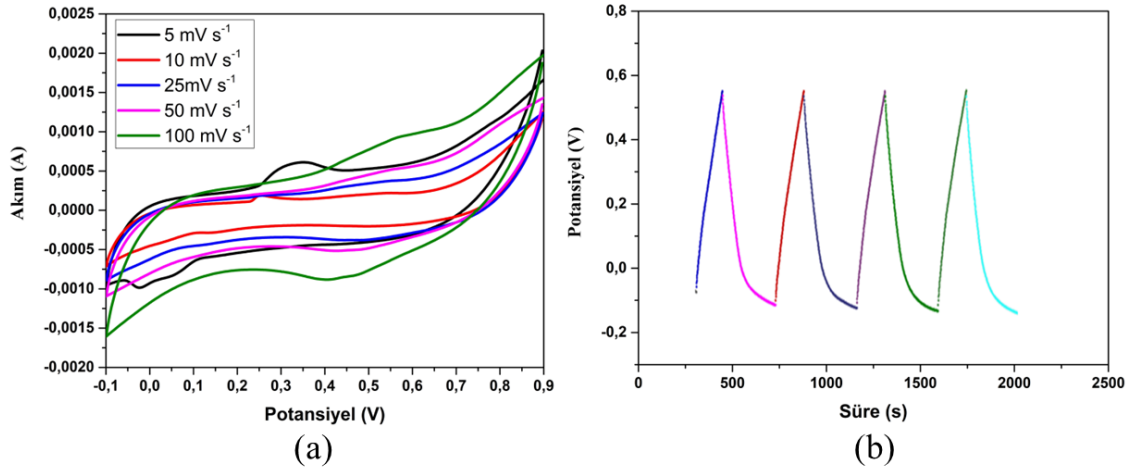


Şekil 74. (a) %2 Cd ince filmlerin -0,1 - 0,9 V potansiyel 5, 10, 25, 50, 100 mV s⁻¹ tarama hızlarında alınan CV eğrisi (b) 0,2 - 0,8 V potansiyel aralığında ve 1 A g⁻¹ akım yoğunluklarındaki GCD eğrisi.

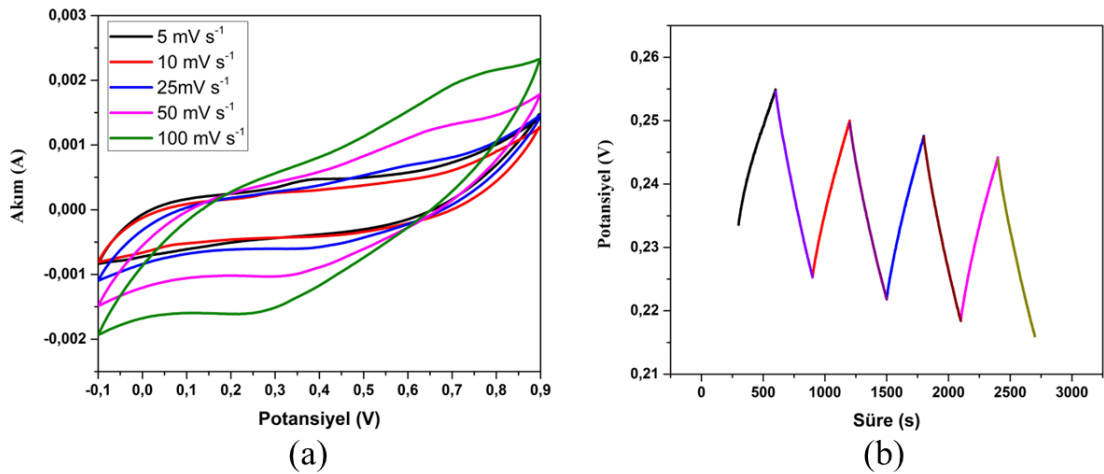


Şekil 75. (a) % 6 Cd ince filmlerin -0,1 - 0,9 V potansiyel 5, 10, 25, 50, 100 mV s⁻¹ tarama hızlarında alınan CV eğrisi (b) 0,2 - 0,8 V potansiyel aralığında ve 1 A g⁻¹ akım yoğunluklarındaki GCD eğrisi.

Şekil 74 ve 75’de ise sırasıyla % 2-% 6 Cd katkı oranına sahip numyelerinin 5 mV/s tarama hızında, spesifik kapasitans (Sc) değeri, 1 A g⁻¹ akım yoğunluğunda yaklaşık değerleri 35 F g⁻¹ olarak bulunmuştur.



Şekil 76. (a) %4 Cd %6 Ag ince filmlerin -0,1 - 0,9 V potansiyel 5, 10, 25, 50, 100 mV s^{-1} tarama hızlarında alınan CV eğrisi (b) 0,2 - 0,8 V potansiyel aralığında ve 1 A g^{-1} akım yoğunluklarındaki GCD eğrisi.



Şekil 77. (a) %8 Cd %2 Ag ince filmlerin -0,1 - 0,9 V potansiyel 5, 10, 25, 50, 100 mV s^{-1} tarama hızlarında alınan CV eğrisi (b) 0,2 - 0,8 V potansiyel aralığında ve 1 A g^{-1} akım yoğunluklarındaki GCD eğrisi.

Şekil 76 ve 77 'de ise sırasıyla %4 Cd %6 Ag ile %8 Cd %2 Ag katkı oranına sahip numunelerinin 5 mV/s tarama hızında, spesifik kapasitans (Sc) değeri, 1 A g^{-1} akım yoğunluğunda yaklaşık değerleri Tablo 4'te verilmiştir.

Tablo 4. Ag-Cd Katkılı Numunelerinin Akım 1 A g^{-1} Yoğunluğundaki Spesifik Kapasitansları

Akım yoğunluğu (A g^{-1})	Spesifik kapasitans (F g^{-1})		
	Katkısız Mn_3O_4	%4 Cd % 6 Ag	% 8 Cd % 2 Ag
1	230	295	308

Genellikle metallerin geçiş oksitleriyle ilişkilendirilen bir psödokapasitif yapı, CV eğrilerindeki iki redoks pikinden belirgin olmasından dolayı geliştirilmiş elektrokimyasal kapasitans, artan yüzey-hacim oranı nedeniyle iyonların şarj/deşarj dőngüleri sırasında erişilebilir olmasını sağlar. Daha yüksek tarama hızlarında, iyonlar için yalnızca elektrot yüzeylerine erişilebilir. Farklı biriktirme sürelerinde elde edilen farklı spesifik kapasitans değerleri, elektroliz sırasında elektrolit tarafından erişilebilen elektrot tarafından sağlanan farklı yüzey alanlarından kaynaklanmaktadır. Bu artış, elektrotların gözenekli yapısından ve altlık malzeme yüzeyi üzerinde üniform film birikimi yaratan kullanılan SILAR yönteminden kaynaklanabilir; böylece bu durum malzemeyi süper kapasitör cihazlarında potansiyel bir aday haline getirir.



SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yapılan bu tez çalışmasında SILAR yöntemi kullanılarak katkısız ve Ag, Cd, ve Ag-Cd katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin ITO altlık malzeme üzerinde büyütülmesi gerçekleştirilmiş, bu ince filmlerin yapısal, optik, morfolojik ve süperkapasitör uygulamaları araştırılmıştır.

Ag ve Cd katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin basit, ekonomik olmak gibi birçok avantaja sahip SILAR yöntemiyle büyütülmesi hakkında literatürde yeterli sayıda çalışma olmaması bu çalışmaya odaklanılmasının önemini artırmıştır.

Büyütülen ince filmlerin XRD sonuçları incelendiğinde bütün numunelerin JCPDS No. 84-1108 kartına göre (200), (211), (105), (224), (400) düzlemlerindeki piklere sahip oldukları ve tetragonal-hausmannite yapıda oldukları gözlenmiştir. Yalnızca Ag katkılı numunelerde yaklaşık 45° ve 39° açılarda gözlemlenen pikler Ag ve Ag_2O pikleri gözlenmiştir. Diğer katkılamlarda herhangi Ag veya Cd veya bunların oksitli bileşiklerine rastlanılmamıştır. Bu da numunelerin katkı atonları olan Ag ve Cd atomlarının yapı içerisinde iyi dağıldıkları ve kristale uyum sağladığı şeklinde yorumlanabilir.

Ag, Cd ve Ag-Cd katkılarının Mn_3O_4 ince filmlerin optik özelliklerine nasıl etki ettiğinin belirlenmesi için numunelerin alınan soğurma ölçümleri incelendiğinde, katkı türü değişimi ve katkı oranı artışı ile birlikte numunelerin soğurma band kenarı değişiklikleri açıkça gözlenmiştir. Bu değişimler iletkenlik bandı elektronları ile katkı elementlerinin lokalize d elektronları arasındaki sp-d değişim etkileşimlerinden kaynaklanabilir. Bu durum doğrudan numunelerin band aralıklarının değişimine neden olmuştur. Böylece numunelerin katkı oranına bağlı olarak band aralıkları değişimleri ile kısmi olarak elektronik özelliklerin de değişimine neden olmaktadır. Bunun yanı sıra katkısız ve Ag, Cd ve hem Ag hem de Cd katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin geçirgenlik ölçümleri alınmış ve geçirgenliklerinin yüksek seviyelerde olduğu gözlenmiştir. Ayrıca Ag, Cd ve hem Ag hem de Cd katkıları ile birlikte Mn_3O_4 ince filmlerinin katkı ile birlikte numunelerin geçirgenliklerinin açıkça değiştiği gözlenmiştir. Bu da numunelerin geçirgenliklerinin uygulamada gerekli durumlarda bu katkıları ile değiştirilebildiğini göstermektedir. Ayrıca bu değişimler katkısız ve Ag, Cd, ve Ag-Cd katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin güneş pili uygulamalarında da kullanılabileceğini göstermektedir. Yine numunelerin Ag, Cd ve hem Ag hem de Cd atomlarıyla katkılanması ile yansıma özelliklerinin nasıl değiştiğinin gözlenmesi için yansıma ölçümleri alınmış ve Ag, Cd, ve Ag-Cd katkılı Mn_3O_4 numunelerin katkı türü ve oranına bağlı olarak yansıma değerlerinin değişiklikleri

açıkça görülmüştür. Yansıma ölçümlerinde gözlenen bu değişikliklerin tane sınırlarındaki katkı atomu Ag ve Cd kirliliklerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Numunelerin bağ karakterizasyonu için FTIR ölçümleri alınmıştır. Katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin FTIR spektrumların katkısız Mn_3O_4 ile karşılaştırıldığında, tüm pik noktalarının aynı konumlarda olduğu, ancak pik noktalarının sıklığı katkı oranına bağlı olarak değişim göstermiştir. Böylece Ag, Cd, ve Ag-Cd katkılı Mn_3O_4 numunelerin katkı türü ve oranına bağlı olarak bağ değişimleri olmadığı tespit edilmiştir.

Elektrokimyasal özellikler Mn_3O_4 elektrot malzemeleri, 1 M Na_2SO_4 sulu elektrolit çözeltisi kullanılarak incelenmiştir. 5 mV s^{-1} tarama hızında 1000 döngüde spesifik kapasitans değeri yaklaşık olarak 230 Fg^{-1} elde edildi. Katkısız ve Ag, Cd, Ag-Cd katkılı Mn_3O_4 ince filmlerinin SILAR yöntemi gibi hızlı, pratik ve ekonomik yöntem ile başarılı bir şekilde büyütülmesi ve yapısal, morfolojik, optik ve süperkapasitör sonuçlarının literatür ile uyum sağlaması bakımından bu çalışmanın sonuçları önem arz etmektedir.

Sonuç olarak, yüksek özgül kapasitans ve uzun ömür de dahil olmak üzere optimize edilmiş elektrokimyasal özelliklere sahip katkısız ve Ag, Cd, ve Ag-Cd katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin üretimi basit bir yöntem olan SILAR yöntemi ile tek adımda ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Üretilen katkısız ve Ag, Cd, ve Ag-Cd katkılı Mn_3O_4 ince filmlerin hem yüksek elektrokimyasal performansları hem de detaylı malzeme karakterizasyonları, yapılan çalışmanın bu alanda çalışmak isteyen bilim insanlarına önemli bir kaynak olmasını sağlayacaktır.

KAYNAKÇA

- Adjokatse, S., Fang, H., Loi, M.A., (2017). “Broadly tunable metal halide perovskites for solid-state light-emission applications”, *Materials Today*, 20 (8): 413-424.
- Al, S., (2017). “Fabrication, characterisation and conductivity measurement of a perovskite-type proton conductor”, *BAUN Fen Bilimleri Enstitü Dergisi*, 19 (3): 58-63.
- Alam, M.J., Cameron, D.C., 2000. Optical and electrical properties of transparent conductive ITO thin films deposited by sol gel process. *Thin Solid Films*, 455-459.
- Anuratha, K.S., Peng, H., Xiao, Y., Su, T., Wei, T., Lin, J., (2019). “Electrodeposition of nanostructured TiO₂ thin films as an efficient bifunctional layer for perovskite solar cells” *Electrochimica Acta*, 295: 662-667.
- Arbizzani, C., Mastragostino, M. and Menegheta, L., (1996). Polymer-based redox supercapacitors: a comparative study, *Electrochemical Acta*, 41, 21-26.
- Arslan, A., (2012). *Bazı iletken polimerlerin süperkapasitör uygulamaları*, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Augustyn, V., Simon, P. and Dunn, B., 2014. Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage. *Energy & Environmental Science*, 7 (5), 1597.
- Aydın, F., (2016). “Bi-Se ince filmlerin üretimi ve karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Karabük, 16-23.
- Aydın, H., (2019). Organik Boya Ara Tabakalı Al/Safranine T/n-Tipi InP MIS Eklemlerin Elektriksel ve Arayüzey Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, *Batman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Batman, 11-20.
- Aydoğan, Ş., (2014). Katıhal Fiziği, *Nobel Yayınları*, Ankara, 221-503.
- Azaroff, L.V., (1960). *Introduction to Solids*. New York: McGraw-Hill Book Company,
- Bagde, G.D., Sartale, C.D., Lokhande, C.D. 2003. Deposition and annealing effect on lanthanum sulfide thin films by spray pyrolysis. *Thin Solid Films*, 445, 1-6.
- Barıştiran, C., (2007). *Template synthesis of poly(N-METHYLPYRROLE) & Polypyrrole based supercapacitor: fabrication and characterization*, Sabancı Üniversitesi, Doktora Tezi, İstanbul.
- Belanger, D., Ren, X., Davey, J., Uribe, F. and Gottesfeld, S., (2000). Characterization and long-term performance polyaniline based electrochemical capacitors, *J. Electrochem. Soc.*, 147, 2923.
- 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.
- Bhagat, D., Waldiya, M., Mukhopadhyay, I. and Neumann-Spallart, M., (2019). Photoelectrochemical Properties of α -PbO Films Prepared by Spray Pyrolysis, *Journal of The Electrochemical Society*, 698-703.
- Bispo-Fonseca, J. A. I. Sarrazin, C., Simon, P., Fauvarque, J.F., (1999). Possible improvements in making carbon electrodes for organic supercapacitors, *Journal of Power Sources*, 79, 238–241.

- Bonomi, S., Marongiu, D., Sestu, N., Saba, M., Maddalena, P., Bongiovanni, G., Malavasi, L., (2018). “Novel physical vapor deposition approach to hybrid perovskites: growth of MAPbI₃ thin films by RF-Magnetron Sputtering”, *Scientific Reports* 8: 15388.
- Brinker, C.J. and Sherer, G.W., (1990). “Sol-Gel Science: The Physics And Chemistry Of Sol Gel Processing”, *Academic Press*, San Diego 2.
- Burschka, J., Pellet, N., Moon, S., Baker, R., Gao, P., Nazeeruddin, M., Gratzel, M., (2013). “Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells”, *Nature* 499: 316-319.
- Cantor, C. R., & Schimmel, P. R. (1980). Biophysical chemistry: Part II: Techniques for the study of biological structure and function. Macmillan.
- Choi, H., Jeong, J., Kim, H., Kim, S., Walker, B., Kim, G., Kim, J.Y., (2014). “Cesiumdoped methylammonium lead iodide perovskite light absorber for hybrid solar cells”, *Nano Energy*, 7: 80-85.
- Conway, B.E., (1991). Transition from supercapacitor to battery behavior in electrochemical energy storage, *J. Electrochem. Soc.*, 138, 1539-1548.
- Costa, J.C.S., Azevedo, J., Araujo, J.P., Santos, L.M.N.B.F., Mendes, A., (2018). “High purity and crystalline thin films of methylammonium lead iodide perovskites by a vapor deposition approach”, *Thin Solid Films*, 664: 12-18.
- Cullity, B.D., Graham, C.D. 2009. Introduction to Magnetic Materials, 2nd ed. (IEEE, Hoboken, NJ.)
- Çetintaşoğlu, M.E., (2016). “Sol-jel yöntemi uygulanarak ZrO₂ ile yüzey modifikasyonu yapılmış LiMn₂O₄ yapısının sentezlenmesi ve katot aktif malzemesi olarak incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 23-36.
- 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.
- Daoudi, O., Qachaou, Y., Raidou, A., Nouneh, K., Lharch, M., Fahoume, M., (2019). “Study of the physical properties of CuO thin films grown by modified SILAR method for solar cells applications”, *Superlattices and Microstructures*, 127: 93-99.
- Diallo, A., Tandjigora, N., Ndiaye, S., Jan, T., Ahmad, I., & Maaza, M. (2021). Green synthesis of single phase hausmannite Mn₃O₄ nanoparticles via Aspalathus linearis natural extract. *SN Applied Sciences*, 3, 1-11.
- Dikici, M., (2012). Katıhal Fiziği, *Seçkin Yayıncılık*, Ankara, 305-322.
- 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 Mn₃O₄ 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 Mn₃O₄ thin films for supercapacitor application. *Applied Surface Science*, 256, 4411-4416.
- Elyacoubi, A.S.E., Masrour, R., Jabar, A., (2018). “Surface effects on the magnetocaloric properties of perovskites ferromagnetic thin films: A Monte Carlo study”, *Applied Surface Science*, 459: 537-543.
- Erdinç, O., Vural, B., Uzunoğlu, M. and Ateş, Y., (2009). Modeling and analysis of an FC/UC hybrid vehicular power system using a wavelet-fuzzy logic based load sharing and control algorithm, *Int. J. Hydrogen Energy*, 34, 5223-5233.

- Ertarğın, M. E. (2019). SILAR yöntemiyle katkılı ve katkısız Mn_3O_4 yarıiletken ince filmlerin büyütülmesi ve karakterizasyonu (Master's thesis, Ağrı İbrahim Çeçen Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Evcil, M. A., (2019). $SnO_2/P-Si$ Heteroeklem Yapıların Termal Buharlaştırmayla Üretilmesi, Diyot ve Fotovoltaik Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, *Van Yüzyüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Van, 32-37.
- Fan, L. And Maier, J., (2006). High-performance polypyrrole electrode materials for redox supercapacitors, *Electrochemistry Communications* vol. 8, 937–940.
- Ferraris, J.P., Eissa, M.M., Brotherston, I.D. and Loveday, D.C., (1998). Performance evaluation of poly 3-(phenylthophene) derivatives as active materials for electrochemical capacitor applications, *Chem. Mater.*, 10, 3528.
- Fiore, J. M., (2018). This Semiconductor Devices: Theory and Application, *Mohawk Valley Community College 1101 Sherman Drive Utica*, (13501), 23-31.
- Fox, M. 2001. Optical Properties of Solids, Oxford University Press, 305, Newyork
- Frackowiak, E., Jurewicz, K., Delpeux, S. and Beguin, F., (2001). Nanotubular materials for supercapacitors, *J. Power Sources*, 822, 97-98.
- Ganesh, V., Shkir, M., AlFaify, S., Yahia, I. S., Zahran, H. Y., & Abd El-Rehim, A. F. (2017). Study on structural, linear and nonlinear optical properties of spin coated N doped CdO thin films for optoelectronic applications. *Journal of Molecular Structure*, 1150, 523-530.
- Gencer, G.M., (2010). “Plazma daldırma iyon implantasyonu (PII) yöntemi ile demir dışı metallerin nitrülenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 31-36.
- Ghosh, S., Mallick, A., Dou, B., Hest, M.F.A.M., Garner, S.M., Basak, D., (2018). “A novel blanket annealing process to achieve highly transparent and conducting Al doped ZnO thin films: its mechanism and application in perovskite solar cells”, *Solar Energy*, 174: 815-828.
- Gökalgı G., (2022) *SILAR Yöntemiyle Hazırlanan Cdo İnce Filmlerin Fiziksel Özelliklerinin Araştırılması*. Yüksek Lisans Tezi. Adıyaman Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü.
- Gund, G. S., Dubal, D. P., Patil, B. H., Shinde, S. S., Lokhande, C. D., (2013). Enhanced activity of chemically synthesized hybrid graphene oxide/ Mn_3O_4 composite for high performance supercapacitors. *Elektrochimica Acta*, 92, 205-215.
- Gürten, İ. I. İ. (2016). Biyokütle temelli aktif karbonların elektrokimyasal çift tabaka kapasitörlerde elektrot malzemesi olarak kullanımı
- Haidar, M., (2019). Sol-Gel İle Büyütülen ZnO İnce Filmlerine Soğuk Altık Yöntemiyle Ag Buharlaştırılarak Diyot Üretimi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı*, Rize, 2-10.
- Hasan, N. B. and Mohammed, M., (2015). Constructing Spray Pyrolysis System For The Preparation of Thin Films and Study The Optical Properties of PbO Films, *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy*, 146-153.
- Hass, G., Thun, R.E., (1969). Physics of Thin Films Advances in Research and Development. *Acedemic Press*, 341 s, USA.
- 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.

- Huş, Ş.M., (2006). "Physical properties of CdSe thin films produced by thermal evaporation and e-beam techniques", Master Thesis, *The Graduate School of Natural and Applied Sciences of Middle East Technical University*, Ankara, 24-42.
- Ishikawa, R., Watanabe, S., Konno, R., Nomoto, T., Tsuboi, N., (2018). "Modified solvent bathing method for forming high quality perovskite films", *Thin Solid Films*, 661: 60-64.
- Jellal, I., Nouneh, K., Toura, H., Boutamart, M., Briche, S., Naha, J., Soucase, B.M., Touhami, M., (2021). "Enhanced photocatalytic activity of supported Cu-doped ZnO nanostructures prepared by SILAR method", *Optical Materials*, 111.
- Kalafat, F., (2010). *Karboksilik asit içeren polipirol filmlerinin elektrokimyasal sentezi ve karakterizasyonu*, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara.
- Karacasu, Ö., (2010). "Nanocrystalline ZnO:Al thin films prepared by sol-gel dip coating technique and ZnO:Al/p-Si heterojunctions", M.Sc. Thesis, *Istanbul Technical University Institute of Science and Technology*, Istanbul, 10-11.
- Karthikeyan, M., Anandhan, N., Amali Roselin, A., Shanmugapriya, V., Gopu, G. and Dharuman, V., (2017). Preparation And Characterization Of Lead Oxide Thin Films By Chemical Bath Deposition Technique *Journal of Physical Sciences*, 88-92.
- Karunakaran, C., & Dhanalakshmi, R. (2009). Selectivity in photocatalysis by particulate semiconductors. *Central European Journal of Chemistry*, 7(1), 134.
- Kelly, P.J., Arnell, R.D., (2000). "Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications", *Vacuum*, 56 (3): 159-172.
- Kıyak, O. (2017). CdO yarı iletkeninin iyileştirilmiş bilgisayar kontrollü sıralı iyonik tabakalı adsorbsiyon ve reaksiyon yöntemi ile büyütülüp incelenmesi (Master's thesis, Ağrı İbrahim Çeçen Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Kötz, R. and Carlen M., (2000). Principles and applications of electrochemical capacitors, *Electrochim. Acta*, 45, 2483-2498.
- 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., Song, Y., Jung, K., Lee, M., (2021). "Colored MAPbI₃ perovskite solar cells based on SnO₂ – SiO₂ distributed Bragg reflectors" *Materials Letters*, 282: 128828.
- Lei, Y., Gu, L., Yang, X., Zhang, L., Gao, Y., Li, J., (2018). "Fast chemical vapor-solid reaction for synthesizing organometal halide perovskite array thin films for photodetector applications", *Journal of Alloys and Compounds*, 766: 933-940.
- Li, H., Cui, C., Xu, X., Bian, S., Ngaojampa, C., Ruankham, P., Jaroenjittchai, A.P., (2020). "A review of characterization of perovskite film thin solar cells by spectroscopic ellipsometry", *Solar Energy*, 48-61.
- Lin, S. Y., & Wang, S. L. (2012). Advances in simultaneous DSC–FTIR microspectroscopy for rapid solid-state chemical stability studies: some dipeptide drugs as examples. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 64(5), 461-478.
- Liu, Y., Zhang, L., Wang, M., Zhong, Y., Huang, M., Long, Y., Zhu, H., (2019). "Bandgap-tunable double-perovskite thin films by solution processing", *Materials Today*, 28: 25-30.

- Long, J.W., Swider, K.E., Merzbacher, C.I. and Rolison, D.R., (1999). Voltammetric characterization of ruthenium oxide-based aerogels and other RuO₂ solids: The nature of capacitance in nanostructured materials, *Langmuir*, 15, 780-785.
- Lota, G., Centeno, T.A., Frackowiak, E. and Stoeckli, F., (2008). Improvement of the structural and chemical properties of a commercial activated carbon for its application in electrochemical capacitors, *Electrochim. Acta*, 53, 2210-2216.
- Lu, M., Beguin, M., Frackowiak, F., Frackowiak, E., (2013). *New Materials for Sustainable Energy and Development: Supercapacitors*, Wiley, Somerset, NJ, USA, 569p.
- 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.
- Magep Modülleri (2017). <https://megepdersnotu.com/yari-iletkenler/> Erişim Tarihi: 06.04.2023
- Mahajan, P., Datt, R., Tsoi, W.C., Gupta, V., Tomar, A., Arya, S., (2021). “Recent progress, fabrication challenges and stability issues of lead-free-tin-based perovskite thin films in the field of photovoltaics”, *Coordination Chemistry Reviews*, 429: 213633.
- Makeswaran, N., Battu, A. K., Swadipta, R., Manciu, F. S., & Ramana, C. V. (2019). Spectroscopic characterization of the electronic structure, chemical bonding, and band gap in thermally annealed polycrystalline Ga₂O₃ thin films. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 8(7), Q3249.
- Malcolm, H. S., Ingrama, D., Ryder, K.S., (2004). ‘Activated’ polypyrrole electrodes for high-power supercapacitor applications, *Solid State Ionics* vol. 169, 51–57.
- Mastragostino, M., (2010). High temperature polymer electrolyte membrane fuel cells/supercapacitors, *Fuel Cells* 10, 5, 805.
- Mastragostino, M., Arbizzani, C. and Soavi, F., (2001). Polymer-based supercapacitors, *J. Power Sources*, 97-98, 812.
- Miller, J.R., (2007). A brief history of supercapacitors, battery+energy storage technology, *Autumn issue*, 61-78.
- 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.
- Mousa, A. O. and Marmoss, A., (2017). Study the Structural and Electrical Properties of PbO Thin Films Deposited by Chemical Spray Pyrolysis Technique, *International Journal of ChemTech Research*, 625-632.
- Nicolau, Y. F., & Menard, J. C. (1988). Solution growth of ZnS, CdS and Zn_{1-x}Cd_xS thin films by the successive ionic-layer adsorption and reaction process; growth mechanism. *Journal of crystal growth*, 92(1-2), 128-142.
- Ohring, M., (2002). “Materials Science of Thin Films 2nd ed.”, *Academic Press*, New Jersey, 191-196
- 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 Mn₃O₄ nanoparticles: Structural and magnetic study. *Journal of Colloid and Interface Science*, 291, 175-180.

- Ono, D., Bamba, T., Oku, Y., Yonetani, T., & Fukusaki, E. (2011). Application of Fourier transform near-infrared spectroscopy to optimization of green tea steaming process conditions. *Journal of bioscience and bioengineering*, 112(3), 247-251.
- Otto, K., Katerski, A., Mere, A., Volobujeva, O., Krunk, M. 2011. Spray pyrolysis deposition of indium sulphide thin films. *Thin Solid Films*, 519, 3055-3060
- Özek, F., (2015). *Katıhal Elektroniği*, Ankara, 17-24.
- Özler, F.B., (2007). “*Titanyum ve alaşımlarının sol-jel daldırma yöntemiyle yüzey modifikasyonu*”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 3-15.
- Pandolfo, A.G. and Holenkamp, A.F., (2006). Carbon properties and their role in supercapacitors, *J. Power Sources*, 157, 11-27.
- Perez, M., Peled, S.S., Templeman, T., Osherov, A., Bulovic, V., Katz, E.A., Golan, Y., (2020). “A two-step, all solution process for conversion of lead sulfide to methylammonium lead iodide perovskite thin films”, *Thin Solid Films*, 714: 138367.
- Quaas, M., Eggs, C., & Wulff, H. (1998). Structural studies of ITO thin films with the Rietveld method. *Thin Solid Films*, 332(1-2), 277-281.
- Ramezanpour S., Sheikhshoae I., Khatamian M., (2017). Synthesis, characterization and photocatalytic properties of V-doped Mn₃O₄ nanoparticles as a visible light-activated photocatalyst. *Journal of Molecular Liquids*, 231, 64–71.
- Razoumov, S., Klementov, A., Litvinenko, S., Andbeliakov, A., (2001). Asymmetric electrochemical capacitor and method of making, *US Patent* 6,222,723, April 24.
- Ren, X., Goatesfeld, S. and Ferraris, J.P., (1995). Supercapacitors, the electrochemical society proceedings series, *Permington, NJ*, 138.
- Saraç, B.E., (2017). “Structural and optoelectronic properties of sol-gel derived nickel oxide thin films”, MSc. Thesis, *The Graduate School of Natural and Applied Sciences of Middle East Technical University*, Ankara, 18-27.
- Sata, N., Shibata, Y., Iguchi, F., Yugami, H., (2015). “Crystallization process of perovskite type oxide thin films deposited by PLD without substrate heating: influence of sputtering rate and densification – driven high tensile strain”, *Solid State Ionics*, 75: 14 – 18.
- Selek, H. S., (2008). *Elektronik-1, Seçkin Yayıncılık*, Ankara.
- Sha, W.E.I., Ren, X., Chen, L., Choy, W.C.H., (2015). “The efficiency limit of CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cells”, *Applied Physics Letters*, 106 (22): 221104
- 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.
- Sheikhshoae I., Ramezanpour 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.
- Skoog, D.A., Holler, F.J., Crouch, S.R. 2006. Principles of instrumental analysis (6th ed.). Cengage Learning
- Smith, E., Dent, G. 2005. Modern Raman Spectroscopy. John Wiley & Sons, England

- Snook, G.A., Kao, P. and Best A.S., (2011). Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes, *Journal of Power Sources*, 196, 1-12.
- Sönmezoğlu, S., Koç, M., Akın, S., (2012). “İnce film üretim teknikleri”, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 28 (5): 389-401.
- Struppert, T., Heft, A., Grünler, B., (2012). “Thin functional films by combustion chemical vapour deposition”, *Thin Solid Films*, 520: 4106-4109.
- Sun, L., Yuan, G., Gao, L., Yang, J., Chhowalla, M., Gharahcheshmeh, M.H., Gleason, K.K., Choi, Y.S., Hong, B.H., Liu, Z., (2021). “Chemical Vapour deposition”, *Nature Reviews Methods Primers*, 1 (5): 1-20
- Suryawanshi, V. N., Varpe, A. and Deshpande, M., (2017). Band gap engineering in PbO nanostructured thin films by Mn doping, *Thin Solid Films*.
- Şat, F., (2010). “*Yarıiletkenlerde iletkenlik ölçümleri*”, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, 51-55.
- Tai, Q., Guo, X., Tang, G., You, P., Ng, T.W. Shen, D., Cao, J., Liu, C.K., Wang, N., Zhu, Y., Lee, C.S., Yan, F., (2019). “Antioxidant grain passivation for instable tin-based perovskite solar cells”, *Angewandte Chemie – International Edition*, 58 (3): 806-810
- Taktakoğlu, R., (2016). “*Elektrokimyasal yöntemle ZnO ince film üretimi ve karakterizasyonu*”, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 22-30.
- Tanak, H. (2010). Schiff bazı ve nitril içeren bazı moleküllerin enerjilerinin, yapılarının ve elektriksel özelliklerinin deneysel ve kuramsal yöntemlerle incelenmesi.
- Turton, R., (2007). *Katıların Fiziği*, Çeviren: Yahya Kemal Yoğurtçu, Aktif Yayıncılık, Erzurum, 118-140.
- Türköz, M. S., (2009). Elektronik, *Birsen Yayınevi*, İstanbul, 2-10.
- 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. (2016). Effect of annealing temperature on the physical properties of Mn₃O₄ thin film prepared by chemical bath deposition. *Int. J. Electrochem. Sci*, 11, 2835-2845.
- Uslu, İ., (2015). “*Kimyasal Buhar Biriktirme Ders Notu*”, Gazi Üniversitesi Kimya Bölümü, Ankara.
- Varela, A.I.G., Aymerich, M., Garcia, N.D., Martin, Y.C., Beule, P.A.A., Alvarez, E., Varela, C.B., Arias, M.T.F., (2017). “sol-gel glass coating synthesis for different applications: active gradient-index materials, microlens arrays and biocompatible channels”, *Recent applications in sol-gel synthesis, Recent Applications in Sol-Gel Synthesis*, U.K., 231-252.
- Veiga, E.T., Fernandes, S.L., Graeff, C.F., Polo, A.S., (2021). “Compact TiO₂ blockinglayer prepared by LbL for perovskite solar cells”, *Solar Energy*, 214: 510-516.
- Vix-Guterl C., Frackowiak E., Jurewicz K., Friebe M., Parmentier J., Be'guin F., (2005). Electrochemical energy storage in ordered porous carbon materials, *Carbon*, 43, 1293-1302.

- Vol'fkovich, Yu.M. and Serdyuk, T.M., (2002). Electrochemical capacitors, *Russian Journal of Electrochemistry*, 38, 1043-1068.
- Voo, R., Mariatti, M., Sim, L.C., (2011). "Properties of epoxy nanocomposite thin films prepared by spin coating technique", *Journal of Plastic Film & Sheeting*, 27 (4): 331-336
- Wang, G., Zhang, L. and Zhang, J., 2012. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Chem Soc Rev*, 41 (2), 797-828.
- Wang, Z., Sun, K., Shen, S., Zhang, N., Qiao, J., Xu, P., (2008). "Preparation of YSZ thin films for intermediate temperature solid oxide fuel cells by dip-coating method", *Journal of Membrane Science*, 320: 500-504.
- Williams, J.S., (1998). "Ion implantation of semiconductors", *Materials Science and Engineering: A*, 253:8-15.
- 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.
- Xu, M., Jin, Y., Xu, T., Wang, C., Zhai, Z., (2021). "Ultrathin perovskite based solar cells with the efficiency enhanced by charge transfer process", *Organic Electronics*, 89: 106025.
- Yacobi, B. G., (2003). Applications of Semiconductor, Materials An Introduction to Basic Principles, *Kluwer Academic Publishers*, New York, 116-117.
- Yang, L. X., Zhu, Y. J., Tong, H., Wang, W. W., & Cheng, G. F. (2006). Low temperature synthesis of Mn₃O₄ polyhedral nanocrystals and magnetic study. *Journal of Solid State Chemistry*, 179(4), 1225-1229.
- Yousefi, R., Sheini, J., Sa'aedi, A. and Cherazghizade, M., (2015). Growth and Characterization of PbO Nanorods Grown using Facile Oxidation of Lead Sheet, *Sains Malaysiana* 44(2), 291–294.
- Yu, A., Chabot, V., & Zhang, J. (2013). Electrochemical supercapacitors for energy storage and delivery: fundamentals and applications (p. 383). Taylor & Francis.
- Zafer, C. (2006). Organik boya esasli nanokristal yapili ince film güneş pili üretimi. Ege Üniversitesi, Turkey, 31.
- Zhang, K., Han, X., Hu, Z., Zhang, X., Tao, Z. and Chen, J., 2015a. Nanostructured Mn-based oxides for electrochemical energy storage and conversion. *Chem Soc Rev*, 44 (3), 699-728.
- Zhang, Y., Feng, H., Wu, X., Wang, L., Zhang, A., Xia, T., Dong, H., Li, X. and Zhang, L., (2009). Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 4889-4899.
- Zhu, T., He, Z., Zhang, G., Lu, Y., Lin, C., Chen, Y. and Guo, H., 2015. Effect of low magnetic fields on the morphology and electrochemical properties of MnO₂ films on nickel foams. *Journal of Alloys and Compounds*, 644, 186-192.
- Zoltan, H., Jozsef, M., Gabor, K., Ferenc, R., Peter, D., Roy, C.H., Kuperberg, J.M., Role of oxygen vacancy defect states in the n-type conduction of beta-Ga₂O₃. *Journal of Applied Physics* 1999; 86: 3792-3796

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı:	Mansur ALBAYRAK
Doğum tarihi:	
Doğum Yeri:	
Uyruğu:	
Adres:	
Tel:	
E-mail:	
Eğitim	
Lise:	Mehmet Akif Ersoy Lisesi
Lisans:	Atatürk Üniversitesi, Kazım Karabekir Eğitim Fakültesi
Yüksek lisans:	Atatürk Üniversitesi, Kazım Karabekir Eğitim Fakültesi
Doktora:	Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Katıhal Fiziği Anabilim Dalı
Yabancı Dil Bilgisi	
İngilizce:	İyi
Almanca:	
Rusça:	
Diğer	
Üye Olunan Mesleki Kuruluşlar	
Tezden Üretilmiş Yayınlar	