

CuMnO₂ Filmlerini Yapısal ve Optik Özellikleri Üzerinde Tabaka Kalınlığının Etkisi

Şilan Baturay¹, Canan Aytuğ Ava^{2*}

¹ Dicle Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Diyarbakır, Türkiye

² Dicle Üniversitesi, Doğa Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Diyarbakır, Türkiye

silan@dicle.edu.tr^{ID}, * cananaytug@hotmail.com^{ID}

Makale gönderme tarihi:07.04.2022, Makale kabul tarihi:30.08.2022

Öz

Çalışmada, farklı tabaka kalınlıklarda mezogözenekli CuMnO₂ ince filmler dönel kaplama tekniği kullanılarak cam alttaş üzerine biriktirilmiştir. Elde edilen örneklerin fiziksel özellikleri X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskopu (SEM), atomik kuvvet mikroskopu (AFM) ve UV-Vis ölçüm sistemi kullanılarak incelenmiştir. XRD analizi kullanılarak örneklerin mikro yapı, stres değeri, kristal büyüklüğü ve dislokasyon yoğunluğu hesaplandı. SEM görüntüleri elde edilen örneklerin küresele benzer nano yapıların oluştuğunu ve nanoparçacıkların sayısının kalınlığa bağlı olarak arttığı göstermektedir. SEM görüntülerinden elde edilen yüzey özellikleri AFM görüntüleri ile doğrulanmaktadır. FEI Quanta 250 FEG taramalı electron mikroskopu (SEM) ile örneklerin tabaka kalınlığı yaklaşık olarak CuMnO₂(I) için 157, CuMnO₂(II) için 684 ve CuMnO₂ (III) için 935 nm civarında ölçülmüştür. Örneklerin enerji bant aralığı ve soğurma değerleri 300-1100 nm aralığında UV-vis cihazı kullanılarak analiz edildi. Örneklerin soğurma değeri filmin kalınlığının artmasına bağlı olarak değişmiştir. Enerji bant aralığı değeri ise, kalınlığın değişimine bağlı olarak radikal bir şekilde 1.78'den 1.92 eV'ye artmıştır.

Anahtar Kelimeler: İnce film, soğurma, Uv-vis, XRD

The Effect of Layer Thickness on Structural and Optical Properties of CuMnO₂ Films

Abstract

In this study, mesoporous CuMnO₂ thin films with different layer thicknesses were deposited on glass substrate using spin coating technique. The physical properties of the obtained samples were investigated using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), atomic force microscope (AFM) and UV-Vis. Microstructure, interplanetary distance, crystal size and dislocation density of the samples were calculated using XRD analysis. SEM images show that spherical nanostructures of the samples are formed and the number of nanoparticles increases depending on the thickness. Surface features obtained from SEM images are confirmed by AFM images. The layer thickness of the samples was measured as 157 nm for CuMnO₂(I), 684 nm for CuMnO₂(II) and 935 nm for CuMnO₂(III) with an FEI Quanta 250 FEG scanning electron microscope (SEM). The energy band gap and absorption values of the samples were analyzed using a UV-vis device in the range of 300-1100 nm. The absorption value of the samples changed depending on the change in the thickness of the film. The energy band gap value increased radically from 1.78 to 1.92 eV depending on the increase in thickness.

Keywords: Thin film, absorption, Uv-vis, XRD

GİRİŞ

Son yıllarda metal oksit nanomalzemelerin elde edilmesi optoelektronik, fotokataliz, manyetik cihazlar, toz metalurjisi, gaz sensörleri ve korozyon önleme gibi alanlarda kullanılması nedeniyle büyük ilgi görmüştür. Nanoyapılı metal oksitler, saf malzemelere kıyasla benzersiz fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olmasından dolayı geniş çapta araştırılmıştır (Dar ve ark., 2009; Hou ve ark., 2010; Yue ve ark., 2006; Ziabari ve Ghodsi, 2011). Metal oksit ince filmler nanoyapılı malzemelerin önemli bir grubunu oluşturmaktadır. Bu malzemelerden krednerit-CuMnO₂, Mn⁺³ iyonlarının Jahn-Teller etkisinden dolayı yüksek sıcaklıklarda delafossit (Wei ve ark., 2010) yapıya sahiptir. Mangan, Mn⁺², Mn⁺³ ve Mn⁺⁴ gibi değişken oksidasyon durumlarına sahip bir geçiş metalidir. Manganın oksidasyon durumundaki herhangi bir değişim, mangan oksit nano malzemesinin elde edilmesindeki oluşum koşullarına büyük ölçüde bağlıdır. Mangan dioksit (MnO₂), hem çevresel hem de ekonomik açıdan en ilgi çeken inorganik metal oksit malzemelerinden biridir. Biosensor (L. Li ve ark., 2010), kataliz (Liang ve ark., 2008), elektrokromik çok katmanlı nano kompozit film (Sakai ve ark., 2005) elektromanyetik dalga emici katmanlar ve yüksek performanslı elektrokimyasal elektrot (Yuping ve ark., 2010) ve enerji depolama (D. Liu ve ark., 2009) gibi uygulamalarda yaygın bir biçimde kullanılmaktadır. Katkı maddesi filmin fiziksel ve kimyasal özelliğini iyileştirme yönündeki en önemli parametrelerden biridir. MnO₂'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri, teknolojiye kullanılan uygulamalar için farklı geçiş elementleri (Ag, Co, Ti ve Fe) ile değiştirilebilir (Kataoka ve ark., 2020; D. Li ve ark., 2016; Y. Liu ve ark., 2017; Zahan ve Podder, 2020). Örneğin; Bambu kömürü (BC) katkılı MnO₂ partiküllerinin, kapasitörlerin elektrokimyasal performansını arttırdığı öne sürülmüştür (Zhang ve ark., 2015). Al katkılı MnO₂ (Y. Li ve Xie., 2010), Ag katkılı MnO₂ (Y. Wang ve Zhitomirsky, 2011) ve bor katkılı MnO₂ (Chi ve ark., 2015) gibi delafossit bileşikler elektrokimyasal kapasitörler için önerilmiştir. CuMnO₂ ince filmleri elde etmek için, atmalı lazer depolama (Hiraga ve ark., 2009), katı-durum reaksiyon (Bessekhouad ve ark., 2003), hidrotermal metot (Bahmani ve ark., 2019; L. Wang ve ark., 2017), dönel kaplama (Lazau ve ark., 2021) ve sol-gel (Benreguia ve ark., 2016) gibi çeşitli depolama tekniği kullanılmaktadır. Film biriktirme sürecinde

depolama yöntemi, tavlama sıcaklığı, tavlama yapılan atmosfer, pH değeri ve katkı malzemesi gibi parametrelerden herhangi birinin değişimi, filmin kristal, yüzey ve optik özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Örneğin; Tanaydın ve ark. (2020) bakır (II) iyonlarının absorpsiyonunu üzerinde etkili olan ppm cinsinden başlangıç derişimi, pH değeri ve temas süresi gibi farklı parametreleri incelenmişler. Kurt ve Çelik, (2017) bakır kompleksinin dört farklı paramanyetik merkeze sahip olduğunu ve aynı zamanda bakır (II) iyonunun bulunduğu çevrenin rombik simetriye sahip olduğunu gösterdiler.

Son zamanlarda, nanoyapılı Cu katkılı MnO₂ ince filmler bazı araştırmacılar tarafından üretildi ve bu filmlerin elektrokimyasal davranışı, yapısal, morfolojik ve manyetik özelliklerini incelendi (Hashem, ve ark., 2011; Poonguzhali ve ark., 2015; Su ve ark., 2014). Şimdiye kadar yapılan çalışmaların çoğunda ince filmlerin elektrokimyasal özelliklerine odaklanılmıştır; bu nedenle, optik ve yapısal özelliklerin bilgisi literatürde oldukça sınırlıdır. Bu özellikler değerlendirildiğinde, farklı biriktirme koşullarında hazırlanan ince filmlerin optik ve yapısal özelliklerinin belirlenmesi değerlidir. Bu çalışmada, verimli, uygun maliyetli ve basit bir hazırlama yöntemi olan dönel kaplama tekniği kullanılarak farklı kalınlıkta CuMnO₂ ince filmleri elde edilmiş ve bu filmlerin kristal, yüzey ve optik özellikleri incelenmiştir. Tabaka kalınlığının değişiminin, CuMnO₂ üzerindeki kristal yapıya ve yapısal özelliğe etkisi XRD kullanılarak değerlendirilmiştir. Ayrıca filmlerin yüzey özellikleri SEM ve AFM analizleri ile incelenmiştir. Filmlerin soğurma ve optik enerji bant aralığı değişimleri UV-Vis spektrofotometresi kullanılarak analiz edilmiştir.

MATERYAL ve METOT

Dönel kaplama metodu kullanılarak cam alttaş üzerine CuMnO₂ ince filmler biriktirmek için önce 0.1 M bakır(II) asetat (Cu(CH₃COO)₂•H₂O) ve 0.1 M ve mangan(II) asetat tetrahidrat (Mn(CH₃COO)₂•4H₂O) kullanılarak 50 ml etanol içinde ayrı ayrı çözdürülmüştür. Homojen bir çözelti elde etmek için bu çözeltiler 12 saat boyunca oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı üzerinde titreştirilmiştir. Elde edilen bu çözeltiler 1:1 oranında mangan(II) asetat tetrahidrat çözeltisine bakır(II) asetat eklenerek 3 saat oda sıcaklığında titreştirilmiştir. Filmler büyütülmeden önce, kaliteli temiz ve homojen film elde etmek için cam alttaşlar

Research article/Araştırma makalesi
DOI:10.29132/ijpas.1099982

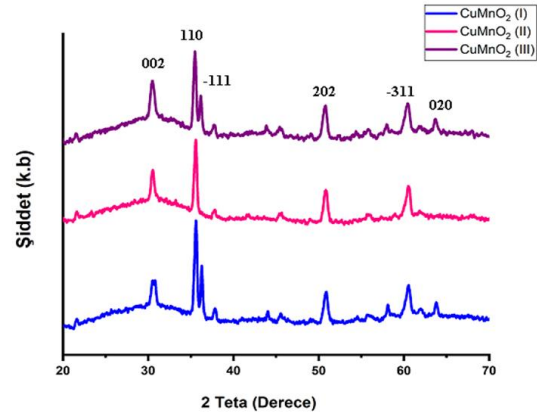
ilk olarak 105 °C’de 20 dakika 5:1:1 oranında iyonize su, amonyak (NH₃) ve hidrojen peroksit (H₂O₂) içinde kaynatılmıştır. Daha sonra yıkanan alttaşlar aynı sıcaklık ve süre zarfında iyonize su, H₂O₂ ve hidroklorik asit (HCl) karışımı içinde kaynatılmıştır. Temizlenen cam alttaşlar iyonize suda yıkandıktan sonra sırasıyla aseton ve etanol da 3 dakika boyunca titreştirilmiş ve azot gazı altında kurutulmuştur. Üç farklı kalınlıkta ince film elde etmek için, çözeltiler 65 s boyunca 1500 rpm ye ayarlanmış dönel kaplama cihazında üç farklı kalınlıkta film elde edilecek şekilde alttaşlar üzerine büyütüldü ve elde edilen filmlerin tabaka kalınlığı büyütme işlemi tamamlandıktan sonra ölçüldü. Büyütme işlemi süresince, örneklerin her bir tabakası, daha önceden 220 °C’ye ayarlanmış sıcak plaka üzerinde on dakika ön ısıtmaya tabi tutulmuştur. Örneklerin hazırlanması süresince yukarıda bahsedilen işlemler tamamlandıktan sonra, elde edilen filmler altmış dakika 500 °C sıcaklıkta kuartz fırın içinde hava ortamında 1 saat boyunca tavlandı. Elde edilen örneklerin kristal yapı ve faz analizi özelliklerinin belirlenmesi için XRD kırınım cihazı (XRD: Cu K_α ışınımı, λ=1.540056 Å) kullanıldı. Örneklerin yüzey özellikleri FEI Quanta 250 FEG taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve XE 100 atomik kuvvet mikroskopu (AFM) cihazı kullanılarak analiz edilmiştir. Örneklerin optik özellikleri 300-1100 nm dalgaboyu aralığında oda sıcaklığında Shimadzu UV-3600 spektrofotometresi kullanılarak analiz edilmiştir.

SONUÇ ve TARTIŞMA

Yapısal Özellik

Dönel kaplama metodu kullanılarak 500 °C’de farklı kalınlıklarda hazırlanan CuMnO₂ ince filmlerinin XRD spektrumu Şekil 1’de gösterilmiştir. Spektrum incelendiğinde, CuMnO₂’ye ait pikler dışında herhangi bir pik mevcut değil bu da elde edilen örneklerin homojen olduğunu göstermektedir. Şekil incelendiğinde, CuMnO₂ örnekleri için yaklaşık olarak 2θ=31°, 36°, 51° ve 60°’de sırasıyla (002), (110), (202) ve (-311) yönelimlerine sahip piklerin oluşumunu görülmektedir. (002) ve (110) ve yönelimli piklerin şiddetinin, tabaka kalınlığının artışına bağlı olarak değiştiği ve diğer piklerin şiddetinin neredeyse aynı kaldığı görülmüştür. Piklerin şiddetindeki değişim ve yüksek açılara doğru piklerin kayması, kristal yapı üzerinde tabaka kalınlığının etkisini göstermektedir. Filmin simetrisi

değişmediği halde nanoyapının kristal yapısı değişmiştir. Gözlenen pik değişimi örgü yapısı ve Cu²⁺ (0.73 Å) ile Mn²⁺(0.67Å) arasındaki iyonik yarıçap farklılığındandır. Elde edilen pikler önceki çalışmalar ile uyumludur (Chen ve Hsu, 2014).



Şekil 1. CuMnO₂ ince filmlerinin XRD spektrumu

Kalınlık artınca ortaya çıkan küçük piklerin şiddeti Cu²⁺ iyonik yarıçapının Mn²⁺ iyonik yarıçapından büyük olmasından dolayı değişmiştir. Bu da filmin kalınlığının kristal yapıyı değiştirdiğini göstermektedir. Piklerin yönelimi, radyan cinsinden tam genişlik yarı maksimum (FWHM) değeri, stress ve dislokasyon yoğunluğu (δ) değeri XRD spektrumundan elde edilen veriler kullanılarak hesaplanmış ve Tablo 1’de gösterilmiştir. Scherrer eşitliği kullanılarak CuMnO₂ filmlerine ait kristal büyüklüğü (Holzwarth ve Gibson, 2011) hesaplandı.

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

Burada, *D* m cinsinden filmin kristal büyüklüğü, λ dalga boyu olup 1.5406 Å değerine sahiptir, β radyan cinsinden FWHM değerini ve θ Bragg kırınım açısını ifade etmektedir. Filmlere ait piklerin kristal büyüklüğü Tablo 1’de gösterilmiştir. Tablo 1 incelendiğinde kristal büyüklükleri filmin tabaka kalınlığına bağlı olarak değiştiği görülmektedir. Kirupa ve ark. (2016) elde edilen ince filmlerin kristal büyüklüğünün konsantrasyon artışına bağlı olarak daha fazla O₂ oluşmasından kaynaklı olarak azaldığını belirttiler.

Bragg eşitliği kullanılarak filmlere ait *d* değeri teorik olarak eşitlik (2) kullanılarak hesaplanmış ve

Research article/Araştırma makalesi
 DOI:10.29132/ijpas.1099982

deneysel olarak elde edilen d değeri ile uyumlu olduğu görülmüştür.

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

Burada d düzlemler arası mesafe ve n kırınım mertebesini ifade etmektedir. (3) ve (4) nolu eşitlikler kullanılarak elde edilen filmlerin örgü kusurlarını analiz etmek için kullanılan dislokasyon yoğunluğu (δ) ve filmin kristal özelliğini olumsuz bir biçimde etkileyen stress parametresi (ε) analiz edildi.

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

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

En şiddetli pik olan (110) için hesaplanan kristal büyüklüğü, dislokasyon yoğunluğu ve stress değerleri kalınlığa bağlı olarak değişmiştir. Kalınlığın artmasına bağlı olarak şiddeti artan (002) yönelimli pik için hesaplanan δ değeri 2.11×10^{15} ile $4.23 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ aralığında değişirken, aynı pikin stress değeri de 0.29×10^{-4} ve 0.41×10^{-4} aralığında değişmiştir. Bu nedenle, (002) yönelimli pikin stress değerindeki değişim örgü kusurlarındaki artışa neden olup filmin kristal kalitesini bozmuştur. Tablo 1'de gösterilen piklere ait dislokasyon değerindeki değişimin nedeni filmde var olan stress değerinin varlığını göstermektedir. Stress değerlerindeki değişim örgü kusurlarının filmin kalınlığına direkt bağlı oluşu ile ilgilidir.

Tablo 1. 500 °C'de tavlanan CuMnO₂ ince filmlerinin XRD parametreleri

Örnek	2θ (derece)	FWHM (Radyan x 10 ⁻⁴)	D (x 10 ⁻⁸ m)	d (hesaplanan) (Å)	δ (10 ¹⁵ m ⁻²)	Stres (x10 ⁻⁴)	Yönelim (hkl)
CuMnO ₂ (I)	30.34	92.67	1.62	2.95	3.81	0.85	002
	35.39	55.33	2.75	2.54	1.32	0.43	110
	50.68	92.15	1.74	1.80	3.30	0.49	202
	60.38	84.13	1.99	1.53	2.52	0.36	-311
CuMnO ₂ (II)	30.54	68.94	2.18	2.93	2.11	0.63	002
	35.58	62.83	2.42	2.52	1.70	0.49	110
	50.85	83.25	1.93	1.80	2.69	0.44	202
	60.55	86.39	1.94	1.53	2.65	0.37	-311
CuMnO ₂ (III)	30.81	97.74	1.54	2.90	4.23	0.89	002
	35.60	59.69	2.55	2.52	1.54	0.47	110
	36.28	32.29	4.72	2.48	0.45	0.25	-111
	50.85	89.36	1.80	1.80	3.10	0.47	202
	60.52	94.25	1.78	0.53	3.16	0.40	-311
	63.78	59.34	2.88	1.46	1.21	0.24	113

Yüzey Özelliği

Film kalınlığı, elde edilen örneklerin yüzey özelliklerini analiz etmede ve bunların XRD sonuçları ile ilişkisini belirlemede oldukça önemli parametrelerden biridir. Şekil 2; dönele kaplama yöntemi ile üç farklı kalınlıkta hazırlanan CuMnO₂ ince filmlerini göstermektedir. CuMnO₂(I) filmi yüzeyde herhangi bir kusur ve topaklaşma olmaksızın homojen dağılımlı bir yapı gösterirken diğer filmler de çatlak ve çok az topaklaşma mevcuttur.

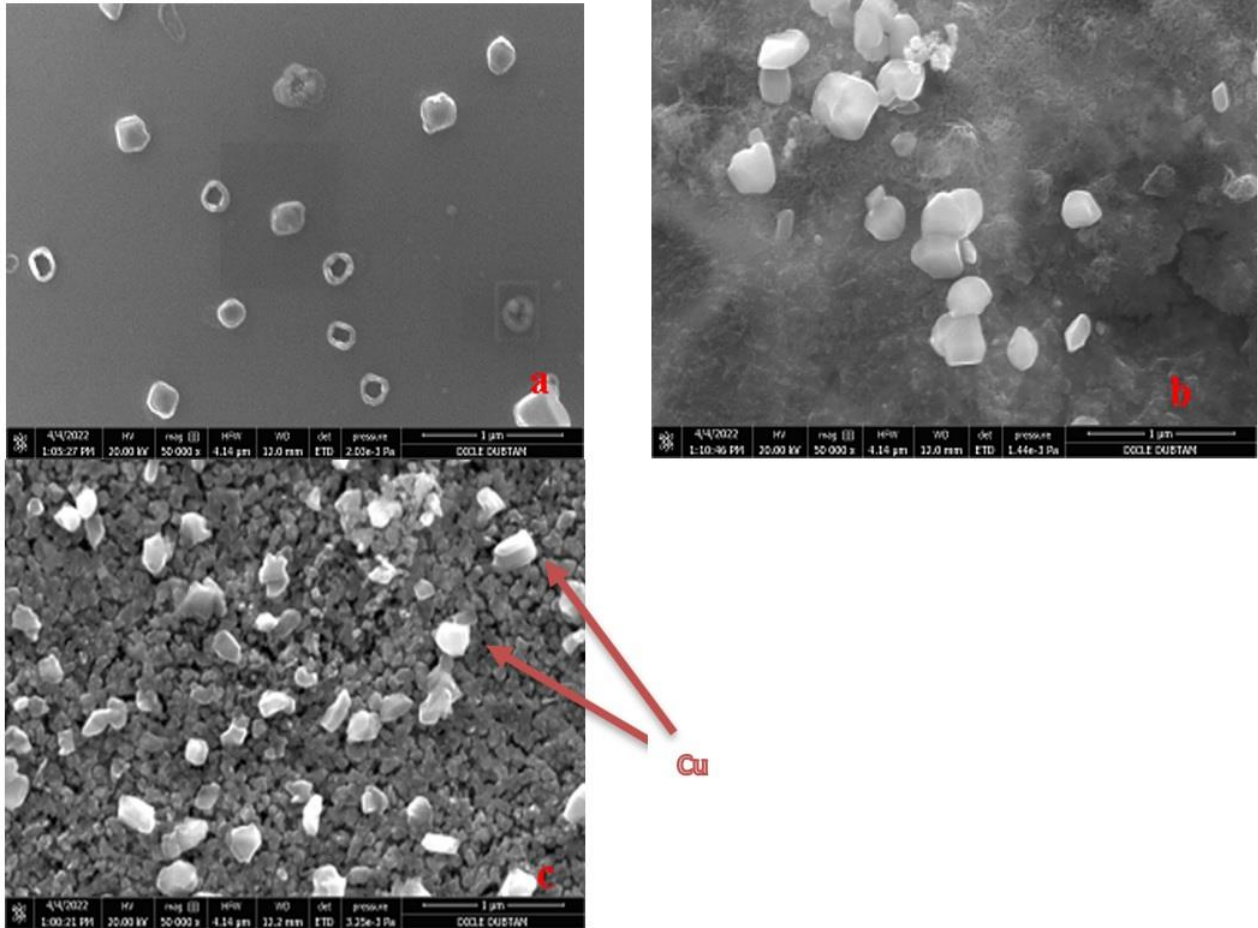
Filmlerin yüzey özellikleri incelendiğinde küresel benzer nanoyapıların oluştuğunu ve bu nanoyapıların sayısının tabaka kalınlığına bağlı olarak

arttığı görülmektedir. Bu değişim CuMnO₂ ince filminin kalınlık artışı ile modifiye edildiği göstermektedir. Nanoparçacıkların filmin kalınlığına bağlı olarak artışı, filmin mobilite ve direnç gibi elektriksel parametrelerini değiştirmektedir (tablo 2). Filmlerin kalınlığı yaklaşık CuMnO₂(I) için 157, CuMnO₂(II) için 684 ve CuMnO₂(III) için 935 nm olarak ölçülmüştür.

Tabaka kalınlığının filmin morfolojisi üzerindeki etkiyi görebilmek için AFM görüntüleri Park System XE-100 ölçüm sistemi kullanılarak incelenmiştir. Şekil 3. filmlerin 1x1µm²'lik alanda elde edilmiş 3-boyutlu AFM görüntülerini

Research article/Araştırma makalesi
DOI:10.29132/ijpas.1099982

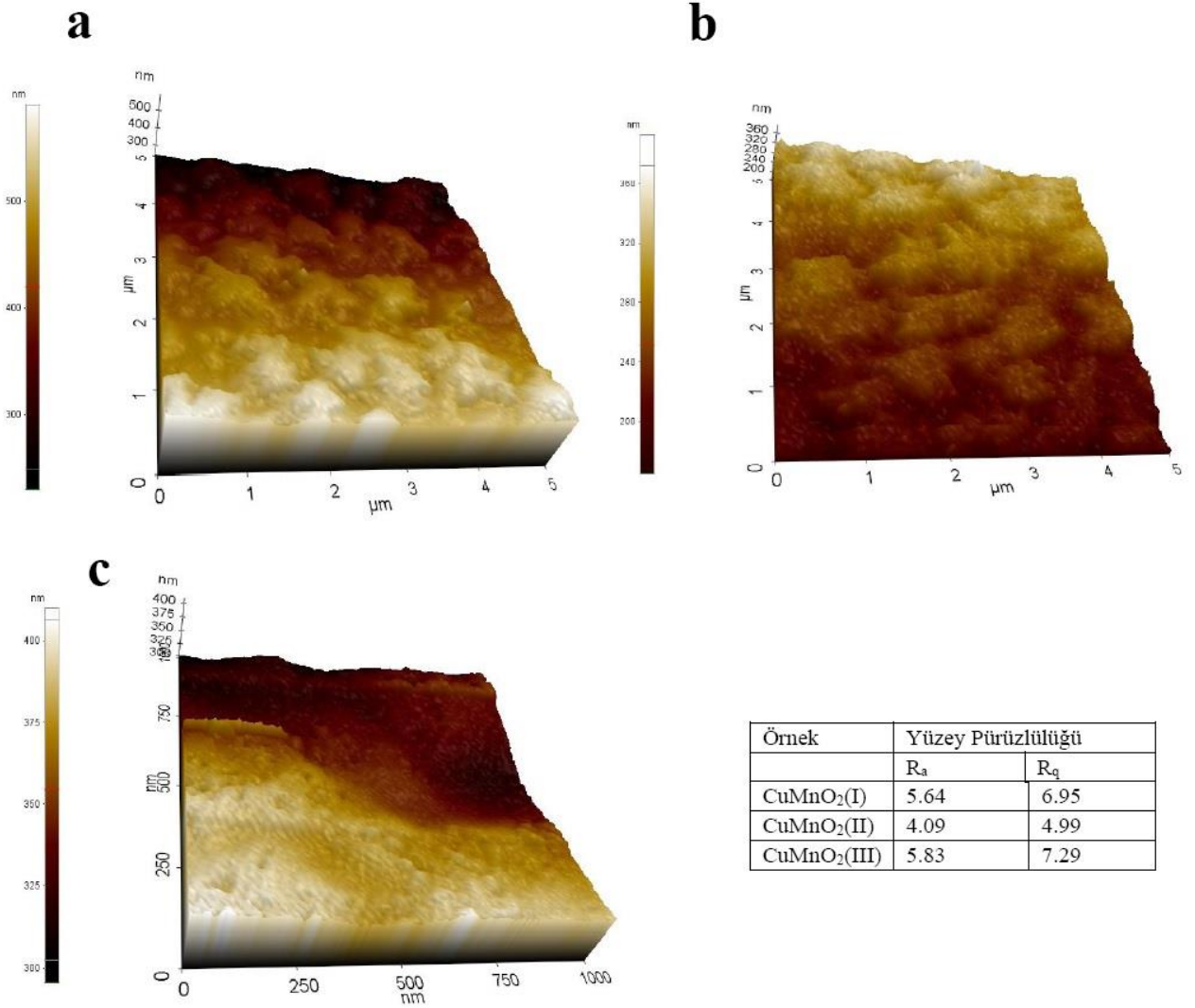
göstermektedir. Filmlerin yüzey pürüzlülüğü incelendiğinde, homojen olmayan bir dağılım görülmektedir.



Şekil 2. a) CuMnO_2 (I), b) CuMnO_2 (II) ve c) CuMnO_2 (III) filmlerinin SEM görüntüleri

Nicolaescu ve ark. (2021) elde ettikleri filmlerin benzer yüzey özelliklerine sahip olduğunu gösterdiler.

Research article/Araştırma makalesi
DOI:10.29132/ijpas.1099982

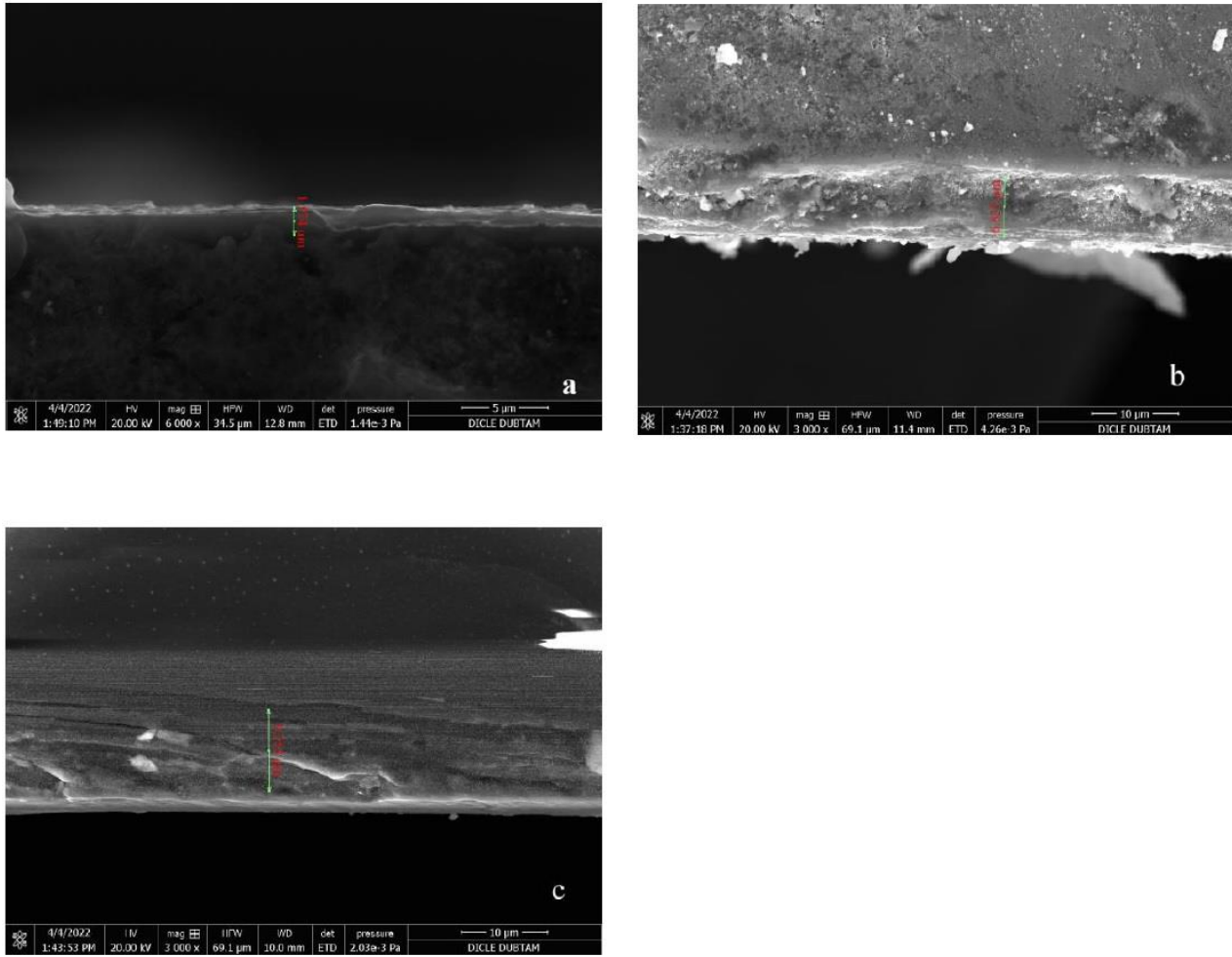


Şekil 3. a) CuMnO₂(I), b) CuMnO₂(II), c) CuMnO₂(III) ince filmlerinin 3-D AFM görüntüleri

Tablo 2. CuMnO₂ ince filmlerinin enerji bant aralığı değerleri ve elektriksel parametre değerleri

Örnek	Bant aralığı (eV)	Yük konsantrasyonu (cm ⁻³)	Mobilite (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	Direnç (Ω cm)
CuMnO ₂ (I)	1.78	-	-	-
CuMnO ₂ (II)	1.80	5.259 x 10 ¹⁶	2.64	4.49
CuMnO ₂ (III)	1.92	3.96 x 10 ¹⁸	6.14X 10 ⁻²	25.65

Research article/Araştırma makalesi
DOI:10.29132/ijpas.1099982

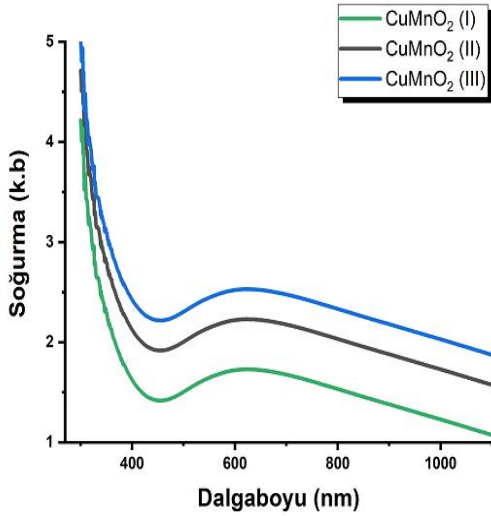
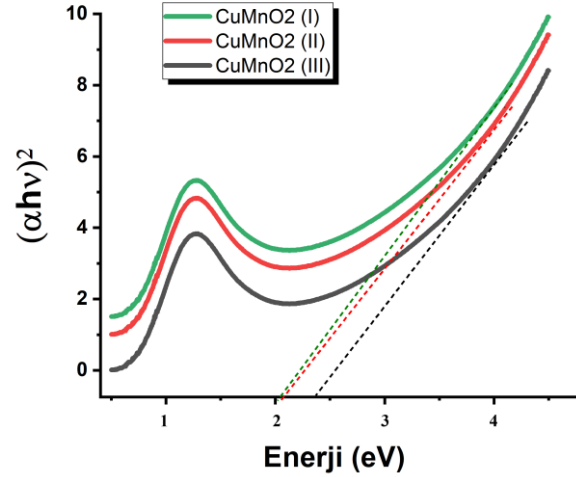


Şekil 4. a) $\text{CuMnO}_2(\text{I})$, b) $\text{CuMnO}_2(\text{II})$, c) $\text{CuMnO}_2(\text{III})$ ince filmlerinin kalınlıkları

Optik Özellik

Bu çalışmada, CuMnO_2 ince filmlerinin optik özellikleri soğurma ve enerji bant değeri hesaplamaları türünden filmin kalınlığına bağlı olarak değerlendirilmiştir. Dönel kaplama tekniği ile hazırlanan CuMnO_2 ince filmlerin soğurma spektrumu şekil 5’de gösterilmiştir. Elde edilen filmlerin kalınlık artıkaça 450-600 nm aralığında yüksek miktarda foton soğurduğu, buna karşın kızıl ötesi bölgeye doğru foton soğurma oranının azaldığı görülmüştür.

Filmlerin UV bölgesinde güçlü bir soğurmaya sahip olup ve UV ışık için güçlü bir afiniteye sahiptir. Soğurma değerindeki değişim, filmlerin farklı kristal doğaya sahip olması ve Moss-Burstein etkisinin bir sonucu olduğu söylenebilir (Manjunatha ve ark., 2018). Elde edilen sonuçlar, CuMnO_2 filmlerin optik özelliklerin kalınlığa bağlı olarak modifiye edildiğini göstermektedir. Filmlerin soğurma değerindeki değişim, CuMnO_2 filmlerinin çeşitli optik uygulamalarda uygulanabileceğini göstermektedir.

Şekil 5. CuMnO₂ ince filmlerinin soğurma grafiğiŞekil 6. CuMnO₂ ince filmlerinin enerji bant aralığı

Elde edilen CuMnO₂ ince filmlerin enerji bant aralığı değerleri Tauc formülü ile hesaplanabilir (Tauc, 2012).

$$(\alpha hv)^2 = A(hv - E_g) \quad (5)$$

Burada, A sabit ve hv foton enerjisi, E_g enerji bant aralığı ve α ise soğurma katsayısı olup, $\alpha = 4\pi k/\lambda$ bağıntısı ile hesaplanır. E_g değeri $(\alpha hv)^2$ 'nin hv ye karşı çizilen grafiğin eğiminden elde edilmektedir. Tabaka kalınlığına bağlı olarak elde edilen örneklerin enerji bant aralığı değerleri Şekil 6'da gösterilmiştir.

CuMnO₂(I) ince filmi için hesaplanan doğrudan E_g değeri 1.78 eV olup, kalınlık artışına bağlı olarak 1.92 eV'ye artmıştır. Enerji bant aralığındaki değişim kalınlık artışı sonucu filmin tabakalarının yapısında meydana gelen değişimden kaynaklanmaktadır (Harizi ve ark, 2016). Elde edilen örnekler incelendiğinde, CuMnO₂(III) ince filminin en yüksek E_g değerine sahip olduğu görülmektedir. E_g değerindeki artışın nedeni bant uzantısı ve verici yoğunluğunun artışından kaynaklanmaktadır. Enerji bant aralığı değerindeki değişimin nedeni bant genişliği etkisinden ve MnO₂ nano yapı içindeki Mn iğine Cu iyonlarının düzenli bir biçimde yer almasından kaynaklanmaktadır. Tabaka kalınlığının artışı sonucu enerji bant aralığının artması enerji bant aralığının değişimine neden olan kristal yapıdaki

değişimden kaynaklanmaktadır. Enerji bant aralığındaki değişim incelendiğinde film depolama tekniğinin ve tabaka kalınlığının optik özellikler üzerindeki etkisini göstermektedir.

Örneğin; Chen ve ark. (2015) sol gel metodu kullanarak quartz alttaş üzerine yaptıkları CuMnO₂ ince filmlerinin enerji bant aralığı değerinin 2.6 ile 3.5 eV arasında değiştiğini belirtirken Xiong ve ark. (2020) hidrotermal sentez yöntemi ile hazırladıkları CuMnO₂ ince filmlerinin enerji bant değerini 1.61 eV olarak belirttiler.

SONUÇ

Özet olarak, bu çalışmada dönel kaplama tekniği kullanılarak 500 °C'de tavlanan farklı tabaka kalınlıklarında CuMnO₂ ince filmler elde edilmiştir. Kalınlığın filmin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Filmlerin kristal parametreleri ve yapısı tabaka kalınlığına bağlı olarak değişmiştir. Tabaka kalınlığının artışına bağlı olarak şiddeti artan (002) yönelimli pik için dislokasyon ve stress değeri artmıştır. Filmlerin yüzey özellikleri incelendiğinde küresel benzer nano yapıların oluştuğunu ve bu nanoparçacık sayısının tabaka kalınlığına bağlı olarak arttığı görülmektedir. Dönel kaplama tekniği ile hazırlanan filmlerin, kalınlık arttıkça 450-600 nm aralığındaki bölgede daha yüksek miktarda foton soğurup, buna karşın kızıl ötesi bölgeye doğru soğurmanın azaldığı

Research article/Araştırma makalesi
 DOI:10.29132/ijpas.1099982

görülmüştür. Filmlerin UV bölgesinde güçlü bir soğurmaya sahip olup ve UV ışık için güçlü bir afiniteye sahiptir. Filmlerin enerji bant aralığı değerleri $\text{CuMnO}_2(\text{I})$ için 1.78, $\text{CuMnO}_2(\text{II})$ için 1.80 ve $\text{CuMnO}_2(\text{III})$ için 1.92 eV olarak hesaplanmış ve filmin kalınlığının enerji bant aralığı üzerinde etkili olduğu görülmüştür.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma FEN.18.007 nolu proje ile Dicle Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri koordinatörlüğü (DÜBAP) tarafından desteklenmiştir. Dicle Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'ne katkılarından dolayı teşekkür ederiz.

ÇIKAR ÇATIŞMASI BEYANI

Yazarlar bu makale ile ilgili herhangi bir çıkar çatışması bildirmemektedir.

ARAŞTIRMA VE YAYIN ETİĞİ BEYANI

Yazarlar bu çalışmanın araştırma ve yayın etiğine uygun olduğunu beyan eder.

KAYNAKLAR

- Ashlyn Kirupa, E., Moses Ezhil Raj, A. and Ravidhas, C. (2016). Ethanol sensing behaviour of CuMnO_2 nanostructured thin films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27(5), 4810-4815.
- Bahmani, F., Kazemi, S. H., Wu, Y., Liu, L., Xu, Y. and Lei, Y. (2019). CuMnO_2 -reduced graphene oxide nanocomposite as a free-standing electrode for high-performance supercapacitors. *Chemical Engineering Journal*, 375, 121966.
- Benreguia, N., Barnabé, A. and Trari, M. (2016). Preparation and characterization of the semiconductor CuMnO_2 by sol-gel route. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 56, 14-19.
- Bessekhouad, Y., Trari, M. and Doumerc, J. P. (2003). CuMnO_2 , a novel hydrogen photoevolution catalyst. *International journal of hydrogen energy*, 28(1), 43-48.
- Chen, H. Y. and Hsu, D. J. (2014). Characterization of crednerite- $\text{Cu}_{1.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_2$ films prepared using sol-gel processing. *Applied surface science*, 290, 161-166.
- Chen, H. Y., Lin, Y. C. and Lee, J. S. (2015). Crednerite- CuMnO_2 thin films prepared using atmospheric pressure plasma annealing. *Applied Surface Science*, 338, 113-119.
- Chi, H. Z., Zhu, H. and Gao, L. (2015). Boron-doped MnO_2 /carbon fiber composite electrode for

supercapacitor. *Journal of Alloys and Compounds*, 645, 199-205.

- Dar, M. A., Ahsanulhaq, Q., Kim, Y. S., Sohn, J. M., Kim, W. B. and Shin, H. S. (2009). Versatile synthesis of rectangular shaped nanobatch-like CuO nanostructures by hydrothermal method; structural properties and growth mechanism. *Applied Surface Science*, 255(12), 6279-6284.
- Das, S. and Alford, T. L. (2013). Structural and optical properties of Ag-doped copper oxide thin films on polyethylene naphthalate substrate prepared by low temperature microwave annealing. *Journal of applied physics*, 113(24), 244905.
- Harizi, A., Sinaoui, A., Akkari, F. C. and Kanzari, M. (2016). Physical properties of $\text{Sn}_4\text{Sb}_6\text{S}_{13}$ thin films prepared by a glancing angle deposition method. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 41, 450-456.
- Hashem, A. M., Abuzeid, H. M., Narayanan, N., Ehrenberg, H. and Julien, C. M. (2011). Synthesis, structure, magnetic, electrical and electrochemical properties of Al, Cu and Mg doped MnO_2 . *Materials Chemistry and Physics*, 130(1-2), 33-38.
- Hiraga, H., Fukumura, T., Ohtomo, A., Makino, T., Ohkubo, A., Kimura, H. and Kawasaki, M. (2009). Optical and magnetic properties of CuMnO_2 epitaxial thin films with a delafossite-derivative structure. *Applied Physics Letters*, 95(3), 032109.
- Holzwarth, U. and Gibson, N. (2011). The Scherrer equation versus the 'Debye-Scherrer equation'. *Nature nanotechnology*, 6(9), 534-534.
- Hou, Y., Cheng, Y., Hobson, T. and Liu, J. (2010). Design and synthesis of hierarchical MnO_2 nanospheres/carbon nanotubes/conducting polymer ternary composite for high performance electrochemical electrodes. *Nano letters*, 10(7), 2727-2733.
- Kataoka, F., Ishida, T., Nagita, K., Kumbhar, V., Yamabuki, K. and Nakayama, M. (2020). Cobalt-doped layered MnO_2 thin film electrochemically grown on nitrogen-doped carbon cloth for aqueous zinc-ion batteries. *ACS Applied Energy Materials*, 3(5), 4720-4726.
- Kurt, M. and Çelik, F. (2017). Investigation of Single Crystal and Polycrystalline Forms of Copper (II) and Vanadium (II) Doped Beta Potassium Sulfate Complex by Electron Spin Resonance Technique. *International Journal of Pure and Applied Sciences*, 3(2), 33-39.

- Lazau, C., Poienar, M., Orha, C., Ursu, D., Nicolaescu, M., Vajda, M. and Bandas, C. (2021). Development of a new “np” heterojunction based on TiO₂ and CuMnO₂ synergy materials. *Materials Chemistry and Physics*, 272, 124999.
- Li, D., Li, W., Deng, Y., Wu, X., Han, N. and Chen, Y. (2016). Effective Ti doping of δ -MnO₂ via anion route for highly active catalytic combustion of benzene. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(19), 10275-10282.
- Li, L., Du, Z., Liu, S., Hao, Q., Wang, Y., Li, Q. and Wang, T. (2010). A novel nonenzymatic hydrogen peroxide sensor based on MnO₂/graphene oxide nanocomposite. *Talanta*, 82(5), 1637-1641.
- Li, Y. and Xie, H. (2010). Mechanochemical-synthesized Al-doped manganese dioxides for electrochemical supercapacitors. *Ionics*, 16(1), 21-25.
- Liang, S., Teng, F., Bulgan, G., Zong, R. and Zhu, Y. (2008). Effect of phase structure of MnO₂ nanorod catalyst on the activity for CO oxidation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(14), 5307-5315.
- Liu, D., Garcia, B. B., Zhang, Q., Guo, Q., Zhang, Y., Sepelhi, S. and Cao, G. (2009). Mesoporous hydrous manganese dioxide nanowall arrays with large lithium ion energy storage capacities. *Advanced Functional Materials*, 19(7), 1015-1023.
- Liu, Y., Wang, N., Yao, M., Yang, C., Hu, W. and Komarneni, S. (2017). Porous Ag-doped MnO₂ thin films for supercapacitor electrodes. *Journal of Porous Materials*, 24(6), 1717-1723.
- Manjunatha, S., Krishna, R. H., Thomas, T., Panigrahi, B. S. and Dharmaparakash, M. S. (2018). Moss-Burstein effect in stable, cubic ZrO₂: Eu³⁺ 3 nanophosphors derived from rapid microwave-assisted solution-combustion technique. *Materials Research Bulletin*, 98, 139-147.
- Nicolaescu, M., Bandas, C., Orha, C., Şerban, V., Lazău, C. and Căprărescu, S. (2021). Fabrication of a UV Photodetector Based on n-TiO₂/p-CuMnO₂ Heterostructures. *Coatings*, 11(11), 1380.
- Poonguzhali, R., Gobi, R., Shanmugam, N., Kumar, A. S., Viruthagiri, G. and Kannadasan, N. (2015). Enhancement in electrochemical behavior of copper doped MnO₂ electrode. *Materials Letters*, 157, 116-122.
- Sakai, N., Ebina, Y., Takada, K. and Sasaki, T. (2005). Electrochromic films composed of MnO₂ nanosheets with controlled optical density and high coloration efficiency. *Journal of the Electrochemical Society*, 152(12), E384.
- Su, X., Yu, L., Cheng, G., Zhang, H., Sun, M., Zhang, L. and Zhang, J. (2014). Controllable hydrothermal synthesis of Cu-doped δ -MnO₂ films with different morphologies for energy storage and conversion using supercapacitors. *Applied energy*, 134, 439-445.
- Tanaydın, Z. B., Tanaydın, M. K., Muharrem, İ. and Demirkıran, N. (2020). Bakır ve Kadmiyumun Perlit ile Adsorpsiyonu ve Adsorpsiyon Özelliklerinin Karşılaştırılması. *International Journal of Pure and Applied Sciences*, 6(2), 208-218.
- Tauc, J. (Ed.). (2012). *Amorphous and liquid semiconductors*. Springer Science & Business Media.
- Wang, L., Arif, M., Duan, G., Chen, S. and Liu, X. (2017). A high performance quasi-solid-state supercapacitor based on CuMnO₂ nanoparticles. *Journal of Power Sources*, 355, 53-61.
- Wang, Y. and Zhitomirsky, I. (2011). Cathodic electrodeposition of Ag-doped manganese dioxide films for electrodes of electrochemical supercapacitors. *Materials Letters*, 65(12), 1759-1761.
- Wei, P., Bieringer, M., Cranswick, L. and Petric, A. (2010). In situ high-temperature X-ray and neutron diffraction of Cu–Mn oxide phases. *Journal of materials science*, 45(4), 1056-1064.
- Xiong, D., Gao, H., Deng, Y., Qi, Y., Du, Z., Zeng, X. and Li, H. (2020). Impact of Mg doping on the optical and electrical properties of p-type CuMnO₂ ultrathin nanosheets. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31(7), 5452-5461.
- Yue, G. H., Yan, P. X., Yan, D., Liu, J. Z., Qu, D. M., Yang, Q. and Fan, X. Y. (2006). Synthesis of two-dimensional micron-sized single-crystalline ZnS thin nanosheets and their photoluminescence properties. *Journal of crystal growth*, 293(2), 428-432.
- Yuping, D., He, M., Xiaogang, L., Shunhua, L. and Zhijiang, J. (2010). The microwave electromagnetic characteristics of manganese dioxide with different crystallographic structures. *Physica B: Condensed Matter*, 405(7), 1826-1831.
- Zahan, M. and Podder, J. (2020). Role of Fe doping on structural and electrical properties of MnO₂ nanostructured thin films for glucose sensing performance. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 117, 105109.
- Zhang, Y., Yao, Q. Q., Gao, H. L., Zhang, L. S., Wang, L. Z., Zhang, A. Q. and Wang, L. X. (2015). Synthesis and electrochemical performance of MnO₂/BC composite as active materials for supercapacitors. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 111, 233-237.

Research article/Araştırma makalesi
DOI:10.29132/ijpas.1099982

Ziabari, A. A. and Ghodsi, F. E. (2011). Optoelectronic studies of sol-gel derived nanostructured CdO-ZnO composite films. *Journal of Alloys and compounds*, 509(35), 8748-8755.