

Araştırma Makalesi - Research Article

Kobalt Katkılı Kalsiyum Manganez Oksit Numunelerin Sentez ve Karakterizasyonu

Tankut Ateş^{1*}, Süleyman Köytepe², Ömer Kaygılı³

Geliş / Received: 17/04/2020

Revize / Revised: 11/08/2020

Kabul / Accepted: 22/08/2020

ÖZ

Bu çalışmada, kobalt katkı kalsiyum manganez oksit numunelerinin faz bileşimleri, kristal yapıları, yüzey morfolojileri ve termal özellikleri karakterize edildi. Co miktarının bu oksit yapı üzerindeki etkileri belirlendi. X-ışını kırınımı (XRD) sonuçları, kalsiyum manganez oksit fazlarının oluşumuna işaret etmektedir. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) analizleri, her bir numune için peroksit yapısının oluşumunu doğrulamaktadır. Termal analiz sonuçları, üretilen numunelerin termal olarak kararlı olduklarını göstermektedir. Numunelerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) gözlemleri ve enerji dağılımlı X-ışını (EDX) analizleri, Co katkısının morfolojiye etki ettiğini ve kalsiyum manganez oksit yapıya nüfuz ettiğini desteklemektedir.

Anahtar Kelimeler- *Kalsiyum Manganez Oksit, X-Işını Kırınımı (XRD), Morfoloji, Co Katkılama*

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: tankut.ates@ozal.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-4519-2953>)

Mühendislik Temel Bilimleri Bölümü, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Turgut Özal Üniversitesi, 44210 Malatya

²İletişim: suleyman.koytepe@inonu.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-4788-278X>)

Kimya Bölümü, Fen-Edebiyat Fakültesi, İnönü Üniversitesi, 44280 Malatya

³İletişim: omerkaygili@yahoo.com (<https://orcid.org/0000-0002-2321-1455>)

Fizik Bölümü, Fen Fakültesi, Fırat Üniversitesi, 23119 Elazığ

Synthesis and Characterization of Cobalt-Doped Calcium Manganese Oxide Samples

ABSTRACT

In this study, the phase compositions, crystal structures, surface morphologies, and thermal properties of cobalt-doped calcium manganese oxide samples were characterized. The effects the amount of Co on this oxide structure were determined. X-ray diffraction (XRD) analysis results indicate the formation of the calcium manganese oxide phases. Fourier transform infrared (FTIR) analyses verify the formation of the perovskite structure for each sample. Thermal analysis results show that the as-produced samples are thermally stable. The scanning electron microscope (SEM) observations and energy dispersive X-ray (EDX) analyses support that the Co-doping affects the morphology and influences the calcium manganese oxide structure.

Keywords- *Calcium Manganese Oxide, X-Ray Diffraction (XRD), Morphology, Co-Doping*

I.GİRİŞ

Peroksit minerali ilk olarak Rusya'da Ural dağlarının eteklerinde CaTiO_3 (kalsiyum titanyum oksit) minerali şeklinde tespit edildikten sonra, zamanla bu isim, benzer kristal yapıdaki daha geniş malzeme grubu olarak genelleştirilmiştir. Peroksit için ABC_3 formülasyonu kullanılmaktadır. Peroksit malzemelerin ideal kristal yapısı, kübik simetriye uygundur [1,2].

A ve B kanyonları farklı grupları temsil etmek üzere, C anyonu olarak oksijen kullanılmasıyla ABO_3 peroksit oksit yapısı karşımıza çıkar. ABO_3 peroksit oksit yapıda genellikle, A kasyonu nadir toprak elementlerinden (La, Pr vb.), alkali veya toprak alkali metallere (Ca, Sr, Ba vb.), B kanyonları ise geçiş metallere (Mn, Co vb.) seçilebilir [1-4].

Peroksit oksitlerden, Kalsiyum Manganez Oksitlerin(CaMnO_3) yapısı, köşe paylaşımlı oktahedron şeklindedir. Oktahedronun merkezinde daha küçük iyon yarıçaplı Mn kasyonu köşelerdeki 6 oksijen anyonları ile çevrilidir. Daha büyük iyon yarıçaplı Ca iyonu ise 12 oksijen anyonu ile çevrilidir [1-4]. Bu kristal yapı malzemeye, fiziksel ve kimyasal özelliklerini önemli ölçüde değiştirebilme imkânı sunan, değişik değerlik ve boyutlarda çok farklı katkılama kabiliyeti sunar [5,6]. Katkı maddesi, yarıçapına bağlı olarak A bölgesini, B bölgesini ya da A ve B bölgelerinin ikisini de işgal edecektir. Tipik olarak, daha büyük katkı atomları A bölgelerini işgal ederken, daha küçük kanyonlar B bölgelerini tercih eder [7].

Manganez oksit peroksitlerin, çok iyi manyetorezistans özelliği, iletkenlik, manyetik, elektronik ve termoelektrik özelliklerinden dolayı, mikroelektronik uygulamalarda, orta derece manyetik alanlar için Hall problemleri ve manyetik disklerdeki okuma kafaları, manyetorezistans dönüştürücü ve sensörler (manyetik alan sensörleri) gibi uygulama alanları vardır [3,8,9]. Ayrıca CaMnO_3 peroksitler, iyi elektriksel ve manyetik özelliklerinden dolayı, kimyasal uygulamalar arasında, katı oksit yakıt hücre elektrotları, otomobil egzoz katalizörleri için düşünülmüştür [3,9,10].

Son yıllarda peroksit malzemelerin fotovoltaik özelliklerinden dolayı, günümüz güneş enerji teknolojilerine göre %20 daha fazla verim sağlayan bu malzemeler ilgi uyandırmıştır. Fotovoltaik cihazlarda emici katman olarak peroksit malzemelerin kullanımı, yüksek emilim katsayısı, uzun difüzyon uzunluğu, 1,4-3,0 eV arası ayarlanabilir bant boşluğu gibi fizikokimyasal özelliklerinden dolayı avantajlıdır [11].

Artan enerji krizi, fosil yakıt kullanımını azaltmak ve çevresel olumsuz etkileri azaltmak için yeni enerji çözümlerine ihtiyaç vardır [12]. Özellikle endüstriyel alanlardaki atık ısı enerjisi ve otomobillerin motorlarındaki kayıp ısı enerjisi, jeotermal ısı, güneş ısı gibi enerji kayıplarını ortadan kaldırıp yenilenebilir şekilde dönüştürmek ve ayrıca çevreye zararlı sera gazını azaltmak için umut verici bir yöntem termoelektrik (TE) cihazlardır [12-14]. TE cihazları kayıp durumundaki bu atık ısı enerjisini doğrudan elektrik enerjisine dönüştürebilmektedir [14-17]. N-tipi oksit yarıiletken CaMnO_3 malzemelerin, geleneksel TE malzemelerinin sahip olduğu yüksek Seebeck katsayısı, düşük elektriksel direnç ve toplam termal iletkenlik özelliklerine [5,13,15,18-20] sahip olmasının yanında, çevreye duyarlı (toksik değil), yüksek termal kararlılık, hammaddelerin ucuzluğu ve kolay imalatı gibi olağanüstü avantajlara sahip olması TE malzemeler olarak kullanımını desteklemektedir [5,12-16,21].

Bu avantajlarının yanında CaMnO_3 malzemeler tüm oksit malzemelerdeki düşük enerji dönüşüm verimliliğine sahiptir [12,16]. Ayrıca düşük mekanik mukavemet, 900 °C civarında meydana gelen faz modifikasyonları olasılığı, oksijen açısından zengin alanların ortaya çıkması diğer olumsuzlukları olarak sıralanabilir [12].

Literatürde yapılan çalışmalar katkılama işleminin çalışılan malzemenin elektronik, yapısal ve optik özelliklerini geliştirerek, istenilen özellikte bir malzeme elde etmemize yardımcı olmaktadır [22,23]. Örneğin, CaMnO_3 üzerine yapılan çalışmalarda, Zhang ve diğerleri [5], Sr katkısının CaMnO_3 sisteminin TE özelliklerini geliştirebileceğini rapor etmişlerdir. Zhan ve diğerleri [24], Dy katkısının CaMnO_3 yapısına eklenmesi ile elektriksel iletkenliğin geliştirilebilir olduğunu belirtmişlerdir. Liu ve diğerleri [14] çalışmalarında nadir toprak elementi Pr ve alkali toprak elementi Sr katkılama yapısındaki gözenekliliği azalttığı, elektriksel iletkenliği artırdığı, birlikte katkılama ile toplam termal iletkenliğin daha da düşürülebileceğini ve birlikte katkılama işleminin malzemenin TE performansını iyileştirmede alternatif olarak kullanılabileceğini belirtmişlerdir.

Ayrıca, Park ve diğerleri [25] yaptıkları çalışmada CaMnO_3 yapısına sırası ile Bi ve Nb'nin Ca bölgesine ve Mn bölgesine eşzamanlı olarak katkılanması ile elektriksel iletkenliğin artırıldığı ve TE özelliklerinin geliştirildiğinin gözlemlendiğini, bunlara ek olarak artan sıcaklıkla Seebeck katsayısının artma ve elektriksel iletkenliğin düşme eğiliminde olduğunu belirtmişlerdir.

II.MATERYAL VE YÖNTEM

Numunelerin sentezi esnasında Sigma-Aldrich firmasından satın alınan kalsiyum nitrat tetrahidrat, mangan nitrat tetrahidrat ve kobalt nitrat tetrahidrat kullanılmıştır. Numunelerin sentezi şu şekilde gerçekleştirilmiştir: 100 mL'lik 20 mmol kalsiyum nitrat tetrahidrat çözeltisi (saf suda), yine 100 mL'lik (20-x) mmol mangan nitrat tetrahidrat ve x mmol kobalt nitrat tetrahidrat çözeltisi (saf suda) içerisinde dökülerek yeni bir çözelti elde edilmiştir. Burada x değeri 0, 2, 4 ve 6 alınmak suretiyle dört farklı numune üretilmiş olup, üretilen bu numuneler de sırasıyla CMO1, CMO2, CMO3 ve CMO4 şeklinde isimlendirilmiştir. Sonrasında elde edilen son çözelti, ısıtıcı bir manyetik karıştırıcı yardımıyla 75 °C sıcaklıkta 2,5 saat karıştırıldı, 130 °C sıcaklıkta 24 saat kurutuldu ve sonrasında kül fırını içerisinde 1050 °C'de 1,5 saat ısıl işleme tabi tutularak kobalt katkılı kalsiyum mangan oksitler üretilmiştir.

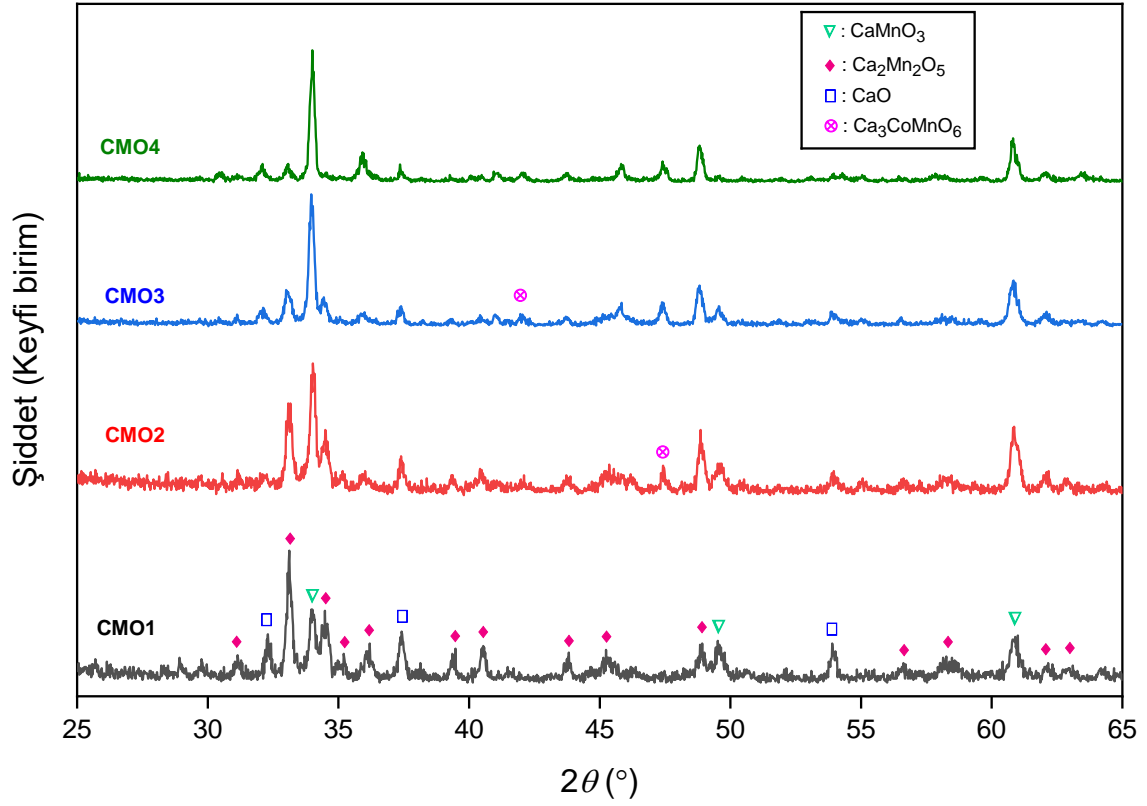
X-ışını kırınımı (XRD) analizleri Bruker D8 Advance cihazıyla ve Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektrumları Perkin Elmer Spectrum two spektrofotometresiyle 400 – 4000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında kaydedildi. Morfolojik gözlemler Röntech xflash model enerji dağılımlı X-ışını (EDX) analizörüne sahip LEO EVO 40xVP model taramalı elektron mikroskobu ile gerçekleştirildi.

Çalışma kapsamında sentezlenen kobalt katkılı kalsiyum mangan oksit numunelerinin termal özellikleri Shimadzu TGA-50 ve Shimadzu DTA-50 cihazları ile belirlendi. DTA analizleri 10 °C/dk. ısıtma hızında ve 50 mL/dk. akış hızındaki dinamik azot atmosfer altında gerçekleştirildi. Bu analizlerde $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ referans malzemesi olarak kullanılmıştır. TGA analizleri ise 30 °C – 1000 °C aralığında 10 °C / dk.'lık bir ısıtma hızı ile belirlendi. TGA analizleri 10 mg numune kullanılarak 50 mL/dk. akış hızındaki dinamik azot atmosfer altında gerçekleştirilmiştir.

III.BULGULAR VE TARTIŞMA

A. X-ışını Kırınımı (XRD) Analizi

Katkısız ve Co-katkılı kalsiyum mangan oksit numunelere ait X-ışını kırınımı (XRD) desenleri Şekil 1'de verilmiştir. Şekilden de açıkça görülebileceği gibi Co katkısı ve bunun miktarıyla pik şiddetlerinde belirgin değişimler meydana gelmektedir. Şekil 1'de verilen XRD desenlerinde $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ (JCPDS PDF no: 36-0531, ortorombik), CaMnO_3 (JCPDS PDF no: 76-1132), CaO (JCPDS PDF no: 37-1497, kübik) ve $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$ (JCPDS PDF no: 51-1776, trigonal) fazlarına ait pikler görülmektedir. Tüm numuneler için gözlemlenen bu piklerin yüzde bileşimleri Tablo 1'de verildiği gibidir. Co katkısı ile $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$ fazının oluşumu gözlenmektedir. Co katkısı arttıkça CaO fazının giderek gözden kaybolmaya başladığı görülmektedir. Yine artan Co miktarıyla CaMnO_3 fazının baskınlığının arttığı görülmektedir. Ayrıca, pik şiddetlerindeki değişim ve gözlemlenen faz dönüşümleri, Co'ın yapı içerisine nüfuz ettiğinin bir göstergesidir.



Şekil 1. CMO1, CMO2, CMO3 ve CMO4 numunelerine ait XRD desenleri

Kristal büyüklüklerinin (D) hesaplanması Scherrer denklemi kullanılarak gerçekleştirildi [26].

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

Burada λ dalga boyu, β yarı maksimumdaki tam pik genişliği ve θ Bragg açısıdır. Numunelerin kristal büyüklükleri CMO1, CMO2, CMO3 ve CMO4 için sırasıyla 40,06 nm, 31,85 nm, 34,34 nm ve 39,21 nm olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar, Co katkısının kristal büyüklüğü üzerine etki ettiğini destekler niteliktedir.

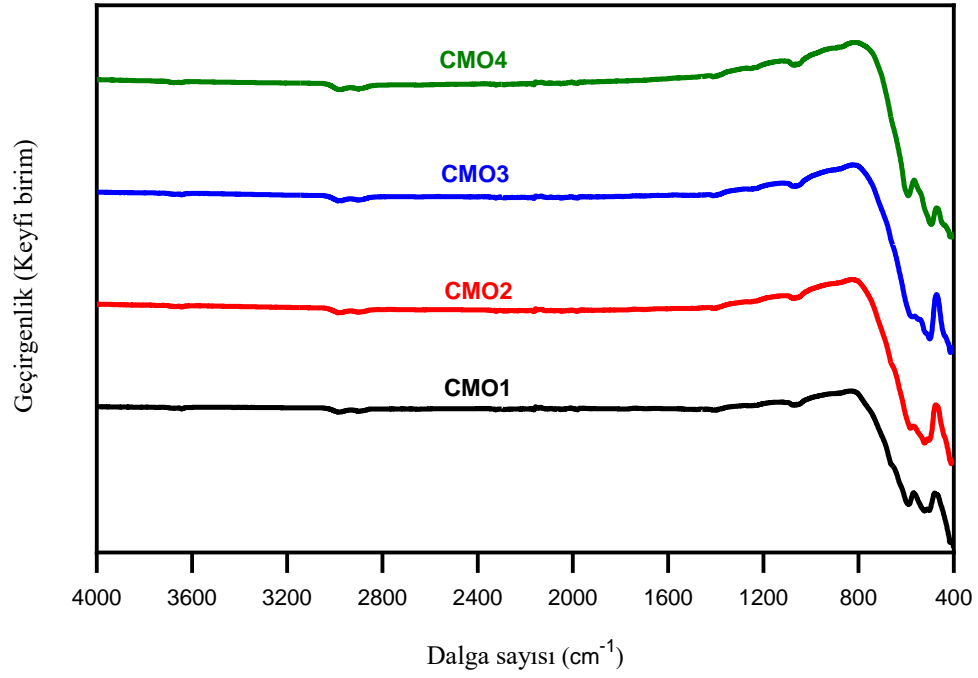
Tablo 1. Kalsiyum mangan oksit numunelerine ait faz bileşimleri

Numune	Ca ₂ Mn ₂ O ₅ (%)	CaMnO ₃ (%)	CaO (%)	Ca ₃ CoMnO ₆ (%)
CMO1	79,81	11,29	8,90	-
CMO2	71,34	18,11	8,37	2,18
CMO3	54,28	31,70	6,79	7,23
CMO4	25,03	60,31	1,55	13,11

B. FTIR Analiz Sonuçları

Sentezlenen farklı oranlarda kobalt katkılı kalsiyum mangan oksit numunelerinin FTIR spektrumları Şekil 2'de gösterilmiştir. Bu analizlerde iki farklı spektrum yapısı görülmektedir. CMO1 yapısının analizinde

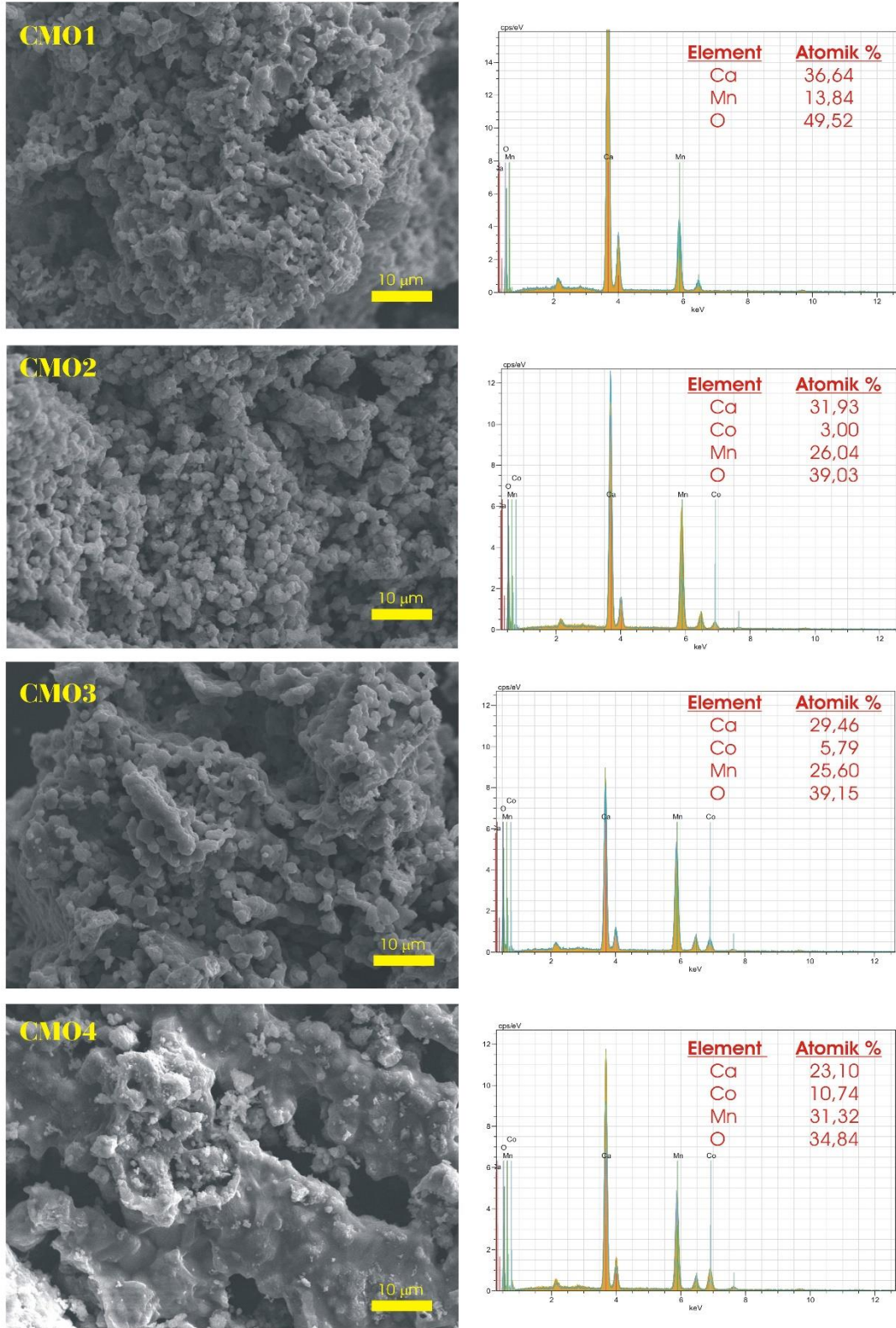
oldukça şiddetli M-O-M gerilme pikleri yaklaşık 400 cm^{-1} ve 510 cm^{-1} , M-O veya M-O-M gerilme piki ise Mn-O bağından kaynaklı olarak $\sim 590\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir [27]. Ayrıca 1045 cm^{-1} 'de M-O (M = Ca, Mn) yapısından kaynaklanan zayıf bir pik görülmektedir [28]. Her üç pik CMO2, CMO3 ve CMO4 yapılarında benzer dalga sayısında görülmektedir. Ancak bu piklere ek olarak 510 cm^{-1} 'deki pik yapısında Co katkılması ile bir değişim olmuştur. Bu pikin değeri daha güçlü olan Co-O bağından kaynaklı olarak daha düşük dalga sayısına kaymıştır ve şiddeti artmıştır. Şekil 2'deki $400\text{ cm}^{-1} - 600\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pikler istenen peroksit yapısını doğrular niteliktedir [29].



Şekil 2. CMO1, CMO2, CMO3 ve CMO4 numunelerine ait FTIR spektrumları

C. Morfolojik İncelemeler

Sentezlenen CMO1, CMO2, CMO3 ve CMO4 numunelerine ait SEM görüntüleri ve bu görüntü alınan numunelere ait EDX spektrumları sonuçları Şekil 3'te verilmiştir.



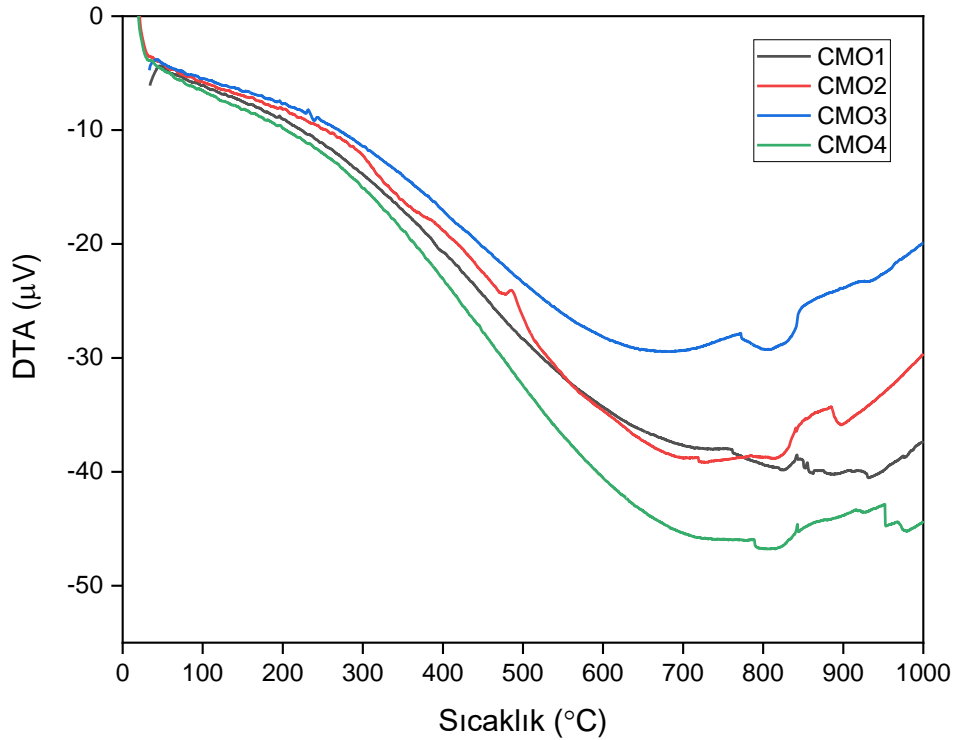
Şekil 3. CMO1, CMO2, CMO3 ve CMO4 numunelerine ait SEM resimleri ve EDX görüntüleri.

Şekil 3'deki CMO1'in SEM görüntüleri incelendiğinde, mikropartiküler parçacık yapısı gözlenmektedir. Kobalt katkılanması ile yapıda morfolojik bir değişim görülmekte olup öncelikle parçacık boyutu büyümekte daha sonra ise CMO4 numunesinde ise monolitik gözenekli bir yapı görülmüştür.

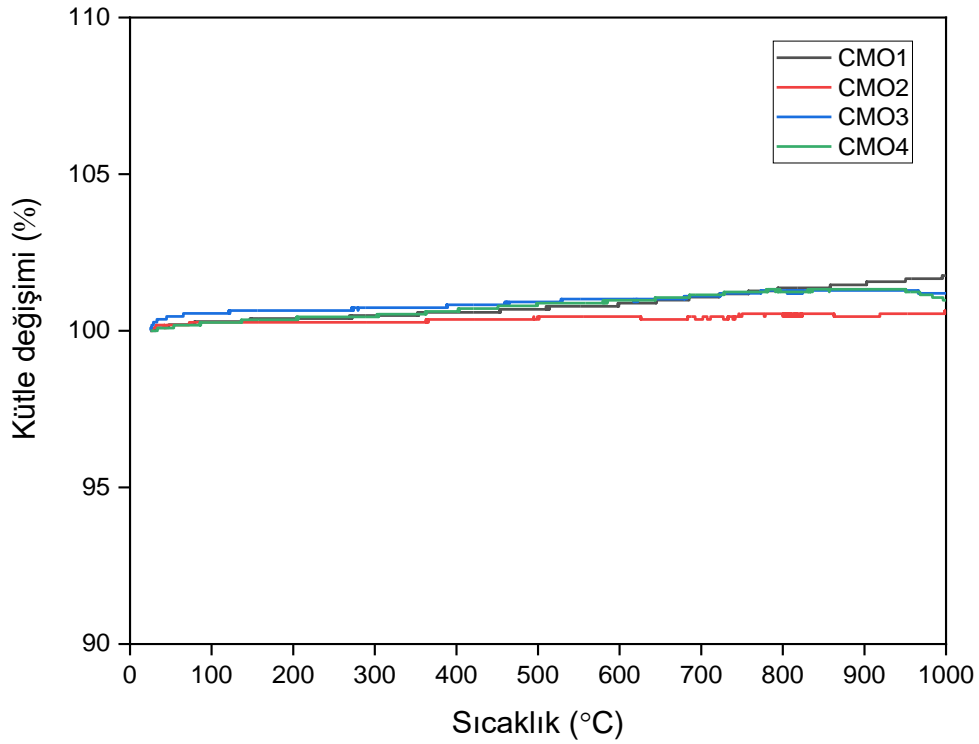
EDX spektrumları, üretilen katkısız CaMnO_3 numunesi (CMO1) ve farklı oranlarda kobalt katkılanmış CMO2, CMO3 ile CMO4 numunelerinin elementel içeriğini ve kobalt katkı oranını belirlemek için gerçekleştirilmiştir. Şekil 3'deki Saf CaMnO_3 (CMO1) yapısının EDX spektrumunda, Ca, Mn ve O pikleri açıkça görülür. Ca piki, 0,34 ($L\alpha$) ve 3,69 ($K\alpha$) keV'de görülür. CMO1 yapısının EDX spektrumundaki Mn'a ait 0,64 ($L\alpha$) ve 5,90 ($K\alpha$) keV pikleri ile O'ye ait 0,52 ($K\alpha$) keV piki, Ca pikleri ile birlikte yapının elementel içeriğini doğrulamaktadır. CMO2, CMO3 ile CMO4 numunelerinin EDX spektrumlarında Ca, Mn ve O piklerine ek olarak yapıya katkılanan kobaltın pikleri 0,77 ($L\alpha$) ve 6,93 ($K\alpha$) keV değerinde gözlenmiştir. Katkılama miktarına bağlı olarak elementel bulunma oranlarına bakıldığında CMO2'de %3,00, CMO3'te %5,79 ve CMO4'te %10,74 oranında kobalt bulunduğu görülmektedir.

D. Termal Analiz Sonuçları

Üretilen farklı oranlarda kobalt katkılı kalsiyum mangan oksit numunelerinin DTA ve TGA termogramları sırasıyla Şekil 4 ve Şekil 5'te verildiği gibidir. Şekil 4'teki DTA termogramında CMO1 numunesinde yaklaşık 820 °C'de bir faz geçişi görülmüştür. Literatürle uyumlu olarak bu faz geçişi ortorombik CaMnO_3 'ün kübik bir faza dönüşümünden kaynaklanmaktadır [30-31]. CMO2, CMO3 ve CMO4 numunelerinin analizinde 780 – 850 °C arasında bu faz geçişi görülmekte olup kobaltın katkılanması ile CaMnO_3 'ün oranının azalmasından kaynaklı olarak pik şiddeti azalmaktadır. Ayrıca kobalt katkılanması ile faz geçiş piki daha düşük sıcaklık değerine (805°C) doğru kaymaktadır [30]. Bu sonuç EDX analizi ile beraber istenilen oranda Co katkılanmasının gerçekleştiğini doğrular niteliktedir.



Şekil 4. CMO1, CMO2, CMO3 ve CMO4 numunelerine ait DTA termogramları.



Şekil 5. CMO1, CMO2, CMO3 ve CMO4 numunelerine ait TGA termogramları.

Şekil 5’deki TGA termogramlarında ise belirgin ve net kütle değişimleri görülmemiştir. Bu sonuç 1050 °C’de 1,5 saat ısıl işlem sonrasında hedeflenen CaMnO_3 ve kobalt katkılı CaMnO_3 yapılarının termal ve yapısal kararlı olarak elde edildiğini göstermektedir.

IV.SONUÇLAR

Bu çalışmada Co katkısının kalsiyum mangan oksit yapıların kristal yapısı, termal özellikleri ve morfolojisi üzerine etkileri araştırılmıştır. Bu kapsamda, bir adet katkısız ve üç adet artan Co içeriğine sahip numune üretilmiş ve karakterize edilmiştir. XRD sonuçları, kristal büyüklüğünün ve faz bileşiminin Co miktarından belirgin bir biçimde etkilendiğini göstermektedir. FTIR analizleri peroksit yapı oluşumunu doğrular niteliktedir. DTA ve TGA sonuçları, üretilen numunelerin termal olarak kararlı bir yapıya sahip olmalarını göstermesinin yanı sıra, Co katkısının kalsiyum mangan oksit yapının termal özellikleri üzerine etki ettiğini desteklemektedir. SEM gözlemleri, morfolojinin Co katkısından ve bu katkılanan elementin miktarından etkilendiğini göstermektedir. EDX analiz sonuçları, üretilen numunelerin herhangi bir safsızlık içermediğini ve Co elementinin kalsiyum mangan oksit yapı içerisine nüfuz ettiğini işaret etmektedir. Elde edilen tüm analiz sonuçlarına bir bütün halinde bakacak olursak; Co katkılanması kullanılmak suretiyle kalsiyum mangan oksit yapıların kristal büyüklükleri, faz bileşimleri ve morfolojileri kontrol edilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Erkişi, A. (2015). *Bazı ABO_3 Tipi Perovskite Yapıdaki Oksit Kristallerin Yapısal, Mekanik, Elektronik ve Manyetik Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi ile İncelenmesi*. Doktora Tezi, Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale.
- [2] Coşkun, F.M. (2016). *Katkılı Perovskit Güneş Pillerinin Üretimi ve Fotovoltaik Karakterizasyonu*. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.

- [3] Paszkowicz, W., Piętosza, J., Woodley, S.M., Dłużewski, P.A., Kozłowski, M., & Martin, C.(2010). Lattice parameters and orthorhombic distortion of CaMnO_3 . *Powder Diffraction*, 25(1), 46-59.
- [4] Pektaş, M. (2011). *La_{0.67}Ca_{0.33}MnO₃ Alaşımında Ag katkılamanın İletkenlik ve Manyetik Özellikleri Üzerine Etikisi*. Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- [5] Zhang, F.P., Zhang, X., Lu, Q.M., Zhang, J.X., Liu, Y.Q., Fan, R.F., & Zhang, G.Z.(2011). Doping induced electronic structure and estimated thermoelectric properties of CaMnO_3 system. *Physica B*, 406, 1258-1262.
- [6] Zhang, F.P., Zhang, X., Lu, Q.M., Zhang, J.X., & Liu, Y.Q. (2011). Electronic structure and thermal properties of doped CaMnO_3 systems. *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 4171-4175.
- [7] Dukic, J., Boskovic, S., & Matovic, B.(2009). Crystal structure of Ce-doped CaMnO_3 perovskite. *Ceramics International*, 35, 787-790.
- [8] Wang, K., Jiang, W., Chen, J.N., & Huang, J. Q.(2016). Study of the electronic structure and half-metallicity of $\text{CaMnO}_3/\text{BaTiO}_3$ superlattice. *Superlattices and Microstructures*, 97, 116-124.
- [9] Hamdad, N., & Bouhafs, B.(2010). Theoretical analysis of the spin effect on the electronic and magnetic properties of the calcium manganese oxide CaMnO_3 : GGA+U calculation. *Physica B*, 405, 4595-4606.
- [10] Boskovic, S., Dukic, J., Matovic, B., Zivkovic, L. J., Vljajic, M., & Krstic, V.(2008). Nanopowders properties and sintering of CaMnO_3 solid solutions. *Journal of Alloys and Compounds*, 463, 282-287.
- [11] Pandey, K., Singh, D., Gupta, S.K., Yadav, P., Sonvane, Y., Lukačević, I., Kumar, M., Kumar, M., & Ahuja, R.(2018). Improving electron transport in the hybrid perovskite solar cells using CaMnO_3 -based buffer layer. *Nano Energy*, 45, 287-297.
- [12] Ferreira, N.M., Neves, N.R., Ferro, M.C., Torres, M.A., Madre, M.A., Costa, F.M., Sotelo, A., & Kovalevsky, A. V.(2019). Growth rate effects on the thermoelectric performance of CaMnO_3 -based ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 39, 4184-4188.
- [13] Berbeth Mary, S., Francis, M., Sathe, V.G., Ganesan, V., & Leo Rajesh, A.(2019). Enhanced thermoelectric property of nanostructured CaMnO_3 by sol-gel hydrothermal method. *Physica B: Physics of Condensed Matter*, 575, 411707.
- [14] Liu, K.K., Liu, Z.Y., Zhang, F.P., Zhang, J.X., Yang, X.Y., Zhang, J.W., Shi, J.L., Ren, G., He, T.W., & Duan, J. J.(2019). Improved thermoelectric performance in Pr and Sr Co-doped CaMnO_3 materials. *Journal of Alloys and Compounds*, 808, 151476.
- [15] Zhang, F.P., Lu, Q.M., Zhang, X., & Zhang, J. X.(2013). Electrical transport properties of CaMnO_3 thermoelectric compound: a theoretical study. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 74, 1859-1864.
- [16] Baranovskiy, A., Graff, A., Klose, J., Mayer, J., & Amouyal, Y.(2018). On the origin of vibrational properties of calcium manganate based thermoelectric compounds. *Nano Energy*, 47, 451-462.
- [17] Baranovskiy, A., & Amouyal, Y.(2016). Structural stability of calcium-manganate based $\text{CaO}(\text{CaMnO}_3)_m$ ($m = 1, 2, 3, \infty$) compounds for thermoelectric applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 687, 562-569.
- [18] Phaga, P., Vora-Ud, A., & Seetawan, T.(2012). Invention of Low Cost Thermoelectric Generators. *Procedia Engineering*, 32, 1050-1053.
- [19] Nakh Wong, R.(2016). Preparation and characterization of calcium manganese oxide (CaMnO_3) nanofibers by electrospinning. *Materials Letters*, 163, 222-225.

- [20] Kabir, R., Tian, R., Zhang, T., Donelson, R., Teck Tan, T., & Li, S. (2015). Role of Bi doping in thermoelectric properties of CaMnO_3 . *Journal of Alloys and Compounds*, 628, 347-351.
- [21] Zhu, Y., Wang, C., Wang, H., Su, W., Liu, J., & Li, J. (2014). Influence of Dy/Bi dual doping on thermoelectric performance of CaMnO_3 ceramics. *Materials Chemistry and Physics*, 144, 385-389.
- [22] Kara, F., Kurban, M., & Coşkun, B. (2020). Evaluation of electronic transport and optical response of two-dimensional Fe-doped TiO_2 thin films for photodetector applications. *Optik*, 210, 164605.
- [23] Kurban, M. (2018) Electronic structure, optical and structural properties of Si, Ni, B and N-doped a carbon nanotube: DFT study. *Optik*, 172, 295-301.
- [24] Zhan, B., Lan, J., Liu, Y., Lin, Y., Shen, Y., & Nan, C. (2014). High Temperature Thermoelectric Properties of Dy-doped CaMnO_3 Ceramics. *J. Mater. Sci. Technol.*, 30(8), 821-825.
- [25] Park, J.W., Kwak, D.H., Yoon, S.H., & Choi, S. C. (2009). Thermoelectric properties of Bi, Nb co-substituted CaMnO_3 at high temperature. *Journal of Alloys and Compounds*, 487, 550-555.
- [26] Cullity, B. D. (1978). *Elements of X-ray Diffraction 2nd Ed.* Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts, 102.
- [27] Nandan, K. R., & Ruban Kumar, A. (2019). Structural and electrical properties of $\text{Ca}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{MnO}_3$ prepared by sol-gel technique. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(3), 2996-3003.
- [28] Hassan, A. M., Abd El-Wahab, H., Mohy Eldin, A., Naser, A. M., Fouad, O. A., & Wahba, O. A. G. (2011). Synthesis, Characterization and Application of Mixed Metal Oxides Part I= CaMnO_3 , $\text{Ca}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$, CaSb_2O_6 . *Egypt. J. Chem.*, 54(4), 447-461.
- [29] Melo Jorge, M.E., Correia dos Santos, A., & Nunes, M.R. (2001). Effects of synthesis method on stoichiometry, structure and electrical conductivity of $\text{CaMnO}_{3-\delta}$. *International Journal of Inorganic Materials*, 3, 915-921.
- [30] Mastronardo, E., Qian, X., Coronado, J. M., & Haile, S. (2019). Fe-doped CaMnO_3 for thermochemical heatstorage application. *AIP Conference Proceedings*, 2126, 210005-1 – 210005-8.
- [31] Goldyreva, E. I., Leonidov, I. A., Patrakeev M. V., & Kozhevnikov, V. L. (2012). Oxygen non-stoichiometry and defect equilibria in $\text{CaMnO}_{3-\delta}$. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 16, 1187-1191.