



**T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



Yüksek Lisans Tezi

Oksit Yarıiletkenlerin Hidrojen Tutma Kabiliyeti

Tamer KARAMAN

Fizik Anabilim Dalı

Katıhal Fiziği Programı

**DANIŞMAN
Prof. Dr. Musa Mutlu CAN**

Ocak, 2021

İSTANBUL

Bu çalışma, Tarih girmek için burayı tıklatın. tarihinde aşağıdaki jüri tarafından
.....nda olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Prof. Dr. Musa Mutlu CAN(Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Fen Fakültesi

Doç. Dr. Seda AKSOY ESİNOĞLU
İstanbul Teknik Üniversitesi
Fen-Edebiyat Fakültesi

Prof. Dr. Mustafa SARISAMAN
İstanbul Üniversitesi
Fen Fakültesi



20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin FYL-2020-34714 numaralı yüksek lisans tez projesi ile desteklenmiştir.

Bu tez, 117F156 numaralı TÜBİTAK 1001 projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasını oluşturmamı ve yazmamı lütfeden Allah’a hamd ederim.

Yapılan zorlu uğraşlar sonucunda beni bu yolda destekleyen laboratuvar imkanlarını sunup tek başıma kendimi geliştirmem için öncülük eden ve görmediğim farklı yöntemlerle bana bakış açısı katan değerli danışmanım Prof. Dr. Musa Mutlu CAN’a teşekkür ederim.

REOHS grubu kurulumunun ilk gününden son anıma kadar bir fiil her konuda yanımda olan arkadaşım Atta ur Rehman SHERWANI’ye minnettarım.

Gerektiği zaman Sabancı Üniversitesi’den istenilen desteği sunan sayın Shaliwa SHAWUTİ CAN’a ve Süleyman ÇELİK’e;

Laboratuvarda maddi manevi destek olan arkadaşlarım Hamzah al-KAFAWEEN, Hasan BAYRAM ve diğer arkadaşlara;

Son olarak beni bugünlere getiren anneme, babama ve kardeşlerime her türlü desteklerinden ve varlıklarından ötürü sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ocak 2021

Tamer KARAMAN

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	iv
İÇİNDEKİLER	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vii
TABLO LİSTESİ.....	x
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	xi
ÖZET.....	xiii
SUMMARY	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL KISIMLAR	4
2.1.ENERJİ KAYNAKLARI VE HİDROJEN ENERJİSİ.....	4
2.2.HİDROJEN DEPOLAMA VE ALGILAMA.....	6
2.2.1.Fiziksel Depolama.....	6
2.2.2.Malzeme Tabanlı Hidrojen Depolama	8
2.3.YARIİLETKENLER	11
2.3.1.Oksit Yarıiletkenlerin Gaz Algılama Teknolojilerinde Kullanımı.....	12
2.3.2.Spinel Oksit Yarıiletkenler	15
2.3.3.Bor Katkılı Kobalt Galyum Oksit	18
2.4.SOL-JEL TEKNİĞİYLE MALZEME SENTEZİ	19
2.5.FİZİKSEL ANALİZ (YAPISAL VE OPTİK) TEKNİKLERİ	20
2.5.1.Diferansiyel Termal Analiz/Termogravimetrik Analiz (DTA/TGA).....	20
2.5.2.X-Işınları Toz Kırınımı (XRD)	21
2.5.3.Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	22
2.5.4.X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)	23
2.5.5.Uv-Vis Spektrofotometre.....	23
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	25
3.1. KOBALT GALLATE MALZEME SENTEZİ	28
3.1.2. CoGa ₂ O ₄ İnce Filmlerin Üretimi.....	33
3.2. YAPISAL ANALİZLER	35
3.2.1. X-Işını Toz Kırınım Metresi (XRD).....	35
3.2.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi	35

3.2.3. X- Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)	35
3.3. OPTİK ANALİZLER	36
3.4. ELEKTRİKSEL ANALİZLER	36
4. BULGULAR.....	38
4.1.X-IŞINLARI KIRINIM YÖNTEMİYLE MALZEME ANALİZİ.....	38
4.1.1.Rietveld Arındırma Analizi.....	41
4.2.SEM GÖRÜNTÜLERİ	47
4.3. X-IŞINI FOTOELEKTRON SPEKTROSKOPİSİ (XPS) ÖLÇÜMLERİ.....	49
4.4. İNCE FİLMLERDE XRD.....	58
4.5. UV-VIS SPEKTROFOTOMETRE	59
4.6. İNCE FİLMLERDE GAZ ALGILAMA	61
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	66
KAYNAKLAR	74
EKLER.....	79
EK 1. CoGa ₂ O ₄ Fullprof analiz dosyası	79
EK 2. %10 B katkılı CoGa ₂ O ₄ Fullprof analiz sonucu	81
ÖZGEÇMİŞ	85

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Dünyanın 1950 ile 2050 yılları arasındaki yıllık enerji ihtiyacının enerji çeşitlerine göre dağılımı(Ren et al., 2016).	5
Şekil 2.2: Fiziksel depolama da oda koşullarında 1 bar basınçta bulunan H ₂ 'nin sıkıştırılma sonucunun değişimi(Ren et al., 2016).....	7
Şekil 2.3: Absorpsiyon ve adsorpsiyonun sonunda gazların malzeme yüzeyine bağlanması (Eberle et al., 2009).	9
Şekil 2.4: Hidrojen depolamada kullanılan malzemelerin sıcaklığa ve depolama kapasitesine göre gösterimi(McWhorter et al., 2012).	10
Şekil 2.5: Katkılanmamış yarıiletken (a), n-tipi yarıiletken (b) ve p-tipi yarıiletkenin (c) enerji diyagramı gösterilmiştir. E _F : Fermi enerji seviyesi, E _V : Valans bant enerjisi, E _C İletkenlik bant enerjisi ve Φ: İş fonksiyonu(Kasap, 2001).	12
Şekil 2.6: Yığın haldeki oksit yarıiletkenin yüzeyindeki gaz ve boşaltma tabakası etkileşim şeması(Sutka & Gross, 2016).	14
Şekil 2.7: Spinel oksitlerde metal ve oksijen atomlarının kübik yapıdaki dizilimi(Chen et al., 2017).	17
Şekil 2.8: Termal analizlerde kullanılan fırın.	20
Şekil 2.9: SEM görüntüleme tekniğinin çalışma diyagramı.	22
Şekil 2.10: Shimadzu marka UV-3600 UV-VIS-NIR model Spektrofotometre	24
Şekil 3.1: Sol-jel yöntemi ile malzeme sentezi için kurulan geri akış destekli sistem.	26
Şekil 3.2: Elektriksel ölçümlerle hidrojen gazı algılamada kullanılan ev yapımı ölçüm sistemi.....	27
Şekil 3.3: Sol-jel ile CoGa ₂ O ₄ sentezlenme basamaklarının diyagramı.	29
Şekil 3.4: CoGa ₂ O ₄ sentezlenmesi sonucu jel numuneyle yapılmış DT-TGA ölçüm eğrileri(Can et al., 2020).....	30
Şekil 3.5: Kül fırın yardımıyla kurutulan jelden elde edilen Co(Ga _{1-x} B _x) ₂ O ₄ nanoparçacıkları(Can et al., 2020).	32
Şekil 3.6: Hidrolik preste hedef diskler oluşturabilmek için gerekli paslanmaz çelik kalıp tasarımı.	33

Şekil 3.7: İnce filmlerin büyütüldüğü ev yapımı RF magnetron sıçratma sistemi.....	34
Şekil 3.8: Büyütülen CoGa_2O_4 ince filmlerin elektriksel kontak bağlantı örneği.....	37
Şekil 4.1: Sol-jel yöntemiyle sentezlenen CoGa_2O_4 tozların XRD desenleri (referans olarak CoO , Co_3O_4 , Ga_2O_3 ve CoGa_2O_4 fazları baz alındı.)	39
Şekil 4.2: CoGa_2O_4 malzemesinin sıcaklığa bağlı x ışını kırınım deseni.	40
Şekil 4.3: Saf, %10, %20 ve %40 bor katkılı CoGa_2O_4 örneklerinin XRD desenleri.....	41
Şekil 4.4: Saf CoGa_2O_4 tozunun Rietveld arındırma yöntemiyle analizleri.	43
Şekil 4.5: %10 bor katkılı CoGa_2O_4 tozunun Rietveld arındırma yöntemiyle analizleri.	44
Şekil 4.6: %20 bor katkılı CoGa_2O_4 tozunun Rietveld arındırma yöntemiyle analizleri.	45
Şekil 4.7: %40 bor katkılı CoGa_2O_4 tozunun Rietveld arındırma yöntemiyle analizleri.	46
Şekil 4.8: 600°C'lik ısıtıl işlem sonucunda elde edilen nanoparçacıkların görüntüsü.	47
Şekil 4.9: 900°C'lik ısıtıl işlem sonucunda elde edilen nanoparçacıkların görüntüsü.	48
Şekil 4.10: 1200°C'lik ısıtıl işlem sonucunda elde edilen nanoparçacıkların görüntüsü.....	49
Şekil 4.11: CoGa_2O_4 , %10 bor katkılı CoGa_2O_4 , %20 bor katkılı CoGa_2O_4 ve %40 bor katkılı CoGa_2O_4 örneklerin XPS desenleri.	50
Şekil 4.12: CoGa_2O_4 örneğinde O atomunun bağlanma enerjisinin XPS deseni.	51
Şekil 4.13: %10 Bor katkılı CoGa_2O_4 örneğinin O atomu bağlanma enerjisinin XPS deseni.....	52
Şekil 4.14: %10 Bor katkılı CoGa_2O_4 örneğinin B atomu bağlanma enerjisinin XPS deseni.....	53
Şekil 4.15: %20 Bor katkılı CoGa_2O_4 örneğinin O atomu bağlanma enerjisinin XPS deseni.....	54
Şekil 4.16: %20 Bor katkılı CoGa_2O_4 örneğinin B atomu bağlanma enerjisinin XPS deseni.....	55
Şekil 4.17: %40 Bor katkılı CoGa_2O_4 örneğinin O atomu bağlanma enerjisinin XPS deseni.....	56
Şekil 4.18: %40 Bor katkılı CoGa_2O_4 örneğinin B atomu bağlanma enerjisinin XPS deseni.....	57
Şekil 4.19: CoGa_2O_4 ince filminin XRD deseni.	58
Şekil 4.20: Saf CoGa_2O_4 örneğinin Tauc-Plot fonksiyonu ile hesaplanan bant aralığı.	60

Şekil 4.21: %20 B katkılı CoGa_2O_4 ince filminin Tauc-Plot fonksiyonu ile hesaplanan bant aralığı.	61
Şekil 4.22: Saf CoGa_2O_4 ince filminin zamana göre H_2 , CH_4 , O_2 ve Ar gazlarına verdiği tepki.	62
Şekil 4.23: %20 B katkılı CoGa_2O_4 ince filminin zamana göre H_2 , CH_4 , O_2 ve Ar gazlarına verdiği tepki.	63
Şekil 4.24: %20 B katkılı CoGa_2O_4 ince filminin zamana göre 50 ve 100sccm H_2 gazına verdiği tepki.	64
Şekil 4.25: %20 B katkılı CoGa_2O_4 'i 50 sccm H_2 depolama kabiliyeti. I. bölge gaz dolumu, II. bölge ise gaz boşalımını göstermektedir.	65
Şekil 5.1: Bor katkı miktarına bağlı tetrahedral ve oktahedral alanlardaki işgal edilme oranları.	68

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 1: Spinel yapıda oluşan metal oksitlerin +3 iyon benzerliğine göre sınıflandırılması (Q. Zhao et al., 2017).	16
Tablo 2: Elementlerin XPS ölçümleri için tarama aralığı.....	36
Tablo 3: Bor atomlarının Co^{+2} ve Ga^{+3} iyonları yerine farklı şekilde yerleşmesi sonucu elde edilen χ^2 , R faktörü ve örgü parametresi değerleri	67
Tablo 4: Bor katkılanması sonucu bor atomlarının tetrahedral ve oktahedral alanları aynı anda işgal etme oranları ve oksijen miktarındaki değişim.	67
Tablo 5: Bor katkılı CoGa_2O_4 parçacıklarının B 1s elektronik seviyesi değerleri (Chatterjee et al., 2014)(Ahn et al., 2018).....	69
Tablo 6: Saf ve bor katkılı CoGa_2O_4 parçacıklarının O 1s elektronik seviyesi değerleri (Mindru et al., 2012)(Chiang et al., 2015).....	70
Tablo 7: Saf ve katkılı CoGa_2O_4 örneklerin gaz algılama sonuçları	72

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
Å	: Angstrom
e ⁻	: Elektron
eV	: Elektron volt
nm	: Nanometre
µm	: Mikrometre
mm	: Milimetre
cm	: Santimetre
m	: Metre
cm ³	: Santimetre küp
m ³	: Metre küp
kV	: Kilo volt
C	: Santigrat
°	: Derece
K	: Kelvin
kg	: Kilogram
MPa	: Mega paskal
sccm	: Standart kübik santimetre dakika
χ	: Yüzde
sn	: Saniye
Ω	: Ohm
λ	: Dalgaboyu
Φ	: Iş fonksiyonu
%	: Yüzde
a	: Kristal örgü sabiti
θ	: Bragg açısı
R	: Yansıma
h	: Plank Sabiti
E _g	: Bant enerjisi
α	: Soğurma katsayısı
S	: Saçılma katsayısı

Kısaltmalar	Açıklama
-------------	----------

Co	: Kobalt
Ga	: Galyum
B	: Bor
Cr	: Krom
Al	: Alüminyum
CO₂	: Karbon dioksit
H₂	: Hidrojen gazı
Ar	: Argon gazı
O₂	: Oksijen gazı
DT-TGA	: Diffrensiyel ve Termal gravimetrik analiz
XRD	: X ışını kırınım metresi
XPS	: X-ışın fotospektrometre
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
UV-VIS	: UV visible spektrofotometre
FCC	: Yüzey merkezli kübik
RF	: Radyo frekansı

ÖZET

Oksit Yarıiletkenlerin Hidrojen Tutma Kabiliyeti

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tamer KARAMAN

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Musa Mutlu CAN

Bu çalışmada bor katkılı Kobalt Galyum Oksit (CoGa_2O_4) nanoparçacıklarının hidrojen tutma/depolama kabiliyetinin ölçülmesi sağlanmıştır. CoGa_2O_4 yapılarının sentezlenmesinde ilk defa reflux sol-jel metodu kullanıldı. Sentezleme sonucunda elde edilen jel DT-TGA analizinde kullanılarak malzemenin sıcaklığa bağlı değişimi belirlendi. Termal analiz sonucuna göre saf CoGa_2O_4 300°C, 600°C, 900°C ve 1200°C olmak üzere dört farklı sıcaklık altında ısı işleme maruz bırakıldı. Isıl işlemler sonunda örnek kristal yapısında meydana gelen yeni yapısal oluşumlar x ışını kırınım metresi (XRD) ve x ışını spektrofotometresiyle (XPS) belirlendi. Kırınım desenleri sonuçlarıyla PDF#00-011-0698 kartıyla kıyaslanarak CoGa_2O_4 yapısının spinel oksit yapıda oluştuğu ve harici fazların yapı içerisinde ortaya çıkmadığı gözlemlendi. Saf CoGa_2O_4 yapısının elde edilmesi sonucu %10, %20 ve %40 bor katkılı CoGa_2O_4 örnekler aynı yöntem kullanılarak sentezlenip yapısal analizleri sağlandı. XRD deseni yardımıyla kristal yapısı ve örgüdeki atomların konumlarının belirlenmesi için Rietveld Arındırma analizi Fullprof Suite uygulaması kullanılarak yapıldı. Bor katkısının CoGa_2O_4 yapısına katkılanmasında önceliği oktahedral alanlar yani Ga^{+3} katyonu sonra ise tetrahedral alan olan Co^{+2} katyonuna yerleştiği tespit edildi. Katkısız CoGa_2O_4 kristal yapısının örgü parametresi $8.3259 \pm 0.0001 \text{Å}$ olarak bulundu. Bor katkı miktarı, CoGa_2O_4 kristal örgü parametresini artırmıştır. Kristal örgü parametre değeri %10 bor katkısı için $8.3281 \pm 0.0001 \text{Å}$, %20 bor katkısı için $8.3289 \pm 0.0001 \text{Å}$ ve %40 bor katkısı için

8.3279±0.0001Å olduğu gözlemlendi. Arındırma yöntemi sonucunda bor katkısının Ga^{+3} alanını işgal edip doygunluğa erişmesi ve sonrasında Co^{+2} alanını işgal etmesiyle birim hücrenin daralmaya başladığı belirlendi. Sentezlenen katkılı ve katkısız $CoGa_2O_4$ tozların ince film olarak büyütülebilmesi için rf magnetron sıçratma sistemine uygun hedef malzemeler haline dönüştürdü ve kuvarz plakaların yüzeylerine kaplandı. Malzemenin optik özellikleri hakkında bilgi almak için UV-VIS spektrofotometre kullanıldı. Bu ölçümler sonucunda malzemenin bant aralığı hesabı ve elektronik enerji seviyeleri hakkındaki bilgiler bor atomlarının katkısına göre incelendi. Tauc-Plot fonksiyonu kullanılıp bant hesabı yapıldı. Kaplanan ince filmlerin hidrojen algılama ölçümleri, ev yapımı kurulan vakum sistemi içerisinde yapıldı. Katkılı ve katkısız olarak büyütülen $CoGa_2O_4$ filmlerin H_2 , CH_4 , O_2 ve Ar gaz algılama özellikleri için incelendi. İnce filmlerde en yüksek iletkenlik %4,4 olarak H_2 gaz algılamada gözlemlendi.

Ocak 2021, 101 sayfa.

Anahtar kelimeler: Oksit yarıiletkenler, Parçacık sentezi, İnce film, $CoGa_2O_4$, Bor, Hidrojen tutma, Hidrojen depolama

SUMMARY

Hydrogen Absorption Abilities of Oxide Semiconductors

M.Sc. THESIS

Tamer KARAMAN

İstanbul University

Institute of Graduate Studies in Sciences

Department of Physics

Supervisor : Prof. Dr. Musa Mutlu CAN

In this study, hydrogen sensing/storage ability of pure and boron doped CoGa_2O_4 nanoparticles are provided. Reflux sol-gel method was used on CoGa_2O_4 synthesise for the first time. Annealing temperature was decided based on the gel compound of CoGa_2O_4 reaction in DT-TGA measurement. Based on thermal analysis result, pure CoGa_2O_4 was annealed at 300°C , 600°C , 900°C , and 1200°C . Crystal structure of powders with different annealing temperatures were characterised in XRD and XPS. XRD pattern was compared with PDF#00-011-0698 of COD database. The result of diffraction pattern was illustrated spinel form of CoGa_2O_4 with no external peaks. Same procedure of particle synthesis was applied to the %10, %20, and %40 B doped CoGa_2O_4 powders. XRD patterns were further used in Rietveld refinement. The results were revealed that the B content in CoGa_2O_4 fills octahedral sites first. Afterwards, B elements settle in the position of tetrahedral sites. Crystal size parameter of pure CoGa_2O_4 was found $8.3259 \pm 0.0001 \text{ \AA}$. Addition of B was increased crystal size parameter. Obtained crystal parameter size for %10, %20, and %40 B doped CoGa_2O_4 are $8.3281 \pm 0.0001 \text{ \AA}$, $8.3289 \pm 0.0001 \text{ \AA}$, and $8.3279 \pm 0.0001 \text{ \AA}$, respectively. As a result of refinement, B addition was firstly saturated in Ga^{+3} sites, then started to occupy Co^{+2} positions. Contribution of B content in tetrahedral sites was decreased unit cell. Synthesised

pure and undoped CoGa_2O_4 powders were prepared as target for RF magnetron sputtering. Targets were mounted in chamber and deposited onto quartz substrates. Optical band gap properties of thin films were understood by Uv-Vis spectrometer results. Thin films were tested for hydrogen storage and sensing ability in homemade vacuum measurement system. Pure and B doped CoGa_2O_4 films were tested for H_2 , CH_4 , O_2 , and Ar gas sensing ability. The highest result was observed with 4.4% for H_2 sensing ability.

January 2021, 101 pages.

Keywords: Oxide Semiconductors, Particle synthesis, Thin films, CoGa_2O_4 , Boron, Hydrogen sensing, Hydrogen Storage



1. GİRİŞ

Fosil yakıtları günümüzde kullanılan en önemli enerji kaynaklarından biri olarak bilinmektedir. Gelişen teknoloji ve artan insan nüfusuyla birlikte kullanılan enerji miktarının artışı da hız kazanmaktadır. Toplam kullanılan enerji miktarının 2050 yılı itibariyle günümüzde kullanılan enerji miktarının iki katı daha fazla olacağı beklenmektedir (Esswein & Nocera, 2007). Fosil yakıtlarının tarihsel olarak çevre koşullarından, savaşlardan, diplomatik ilişkilerden etkilenmesi ve rezervlerin azalması fiyatındaki artışa sebep olmaktadır. Yükselen fiyatlar ve azalan kaynaklar ülkelerin enerji arayışına farklı yön vermektedir. Karbon bazlı enerji kaynaklarının yenilenebilir olmaması atmosferdeki hava kirliliğini artırmaktadır. CO₂ ve diğer kirletici gazların artışına sebep olan fosil yakıtlar yerine alternatif enerji kaynağı arayışına ihtiyaç duyulmaktadır (Sciences, 2010).

Yenilenebilir enerji kaynaklarının doğaya olan zararının fosil yakıtlarına kıyasla çok daha az olduğu bilinmektedir. Araştırmalar sonucu verimliliğin artması fosil yakıtlarının yerine geçebileceğini göstermektedir. Güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, biyo-yakıt enerjisi, gelgit, hidro güç ve hidrojen & yakıt hücreleri gibi enerjiler en yaygın yenilenebilir enerji çeşitleridir (F. Zhang et al., 2016). Bu türlerinden en çok ilgi çeken enerji ise hidrojen tabanlı enerjidir. Hidrojen evrende en fazla miktarda bulunan elementtir. Birim kütle başına gösterdiği en yüksek enerji sağlama kapasitesi hidrojenin seçilmesindeki en önemli sebeplerdendir. Özellikle taşınabilir ortamlarda uygulamasının olması ve yakıt hücrelerinde kullanıma uygunluğuyla hidrojen geleceğin en gözde enerji kaynakları arasına girmektedir. Aranılan diğer alternatif yöntemlerde ortaya çıkan maliyetin bedeli hidrojeni avantajlı kılmaktadır. Hidrojen ekonomi yönetimi ile her alanda yer alabilecek enerji türü olması beklenmektedir. Fakat hidrojenin en küçük element olmasından kaynaklı depolanma zorluğu bulunmaktadır. Yakıt hücresi hidrojenin enerji olarak kullanıldığı bir sistemdir. Yakıt hücresinde suyun hidrojen olarak kullanılabilmesi için bileşiklerden ayrıştırılması ve depolanması en önemli hususlardan biri olarak rol almaktadır. Yakıt hücreleri, teknolojik olarak belirli bir başarı kat etmiş iken hidrojen depolamada istenilen koşullarda depolama miktarlarına ulaşamamıştır (McWhorter et al., 2012). Amerika Enerji Bakanlığı (AEB) yakıt

hücreleri ve hidrojen depolama sistemlerinde öncü çalışmalar üstlenmektedir. Bakanlığın belirlediği raporlara göre taşınır araçlarda koyduğu depolama değerleri en alt limit olarak %7.5wt'tir (Parker, 2010). Elde edilen verilere göre H₂ depolama sonuçları AEB'nin 2020 yılı enerji planlamasına uymamaktadır. Uygun şartlara ulaşmadığından ötürü yeni malzeme türlerinin H₂ depolama kullanımı üzerinde durulmaya başlanmıştır. Fiziksel H₂ depolama yöntemi günümüzde kullanımı en yaygın depolama biçimidir. Taşınabilir aygıtlar, araç teknolojisi ve sanayi otomasyon sistemlerinde de fiziksel H₂ depolama yöntemi düşünülmektedir. Ancak, yüksek hacim ve basınçta sahip bu teknolojinin hareketli araçlarda kullanıma uygun olmadığını göstermektedir. Depolama alanının düşürülmesi ve oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda tutulabilmesi için H₂ depolama araştırmaları fiziksel depolama yerine malzeme bazlı depolama üzerine ilerlemektedir. Malzeme bazlı depolama ise yapıda bağ kurarak depolama (adsorpsiyon) veya malzeme yüzeyine hidrojen atomlarının tutunması(adsorpsiyon) ile sağlanmaktadır. Malzeme yüzeyinde adsorpsiyon Van der Waals zayıf bağları ile bağlanmaktadır. Yüzeyde tutulan H₂ dışarıdan uygulanan elektrik alan ve sıcaklık etkileriyle 4-10kJ düşük enerjisi ile uyarılmaktadır. Kontrolü kolay olan bu bağlanma yöntemi şu anda dikkat çekici bir düzeyde incelenmektedir. H₂'nin yüzeye tutunarak depolanma şeklinde kullanılan malzemeler grafen-grafit, zeolit, metal organik kafes ve hidrat yapılar olarak göz önüne çıkmaktadır. Bunun haricinde başka tür yapılarda da hidrojenin adsorpsiyon özellikleri incelenmektedir.

Yapılan tez çalışmasında spinel oksit yarıiletken yapısına sahip olan CoGa₂O₄ malzemesinin katkısız ve bor katkılı bileşikler sentezlendi. Sentezlenen malzemelerin özellikleri yapısal olarak XRD, XPS ve SEM altında incelendi. XRD deseni sonuçları Rietveld arındırma yönteminde kullanılıp kristal yapısı bilgileri elde edildi. Üretilen toz numuneler ince film büyütülebilmek için hedef haline getirildi. Manyetik sıçratma yönteminde ince filmler büyütüldü. Filmlerin kristal özellikleri XRD ile anlaşıldı. İnce filmlerin optik özellikleri uv-vis spektrofotometre geçirgenlik ölçümüyle öğrenildi. Geçirgenlik sonuçları kullanılarak yasak bant enerjileri Tauc-Plot fonksiyonu ile hesaplandı. Büyütülen ince filmlerin hidrojen depolama ve algılama özellikleri incelendi. Hidrojenin malzeme yüzeyinde depolanmasını incelemek için kullanılan yöntemler malzemenin yüzeyinde bağlanan hidrojen kaynaklı kütleli değişimleri inceleme üzerinedir. (Sievert Apparatus, sorption analiser gibi) Tez kapsamında hazırlanan ölçüm sistemi gaz algılama sistemi üzerinedir. Malzeme yüzeyi ve H₂'nin birbirleri üzerinde etkileşmesi sonucu dolma bırakma döngüleri elektriksel ölçüm

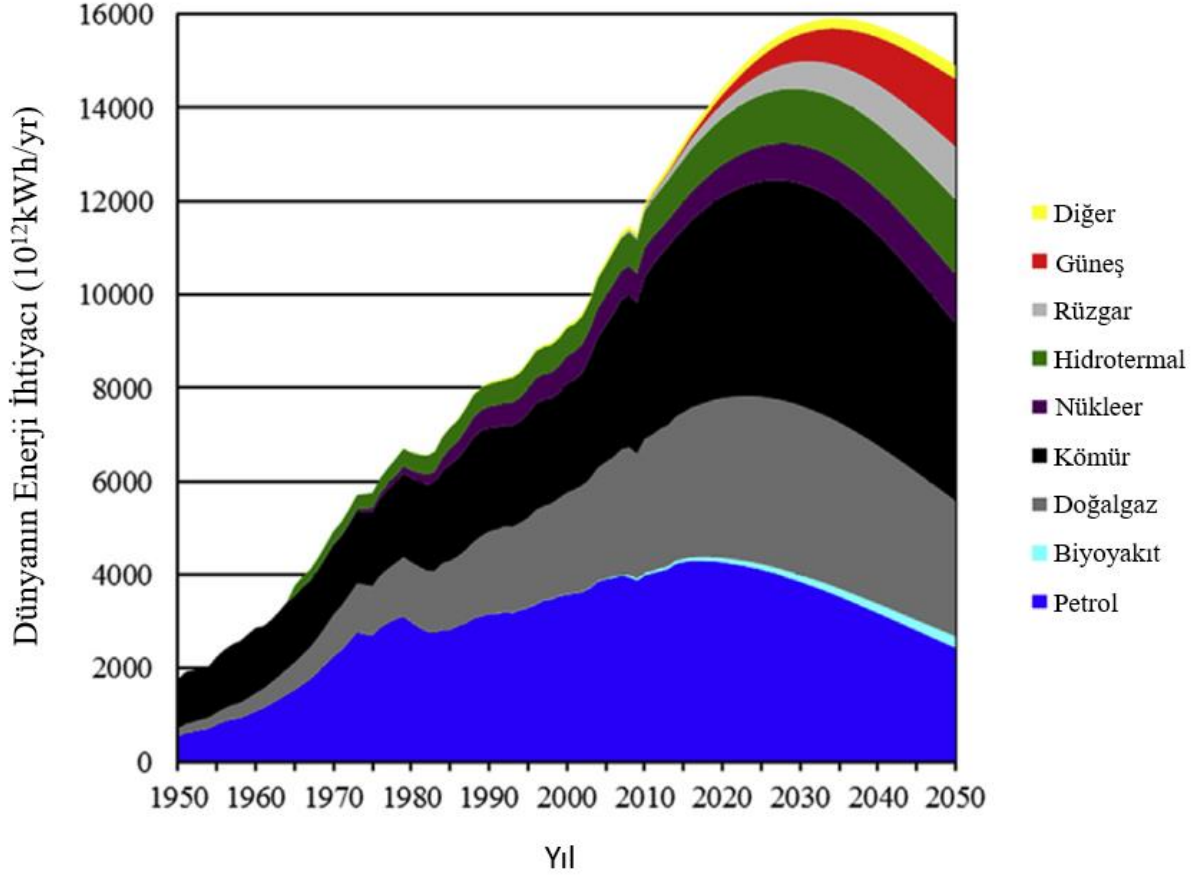
vasıtasıyla incelendi. Yüzeye tutunması beklenen hidrojenin döngü sonunda tutunması ve bırakma işlemindeki başlangıç direncine değerine göre değişimi bize H_2 'nin depolama kabiliyeti hakkında bilgi vermiştir.



2. GENEL KISIMLAR

2.1.ENERJİ KAYNAKLARI VE HİDROJEN ENERJİSİ

Enerji son yüzyılda teknolojinin ilerlemesinde en önemli etkenlerden biri olmuştur. Enerjinin elde edilebilmesi için gerekli kaynakları genel olarak üç başlık altında toplanmıştır. Bunlardan ilki kimyasal ve foto-fiziksel enerjiden elde edilmektedir. Bu yöntemlerde karbon tabanlı bir malzemenin oksijenle tepkime sonucu yanarak azalması veya güneş ışığından gelen fotonların soğurulması ile ısı veya elektrik elde edilme yöntemidir. İkinci olarak elde edilen enerji çeşidi ise ağır atom çekirdeklerinin bölünmesiyle ortaya çıkan nükleer enerjidir. Üçüncü ve son enerji kaynağı ise termomekanik enerji olarak bilinen rüzgar, su ve jeolojik kaynaklardan elde edilen enerji türüdür. Bu kaynakların hepsinin kendine özgü avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır. Günümüzde enerji kullanımında en önemli konumu Şekil 2.1'den de görüldüğü üzere %50'sinden fazla miktarda fosil kaynaklı yakıtlar almaktadır(Ren et al., 2016). Fosil yakıtları ile ortaya yüksek miktarda karbon dioksit (CO_2), nitrojen oksit (NO), sülfür oksit (SO_2) ve kül bırakarak çevre kirliliğine yol açmaktadır. Nükleer kaynaklar sonucunda ortaya CO_2 gazı çıkmamakta ve küresel ısınmaya etkisi bulunmamaktadır. Ancak, bozunmuş çekirdeklerden kaynaklı nükleer atıklar, herhangi bir hata veya afet sonucu zarar gören merkezler, çevre ve insan sağlığı için çok tehlikeli boyutlara varmaktadır. Bunun yanı sıra güneş enerjisinden ve rüzgar enerjisinden faydalanabilmek için belirli geniş alanlara, hidrotermik santraller için göllere ve barajlara en son olarak jeotermal enerji için limitli sayıdaki kaynaklara ihtiyaç vardır (Dresselhaus & Thomas, 2001).



Şekil 2.1: Dünyanın 1950 ile 2050 yılları arasındaki yıllık enerji ihtiyacının enerji çeşitlerine göre dağılımı (Ren et al., 2016).

Hidrojen, bahsi geçen enerji türlerinin yerini alabilecek, enerji miktarını karşılayacak ve yaşamın her alanında kolayca ulaşılabilir enerji kaynağı olarak düşünülmektedir. En önemli özelliği taşınabilir ortamlarda uygulamasıdır. Yakıt hücreleri gibi taşınabilir sistemlere uygunluğuyla hidrojen geleceğin en gözde enerji kaynakları arasına girmektedir (Society, 2007)(Ley et al., 2014). Aranan diğer alternatif yöntemlerde ortaya çıkan maliyetin bedeli hidrojenin seçimini artırmaktadır. Doğada en fazla bulunan element olması ve doğru ekonomi yönetimi hidrojeni her alanda yer alabilecek enerji türüne dönüştürebilecektir. Hidrojenin kullanımında ortaya çıkan en büyük sorun depolanması konusundaki zorluklardır. Hidrojen depolama konusundaki en gelişmiş çalışmalar şu anda hidrojen depolama tankları üzerinedir. Depolama tanklarının ön planda kullanılması beklenen araçların 500km yol katedebilmesi için gerekli kimyasal enerji 200kW/h olup bunun için 6kg hidrojene ihtiyaç duyulmaktadır. Gaz halinde bulunan hidrojenin bu miktara ulaşabilmesi için 70MPa(700bar) altında basınçta hapsedilmesi gerekmektedir. Bunun yanında elde edilecek tankın ağırlığı 6

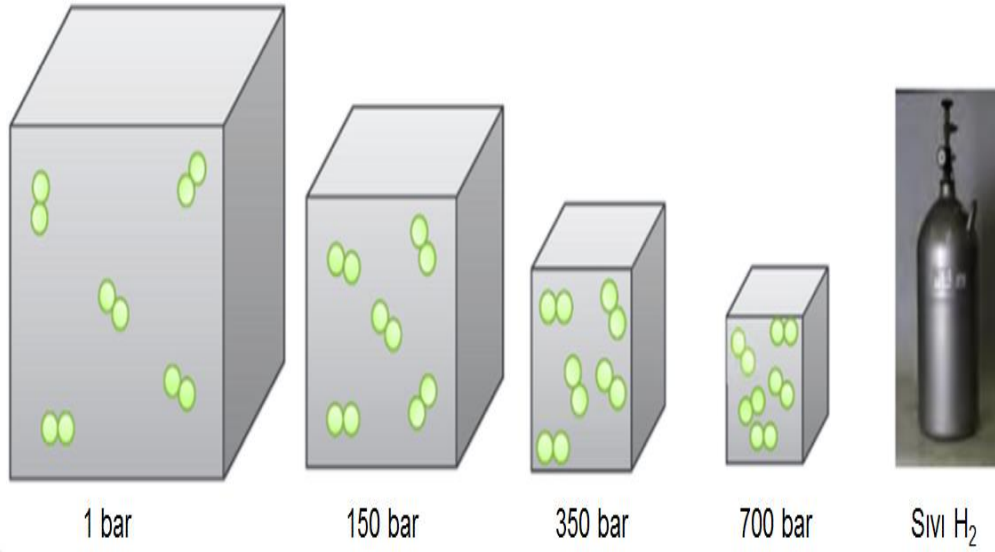
kg'lık hidrojene kıyasla 20 kat fazla olup standart dizel tanklara kıyasla 3 kat fazla ağırlıkta bulunmaktadır. Fiziksel depolama sistemi olarak bilinen basınç altında hidrojen depolama sistemi yüksek basınçtan kaynaklı tehlikeli bir ortam oluşturmaktadır. Taşınabilir araçlarda herhangi bir kaza durumunda yüksek basınçlı hidrojen tanklarının yanması ve ortaya çıkacak durumun faciaya yol açacağı beklenmektedir (Eberle et al., 2009)(Ley et al., 2014). Taşınabilir araçlarda yüksek performans, güvenlik ve düşük çevre kirliliği hidrojen teknolojisi için istenilmektedir. AEB tarafından yayınlanan raporlarla beklenen hidrojen depolama sonuçları yeterli görülmemektedir.

2.2.HİDROJEN DEPOLAMA VE ALGILAMA

Hidrojenin depolanmasında kullanılan yöntemler fiziksel ve malzeme tabanlı sistemler olmak üzere iki başlık altında incelenecektir. Fiziksel tabanlı hidrojen depolama H_2 'nin sıkıştırılması ve soğutulması üzerinedir. Malzeme tabanlı H_2 depolaması ise nanomalzeme sentezi ile oluşturulan yapıların yüzeyinde ve malzeme içerisinde oluşan değişimlerin incelenmesiyle ortaya koyulacaktır.

2.2.1.Fiziksel Depolama

Fiziksel depolama sistemleri hidrojen gazının yüksek basınç altında ve düşük sıcaklıklar altında sıkıştırılmasıyla çalışmaktadır. Fiziksel depolama yöntemlerinde hidrojen ve depolanan yüzey arasında güçlü kimyasal bağlar bulunmamaktadır. Hidrojen depolama sistemlerinde sıkıştırılmış H_2 ve sıvı hidrojen sistemleri en eski sistemler olarak bilinmektedir. En gelişmiş hidrojen depolama teknolojisi olan sıkıştırılmış H_2 ve sıvı hidrojen sistemleri üzerinde araştırmalar devam etmektedir.



Şekil 2.2: Fiziksel depolama da oda koşullarında 1 bar basınçta bulunan H_2 'nin sıkıştırılma sonucunun değişimi (Ren et al., 2016).

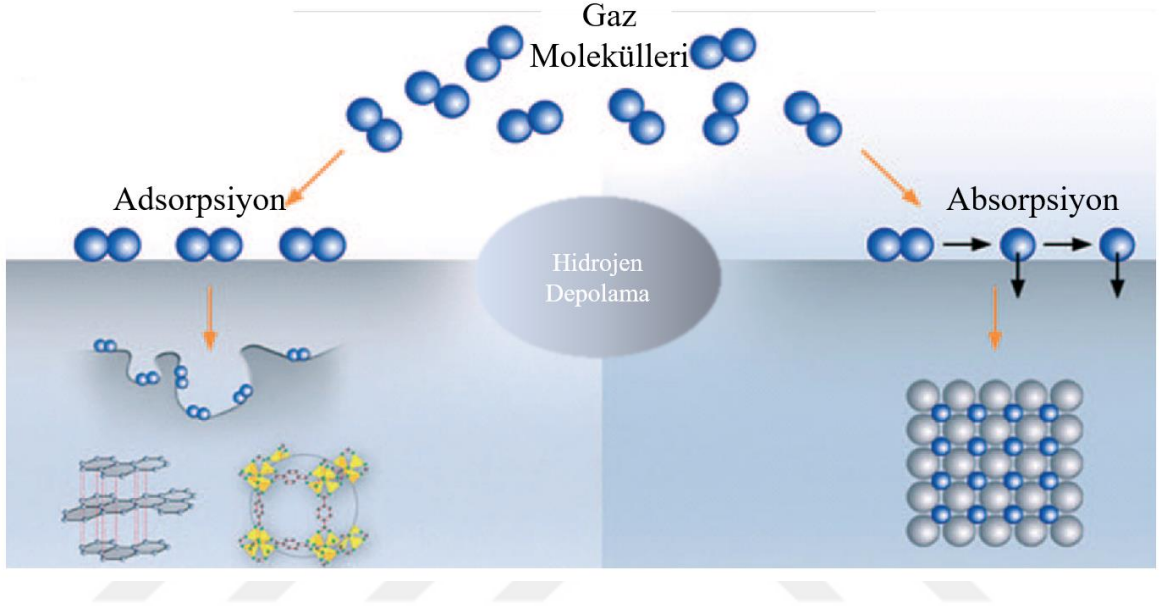
Oda koşullarında AEB tarafından istenilen hidrojen depolama şartları henüz sağlanamamaktadır. Hidrojen gazının yüksek basınç altında kullanışlı depolarda saklanması bir alternatif depolama yöntemidir. Sıkıştırılmış hidrojen gazı 70MPa(700bar) basınç altında depolama sistemi olarak en gözde teknolojilerden biridir. Taşınabilir araçlarda 500km'lik yol katedebilmek için hidrojen miktarı 5-6kg olarak gerekli görülmektedir. Şekil 2.2'den de görüldüğü gibi atmosfer basıncında 6 kg'lık tank bir oda genişliğine sahiptir. Araç içerisinde 6kg'lık depo tankı ancak yüksek basınçla sıkıştırılıp 35-70MPa'lık şartlarda sağlanabilmektedir. Hidrojen gazının yetersiz enerji miktarından dolayı 35MPa altı, ideal gaz davranışından sapması itibariyle de 70MPa üstü basınçlarda çalışması uygun görülmemektedir. Yüksek basınçlı sistemde çalışmak için özel tank tasarımı gerekmektedir. Homojen basınç dağılımı için küre şeklindeki tankların tasarımının kullanımı oldukça tercih edilen dizayndır. Araçlardaki hacim düzeninden dolayı diğer bir tasarım olan silindir şekli tanklar kullanılmaktadır. Silindir tankların uzunlamasına oluşan streten ötürü tankın duvar kalınlığı artırıldığı zaman bu sistemle de çalışılması tercih edilebilir durmaktadır. Günümüzde yüksek basınçlı hidrojen gaz sistemlerinde geline nokta 70 MPa basınç altında 4.2kg'lık hidrojen depolama kapasitesini üç dakikada doldurabilme kabiliyeti ve 135 kg tank ağırlığıdır. Bu verilere bakılarak sistemin geliştirilmesi yakın gibi görünse de yeni bir tank tasarımı ve düşük ağırlıkta malzeme kullanımında ihtiyaç duyulmaktadır.

Sıvı hidrojen depolama sistemleri ideal olarak kullanılabilecek şartları sağlayan diğer depolama yöntemidir. Sıvı hidrojen depolama avantajı 0.1MPa ve 20K'de 73kgm^{-3} gibi yüksek kütle yoğunluğuna sahip olmasıdır. Hidrojen gazının 70MPa altındaki performansının 57kgm^{-3} yoğunluk depolamasına kıyasla sıvı hidrojen depolama daha yüksek performansa sahiptir. Çevreden sıvı hidrojen tankına doğru sıcaklık akışı tank içerisinde hidrojen buharlaşmasını artırmaktadır. Bundan kaynaklı depolanan tanktaki basınç artar ve basıncın 1MPa gibi bir değere ulaştığında güvenlik nedeniyle hidrojenin salınması gerekmektedir. Yüzey alanının hacme oranının artmasıyla çevreden gelen etkinin azaltılacağı bilinmektedir. Soğuk tank sisteminin 20K'de etkili olarak çalışabilmesi için yüksek izolasyona ihtiyaç duyulmaktadır. Düşünülen izolasyon yaklaşık olarak 40 katmanlı koruyucu tabakayla sağlanacağı, bundan kaynaklı sıvı hidrojen tankının genişleyeceği ve bu sayede kayıpların azalacağı ön görülmektedir. Sıvı hidrojen teknolojisinde tank sistemi yüksek maliyetle soğutulmaktadır. Diğer yandan hidrojen depolama merkezlerinin düzenli olarak 20K gibi düşük sıcaklıkta bekletilmeye ihtiyaç duymaktadır. Sıvı hidrojen transfer hattının bütünüyle 20K'de çalışması ve sıcaklık farkından kaynaklı olacak kayıplar bu teknoloji için göz ardı edilemeyecek büyüklüktedir. Hacime bağlı depolama yoğunluğunun fazla olmasının avantajı bu sistemin maliyetine kıyasla kullanılabilecek düzeyde olmadığını göstermektedir (Eberle et al., 2009).

2.2.2.Malzeme Tabanlı Hidrojen Depolama

Fiziksel hidrojen depolama sistemlerinde geline son çalışmaların istenilen miktarda hidrojen kapasitesine ulaşamaması hidrojen depolama çalışmalarında farklı bakışlara gerek olduğunu göstermiştir. Malzeme bilimi ve nanoteknolojinin gelişmesiyle hidrojenin daha küçük alanlarda yüksek depolama yeteneğine sahip olacağı fikri yeni malzeme ve teknik arayışına sürüklemiştir. Malzemede gaz depolama/algılama işlemi yüzeye çarpan gaz molekülleri ile yüzey arasında gerçekleşen kimyasal ve fiziksel etkileşmelere bağlıdır. Malzemenin yüzeyinde tutunan gaz molekülleri eğer ki fiziksel bağ kuruyorsa buna adsorpsiyon, kimyasal bağ kuruyor ise bu olaya absorpsiyon denir (Şekil2.3'e bakınız). Van der Waals ve hidrojen bağlarıyla genelde yüzeye tutunma işlemini sağlayan adsorpsiyon mekanizmasında bağ kuvvetleri düşük enerjilidir. Adsorpsiyon bağlarıyla tutunan moleküller ortalama 4-10kJ/mol enerjiye sahiplerdir. Adsorpsiyonda yüzeye tutunan gaz moleküllerinin depolama/salma işlemleri oda şartlarında tersinir bir durum sergiler. H_2 yapısında değişiklik oluşmadan

tekrardan depolama işlemi sağlanabilir. Absorpsiyonda ise hidrojen protonlarına ayrılır ve malzeme içerisine difüzyon eder. Hidrojenin bu durumda yapısı bozulur. Malzeme ile kimyasal bağ yaparak yapı içerisinde soğrulur. Absorpsiyonda hidrojen ile metal arasında kimyasal bağ oluşur. Absorpsiyon sırasında gözlemlenen bağ enerjisi genellikle 50-100kJ/mol arasında bulunur (Ren et al., 2016).

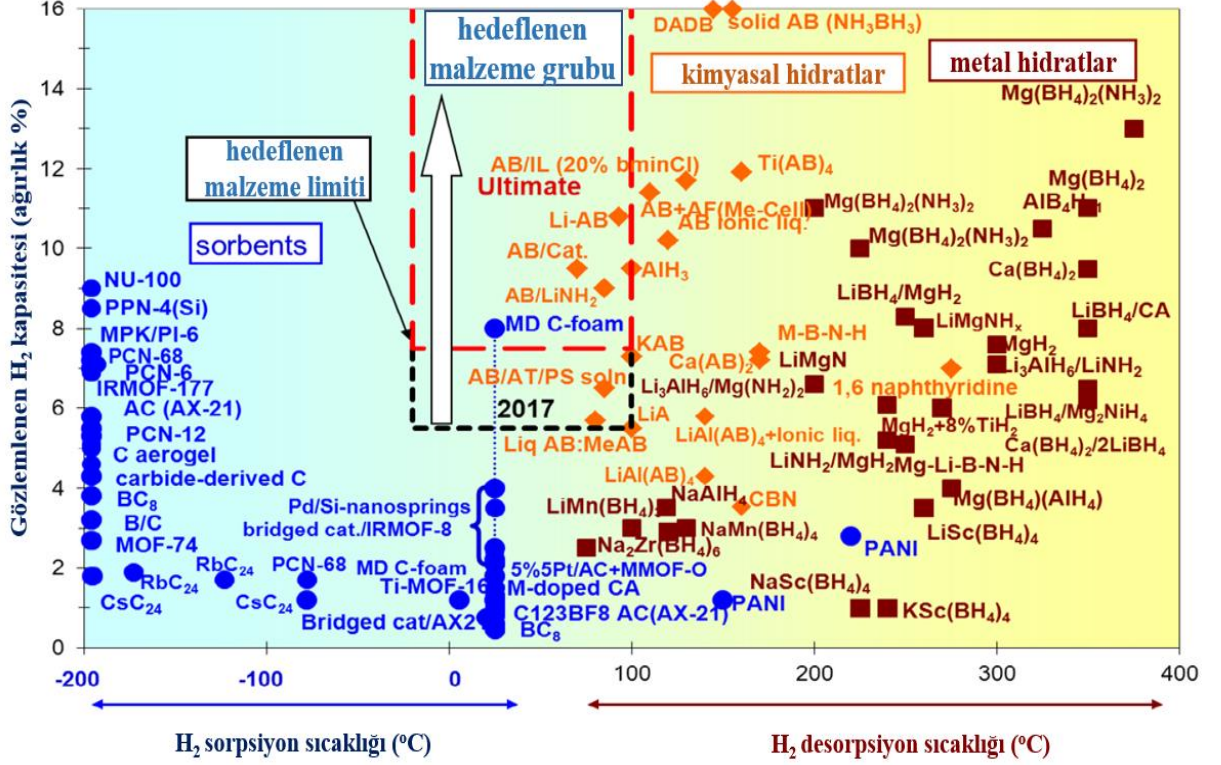


Şekil 2.3: Absorpsiyon ve adsorpsiyonun sonunda gazların malzeme yüzeyine bağlanması (Eberle et al., 2009).

Zayıf bağlarla yüzeye tutunan adsorpsiyon mekanizmasında yüzey alanının genişliği ve düşük sıcaklığa bağlıdır. Kuvvetli bağlarla malzeme içerisine giren absorpsiyon mekanizmasında ise yüksek sıcaklık ve gaz difüzyonu hidrojenin depolanma özelliğini belirler. Adsorpsiyon ile gerekli olan ısı miktarı absorpsiyon için duyulan enerjiden daha azdır. Malzeme yüzeyinde tutunan hidrojenin adsorpsiyon mekanizması sırasında salınımı absorpsiyona göre çok daha düşük enerjilerle sağlanır. Bu işlem yüzey tutunmasında da aynı oranda gerçekleşir. Ancak düşük enerji ile yüzeye tutunan hidrojenler adsorpsiyon işleminde daha düşük depolama miktarına sahip olabilmektedir (Abdalla et al., 2018).

AEB enerji kullanımı konusunda hidrojenin alternatif enerji kaynağı olacağını benimseyip hidrojen depolama teknolojileri üzerinde özenle çalışmalar yapmaktadır. Araştırmalara yön verebilmek için malzeme tabanlı hidrojen depolama üzerine bütçeler ayırıp farklı araştırma merkezi açmıştır. Araştırma programlarında üzerinde durulan örnek çeşitleri üç gruba aittir

(Şekil 2.4). Bu gruplar geri dönüşümlü hidratlar, yüksek yüzey alanlı sorbentler ve kimyasal hidrojen depolama malzemeleridir (McWhorter et al., 2012).



Şekil 2.4: Hidrojen depolamada kullanılan malzemelerin sıcaklığı ve depolama kapasitesine göre gösterimi (McWhorter et al., 2012).

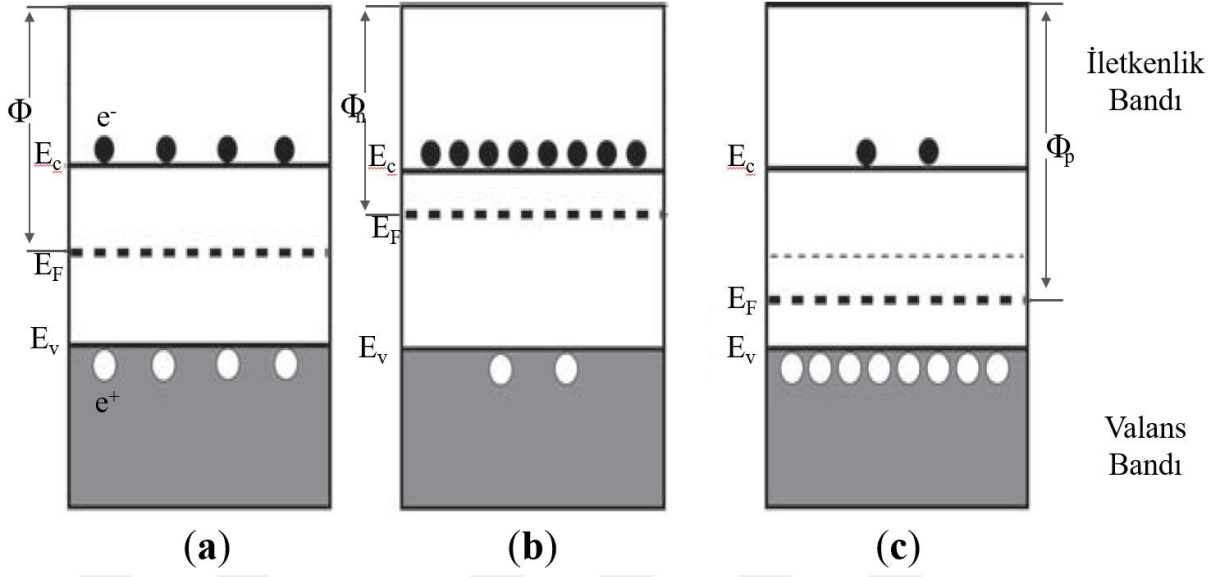
Geri dönüşümlü hidratlar çoğunlukla metallerin veya alaşımların hidrojen gazıyla yüksek sıcaklık ve basınç altında metalik, iyonik ve kovalent bağ yapması sonucu depolama yapan malzemelerdir. Magnezyum tabanlı malzemeler geri dönüşümlü hidratlar için uygun yapılardır. Hidrojen depolama kapasitesinin 14wt%'e çıkabildiği gözlemlenmiştir. İkinci grup olan sorbentlerde yüzey alanının geniş olduğu yapıların H₂ molekülü ile van der Waals bağlarını 273K altında bağ yaptığı görülmüştür. En bilinen adsorbentler karbon tabanlı (grafen ve karbon nanotüpler, zeolit ve metal organik kafes gibi malzemelerdir. Kimyasal depolama veya kimyasal hidratlar diye anılan malzeme grubunda ise hidrojen ve malzeme kimyasal bağ yapar. Böylece her hidrojen boşalım işleminden sonra tekrardan kimyasal olarak hidrojen yapıya bağlanmalıdır, yani işlem tersinir değildir (McWhorter et al., 2012)(Niemann et al., 2008). Bu üç grubun en büyük farkı çalışmalarının farklı sıcaklık ortamlarına ihtiyaç duymasından kaynaklıdır. Yüksek kimyasal kararlılığından dolayı metal hidratlar ve kimyasal hidratlar hidrojen salınımı için en az 300-500K sıcaklık değerine ihtiyaç duyarlar. Düşük

sıcaklık adsorbanslarında oda sıcaklığında hidrojenle kurulan zayıf bağlar elektriksel veya düşük sıcaklık uyarımlarıyla yüzeyden koparılabilmektedir. Yüzeye tutunan hidrojenin ağırlığı %4-8 wt arasında sağlanabilmesi için ulaşılması gereken sıcaklık 77K ve aşağı sıcaklıklardır (Niaz et al., 2015). AEB'nin hidrojen depolama planına göre %7,5wt'lik beklenen depolama ve kullanım değeri bu üç yöntemde de henüz sağlanamamıştır. Oda koşullarında istenilen şartların sağlanması için başka malzemelerin arayışları üzerinde çalışmalar devam etmektedir (McWhorter et al., 2012).

2.3.YARIİLETKENLER

Katılar genel olarak iletkenlik durumlarına göre iletkenler, yalıtkanlar ve yarıiletkenler olarak üç gruba ayrılır. Katı malzemelerde iletkenler ve yalıtkanlar arasında bulunan malzeme grubuna yarıiletkenler denir.

Yalnız bir elektron kuantize olduğu durumda enerji seviyesi kesikli bir davranış sergiler ancak başka elektronların yaklaşması ile tek başına sergilediği davranış diğer elektronlarla girişim oluşturarak sürekli enerji seviyelerini oluşturur. Böylece dolan enerji seviyeleri elektronların bulabileceği konumlara göre farklı enerji seviyeleri ortaya çıkarır. Şekil 2.5'de görüldüğü üzere katılarda valans bant ve iletim bandı olmak üzere iki adet bant yapısı ortaya çıkar. Denge durumunda valans bandının en üst seviyesinde bulunan elektronlara Fermi elektronları, düzeyindeki enerjiye ise Fermi Enerjisi (E_F) denir. İletkenlerde Fermi enerjisinde bulunan elektronlar iletim bandına geçerek iletme katkı sağlar. Yarıiletkenlerde 0K Fermi seviyesi iletkenlerdeki gibi valans bandındadır. Sıcaklığın artmasıyla birlikte E_F seviyesi iletim ve valans bant arasında bulunur. Oda koşullarında denge durumundaki yarıiletkenler elektriksel iletim sağlamayıp yalıtkan malzemeler gibi davranır. Valans ve iletim bantlarının arasında geçiş izni sağlamayan bölgeye yasak bant aralığı denir. Valans bandında bulunan elektronlar yasak enerji bandının genişliğini belirleyen iş fonksiyonu kadar gerekliliye sahip olarak iletim bandına geçer ve böylece akım miktarında artış gözlenir. Yasak bant enerjisi yarıiletkenlerde en fazla 6eV olarak literatürde gösterilmiştir (Tsao et al., 2018).



Şekil 2.5: Katkılanmamış yarıiletken (a), n-tipi yarıiletken (b) ve p-tipi yarıiletkenin (c) enerji diyagramı gösterilmiştir. E_F : Fermi enerji seviyesi, E_v : Valans bant enerjisi, E_c İletkenlik bant enerjisi ve Φ : İş fonksiyonu (Kasap, 2001).

Yarıiletkenlerde elektriksel iletkenliğin artırılması başka bir atomun kristal yapısı içerisine yerleştirilmesi veya yapıda bulunan kusurları doldurmasıyla sağlanabilir. Yapıya yerleşen atomların katkısıyla kristal yapı içerisinde daha fazla serbest elektron ve deşik ikilisi oluşturulabilir.

Doğal olarak yarıiletken özelliğine sahip elementler katkılanarak veya ikili ve üçlü bileşik oluşturan yarıiletkenler elektriksel özelliklerinde değişiklikler gösterebilmektedir. İletim bandında elektronların fazlalaşarak negatif yükün yoğunluğunun artırılmasına n-tipi yarıiletken denir. Valans bandında boşlukların artması ile yoğunluğun pozitif yüklü hal değişimi sonucu elde edilen yapıya ise p-tipi yarıiletken denir. Mikro-nanoelektronik ve hareketli teknolojilerin gelişmesinde n ve p-tipi yarıiletkenleri çok önemli rol oynamaktadır.

2.3.1.Oksit Yarıiletkenlerin Gaz Algılama Teknolojilerinde Kullanımı

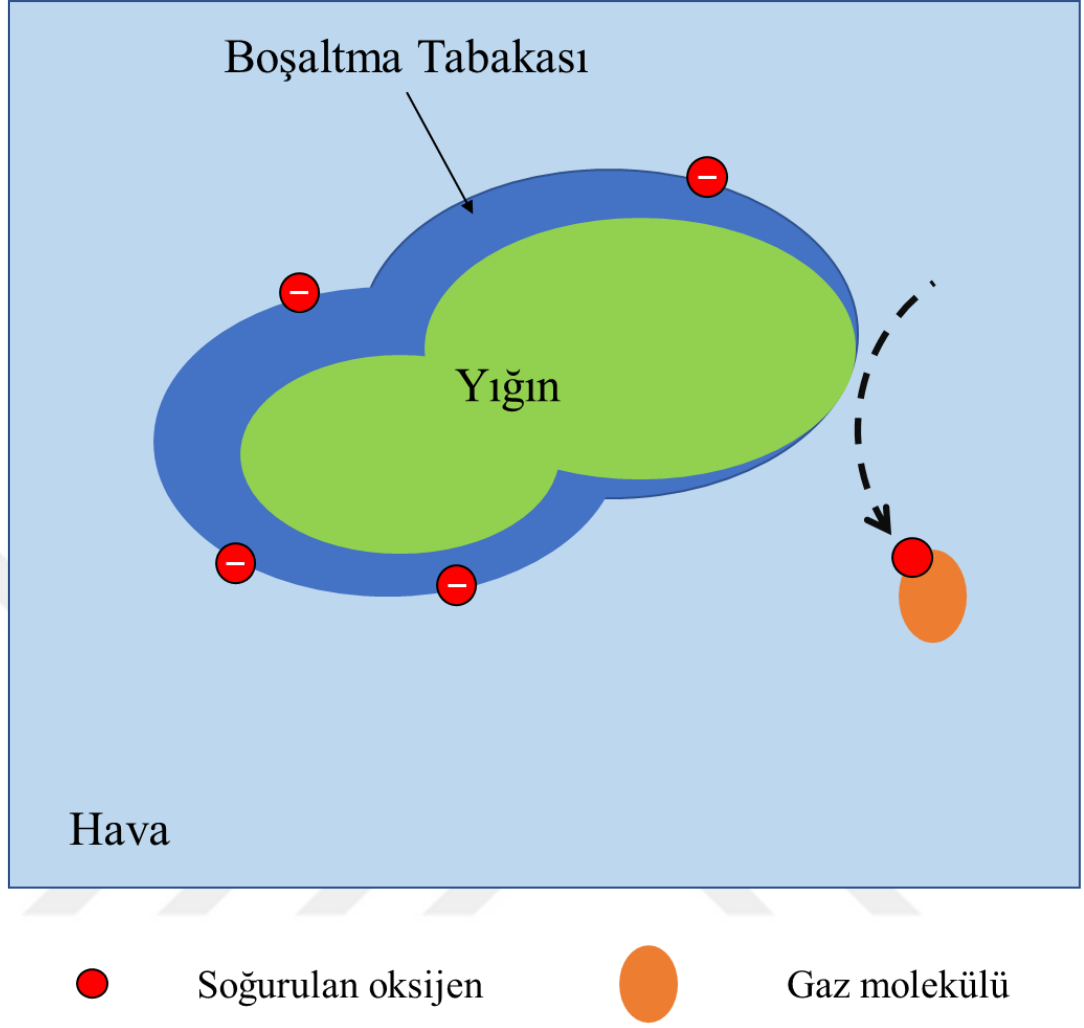
Gaz algılama teknolojisi hava kalite kontrolü, çevresel koruma, otomotiv sanayisi, gıda sektörü, ev ve iş yerlerindeki gaz kaçağı ve endüstriyel üretim alanlarında uyarıcı olarak kullanılarak etkin bir yere sahiptir. Algılama teknolojisinde kullanılan malzemelerin başında metal oksit yarıiletkenler gelmektedir. Bunun sebebi, oksit yarıiletken malzemelerin düşük maliyet, küçük hacim, mikro-elektronığa uygunluk, ısı ve kimyasal kararlılık, mekanik

dayanıklılığa sahip olmasından kaynaklıdır. Ayrıca, algılama sağlayacak aygıtın anlık ölçüm yapabilmesi (laboratuvara götürülmeden), hızlı cevap özelliği, üstün gaz seçiciliği ve uzun ömürlü olması uygulama çeşidine göre seçilecek algılama cihazını belirlemektedir (Dey, 2018).

Algılama sistemlerinde önemli bir gelişme gösteren ilk malzemeler metal oksit yarıiletkenlerdir. Taguchi'nin kalay oksit tabanlı yarıiletken sensörü gaz algılama sistemlerinde çığır açan bir gelişmedir (Barsan et al., 2007). Kalay oksitin sensör olarak kullanılması, düşük gaz yoğunluğu altında uzun süre dayanıklılık sergileyen ve karmaşık ölçüm tekniklerine ihtiyaç duymayan metal oksit yarıiletkenlerin gaz algılama sistemlerinde kullanılabilecek önemli bir grup olduğunu ortaya koymuştur. Yarıiletken metal oksit algılayıcılar n ve p-tipi olmak üzere iki türden oluşur. İndirgeyici olarak bilinen NH_3 , CO , H_2 ve HCHO gazları genellikle n-tipi yarıiletkenlerde elektriksel iletimi artırdığı görülmüştür. Bunun aksine NO_2 , O_2 ve Cl_2 gibi oksitleyici gazların ise p-tipi yarıiletkenlerde iletimi artırdığı ve n-tipi malzemelerde iletimi azalttığı gözlemlenmiştir. P-tipi yarıiletken gaz algılama sensörleri n-tipi sensörlere göre daha az çalışmıştır ve böylece geri planda kalmıştır. Ancak p-tipi algılayıcıların düşük nem bağılılığı ve yüksek katalitik özellikleri zorlu şartlar için daha uyumlu olabileceği düşünülmektedir (J. Zhang et al., 2017).

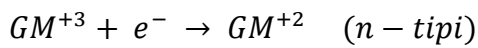
Gaz sensörleri algılama çeşitleri malzemenin elektriksel, akustik, optik kütleli ve kalorimetrik özelliklerine bağlıdır. Algılama yöntemlerinden en basit, hızlı, kullanışlı ve ucuz yöntemi elektriksel özelliklerin değişimiyle sağlandığı bilinmektedir. Malzemenin elektriksel özelliklerinin değişmesiyle gaz algılanması, etkisi gözlenmek istenen gazın yüzeyde etkileşimleri sonucu oluşan elektriksel dirençle doğrudan ilişkilidir (Huang & Choi, 2007).

Malzemelerin gaz tutma yeteneği, yüzeyde bulunan elektronik taşıyıcılar yani elektron ve pozitif yüklerin yüzeye yakın bulunan gaz moleküllerinin iyonik taşıyıcılarıyla bağ yapmasıyla ortaya çıkar. Yığın halinde bulunan bir malzemenin gaz algılama şeması Şekil 2.6 'da gösterilmiştir. Gaz algılama da absorpsiyon ve adsorpsiyona bağlı bağ yapıları algılamanın kalitesini değiştirmektedir. Yüzeye gelen gaz molekülünün boşaltma tabakasındaki oksijen ile etkileşimine bağlı yüzeyde tutunma veya yüzeyden salınım ortaya çıkar. Gaz tutma kabiliyetinin özelliğini yüzeyde bulunan boşaltma tabakasının kalınlığına ve tabakanın elektronik taşıyıcı tipi belirler.

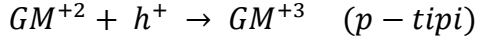


Şekil 2.6: Yığın haldeki oksit yarıiletkenin yüzeyindeki gaz ve boşaltma tabakası etkileşim şeması (Sutka & Gross, 2016).

Oksit tabanlı yarıiletken sensörlerin geniş bir yelpazeye sahip olmasına rağmen hassasiyetin, yanıt zamanının ve gaz seçme özelliğinin daha verimli olabilmesi için araştırmalar devam etmektedir. Oksit yarıiletkenlerde fiziksel ve kimyasal yapılarının kolaylıkla optimize edileceği düşünülen üçlü (ternary) ve kompleks oksitler oldukça ilgi çekmektedir. Bu yapılar üzerinde en bilindik çalışmalar MFe_2O_4 ($M = Zn, Ni, Mg, Cu, Co \dots$) ferritler olarak bilinmektedir (Sutka & Gross, 2016). Spinel ferrite yapıların yüzey boşaltma tabakası, geçiş metalinin tetrahedral veya oktahedral örgüdeki iyonik durumlarına bağlı n veya p tipi olabilmektedir. Mesela, oktahedral örgüdeki geçiş metali (GM) $3+$ iyonik durumunda veya $2+$ iyonik durumunda olması;



2.1



2.2

elektronik geçişlerin ve taşıyıcıların oluşmasına neden olmaktadır. P-tipi spinel ferrite yapılarında ters spinel ferrite örgü baskın haldedir, yani oktahedral örgüde bulunan geçiş metali 3+ iyonik durum yerine 2+ iyonik durumdadır. Bu nedenle, ters spinel ferrite yapının oluşum entalpisi düşük spinel ferrite yapıların yakıt gazı tutma kabiliyetleri (H_2 , CH_3 , C_2H_2 , C_2H_4) oldukça yüksek olmaktadır. Spinel ferritelerin içinde bulunduğu spinel oksit grubu gaz tutma/algılama sistemleri için ideal malzemeyi sağlayacağı düşünülmektedir. Hidrojen gazının algılanması için kullanılacak en uygun karakterizasyon ve aygıt tasarımının elektriksel özelliklere bağlı düzenlenmesi bu çalışmada sürdürülecektir.

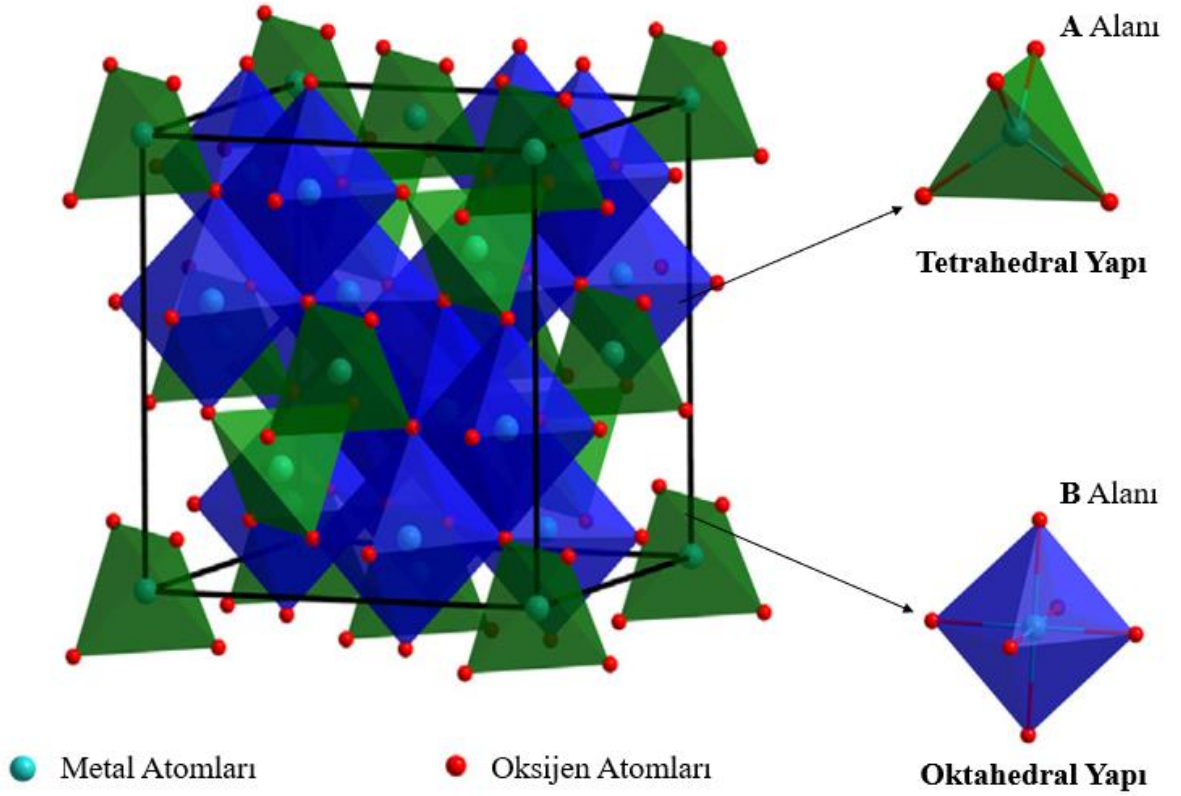
2.3.2.Spinel Oksit Yarıiletkenler

Spinel oksit yarıiletkenler son yıllarda önemi ortaya çıkan AB_2O_4 formülüne sahip olan malzemelerdir. Spinel oksit yarıiletkenler yapısında iki farklı hücreye sahiptir. Bu hücrelere tetrahedral ve oktahedral yapılar denir. Spinel oksit yapılar tetrahedral ve oktahedral hücrelerle düzenli kübik örgü yapısı oluşturarak yığın halinde sıvri kristalleşmeye başlarlar. Bu sebepten ötürü 1779 yılında Jean Demeste magnezyum alüminat ($MgAl_2O_4$) mineralinin yapısından ötürü Latince sıvrilik anlamına gelen “spinella” ismini bu yapıya vermiştir. $MgAl_2O_4$ formunda oluşan diğer malzemelerin bulunması ve sınıflandırılması ile spinel yapılı malzemelerin yaygın bir kristalografik aile olduğu kanıtlanmıştır (Schubert, 2015). Yapısında bir veya iki metale sahip olan spinel oksitler metal ve geçiş metallerinin neredeyse hepsine ait yapılarda oluşabildiği gözlemlenmiştir ve bu malzemelerden bazıları Tablo 1’de listelenmiştir (Brik et al., 2014)(Q. Zhao et al., 2017). Yapısında farklı elementler bulundurabilme özelliğinden ötürü spinellerin özgün manyetik, optik, elektriksel ve katalitik özelliklere sahip olduğu bilinmektedir. Bu özelliklerin yanında spinel yapılar enerji depolama alanları olan süperkapasitörler ve metal-iyon bataryaları özellikleri araştırılmaktadır (Wei et al., 2016). Literatürde yapılan çalışmalar sonucunda spinel oksitlerin kullanımındaki en önemli özellikleri yapılarının kontrol edilebilmesi, stokiyometrik oranları değiştirerek farklı kimyasal özellikler sergilemesi ve katkılama ile değerlik elektronlarını değiştirebilmesidir. Bu sebepten ötürü birçok reaksiyonlarda kullanılabilir. Bunun yanı sıra, kimyasal yapılarının uzun süre dayanıklı kalması ve çevre şartlarından etkilenmemesi taşınabilir teknolojiler için oldukça kullanışlı bir malzeme grubu olduğunu göstermektedir (Q. Zhao et al., 2017).

Tablo 1: Spinel yapıda oluşan metal oksitlerin +3 iyon benzerliğine göre sınıflandırılması (Q. Zhao et al., 2017).

	LiCr ₂ O ₄	LiMn ₂ O ₄	LiFe ₂ O ₄	LiCo ₂ O ₄	LiNi ₂ O ₄		
MgAl ₂ O ₄	MgCr ₂ O ₄	MgMn ₂ O ₄	MgFe ₂ O ₄	MgCo ₂ O ₄	MgNi ₂ O ₄	MgGa ₂ O ₄	MgIn ₂ O ₄
CaAl ₂ O ₄	CaCr ₂ O ₄	CaMn ₂ O ₄	CaFe ₂ O ₄	CaCo ₂ O ₄	CaNi ₂ O ₄	CaGa ₂ O ₄	CaIn ₂ O ₄
BaAl ₂ O ₄	BaCr ₂ O ₄		BaFe ₂ O ₄	BaCo ₂ O ₄	BaNi ₂ O ₄	BaGa ₂ O ₄	BaIn ₂ O ₄
MnAl ₂ O ₄	MnCr ₂ O ₄	MnMn ₂ O ₄	MnFe ₂ O ₄	MnCo ₂ O ₄	MnNi ₂ O ₄	MnGa ₂ O ₄	MnIn ₂ O ₄
FeAl ₂ O ₄	FeCr ₂ O ₄	FeMn ₂ O ₄	FeFe ₂ O ₄	FeCo ₂ O ₄	FeNi ₂ O ₄	FeGa ₂ O ₄	-
CoAl ₂ O ₄	CoCr ₂ O ₄	CoMn ₂ O ₄	CoFe ₂ O ₄	CoCo ₂ O ₄	CoNi ₂ O ₄	CoGa ₂ O ₄	CoIn ₂ O ₄
NiAl ₂ O ₄	NiCr ₂ O ₄	NiMn ₂ O ₄	NiFe ₂ O ₄	NiCo ₂ O ₄	NiNi ₂ O ₄	NiGa ₂ O ₄	NiIn ₂ O ₄
CuAl ₂ O ₄	CuCr ₂ O ₄	CuMn ₂ O ₄	CuFe ₂ O ₄	CuCo ₂ O ₄	CuNi ₂ O ₄	CuGa ₂ O ₄	CuIn ₂ O ₄
ZnAl ₂ O ₄	ZnCr ₂ O ₄	ZnMn ₂ O ₄	ZnFe ₂ O ₄	ZnCo ₂ O ₄	ZnNi ₂ O ₄	ZnGa ₂ O ₄	ZnIn ₂ O ₄
			GeFe ₂ O ₄	GeCo ₂ O ₄	GeNi ₂ O ₄		
γ -Al ₂ O ₃			γ -Fe ₂ O ₃				
FeFe ₂ S ₄	CdCr ₂ S ₄	MnCr ₂ S ₄	CuCo ₂ S ₄	CuCr ₂ Se ₄	CdCr ₂ Se ₄	CuCr ₂ Te ₄	
SiSi ₂ N ₄	SnSn ₂ N ₄	GeG ₂ N ₄	BeLiF ₄	MoNa ₂ F ₄	MgK ₂ (CN) ₄	ZnK ₂ (CN) ₄	CdK ₂ (CN) ₄

Spinel oksitlerin kübik örgüdeki anyon ve katyonların dağılımı Şekil 2.7’de detaylı olarak gösterilmiştir (Chen et al., 2017). İki farklı hücre barındıran kübik örgüde çevresi dört oksijen atomu ile çevrilen yapı tetrahedron olarak adlandırılırken çevresi altı oksijen ile çevrilen yapı ise oktahedron olarak adlandırılır.



Şekil 2.7: Spinel oksitlerde metal ve oksijen atomlarının kübik yapıdaki dizilimi (Chen et al., 2017).

AB_2O_4 spinel oksit formülü $(A_{1-x}B_x)[A_xB_{2-x}]O_4$ şeklinde de ifade edilmektedir. Bu formülde “()” ile gösterilen bölüm tetrahedral alanlardaki “[]” ile gösterilen bölüm ise oktahedral alanlardaki atomların bulunma oranlarını göstermektedir. B katyonunun tetrahedral alana depolanması ile x değeri artacak ve yapı normal spinel oksitten ters spinel yapıya dönmeye başlayacaktır. Birçok spinel yapıda x değerinin şartı $\frac{2}{3}$ kabul edilmektedir, eğer ki x değeri $0 < x < \frac{2}{3}$ kaidesini sağlıyorsa yapı çoğunluklu normal spinel, $\frac{2}{3} < x < 1$ şartına da uyuyorsa ters spinel olduğu da koşullarında kabul edilmektedir (Nakatsuka et al., 2006).

Spinel oksitlerin elektronik taşıyıcı tipi oktahedral ve tetrahedral konumlardaki katyonların oksitlenme durumlarına bağlıdır. Tetrahedral alanlarda bulunan +2 iyonların oktahedral yapıdaki +3 iyonlarının yerine yerleşmesiyle yapının p-tipi yarıiletken olmasını sağlar. Ancak, oktahedral alandaki +3 iyonlu atomun tetrahedral alana geçmesi ise elektronik olarak nötr kusur olarak davranır. P-tipi yarıiletkenlik +2 iyonlu katyonun fazla miktarıyla veya parçalı ters spinel yapıyla elde edilir. Yapı içerisinde +3 yüklü iyonların fazla miktarıyla katkılanması

ters spinel yapının oluşmasını sağlar. Bu sayede katkılanan malzemenin elektrokimyasal performansı artırılabilir. Ters spinel oksitlerin kimyasal depolama yeteneğini gaz algılama için normal spinel oksit yapılardan daha yüksektir (Can et al., 2020).

2.3.3.Bor Katkılı Kobalt Galyum Oksit

Kobalt galyum oksit AB_2O_4 formunda oluşan spinel oksit yarıiletken bir malzemedir. A alanını Co^{+2} iyonlarının B alanını Ga^{+3} iyonlarının oluşturduğu bu yapının kimyasal formülü $CoGa_2O_4$ şeklinde gösterilir. $CoGa_2O_4$ 'ün kristalleşmesi spinel oksit yarıiletkenlerdeki gibi yüzey merkezli kübik spinel yapıdadır. Atomlar arası mesafesi 8.3223 Å olan Uzay grubu $Fd-3m$ olan $CoGa_2O_4$ 'in genel çok katlılığı 192'dir. Bu 192 alandan 8'ini Co^{+2} iyonları, 16'sını Ga^{+3} iyonları ve 32'sini O^{2-} iyonları işgal etmektedir. Tek kristal yapıda büyütülen $CoGa_2O_4$ 'ün ağırlıklı normal spinel yapıda olduğu önceki çalışmalardan bilinmektedir (Nakatsuka et al., 2006).

Geniş bant aralığına sahip olmasından ötürü $CoGa_2O_4$, UV ve görünür bölgede %90 geçirgenliğe sahiptir (Mindru et al., 2012)(Feng et al., 2012). Yüksek elektrokimyasal kararlılığından dolayı $CoGa_2O_4$ malzemesinin fotokatalitik hücreler ve gaz sensörleri gibi teknolojik uygulamalarda kullanılabilmesi uygun görülmüştür (Xu et al., 2016)(Chen et al., 2017).

Yarıiletkenlerin p-tipi özelliği elde edebilmesi için bor elementinin kullanımı literatürde yapılan birçok çalışmada bulunmakta ve bu sayede iyonik iletkenliği artırmaktadır (Swirhun et al., 1986). İyonik iletkenliğin artırılması için karbon tabanlı yapılarda borun katkılanması bilinen bir yöntemdir. Bu yöntemle karbon tabanlı olan grafenin birim hücresinde bor katkısıyla bağlar arası uzaklığı genişleterek hidrojenin yüzeye tutunmasını artırdığı gösterilmiştir (Pan et al., 2012). Bunun sebebi atomik yarıçapı küçük olan bor elementi birim hücrede bağ yaptığı katkı noktasını genişletmiş ve örgü parametresini artırmıştır. Böylece genişleyen hücre aralarına hidrojen atomunun yerleşmesi daha da kolaylaşarak verimliliği artırmıştır.

$CoGa_2O_4$ spinel oksidin Fermi seviyesi ve değerlik enerji seviyesinin yakınlığından dolayı p-tipi yarıiletken malzeme olduğu bilinmektedir (Walsh et al., 2009). Literatürde saf $CoGa_2O_4$ 'ün katkısız olarak sentezlenen fazları bulunmakta ancak bor katkılı $CoGa_2O_4$ çalışması yapılmamıştır. Yarıiletken p-tipi özellikleri artırılmak için $CoGa_2O_4$ malzemesi bor

atomuyla katkılanması amaçlanmıştır. Bu çalışmada ilk defa sitrik asit sol-jel reaksiyonu kullanarak bor katkılı ve katkısız CoGa_2O_4 malzemelerinin sentezlenmesi ve ortaya çıkan ürünlerin gaz tutma ve algılama sistemlerindeki yeterliliği incelenecektir. Bu sayede sentezlenen bor katkılı örneklerin yapı içerisinde nerede konumlandığı ve CoGa_2O_4 malzemesi üzerindeki etkilerinin ne olduğunu incelemek çalışmanın en önemli hedeflerindendir. Ayrıca, elde ettiğimiz literatür bilgisine göre CoGa_2O_4 spinel oksitin yasak bant aralığı hesaplamalarının 2 ve 4 eV arasında bulunacağı hesaplanmıştır (Feng et al., 2012)(Walsh et al., 2009)(Paudel et al., 2011). Deneysel olarak yapılan çalışmalara rastlanılamamıştır o yüzden ilk defa bu çalışmada bant aralığı hesabı saf CoGa_2O_4 ve bor katkılı örnekler için yapılacaktır.

2.4.SOL-JEL TEKNİĞİYLE MALZEME SENTEZİ

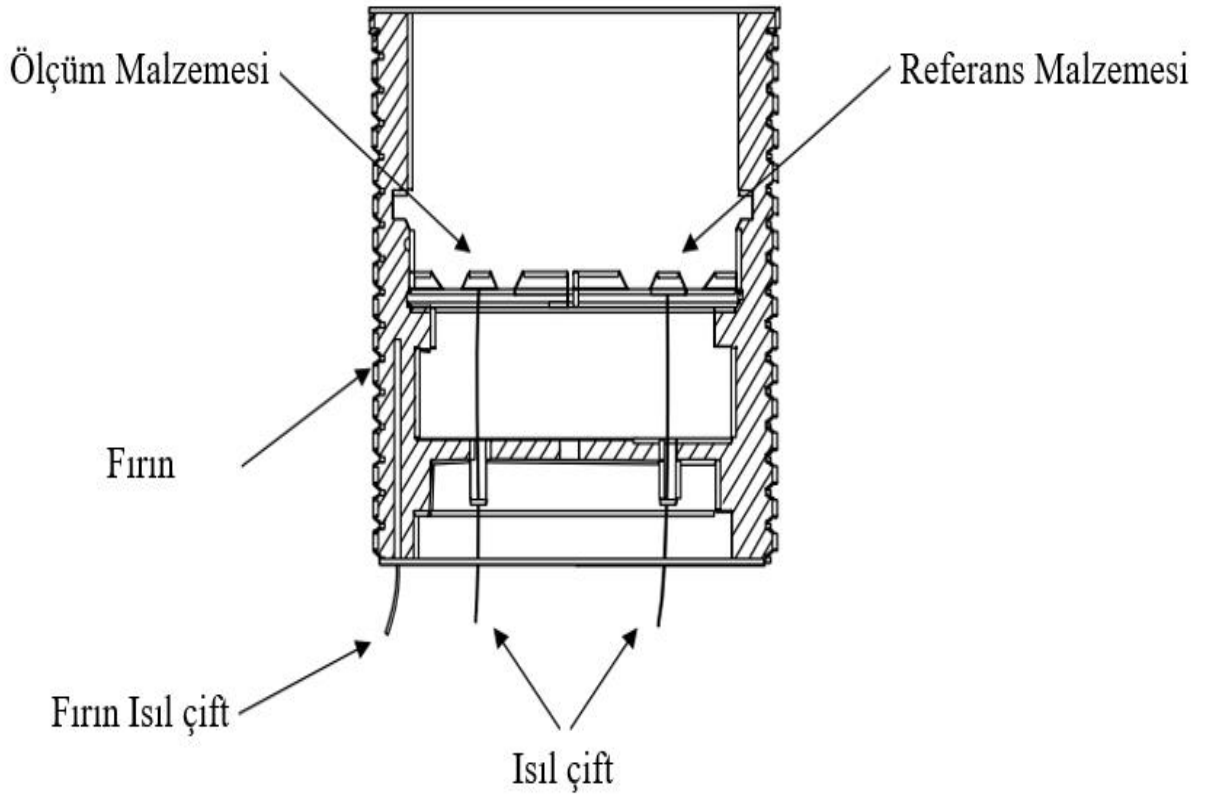
Kimyasal malzeme sentezleme yöntemlerinden biri olarak bilinen sol-jel yöntemi sıvı çözücünden oluşan bir solüsyonda katı parçacıkların askıya alınmasıyla (sol) oluşmaktadır. Genel olarak üç aşamadan oluşan bu metot ilk olarak solüsyon içerisinde katı tuzların çözünmesi ve ayrışmasıyla sağlanır. Sıvı içerisinde askıda kalan katı parçacıklarının birleşmesi ve makroskopik yapıya dönüşmesi işlemine jelleştirme denir. Sıcaklığın arttırılarak elde edilen kuru jelin (xerogel) çözücünden ve geriye kalan sıvıdan uzaklaştırılması ise bu tepkimenin son basamağını oluşturmaktadır (Danks et al., 2016). Sol-jel sistemini oluşturmak için gerekli malzemeler manyetik ısıtıcı, ısıtıcı tabla, üç boyunlu yuvarlak balon cam, soğutucu cam, sıcaklık kontrolcüsü, kontrollü argon gaz girişi ve yağ tuzağıdır. Sol-jel kimyasal işleminde ortaya çıkan zehirli gazlar ve buhar çeker ocak içerisinde yapılır. Atmosfer ortamından izole edilerek ayrılan cam balon içerisinde argon gaz yardımıyla saflığı yüksek malzeme sentezlemesi gerçekleştirilebilmektedir. Solüsyonun ısıtılmasıyla tepkime gerçekleştirilir ve bu esnada bağ yapamayan su buharı, etanol, hidroksil grubundaki gazlar argon yardımıyla soğutucudan geçer ve yağ tuzağı yardımıyla tepkimeden uzaklaştırılır. Ağır olan elementler ise soğutucu yardımıyla yoğunlaşarak tekrardan solüsyona döner ve malzeme sentezine katılır. Bu sayede tepkime sonucu beklenen çıktı üründe kayıp minimuma indirilmektedir (Bessekhouad et al., 2003).

2.5.FİZİKSEL ANALİZ (YAPISAL VE OPTİK) TEKNİKLERİ

2.5.1.Diferansiyel Termal Analiz/Termogravimetrik Analiz (DTA/TGA)

Atomların bir araya gelerek kristal yapısı oluşumu veya kristal fazı değişimi kimyasal reaksiyonların çeşidine ve bu işlem sırasındaki ısı alışverişine bağlıdır. Malzeme sentezi sırasında kristalleşme oluşurken ekzotermik reaksiyon ortaya çıkar yani solüsyon halindeki yapı periyodik dizilimini artırarak düzenli bir faza geçer. Böylece dışarıya ısı enerjisi verir. Bu işlemin tersi kimyasal işleme de endotermik tepkime denir. Bu tepkime sırasında malzeme dışarıdan ısı enerjisi alarak erir veya dışarı sıvı verir.

Bu yöntemlere dayanarak malzeme üzerindeki kimyasal reaksiyonları ve yapısal değişimleri anlamak için kullanılan yöntemlerden birisi DTA yöntemidir. Bu yöntemde malzemenin ısısal özellikleri ve faz değişim noktaları hakkında geniş bilgi edinilebilmektedir. DTA ölçümünün gerçekleştirildiği ortam Şekil 2.8 'de gösterilmiştir.



Şekil 2.8: Termal analizlerde kullanılan fırın.

Ölçümü alınacak olan toz bu sistemde numune kabına koyulur. Belirlenen kap ısıya karşı dayanıklı ve yapısal değişimler göstermediğinden ötürü alümina (Al_2O_3) olarak seçilmektedir. Referans malzeme olarak yine alümina seçilerek ısılıciftin olduğu bölgeye boş bir şekilde yerleştirilir. Fırının ısıtılmasıyla endotermik veya ekzotermik göstermeyen alümina kaba karşı koyulan toz numune arasındaki değişimler ısılıciftler vasıtasıyla kaydedilir. Bu sayede elde edilen grafikte çukur bölgeleri endotermik, tepe bölgeleri ise ekzotermik faz dönüşümlerinin olduğu noktalar hakkında bilgi verir.

Numune kaplarının altında hassas teraziler bulunmaktadır. Isıl işlem ile yapısı değişmeye alümina kabına referansla malzemedeki kütle kaybına bağlı değişimler kaydedilir. Bu yöntem ise TGA denilmektedir. Bu yöntem sayesinde malzeme içerisinde buharlaşan kompozit ve sıvıların miktarları ve çıktı ürünün saflığı hakkında bilgi edinilir (Gabbott, 2008).

2.5.2.X-Işınları Toz Kırınımı (XRD)

Malzemelerin yapısal özelliklerini anlamada kullanılan en önemli yöntemlerden biri x-ışını kırınımıdır. Alman fizikçi Max von Laue tarafından keşfedilen bu yöntemle malzeme karakterizasyonunda önemli gelişmeler elde edilmiştir. X-ışınları kristal analizi için metal bir plakadan saçılan ışınlar monokromatörden geçirilerek tek dalga boyu ile ölçülmek istenilen malzemenin üzerine gönderilir. Malzeme üzerinde kırınımına uğrayan ışınlar detektör yardımıyla toplanarak bir spektrum elde edilir. Bu yöntemle kristal bileşiklerinin niteliksel özellikleri kolayca tanımlanabilmektedir. Kristalde X-ışınlarından kaynaklı kırınım olayı Bragg yasası ile açıklanmıştır ve formülü aşağıda verilmiştir.

$$2d \sin \theta = n \lambda$$

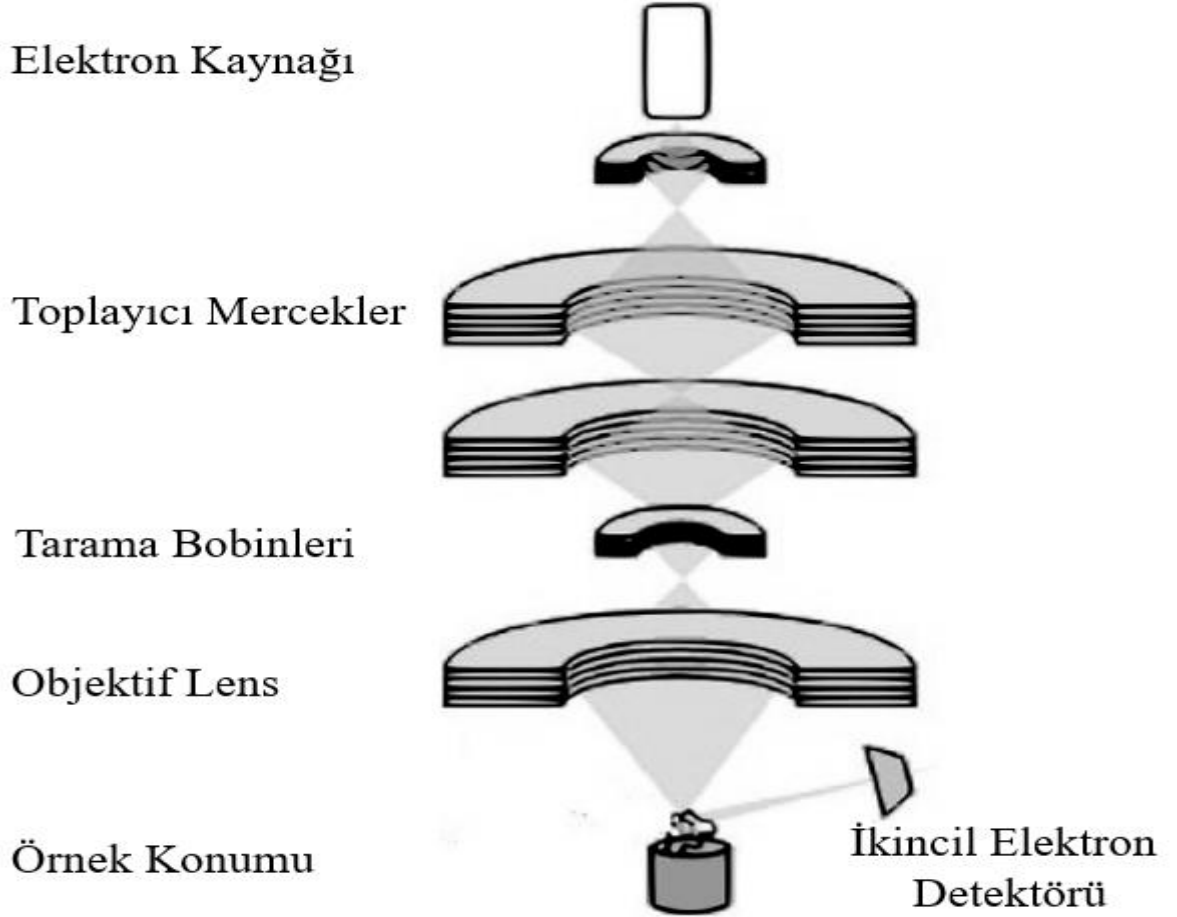
Ek 1.1

Yukarıda verilen Ek 1.1 formülünde d atomlar arası mesafeyi, θ gelen x-ışını açısını, λ x-ışını dalga boyunu ve maksimum şiddet katsayılarıyla $n = 1,2,3 \dots$ sayılarını belirtmektedir. X-ışınları yüksek enerjili fotonlardır ve atomlar arası mesafe ile gelen x-ışını dalga boyu enerjisinin Å mertebesinde olmasında ötürü bu yöntem kristal yapıları hakkında oldukça detaylı bilgiler vermektedir. Yapı içerisindeki farklı düzlemlerden saçılan x-ışınları dalga paketleri halinde kristal yapısının bilgisini taşır. Periyodik bir düzen sergileyen malzemelerde bu paketçikler yapıcı girişim oluştururken, atomlar arası düzensizliği fazla ve amorf

özellikleri olan malzemelerden saçılan x-ışını paketlerinde yok edici girişimler ortaya çıkmaktadır. Bu yüzden kristal yapısı ne kadar düzenli olursa elde edilecek pikler de o kadar şiddetli olur (David Halliday et al., 2011).

2.5.3.Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Sentezlenen malzemelerin yüzey analizini anlayabilmek için geliştirmiş yöntemlerden bir tanesi de taramalı elektron mikroskobu yardımıyla görüntüleme tekniğidir. Bu yöntem Şekil 2.9'da diyagram şeklinde gösterilmiştir. Elektron mikroskobu genel olarak elektron kaynağı, elektromanyetik lensler ve elektron detektörlerinden oluşmaktadır.



Şekil 2.9: SEM görüntüleme tekniğinin çalışma diyagramı.

Görüntüleme tekniği olarak kullanılan SEM 'de parçacıklar elektron kaynağında 0.5kV-30kV gerilimi altında hızlandırılarak manyetik lensler yardımıyla malzeme üzerine odaklandırılırlar.

Burada elektronların kullanılmasının sebebi ışık kaynaklarındaki ışık süzmeleri boyutlarının elektronların boyutlarına göre oldukça büyük olmasından kaynaklıdır. Bu sayede yüzeyle fiziksel etkileşime giren elektronlar yüzey yapısı hakkında daha yüksek çözünürlükte bilgi sağlamaktadır. Örnek üzerinden yüzeye çarpan elektronlar vasıtasıyla ikincil elektronlar saçılır ve bu elektronlar detektör yardımıyla tespit edilir. Algılanan elektronların miktarı malzeme üzerindeki yüzey değişimleri ve morfolojik yapıya bağlıdır. Manyetik bobinler yardımıyla yüzey üzerinde tarama yapılarak elde edilen elektronlar yüzeyin topoğrafyasını ekrana yansıtır. Bu sayede görüntüsü elde edilmek istenen örneğin yapısındaki parçacık/tane boyutları özellikleri ve yapı üzerinde homojen boyut dağılımı hakkında temel bilgilere erişilir.

2.5.4.X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

Yüksek enerjili x-ışınları kullanılarak malzeme yüzeyindeki değişimleri gözlemlene yöntemlerinden bir tanesi de x-ışını fotoelektron spektroskopisidir. Bu yöntem sayesinde malzemenin elemental analizi, stokiyometrik oranları, elektronik enerji seviyeleri ve bağlanma enerjileri hakkında bilgi edinilebilmektedir. XPS analiz yöntemi ile malzemede bulunan bütün elementler yani kimyasal katkılar ve istenmeyen kirlilikler tarama grafiğinde gözlemlenir.

XPS yöntemi düşük veya çok düşük basınç altında ($P \leq 10^{-9}$ mbar) vakum ortamına ihtiyaç duymaktadır. Alüminyum veya magnezyum elementlerinde elde edilen x-ışınlarının malzeme üzerine odaklandırılıp yüzeye yakın elektronların saçılmasını algılayarak çalışmaktadır. Çekirdeğe yakın K ve M yörüngelerinden yayılacak elektronların enerjileri Fermi seviyesine yakın elektronlardan daha yüksek olacağından ötürü enerji seviyelerinin yerleri kinetik enerji farkından öğrenilebilmektedir. XPS sayesinde periyodik tabloda bulunan elementlerden hidrojen ve helyum hariç bütün elementler analiz edilebilmektedir. XPS'in malzeme yüzeyine giriciliği çok yüksek olmadığından ancak 0-10nm arası yüzey bilgisine erişilebilmektedir. Bundan ötürü malzemenin yığın halinden ziyade yüzeye yakın yerler hakkında kesin bir bilgiye varılabilmektedir.

2.5.5.Uv-Vis Spektrofotometre

Malzemelerin optik özelliklerini incelemek için kullanılan yöntemlerden bir tanesi uv-vis spektroskopisi yöntemidir. İncelenecek malzemelerin geçirgenliği, soğurganlığı ve yansıtması hakkında bilgiler bu teknikte sağlanır.

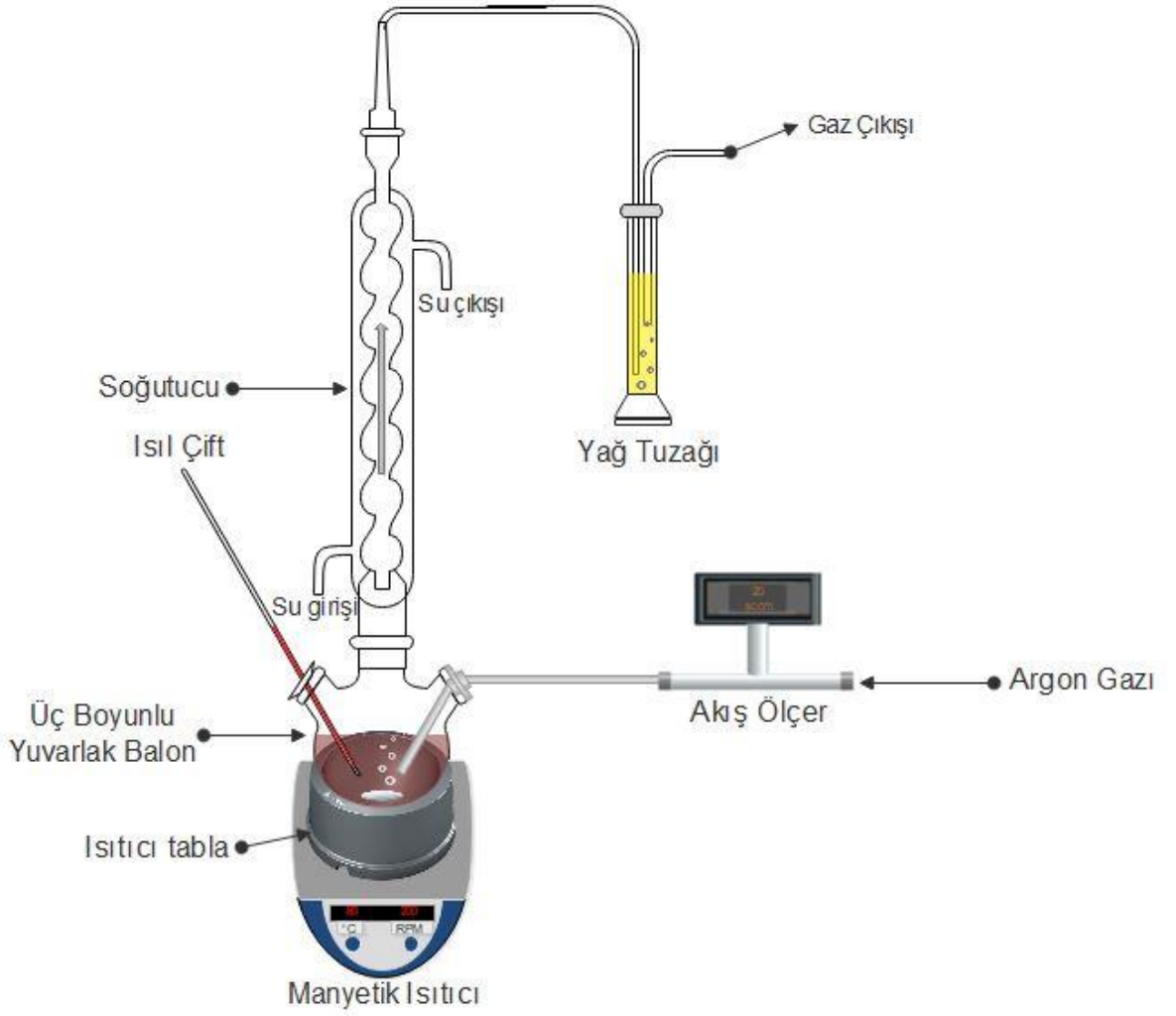


Şekil 2.10: Shimadzu marka UV-3600 UV-VIS-NIR model Spektrofotometre

Deteryum ve tungsten ışık kaynaklarından çıkan ışın süzmesi monokromatör yardımıyla tek dalga boyuna düşürülür. Işın demeti ayırıcı bu gelen süzmeyi ikiye ayırır. Demetlerden biri malzemenin bulunduğu konuma optik yol üzerinden gönderilirken diğer süzme ise referans malzeme üzerine gönderilir. Başlangıçta her iki yolda referans malzeme ile başlangıç doğrulaması yapılır ve sonrasında referans malzemelerden biri ölçümü alınacak malzemeyle değiştirilir. Malzeme yüzeyinden geçen, soğrulan ve yansıyan ışınlar InSb detektör vasıtasıyla elektronik sinyale dönüştürülür. Bu esnada referans alınan malzeme ile ölçümü yapılan malzemelerin sinyalleri de ayrıştırılarak istenilen ölçümlerden geçirgenlik, soğurganlık veya yansıma grafiklerinde herhangi birisi ekrana yansıtılır. Bu yöntem sonucunda malzemenin optik özellikleri incelenir ve yasak bant aralığı hesabı Tauc-Plot hesaplamasıyla yapılır.

3. MALZEME VE YÖNTEM

Tez çalışması kapsamında, sol-gel tekniğiyle bor katkılı kobalt gallate ($\text{CoGa}_{2-x}\text{B}_x\text{O}_4$; $x=0.0, 0.1, 0.2$ ve 0.4) spinel oksit yarıiletkenlerinin toz ve ince film halde sentezlenmesi yapıldı. Sol-jel yöntemiyle malzeme sentezi için kurulan sistem Şekil 3.1’de gösterilmiştir. Kimyasal yöntemle jel halde üretilen karışımdan toz örneklerin oluşumu için öncelikle termal analizler yapıldı. Termal analizler, diferansiyel termal analiz-termogravimetrik analiz spektrometresi (DTA-TGA) kullanılarak yapıldı. Sentezlenen toz haldeki oksit yarıiletkenleri daha sonra RF magnetron sıçratma sisteminde ince film halde büyütülebilmeleri için hedef malzeme haline getirildi. Hedef malzeme üretimi 10 ton basınç altında tasarlanan özel kalıp yardımıyla iki inçlik bakır kaplar içine preslenerek hazırlandı.

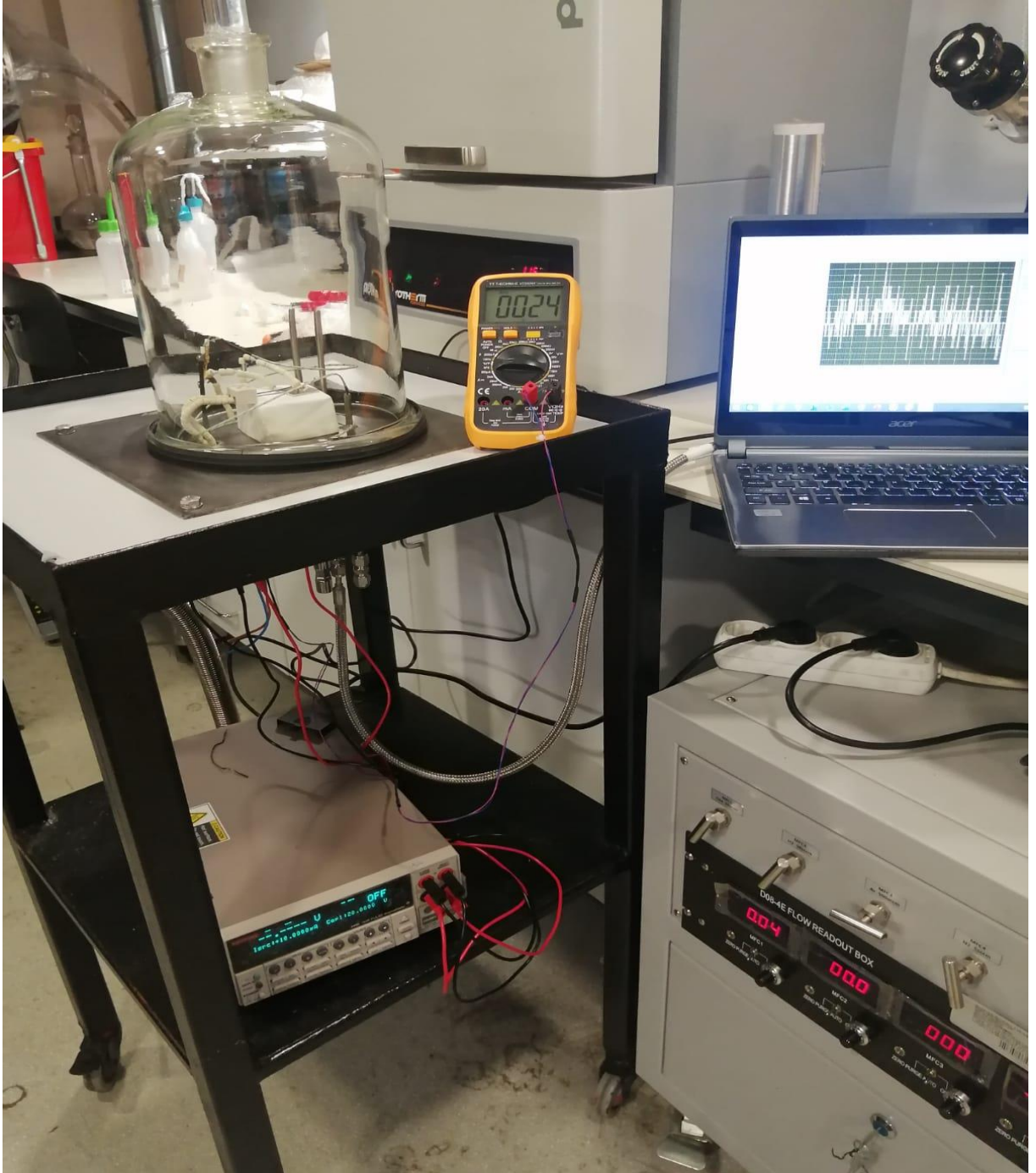


Şekil 3.1: Sol-jel yöntemi ile malzeme sentezi için kurulan geri akış destekli sistem.

Sentezlenen toz ve ince film haldeki malzemelerin yapısal, optik ve elektriksel özellikleri incelendi. Yapısal analizler, XRD kristal analiz yöntemi, XPS ve SEM ile yapıldı.

İnce filmlerin optik özellikleri, UV-VIS geçirgenlik tayflarının ölçümleriyle anlaşıldı. Optik analizler sayesinde sentezlenen malzemeleri yasak enerji bant aralığı ve sığ enerji seviyelerinin tespiti yapıldı. Aynı optik analizler sayesinde sentezlenen malzemelerin optik geçirgenliklerinin yüksek olduğu (>%90) optik spektrum bölgeleri de anlaşıldı.

Hidrojen depolama ve/veya algılama kabiliyeti ölçümü için elektriksel ölçümlerden yararlanıldı. Elektriksel ölçümler, ev yapımı tasarlanan Şekil 3.2 'deki sistem ile gerçekleştirildi. Sistem sayesinde vakum altında ve sıcaklık kontrollü olarak hidrojen (H_2) gaz algılamalarına gidildi.

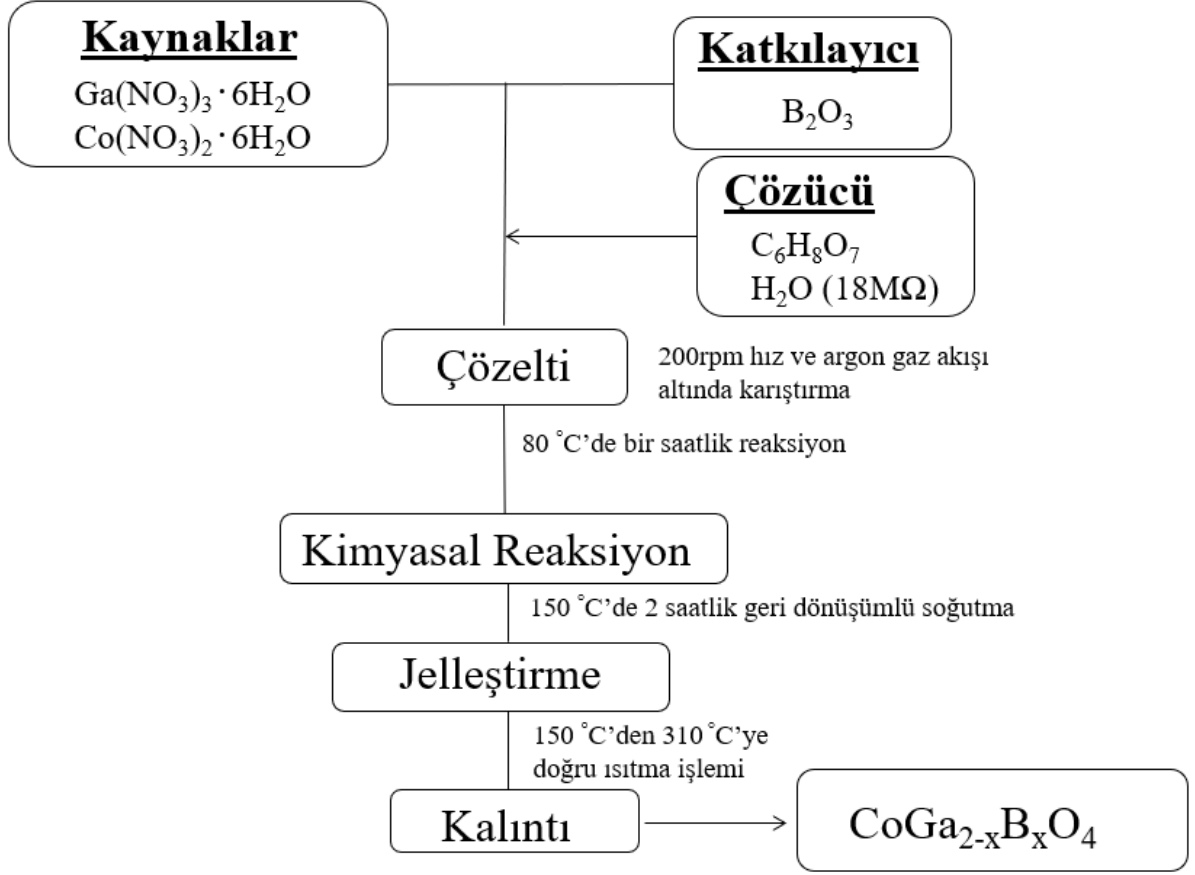


Şekil 3.2: Elektriksel ölçümlerle hidrojen gazı algılamada kullanılan ev yapımı ölçüm sistemi

Elektriksel ölçüm sayesinde $\text{CoGa}_{2-x}\text{B}_x\text{O}_4$ ($x:0.0, 0.1, 0.2$ ve 0.4) ince filmlerin hidrojen depolama kabiliyeti hakkında verimliliği gösterildi.

3.1. KOBALT GALLATE MALZEME SENTEZİ

Kobalt Gallate (CoGa_2O_4) nanoparçacık büyütme işlemi reflux sol-jel yöntemi kullanılarak gerçekleştirildi. Malzeme sentezinin diyagramı Şekil 3.3' de detaylı bir şekilde gösterildi. Bu deneyde kullanılan tuz kaynakları, $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Galyum Nitrat Hekzahidrat, %99.999, Sigma Aldrich), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Kobalt Nitrat Hekzahidrat, %99,0, Sigma Aldrich) ve B_2O_3 (Bor oksit, %99,0) olarak belirlendi. Kaynak malzemelerin miktarı mol hesabı yapıldıktan sonra $\pm 0.0001\text{g}$ hassasiyetli elektronik tartı aracılığıyla tartıldı. Tartım sonucunda kaynaklar üç boyunlu yuvarlak cam balona koyuldu. Karışımı oluşturabilmek için $18\text{M}\Omega$ dirence sahip saf su eklendi ve hidratların suda çözünmesi sağlandı. Üzerine çözücü olarak toplam kimyasalın iki katı $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (Sitrik Asit, %99,0, ChemPure) ve 40 katı kadar su miktarı koyularak parçacıklar üretim için hazır hale getirildi. Manyetik ısıtıcının karıştırma özelliği kullanılarak $30 \times 6\text{mm}$ 'lik bir manyetik balık cam balonun içine yerleştirildi. İçeriye kontrollü verilen argon akışı altında manyetik balık yarım saat 200RPM (dakikada dönme sayısı) döndürülerek deneyin homojen bir şekilde başlaması sağlandı. Geçen sürenin ardından deneyin sıcaklığı 80°C 'ye artırılarak reaksiyonun oluşması beklendi. Reaksiyonun başlamasının ardından sıcaklık 150°C 'ye çıkartıldı. Dört saat devam eden reflux işleminin ardından tepkime jelleştirilmeye ve sonra da kurutma evresine geçildi. Bu işlem ortalama dört ile altı saat süre zarfında gerçekleştirildi.

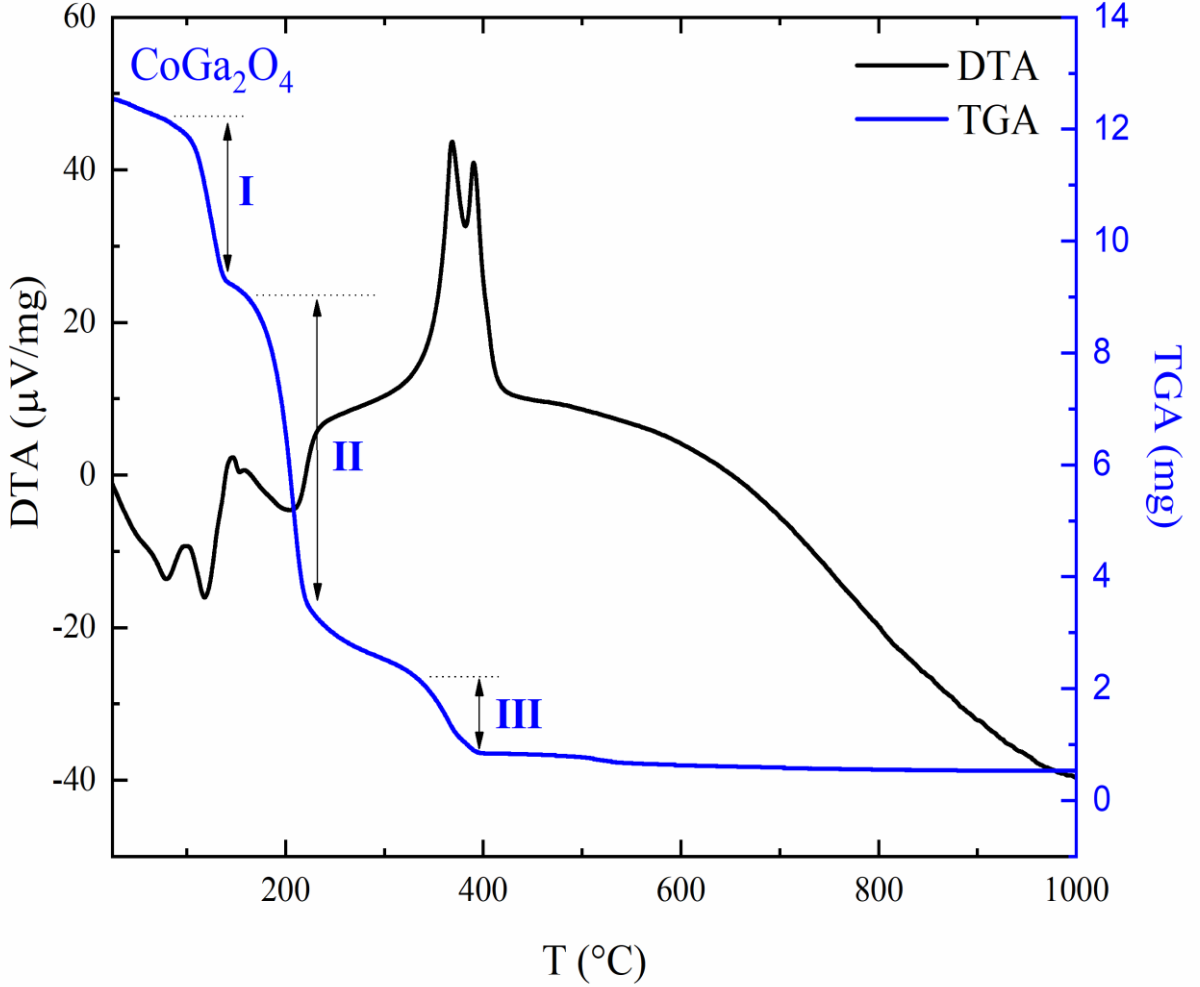


Şekil 3.3: Sol-jel ile CoGa₂O₄ sentezlenme basamaklarının diyagramı.

Malzeme sentezleme kısmı bitmeden 150°C'de jel halde olan örnekten numune alındı. Bu numune yardımıyla DT-TGA gerçekleştirildi. Shimadzu Corp. Model DTG-60H (DT/TGA) 6300 spektrometresi 40ml/dk'lık kuru hava akışı altında kullanıldı. Referans olarak alüminyum oksit (α -Al₂O₃) pota kullanılan sistemde jel malzemeler 30°C 'den 1000°C'ye kadar ısıtılarak veriler elde edildi.

Böylece örneğin termal analizi sonucu sol-jel reaksiyonları hakkında bilgi edinilerek kütle değişimi ve ısı işlem hakkındaki detaylı bilgi elde edildi. DT-TGA spektrasının gösterildiği Şekil 3.4 'ün I, II ve III basamaklarında da görüldüğü üzere TGA spektrumundaki %70-%80'lik kütle kaybı 85°C, 110°C ve 215°C'de olmak üzere üç endotermik pikle gözlemlenmektedir. Bu sıcaklıklarda kaybın yaşanması ethanol, su molekülleri ve reaksiyona girmemiş sitrik asitten kaynaklandığı düşünülmektedir (Apelblat & Apelblat, 2014)(P, 1992)(S. Y. Zhao et al., 2006).

Diğer yandan ikinci bir kütle kaybı ise %4 - %5 oranında olmak üzere 350°C - 400°C’de gerçekleşmiştir. Egzotermik tepkime sonucunda sitrik asitten bozulan ve zayıf bağlar kuran hidroksit bağları gibi bağların veya nanoparçacıkların yüzeyinde bağ yapmış sitrik asitlerin buharlaşmasından dolayı gerçekleşmektedir.

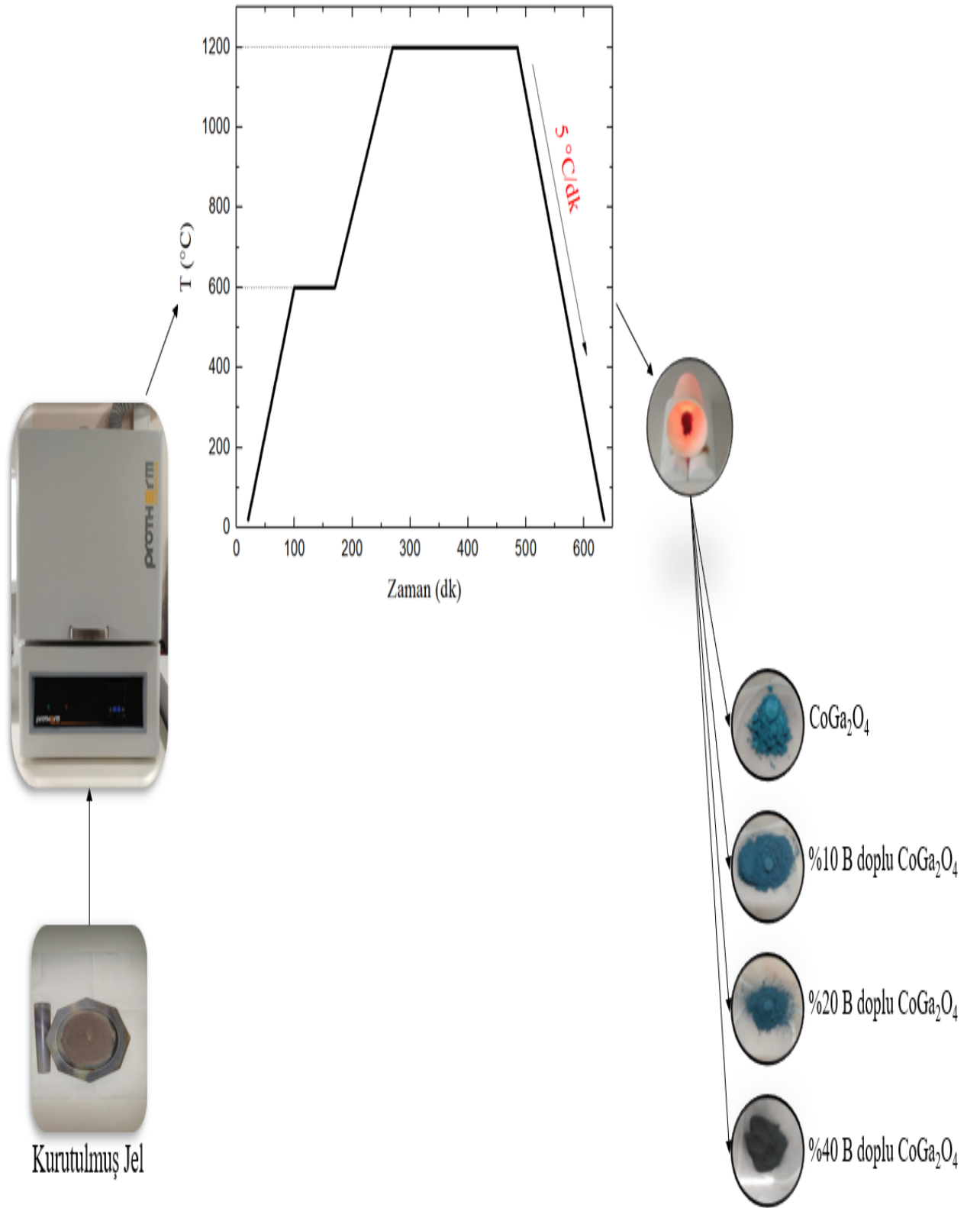


Şekil 3.4: CoGa_2O_4 sentezlenmesi sonucu jel numuneyle yapılmış DT-TGA ölçüm eğrileri (Can et al., 2020).

TGA analizi sonucunda 400°C ve 1000°C arası malzeme kaybının oldukça az olduğu ve termal olarak kararlı olduğu gözlemlendi. Bu nedenle, örnekler 600°C, 900°C ve 1200°C olmak üzere üç farklı sıcaklık altında kül fırında tavlama işlemine alındı. Bu yöntemin detaylı şeması Şekil 3.5’de gösterildi. Kurutulmuş olan jel kül fırına koyularak 8°C/dk hız ile

ısıtılmaya başlandı. İstenilen sıcaklığa geldikten sonra örneklerin ısıt işlemleri bir saat sürdürüldü ve sonrasında anlık soğutma ile kül fırından dışarı alındı. Bu süre içerisinde tozlar 15'er dakika öğütüldükten sonra tekrar fırına koyuldu. Birer saatlik arayla yapılan bu işlemler her örnek için en az üç defa tekrar edildi. Isıt işlemi tamamlanan örneklerin soğutma işlemi 5°C/dk olarak kontrollü bir şekilde yapıldı. Isıt işlemi biten örnekler topaklanmaları önlenmek için tekrardan agat havanda öğütüldü. Böylece örnekler yapısal analizler için uygun bir hale getirilip ependorf kaplarında saklandı (Can et al., 2020).

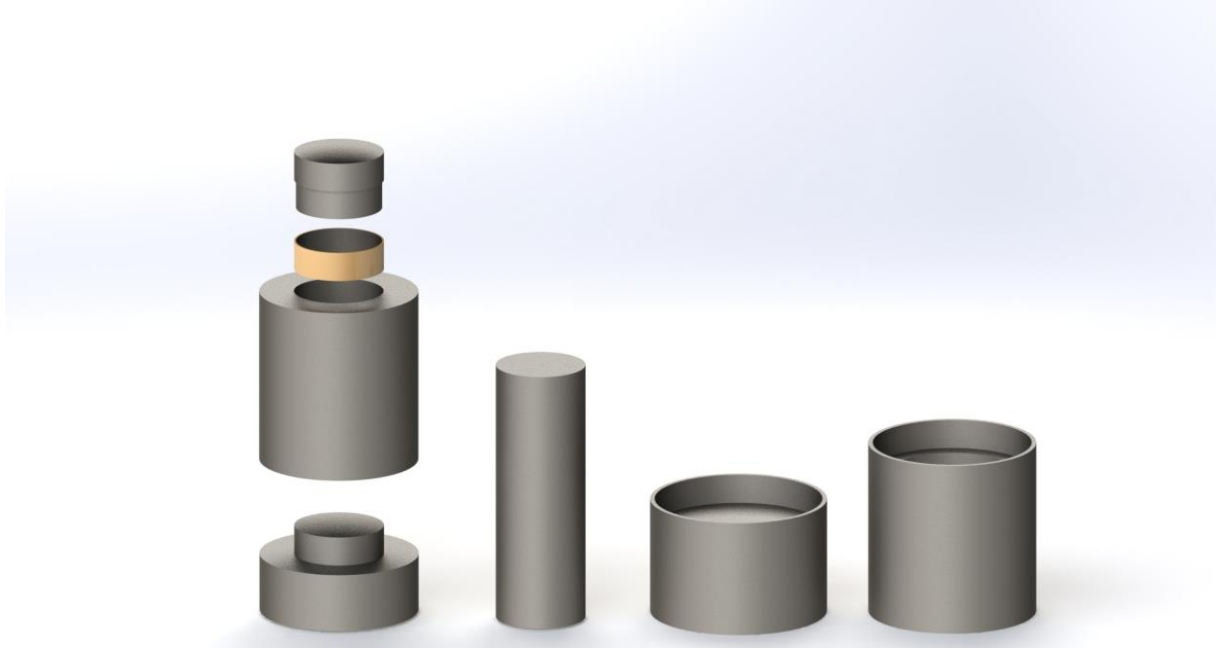




Şekil 3.5: Kül fırın yardımıyla kurutulan jelden elde edilen $\text{Co}(\text{Ga}_{1-x}\text{B}_x)_2\text{O}_4$ nanoparçacıkları (Can et al., 2020).

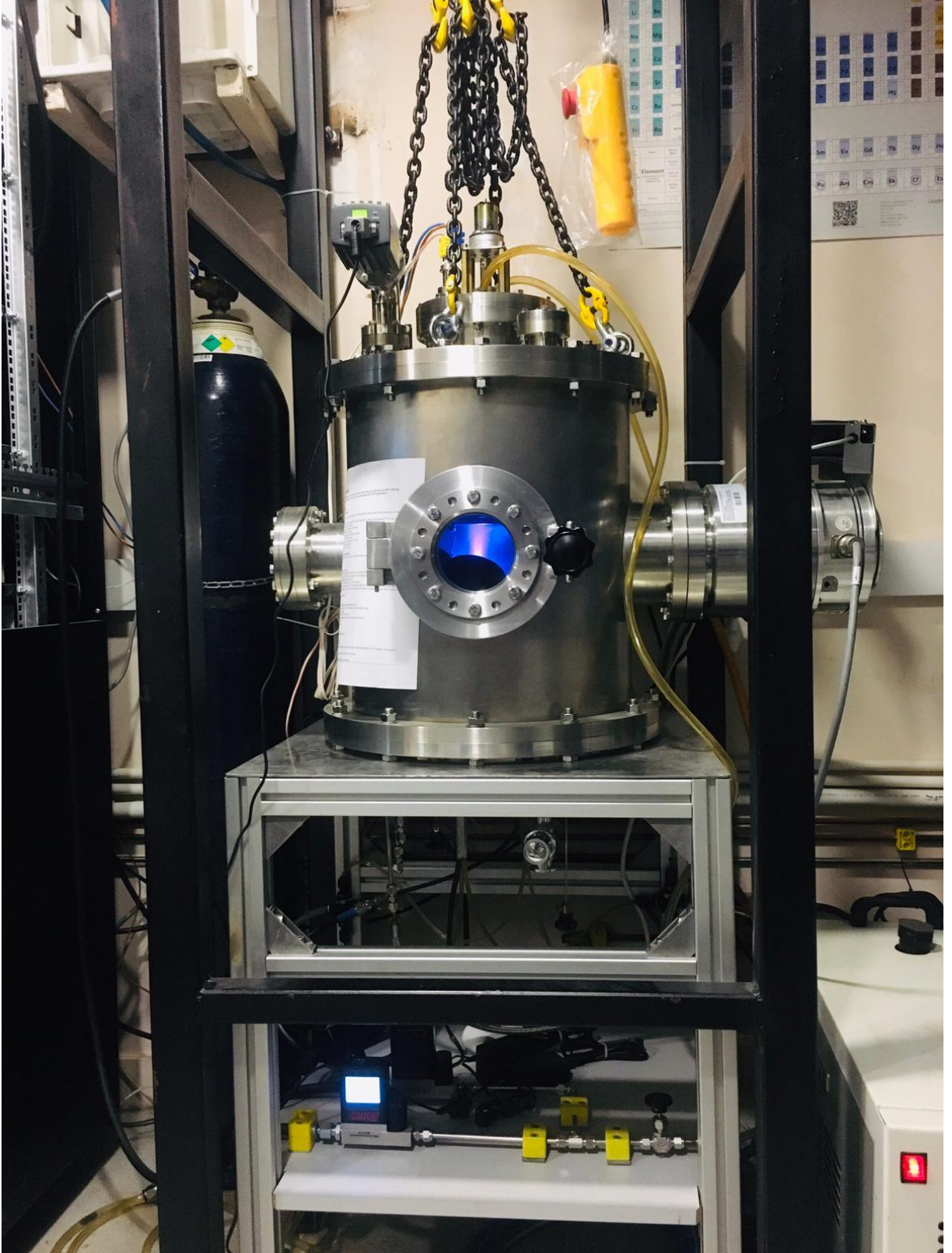
3.1.2. CoGa₂O₄ İnce Filmlerin Üretimi

Sol-jel yöntemiyle sentezlenen saf, %10, %20 ve %40 bor katkılı CoGa₂O₄ tozları RF magnetron sıçratma sisteminde ince film olarak büyütüldü. İnce film kaplama işleminde ilk olarak üretilen tozlar için özel kalıp tasarlandı. Çizimi Şekil 3.6 ‘de gösterilen kalıp paslanmaz çelikten yaptırılarak malzemelerin hedef hale getirilmesinde kullanıldı. RF magnetron sıçratma sisteminde tozların kullanılabilmesi için iki inçlik bakır pelet kapları yaptırıldı. Bakır hedef kaplar içerisine koyulan tozlar 10 ton basınç altında basınç hidrolik pres basınç değeri sabitlenene kadar bekletildi.



Şekil 3.6: Hidrolik preste hedef diskler oluşturabilmek için gerekli paslanmaz çelik kalıp tasarımı.

İnce film oluşturmak için kullanılan ev yapımı RF magnetron sıçratma sistemi Şekil 3.7’de gösterildi. Hazırlanan katkılı ve katkısız CoGa₂O₄ filmlerin büyütülmesi için sistem 1.05x10⁻⁵ mbar taban basıncına düşüldü. Kuvartz alttaşlar yüzey depolama öncesi 350°C’ye ısıtıldı. Plazma oluşturmak için %70 argon %30 oksijen gazları vakum haznesine verilerek basınç 5.5x10⁻³ mbar seviyesinde bekletildi. Güç kaynağından 100Watt verilerek plazma oluşturuldu. Öncelikle üç dakikalık depolama öncesi işlem yapılarak hedef yüzeyindeki istenmeyen veya oluşabilecek kirli tabakadan arındırıldı. Sonrasında 50dk’lık ince film büyütme işlemi yapıldı. Büyütülen filmler hemen ardından 50dk boyunca 300°C’de ısıtılma tabi tutuldu.



Şekil 3.7: İnce filmlerin büyütüldüğü ev yapımı RF magnetron sıçratma sistemi.

İnce filmler RF magnetron sıçratma sisteminde kuvarz üzerine büyütüldükten sonra hidrojen gazı depolama ve algılama işlemi elektriksel kontaklara ihtiyaç duyuldu. El yapımı maske ile ince filmlerin kontak noktaları hazırlandı. Filmler dört köşesi delinmiş metal maske ile örnek tutucuya sabitlendi. Taban basıncı 1.05×10^{-5} mbar sistemde Co/Cr (%70 / %30) ve Al hedefleri kontak yapımı için kullanıldı. Örnek tutucu oda sıcaklığında tutuldu. İlk olarak 70 sccm Ar verilerek vakum basıncı 5.9×10^{-3} mbar seviyesinde tutuldu. DC güç kaynağından uygulanan 100Watt'lık güç ile sputter öncesi üç dakikalık hedef yüzey temizliği yapıldı. Ardından 10dk'lık Co/Cr plazması ile örneğin kontak noktaları kaplandı. Bu işlemten sonra Al hedef için de aynı parametreler kullanıldı 20dk boyunca kontak noktaları kaplandı. Hazırlanan örnek ardından gümüş pasta yardımıyla elektriksel bağlantı noktaları oluşturuldu ve ölçüme hazır hale getirildi.

3.2. YAPISAL ANALİZLER

Sentezlenen toz ve ince filmlerin yapısal analizlerinde xrd, xps ve sem ölçümlerinden yararlanıldı.

3.2.1. X-Işını Toz Kırınım Metresi (XRD)

Tozların kristal yapısını incelemek için Rigaku Smartlab SAXS marka x ışını kırınım metresi kullanıldı. $\text{CuK}\alpha$ ışınları kullanan XRD kırınım metresinde desenlerinin taranma aralığı 10°C ile 90°C arası ve tarama hızı 0,01 olarak seçildi. Daha sonra toz numunelerin Rietveld arındırma ile kristal örgü analizleri yapıldı.

3.2.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

CoGa_2O_4 tozlarının parçacık boyutları ve dağılımı FEG-SEM Leo Supra 35, Oberkochen, Germany marka SEM cihazı ile görüntülendi. Ölçümler, 3kV-5kV potansiyel ve $10\mu\text{A}$ akım altında yapıldı.

3.2.3. X- Işını Fotoelektron Spektrokopisi (XPS)

XPS ölçümler için Thermo K-alpha X-ray fotoelektron spektrometre cihazı kullanıldı. Çözünürlüğü 0.1eV olan Al-K α monokromatik ışık kaynağı kullanılarak ilk önce Karbonun (C1s) 284.5eV bağlanma enerjisi referansı alındı. Referanslama işlemi sonrasında genel spektrum taraması (0 ile 1200eV) yapıldı. Daha sonra elementlerin bağlanma enerjisi

hakkında bilgi almak için Co3d, Ga3d, B1s, O1s ve Ga2p spektrum bölgeleri incelendi. Tablo 2’de elementlerin tarama aralığı ve bağlanma enerjisi verilmektedir.

Tablo 2: Elementlerin XPS ölçümleri için tarama aralığı

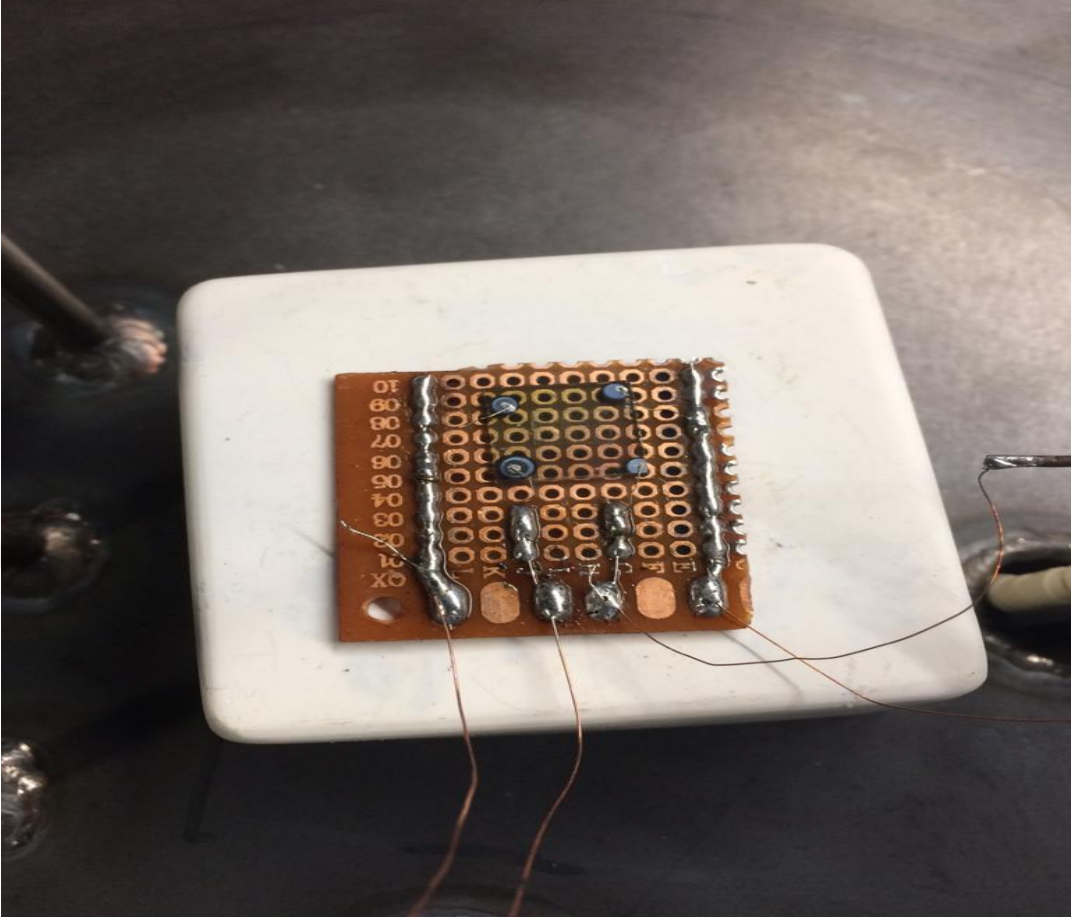
Element ve Enerji Seviyesi	Taranma Aralığı (eV)	Bağlanma Enerjisi (eV)
Co- 2p _{1/2}	775- 810	798
Co- 2p _{3/2}	775- 810	778.2
Ga- 2p _{1/2}	1110- 1160	1145
Ga- 2p _{3/2}	1110- 1160	1118
B- 1s	180- 198	191.4
O- 1s	520- 540	530.4

3.3. OPTİK ANALİZLER

Üretilen ince filmlerin optik analizleri uv-vis spektrometresi ile yapıldı. Ölçümlerde Schimadzu UV-2600 UV-VIS marka spektrofotometre kullanıldı. Yansıma referansı olarak baryum sülfat (BaSO₄) alındı. Tarama aralığı 220nm ve 1400nm olarak belirlenerek ölçümde adım sayısı 1nm ve ışık kaynağının geçtiği yarık aralığı 5L olarak seçildi. İnce filmlerin kuvarz referansı ile geçirgenlik ölçümleri yapıldı. Elde edilen değerler Kubelka Munk tekniğiyle yapıldı absorpsiyon verilerine dönüştürüldü. Tauc-Plot tekniğiyle, ölçümü alınan filmlerin yasak enerji bant aralığı hesaplanması absorpsiyon datası kullanılarak elde edildi.

3.4. ELEKTRİKSEL ANALİZLER

Katkısız ve B katkılı CoGa₂O₄ ince filmlerin H₂, CH₄, Ar ve O₂ gazlarının algılanması ev yapımı tasarlanan cam vakum haznesi içerisinde gerçekleştirildi. Tasarlanan düzenek içerisinde Let-Lok paslanmaz çelik gaz giriş bağlantıları, dört kontaklı elektriksel bağlantı noktaları, KF-16 vakum bağlantısı ve KF-16 bağlantılı basınç ölçer bulunmaktadır. CoGa₂O₄ filmlerinin kontaktları oluşturulduktan sonra ölçüm için uygun hale getirildi ve örneğin görüntüsü Şekil 3.8’de gösterildi.



Şekil 3.8: Büyütülen CoGa_2O_4 ince filmlerin elektriksel kontak bağlantı örneği

Dört nokta kontağı bulunan filmler vakum içi besleme noktalarına lehimlendi. Vakum dışı besleme noktalarında Keithley 2430 elektrometresine krokodil uçlu kablolarla bağlantı yapıldı. İki noktadan verilen akıma karşılık zamana bağlı alınan voltaj değerleri direnç/zaman grafiği olarak Labview programında kaydedildi. Işığa duyarlılığı olan filmler için cam haznesi alüminyum folyo ile kapatıldı. Ölçümler karanlık ortamda yapıldı. Ölçüm sırasında Alicat MC-series MFC tarafından kontrollü verilen H_2 ve CH_4 50sccm ve 100sccm olarak değiştirildi. Bu işlem O_2 ve Ar da ise sadece 100sccm olarak tayin edildi. Ölçümler sistemin kararlı taban basıncı 1.3×10^{-2} mbar değerine geldiğinde alınmaya başlandı. MFC yardımıyla kontrollü gönderilen H_2 gazlarının 5dk aralıkla yapılan döngülerle gaz algılama kabiliyetleri incelendi.

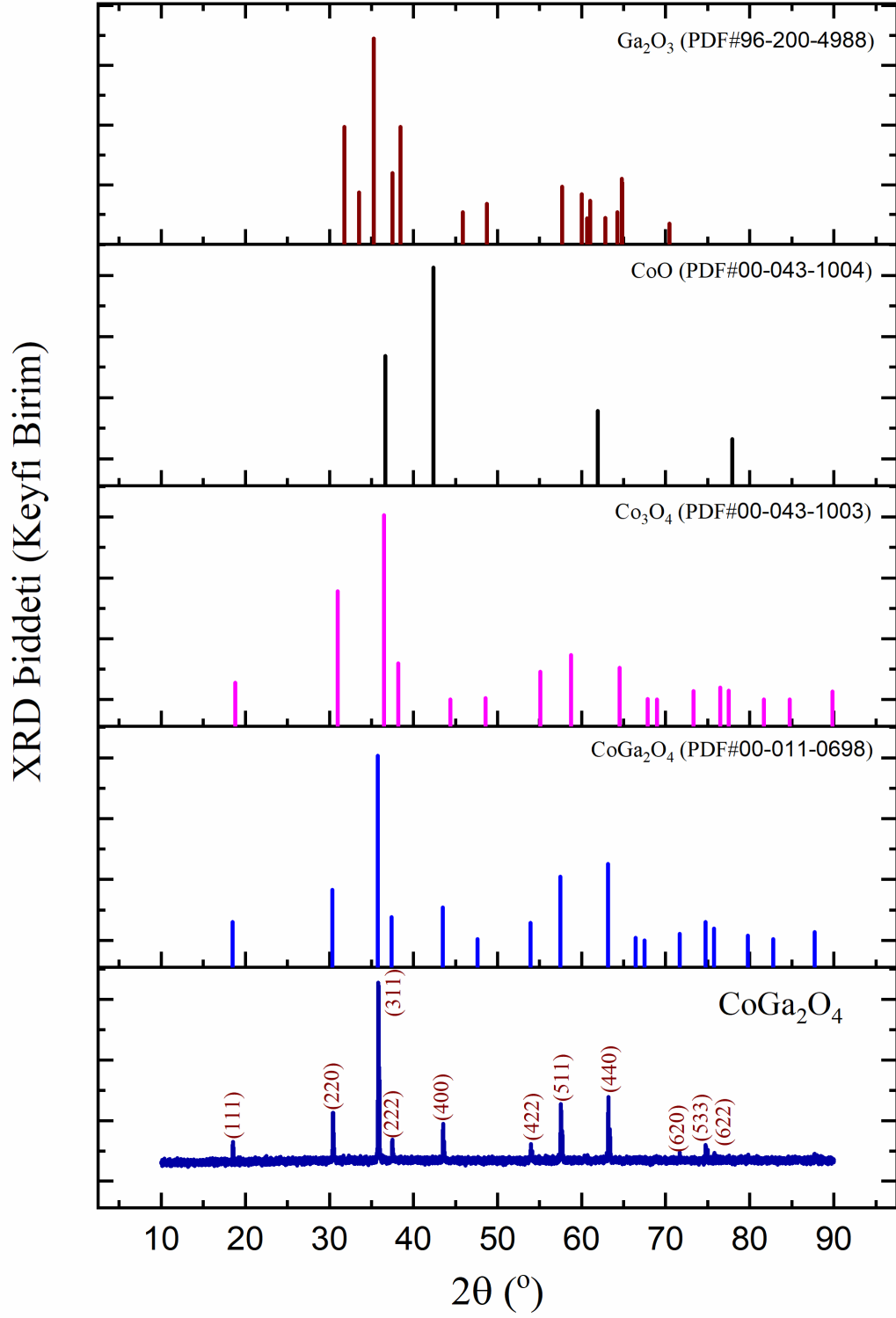
4. BULGULAR

4.1.X-IŞINLARI KIRINIM YÖNTEMİYLE MALZEME ANALİZİ

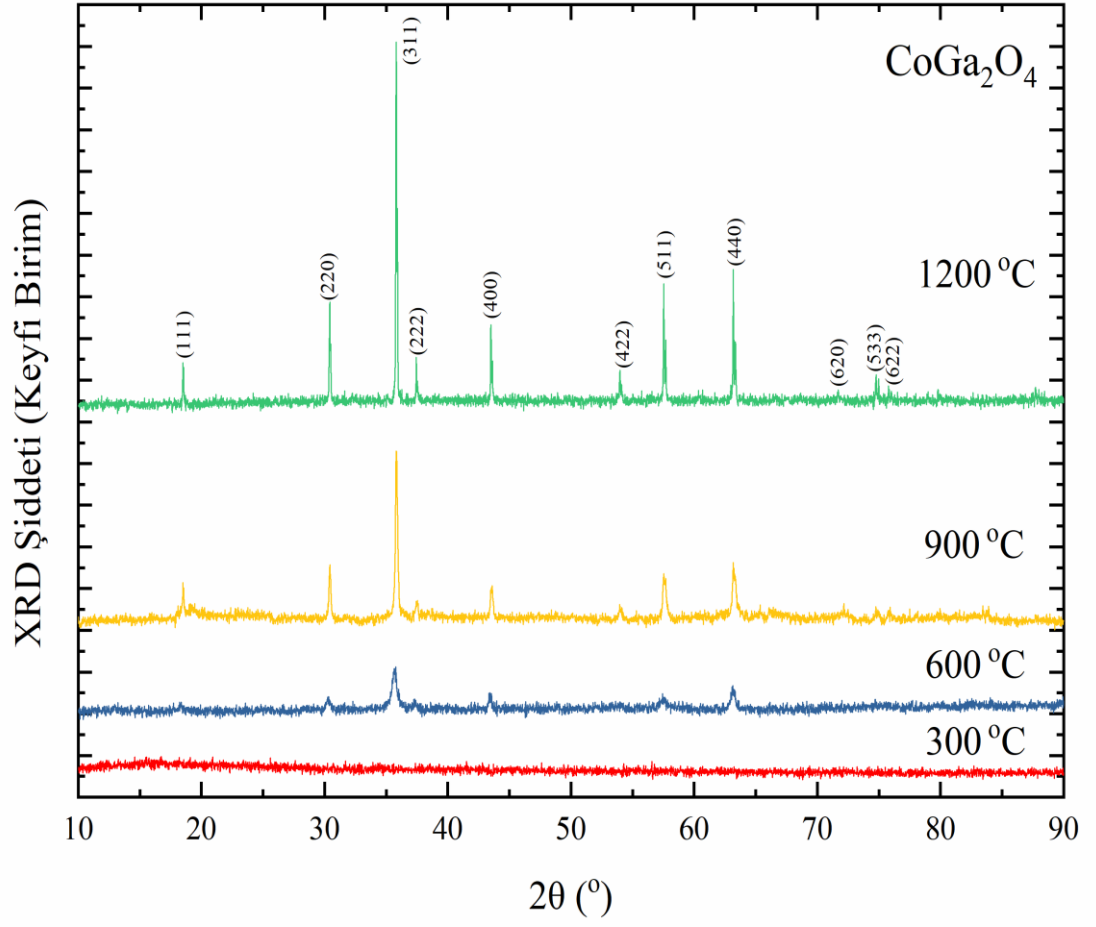
Sol-jel yöntemiyle sentezlenen ve ısıtıl işlemi yapılan saf ve bor katkılı CoGa_2O_4 tozlarının yapısal analizlerini yapmak için X-ışınları Kırınım metresi (XRD) kullanıldı. Saf ve katkılı CoGa_2O_4 malzemelerin Şekil 4.1'deki X-ışını desenleri ve PDF kartlarıyla kıyaslanarak kristal yapısının oluştuğu belirlendi. Miller indileriyle gösterilen CoGa_2O_4 yapısının PDF#00-011-0698 kartı ile birebir örtüştüğü ve harici bir pikin kırınım deseninde olmamasından kaynaklı yapı içerisinde başka bir fazın olmadığı öğrenildi. Böylece CoGa_2O_4 malzemenin sentezlendiğinden emin olundu. Sıcaklığa bağlı yapısal değişimleri gözlemlenmek istenen CoGa_2O_4 malzemesinin x-ışını kırınım deseni Şekil 4.2'de gösterildi. Isıl işlemi 300°C 'de yapılan örneğin yapısında Şekil 4.1'deki CoGa_2O_4 deseninde bulunan piklerin olmadığı gözlemlendi. Bunun sebebi yapının içerisinde sitrik asit ve organik moleküllerin fazla miktarda bulunması ve bu sebeple kristalleşmenin başlamadığından dolayıdır (Lee et al., 2015)(Yu et al., 2002). Başlangıç örneğinin 600°C 'ye çıkartılmasıyla kristal yapısı gözlemlendiği grafikten anlaşılmaktadır. Artırılan sıcaklık ile yarı-doruk genişliğinin (FWHM) daralması ve piklerin sivrileşmesi görüldü. Sıcaklığın 1200°C 'ye ulaşmasıyla en şiddetli piklere sahip olduğu öğrenildi.

CoGa_2O_4 yapısının sıcaklığa bağlı x-ışını kırınım desenlerinin elde edilmesi ve yapının anlaşılmasıyla birlikte %10, %20 ve %40 Bor katkılı CoGa_2O_4 malzemelerinin ısıtıl işlemleri 1200°C 'de yapıldı. Bor katkısız ve katkılı CoGa_2O_4 örneklerinin kırınım desenleri de Şekil 4.3 'te gösterildi. Bu desenlerde de farklı bir fazdan kaynaklı harici bir pikin olmaması bor elementinin CoGa_2O_4 yapısına katkılı olduğunu gösterdi.

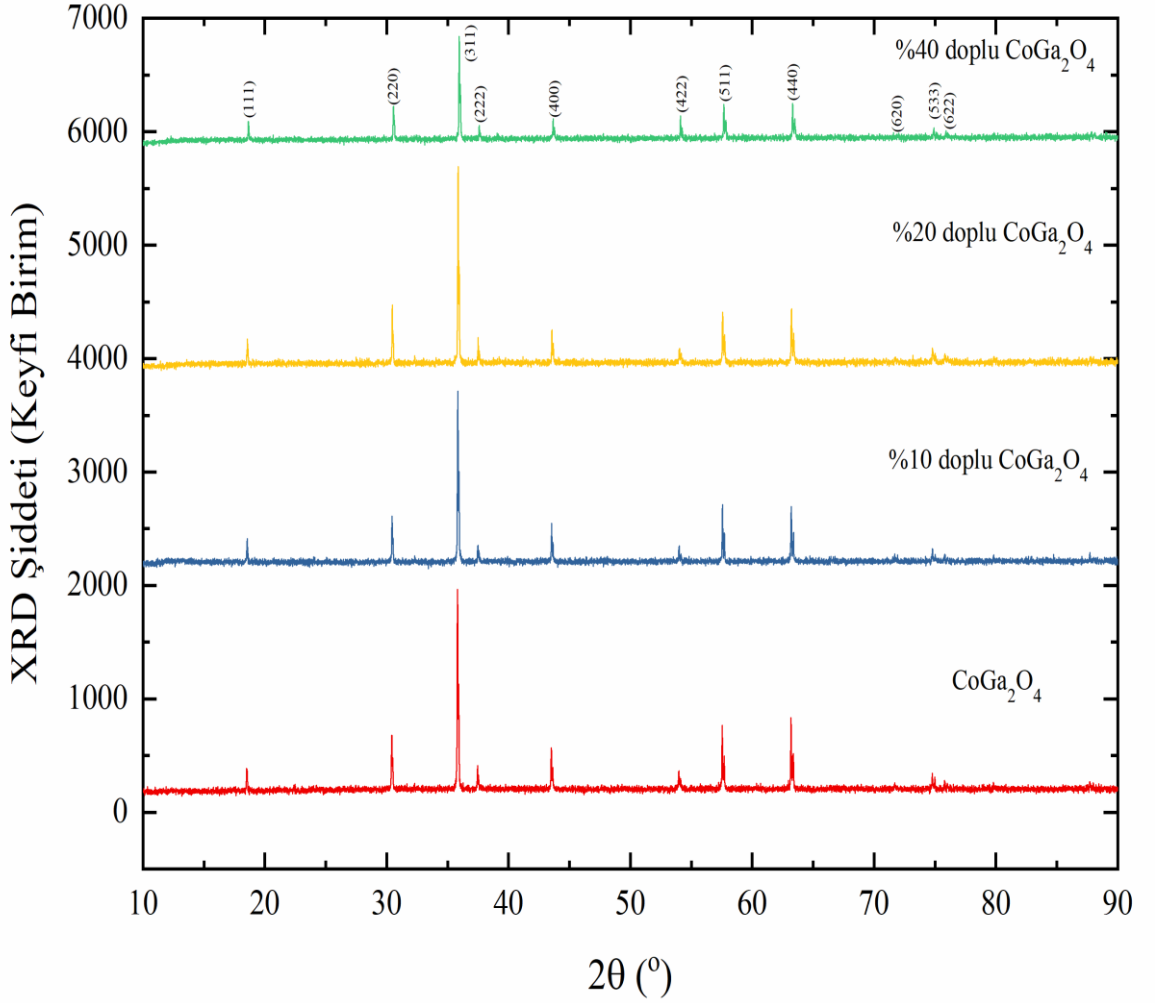
Ancak, yapının örgü parametresi, oksijen miktarı değişiminden kaynaklı stokiometrik oran ve katkılanan bor elementinin yapı içerisindeki varlığı ve bulunduğu konumlar hakkında bilgi dolaylı yoldan elde edilmektedir. Bundan dolayı x-ışınları desenlerinin analizi Rietveld Arındırma yöntemi kullanımı ile bor katkısı ve malzemenin stokiometrik yapısı hakkında bilgi sahibi olmamızı sağladı. Bu yöntemden hariç olarak x ışını fotoelektron spektroskopisi kullanılarak bor katkısının malzeme içerisindeki yeri ve bundan kaynaklı etkileri Rietveld arındırma sonuçlarını destekledi.



Şekil 4.1: Sol-jel yöntemiyle sentezlenen CoGa_2O_4 tozların XRD desenleri (referans olarak CoO , Co_3O_4 , Ga_2O_3 ve CoGa_2O_4 fazları baz alındı.)



Şekil 4.2: CoGa₂O₄ malzemesinin sıcaklığa bağlı x ışını kırınım deseni.



Şekil 4.3: Saf, %10, %20 ve %40 bor katkılı CoGa₂O₄ örneklerinin XRD desenleri

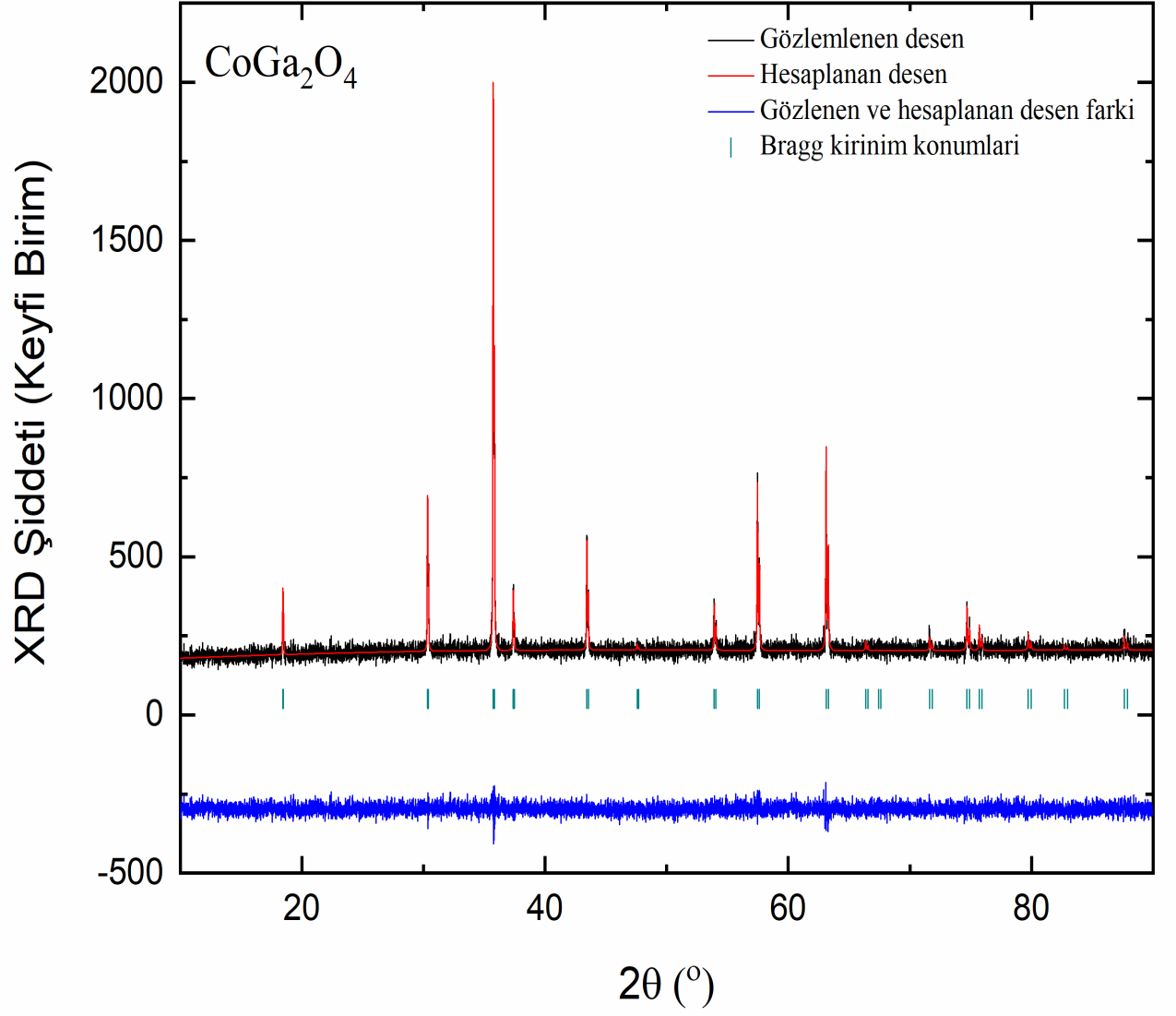
4.1.1. Rietveld Arındırma Analizi

CoGa₂O₄ kristal yapısı yüzey merkezli kübik kristaldir (FCC) ve uzay grubu ise Fd-3m (Fd $\bar{3}m$)'dir. Kristal yapısı düz spinel oksitlerin AB₂O₄ formülüne sahip olan CoGa₂O₄'ün tetrahedral alanları(A) +2 yüklü Co iyonları, oktahedral alanları(B) ise +3 yüklü Ga iyonları tarafından işgal edilmektedir. Rietveld Arındırma analizleri CoGa₂O₄ yapısının ağırlıklı normal spinel yapısı baz alınarak yapıldı. Atomların işgal ettiği alanlar kobalt için ($\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}$), galyum için ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) ve oksijen için ise (u, u, u) olarak tayin edilmektedir. Oksijenin işgal

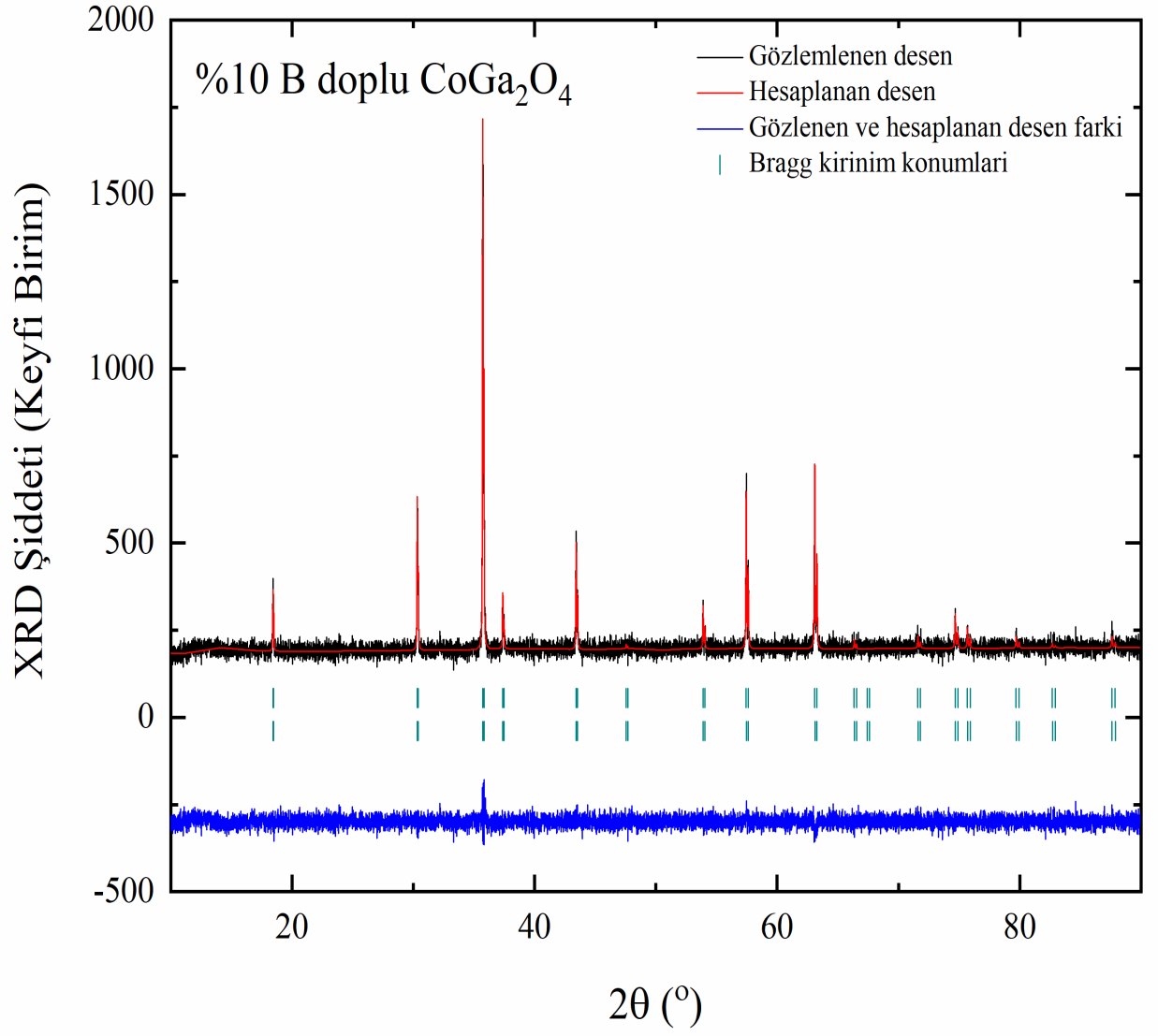
ettiği alanların u ile yazılma sebebi O^{2-} iyonların yapıya göre değişiklik göstereceği düşünülmüşünden kaynaklıdır (Nakatsuka et al., 2006)(Can et al., 2013)(Perkins et al., 2011).

Rietveld arındırma analizleri yapının normal spinel olması, B atomlarının tetrahedral alanları işgali, B atomlarının oktahedral alanları işgali ve B atomlarının hem tetrahedral hem de oktahedral alanları işgal etmesi şartları kabul edilerek uygulandı. Normal koşullar altında bor atomları $+3$ 'lük iyonik durumuyla oktahedral alanları işgal ederken, tetrahedral alanları nokta kusurlar olarak işgal ettiği de bilinmektedir (Playford et al., 2013). Bu yüzden yukarıda bahsedilen şartlar arındırma işleminde dikkate alınarak analizler yapıldı.

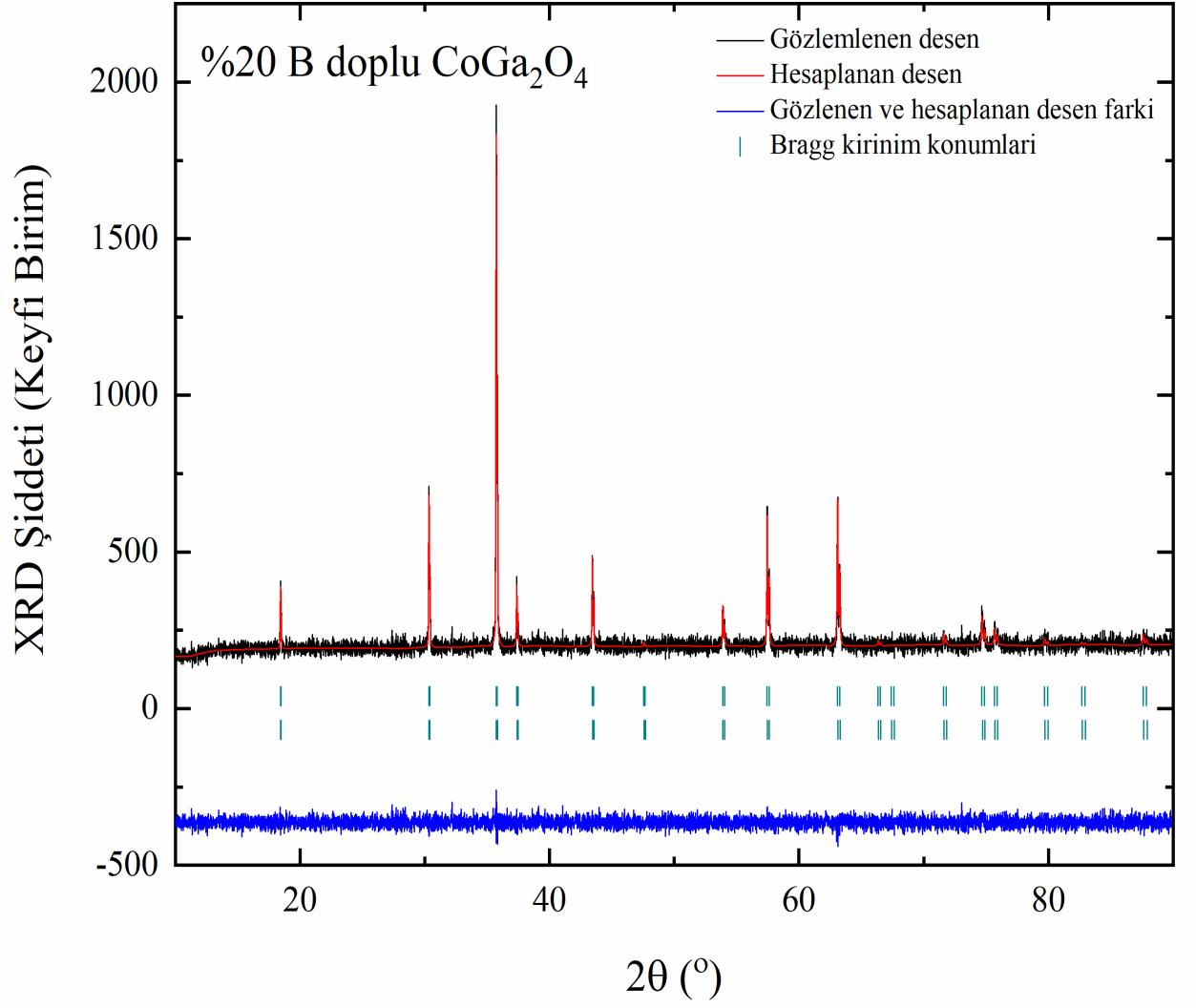
Rietveld arındırma yöntemini kullanabilmek için kullanılan belli başlı programlar vardır. Bunlar arasında en bilinen programları veri tabanı ücretli olan HighScore, TOPAS ve veri tabanı ücretsiz olan Jana2006, Match!, GSAS ve Fullprof olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Yaptığımız analizler ücretsiz olması, kristal fiziği çalışanlar tarafından çok geniş çevrede kullanılması, kullanımı ve arayüzünün basit olması sebeplerinden dolayı Fullprof programıyla gerçekleştirildi (Rodríguez-Carvajal, 1993). Genel olarak Rietveld arındırma yönteminin başarılı olması için kristal yapısı hakkında önceden bilgiye ihtiyaç duyulmaktadır. Bu bilgiler başlıca; yaklaşık atomik mesafe, atomlar arası açılar, yapının uzay grubu, atomların konumları ve atomların uzay grubunda işgal ettiği oranlardır (Rietveld, 1967). $CoGa_2O_4$ kristal yapısı veya benzeri özellikleri gösteren malzemelerin yapıları hakkındaki bilgiler www.crystallography.net adresinden elde edilip VESTA yardımcı programı kullanılarak Fullprof Suite programına aktarıldı. Rietveld analizleri sonucunda elde edilen veriler OriginPro programı yardımıyla grafik haline dönüştürülüp Şekil 4.4, 4.5, 4.6 ve 4.7 'de gösterildi.



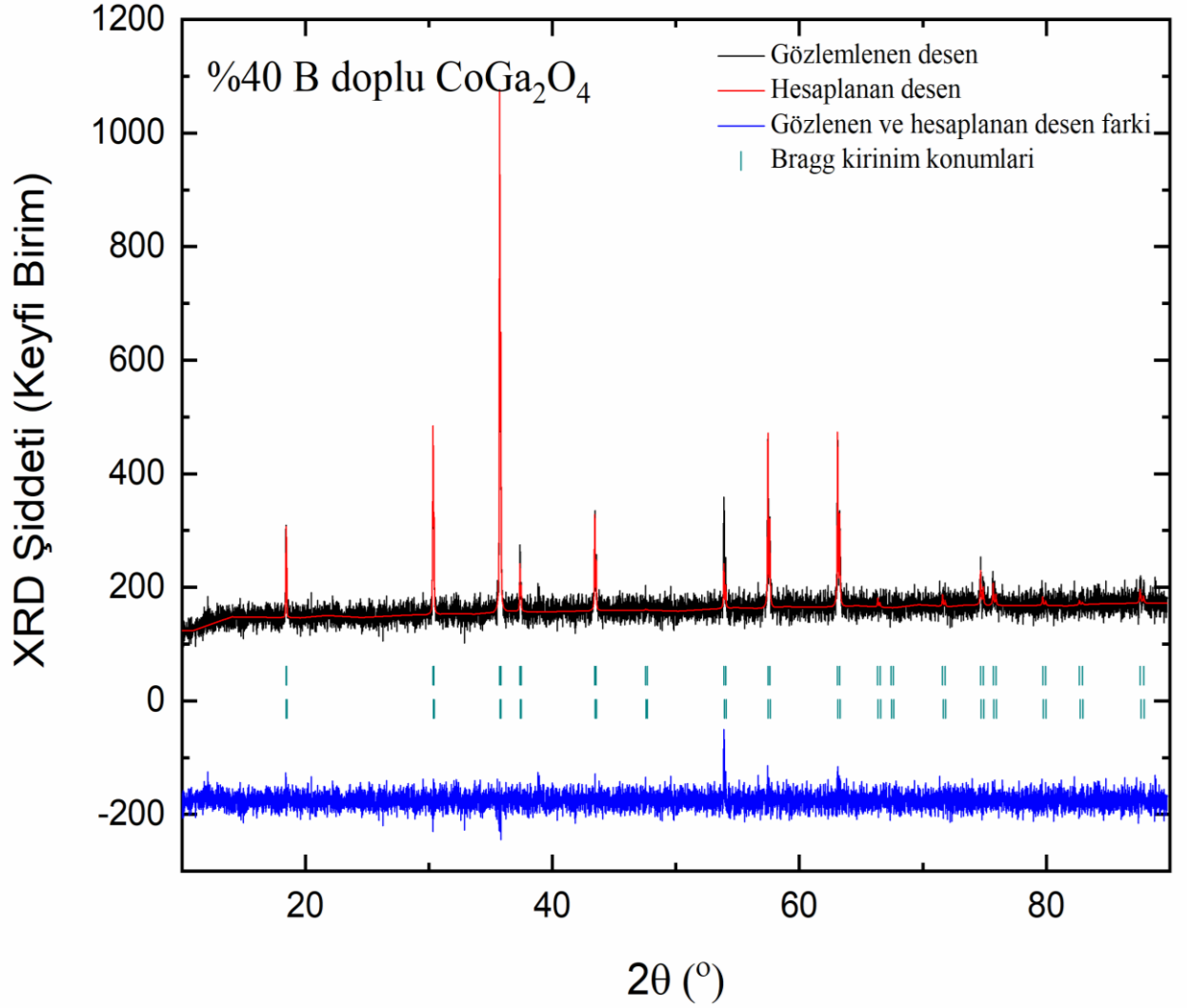
Şekil 4.4: Saf CoGa_2O_4 tozunun Rietveld arındırma yöntemiyle analizleri.



Şekil 4.5: %10 bor katkılı CoGa_2O_4 tozunun Rietveld arındırma yöntemiyle analizleri.



Şekil 4.6: %20 bor katkılı CoGa_2O_4 tozunun Rietveld arındırma yöntemiyle analizleri.

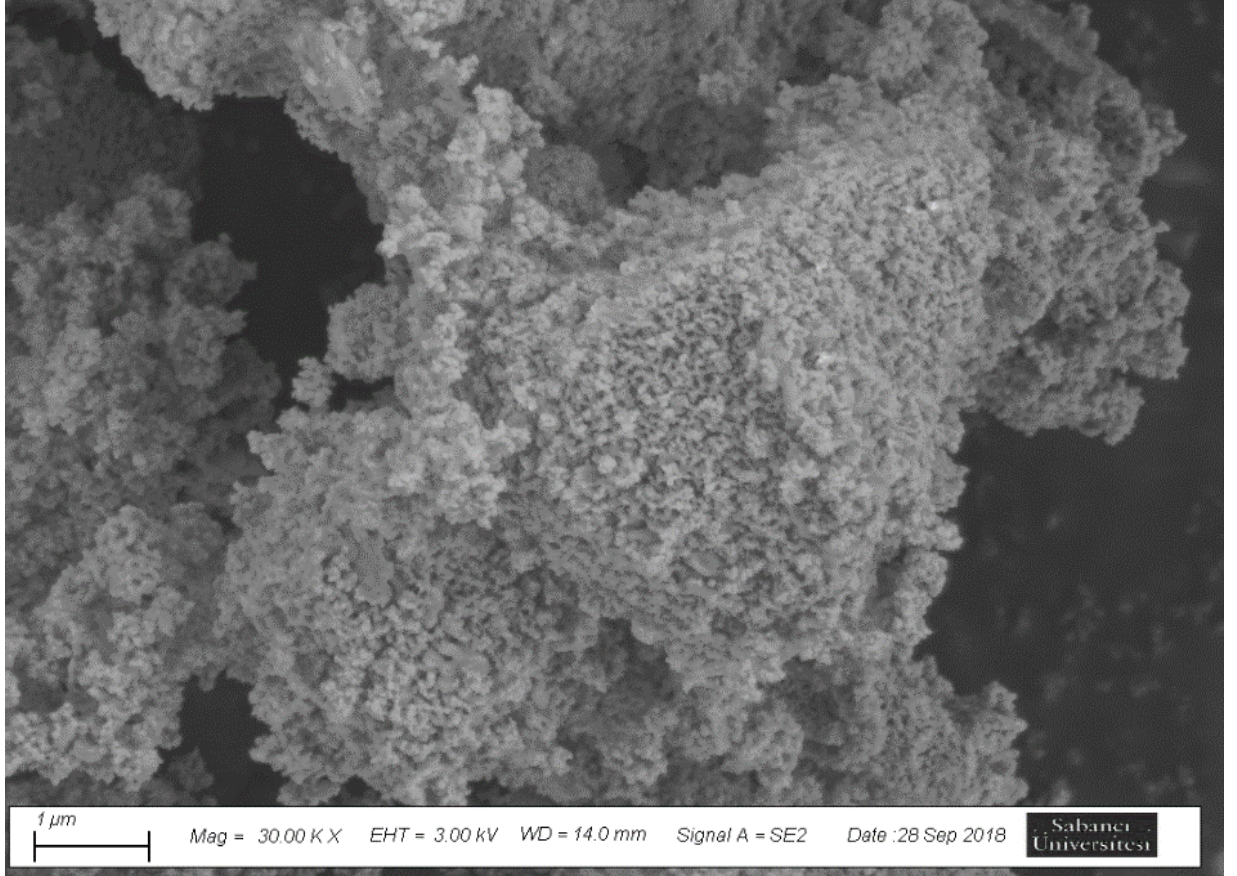


Şekil 4.7: %40 bor katkılı CoGa_2O_4 tozunun Rietveld arındırma yöntemiyle analizleri.

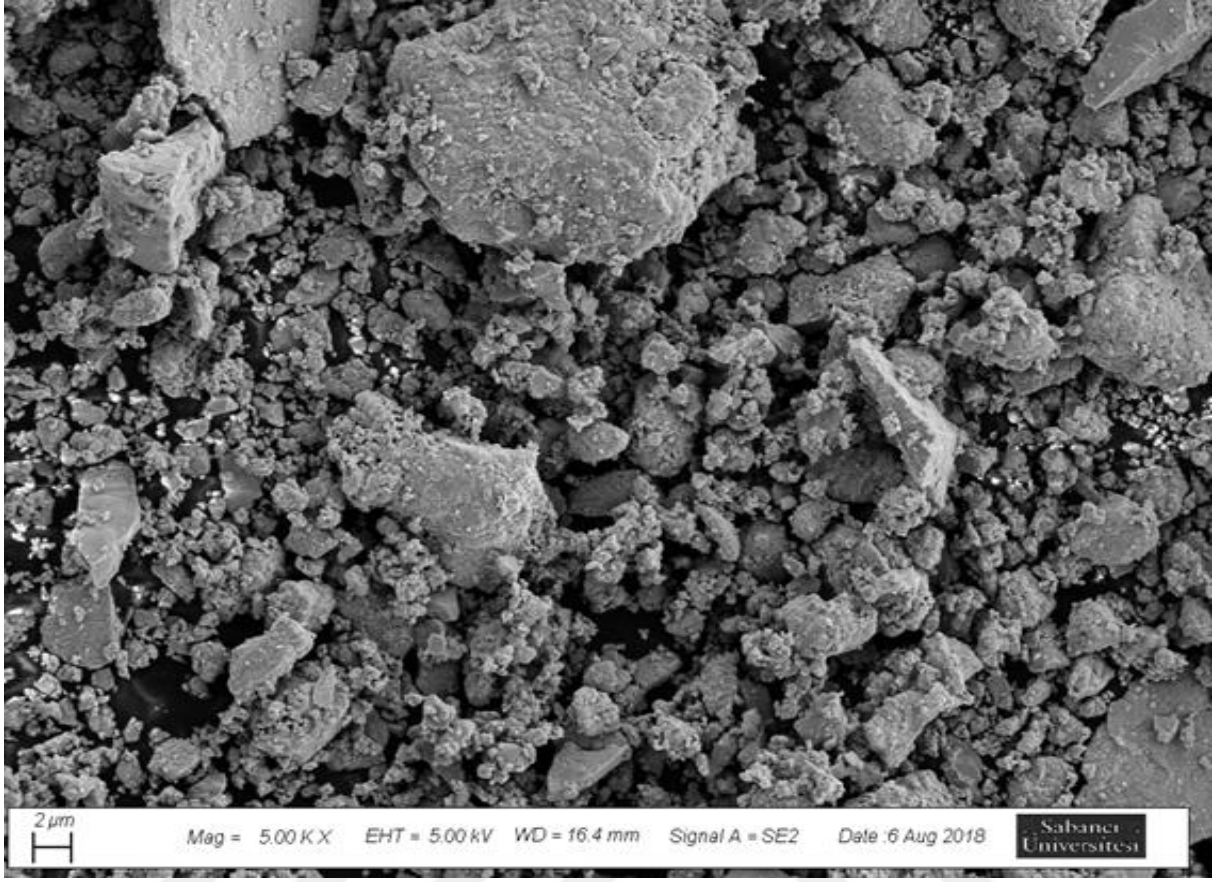
Rietveld arındırma analizleri için gerekli bilgilerden bir diğeri uzay grubu ve çok katlılık bilgisidir. CoGa_2O_4 'ün uzay grubu Fd-3m ve genel çok katlılığı 192'dir. Bu çok katlılıkta Co^{+2} iyonları 8, Ga^{+3} iyonları 16 ve O iyonları 32 yer işgal etmektedir. Atomların işgal etme oranları $\text{Co} = \frac{8}{192} = 0.041667$, $\text{Ga} = \frac{16}{192} = 0.08333$ ve $\text{O} = \frac{32}{192} = 0.16667$ olarak hesaplanmalıdır. Bu kaideler dikkate alınarak atomların işgal etme oranları arındırma işleminin başında sabit tutuldu ve analizin sonuna doğru değiştirilerek oldukça kararlı sonuçlar elde edildi. Fullprof arındırma analiz sonucu saf ve %10 B katkılı CoGa_2O_4 için EK 1 ve EK 2'de gösterildi.

4.2.SEM GÖRÜNTÜLERİ

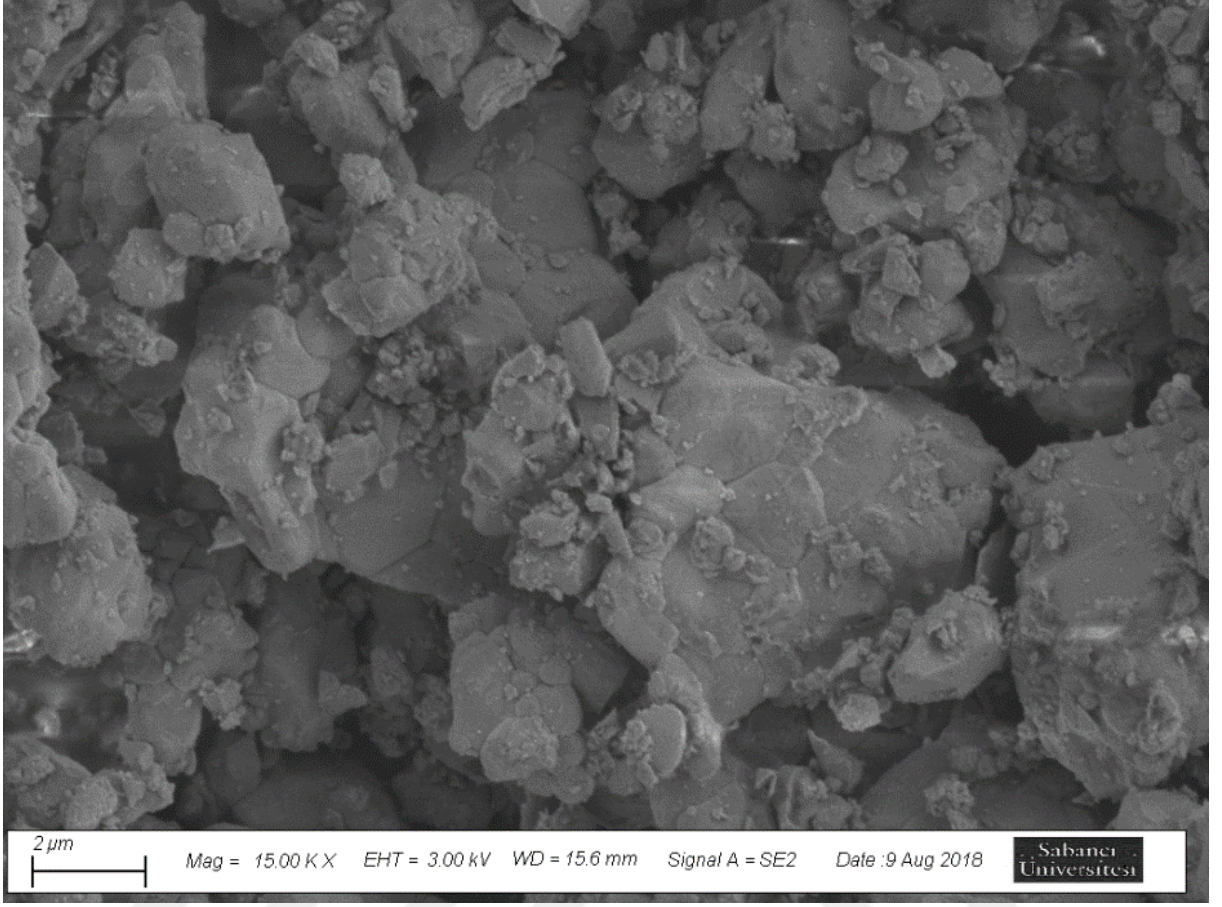
Malzemelerin bir diğer yapısal tekniği olan taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak parçacık boyutları ve yüzeyleri hakkında bilgi edinildi. Bor katkılı ve katkısız örneklerin parçacık büyüklüğü ve dağılımları ortak özellikler gösterdiğinden saf CoGa_2O_4 'ün görüntüleri Şekil 4.8, Şekil 4.9 ve Şekil 4.10 'de gösterildi. Isıl işlemi 600°C 'de yapılan örneğin parçacık boyutunun 200 nm altında olduğu ve bir arada bulunduğu gözlemlendi. Sıcaklığın artması ile birbirine yakın olan parçacıklar kristal yapısını genişletip 500nm - $1\mu\text{m}$ aralığında taneler oluşturmaya başladı. 900°C 'de ısıtılma işlemi yapılan örneğin parçacık boyutlarının homojen bir şekilde dağılmadığı belirlendi. Sıcaklığın 1200°C 'ye çıkartılmasıyla birlikte parçacık boyutlarının ortalama $1\mu\text{m}$ - $2\mu\text{m}$ arasında kümeleştiği ve tanelerin birbirine yakın homojenlikte dağılmaya yönelim gösterdiği öğrenildi.



Şekil 4.8: 600°C 'lik ısıtılma işlem sonucunda elde edilen nanoparçacıkların görüntüsü.



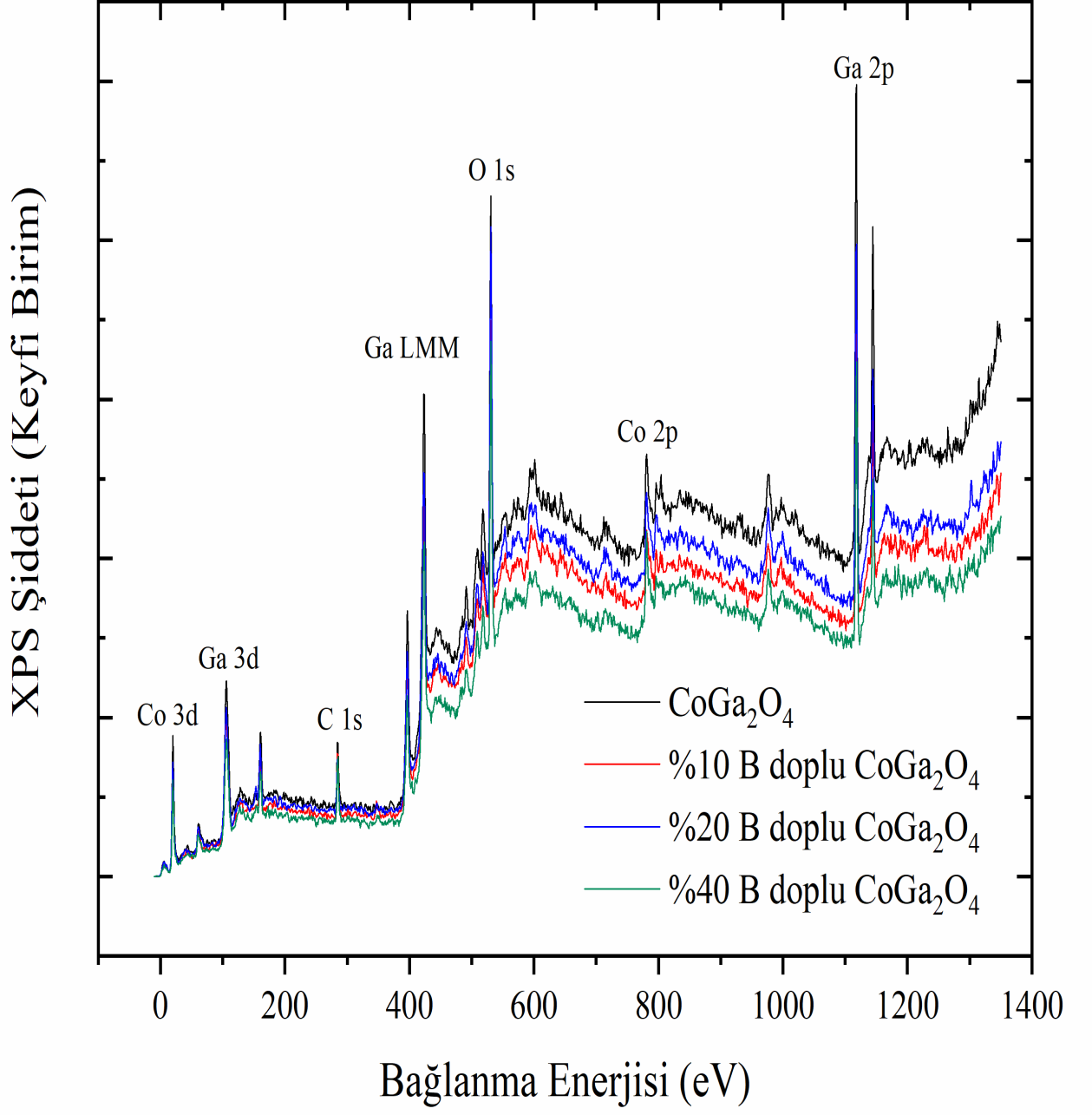
Şekil 4.9: 900°C’lık ısıtıl işlem sonucunda elde edilen nanoparçacıkların görüntüsü.



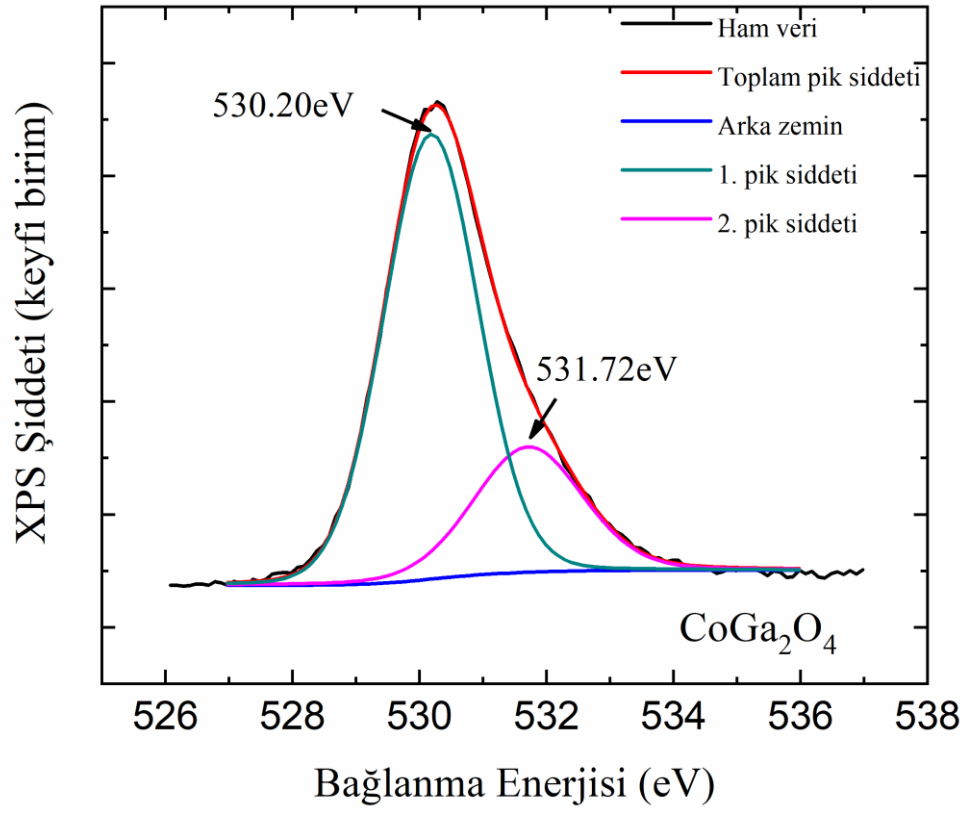
Şekil 4.10: 1200°C’lik ısıtılma işlemi sonucunda elde edilen nanoparçacıkların görüntüsü.

4.3. X-IŞINI FOTOELEKTRON SPEKTROSKOPİSİ (XPS) ÖLÇÜMLERİ

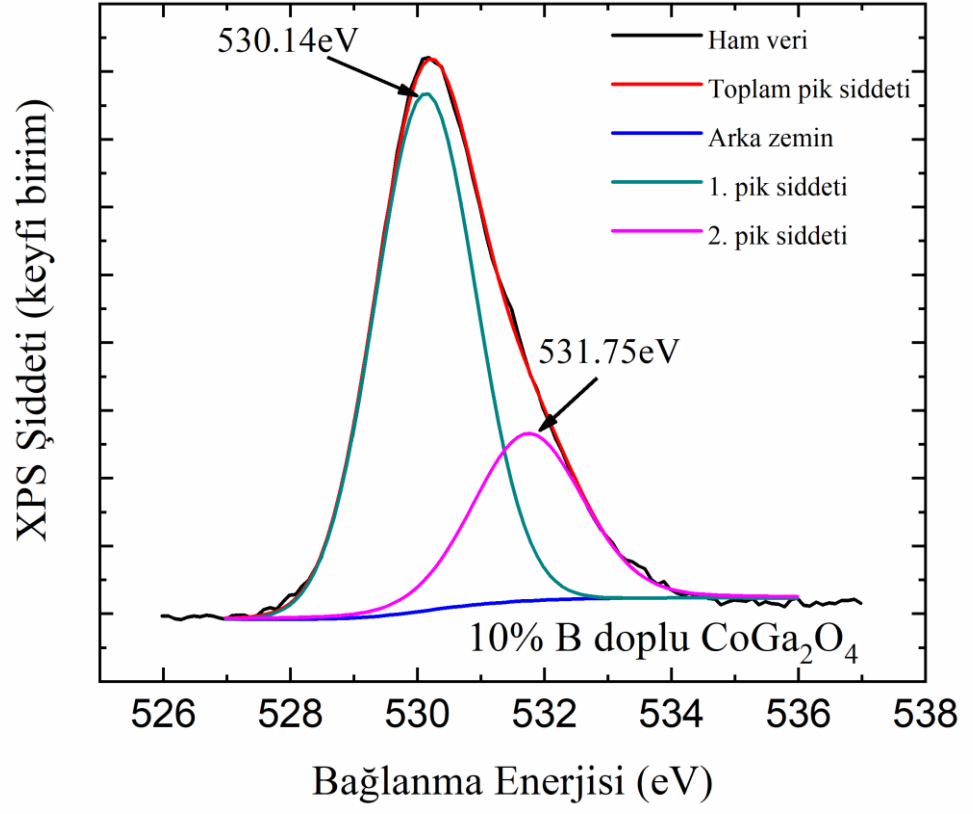
Kristal yapısını anlayabilmek için kullanılan diğer bir analiz yöntemi ise XPS’tir. XPS ölçümünü yapma sebebimiz atomlarının konumları belirlenen yapıda bulunmasını anlamak ve bor katkısının malzeme içerisindeki yerini öğrenmek içindir. Bu ölçüm yöntemi saf, %10, %20 ve %40 B katkılı CoGa_2O_4 örnekleri için gerçekleştirilmiştir. Oksit malzemelerde ölçüm yapılmadan önce Karbon (C) 1s pikinin 284.5eV olarak sabit alınması gerekmektedir. Ölçümler ilk başta 0-1400eV arası tarama spektrumu ile başlayıp ardından Co3d, Ga3d, B1s, O1s ve Ga2p bölgelerine odaklanılarak yapıldı. Genel tarama sonucu Şekil 4.11’de, bor ve oksijen elementi odaklı tarama aralık sonuçları Şekil “12-18 arasında gösterildi.



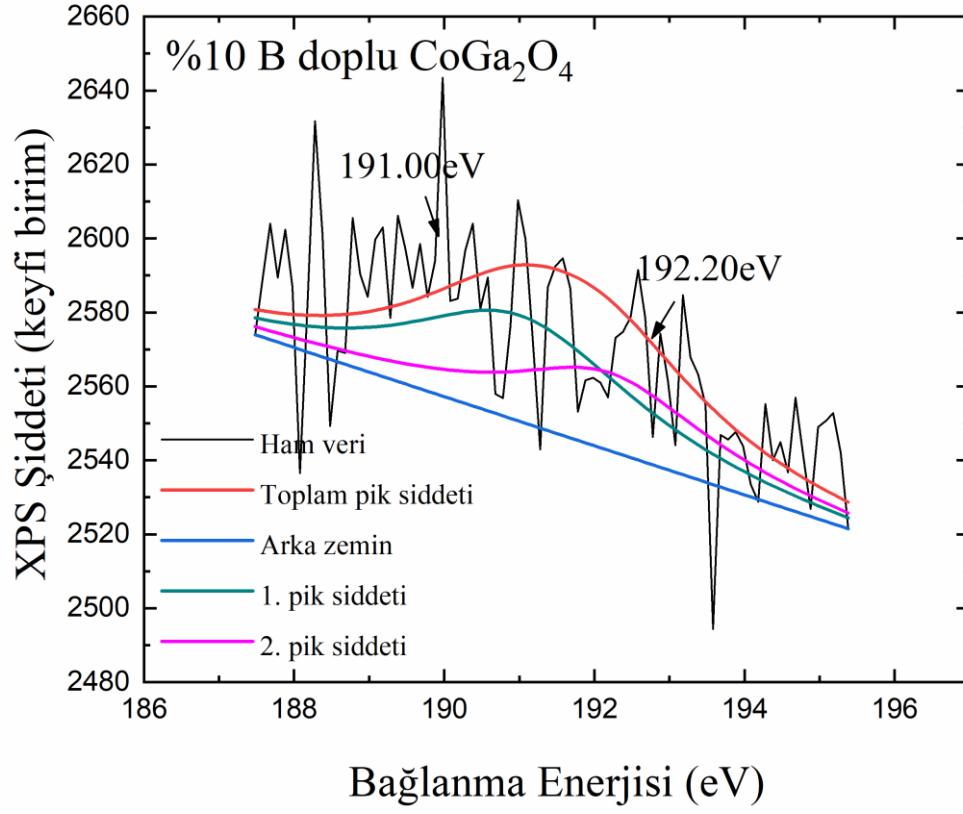
Şekil 4.11: CoGa₂O₄, %10 bor katkılı CoGa₂O₄, %20 bor katkılı CoGa₂O₄ ve %40 bor katkılı CoGa₂O₄ örneklerin XPS desenleri.



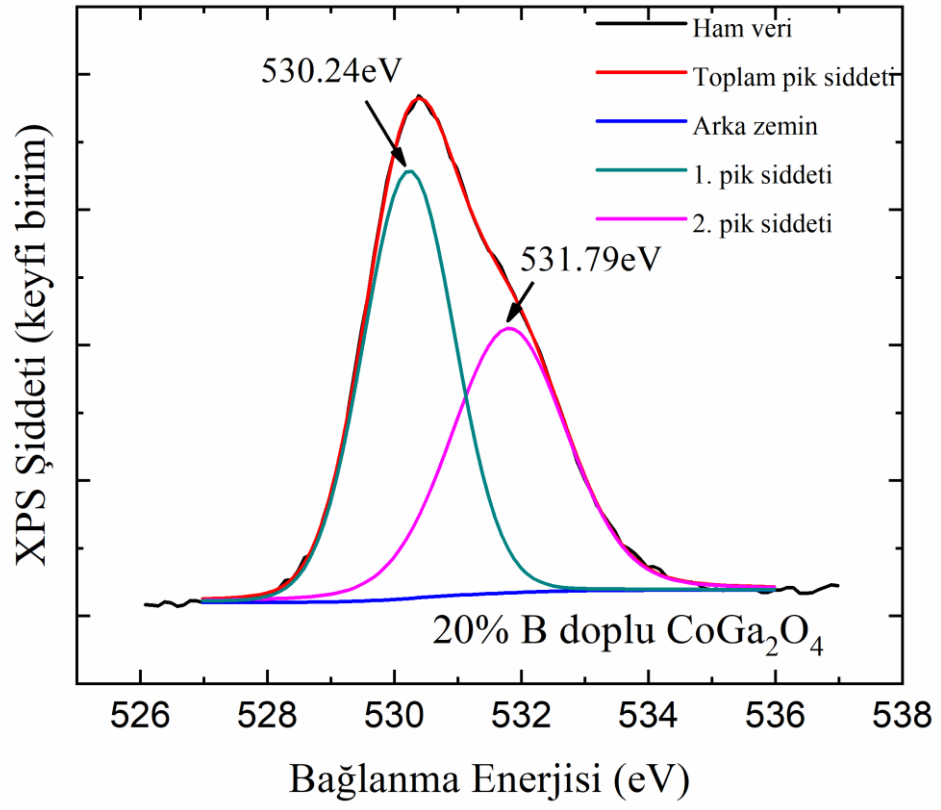
Şekil 4.12: CoGa₂O₄ örneğinde O atomunun bağlanma enerjisinin XPS deseni.



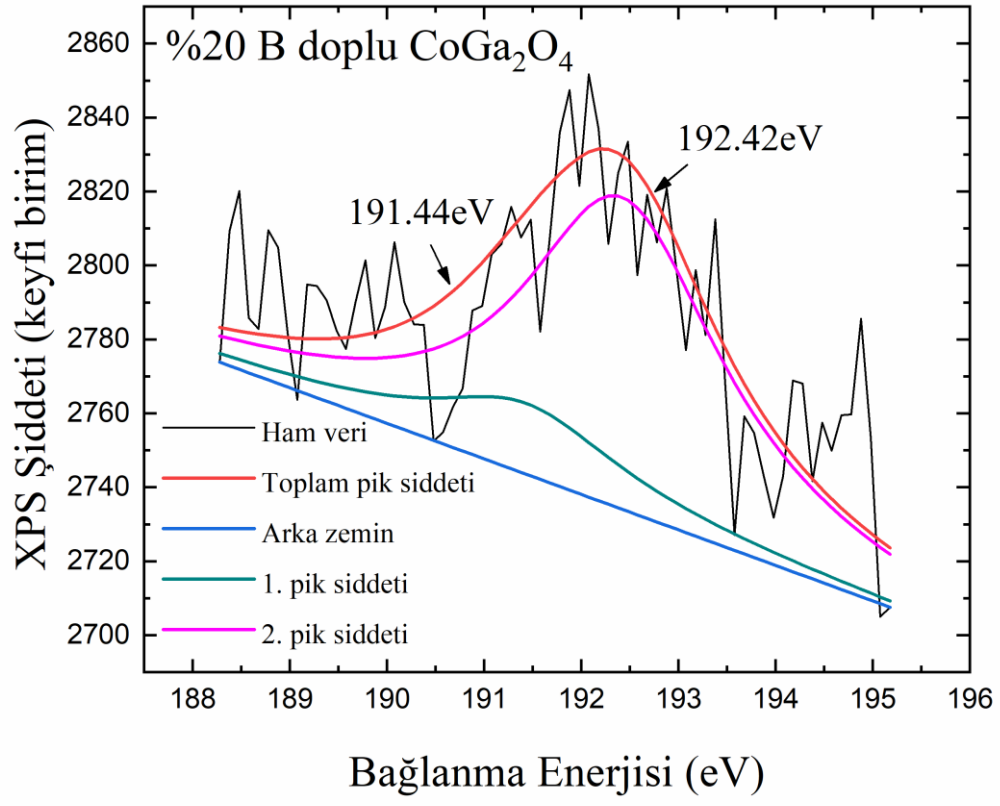
Şekil 4.13: %10 Bor katkılı CoGa_2O_4 örneğinin O atomu bağlanma enerjisinin XPS deseni.



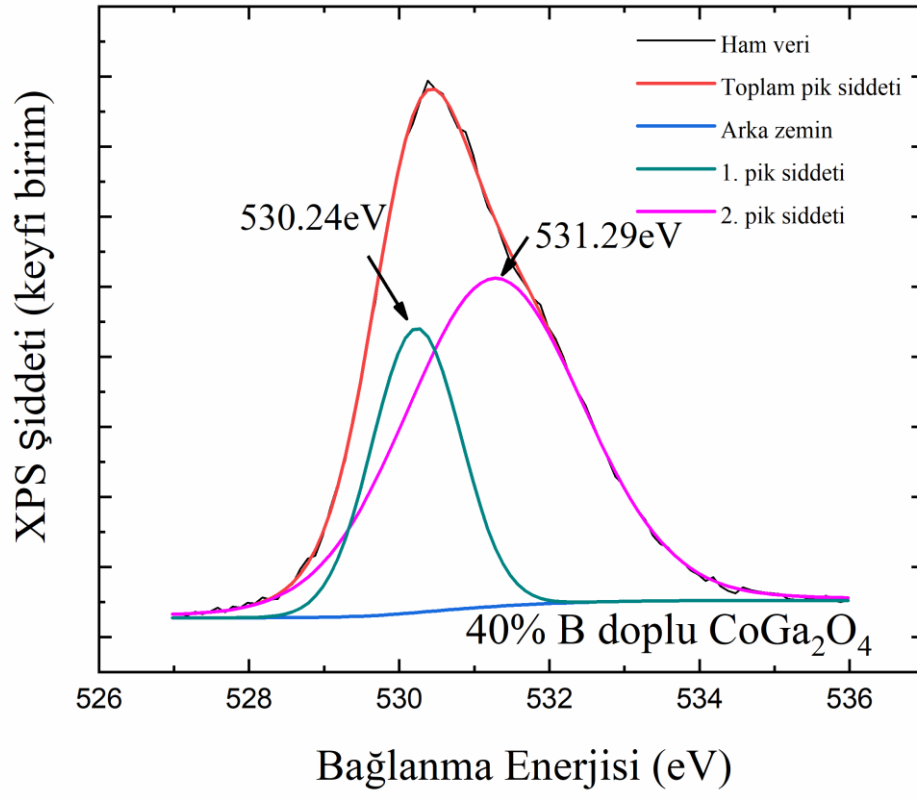
Şekil 4.14: %10 Bor katkılı CoGa_2O_4 örneğinin B atomu bağlanma enerjisinin XPS deseni.



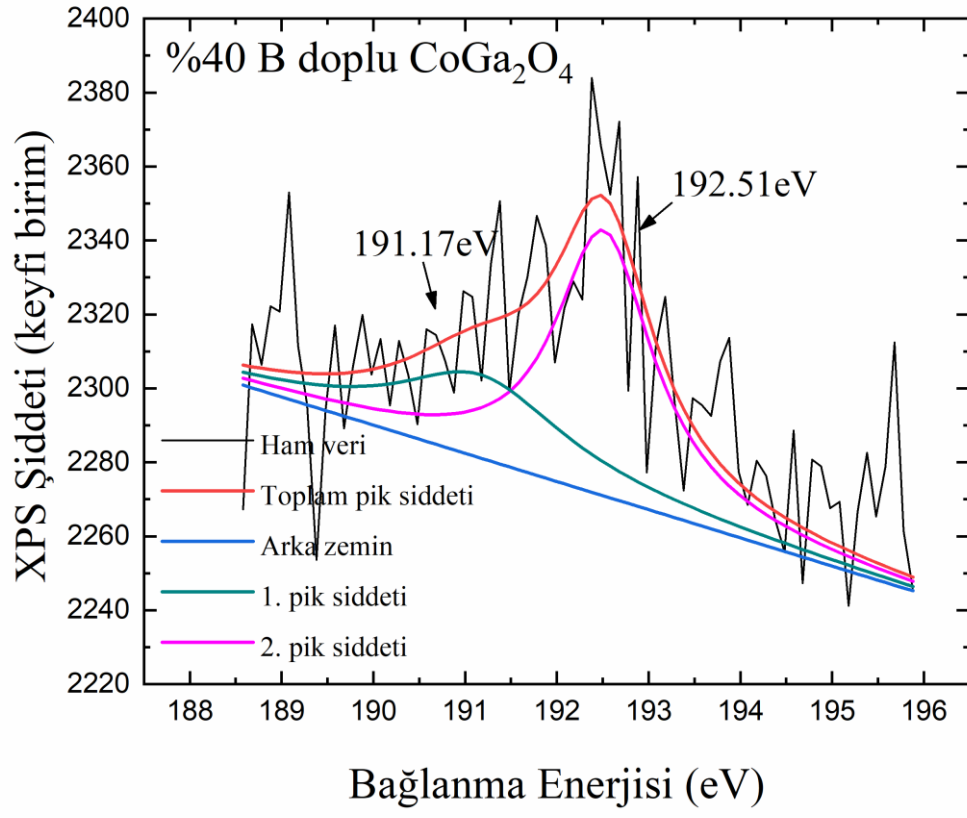
Şekil 4.15: %20 Bor katkılı CoGa_2O_4 örneğinin O atomu bağlanma enerjisinin XPS deseni.



Şekil 4.16: %20 Bor katkılı CoGa_2O_4 örneğinin B atomu bağlanma enerjisinin XPS deseni.



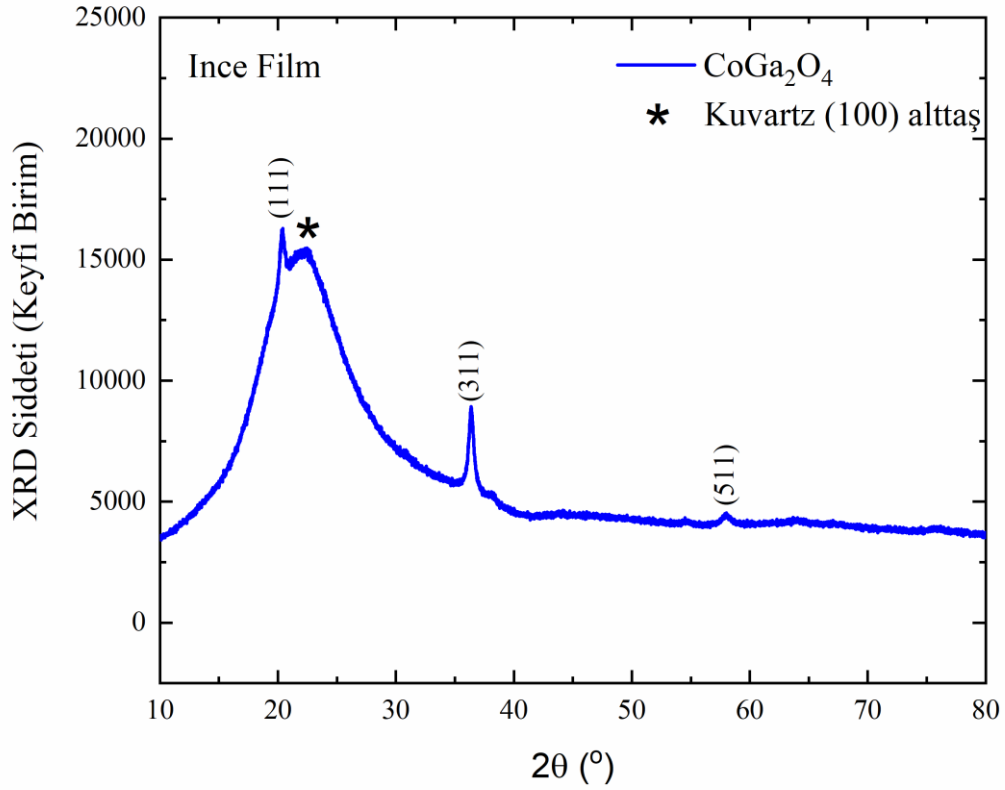
Şekil 4.17: %40 Bor katkılı CoGa_2O_4 örneğinin O atomu bağlanma enerjisinin XPS deseni.



Şekil 4.18: %40 Bor katkılı CoGa_2O_4 örneğinin B atomu bağlanma enerjisinin XPS deseni.

4.4. İNCE FİMLERDE XRD

CoGa₂O₄ ince filminin kristal analizi için XRD yöntemi kullanıldı. Kuvartz alttaşlar üzerine büyütülen ince filmin kırınım deseni Şekil 4.19’da gösterildi. Toz CoGa₂O₄ kristal yapısı ile karşılaştırıldığında kristal yönelimi olduğu gözlemlendi. CoGa₂O₄ PDF#00-011-0698 kartı ile kıyaslanan kırınım deseninde (220) ve (222) periyodikliğinin olmadığı saptandı. Kristal yöneliminin (111) Miller indisli yüzey ve paralel yüzeylerde olduğu öğrenildi.



Şekil 4.19: CoGa₂O₄ ince filminin XRD deseni.

4.5. UV-VIS SPEKTROFOTOMETRE

Sentezlenen ince filmlerin optik özellikleri UV-VIS Spektroskopisi yöntemiyle incelendi. İnce filmlerin geçirgenlikleri bu yöntemle ölçüldü. Filmlerin yasak enerji bant aralıklarını öğrenmek için Eşitlik 4.1’de gösterilen Tauc-Plot yöntemiyle optik veriler analiz edildi.

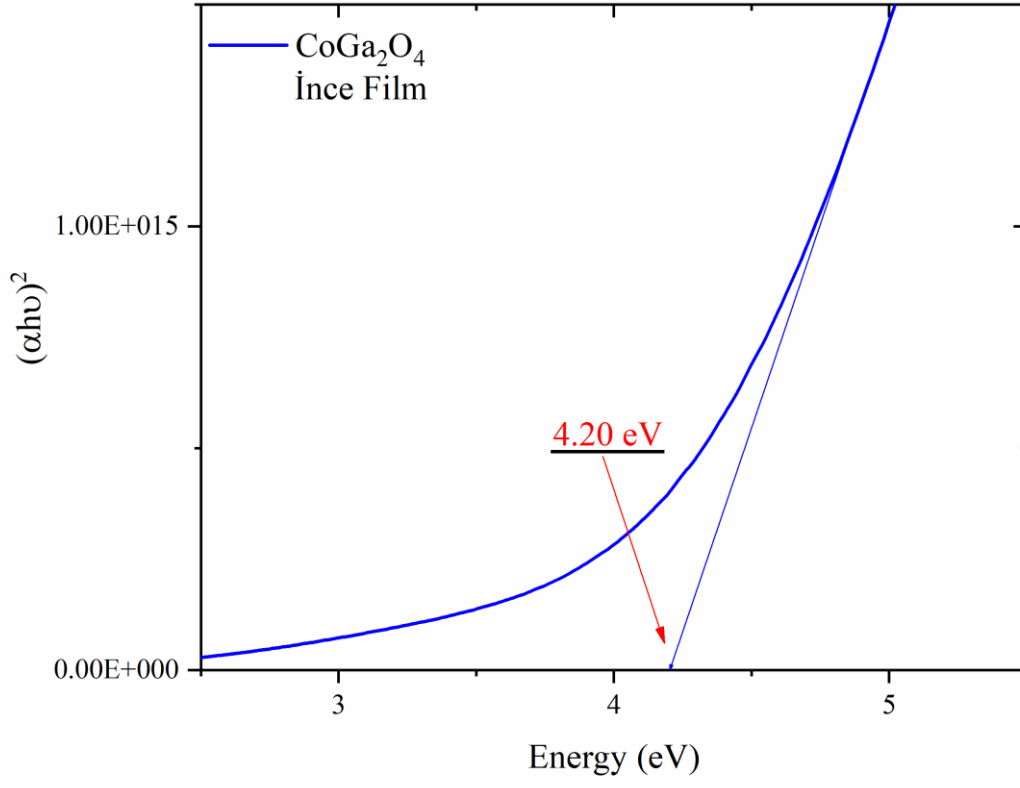
$$\alpha = \frac{\beta}{hv} (hv - E_g)^n \quad 4.1$$

$$(\alpha hv)^{\frac{1}{n}} = \beta (hv - E_g) \quad 4.2$$

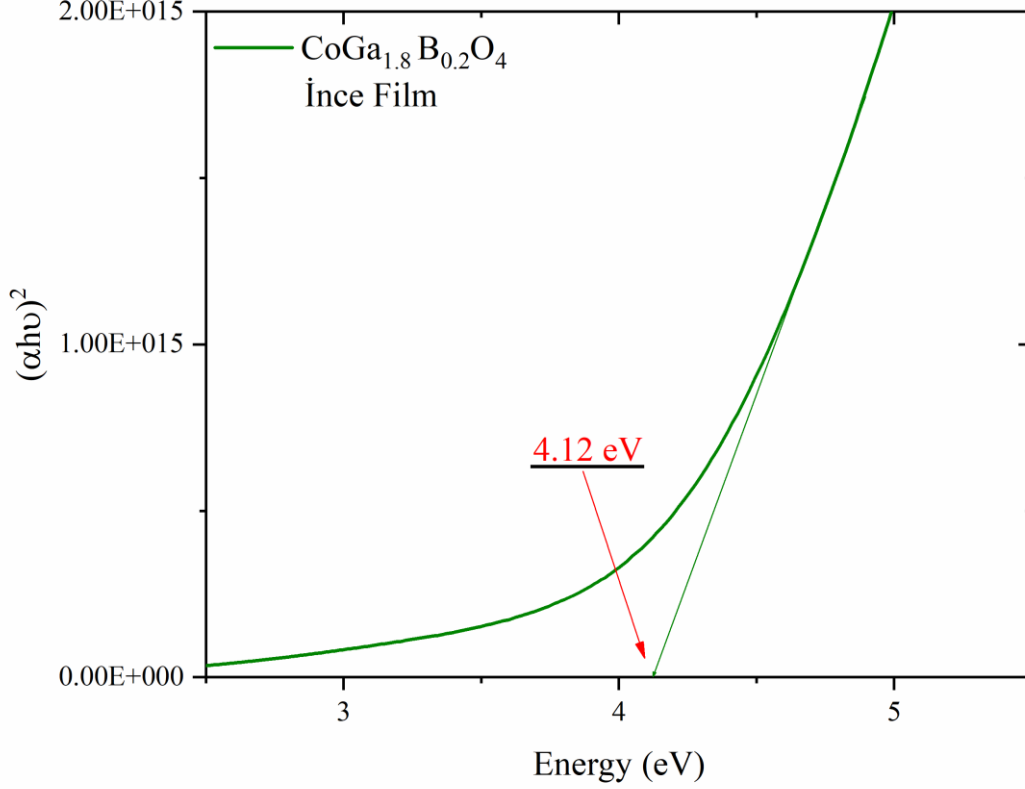
Tauc-Plot denkleminde gösterilen α absorpsiyon katsayısı, β sabit katsayı, h Plank sabiti, v frekans, E_g yasak enerji bandı, n geçiş modu kuvvet faktörü olarak bilinmektedir. Kuvvet faktörü değerlik ve iletim bandı arasında kayma olmadan direk geçişi gösteriyorsa $n=1/2$ değerini, bantlar arasında kayma olmasında dolayı indirek geçişe sahipse $n=2$ değerini alır. Örneklerin geçişleri direk geçişli bant aralığı hesabına göre yapıldığı için $(\alpha hv)^{1/n}$ eksenini $(\alpha hv)^2$ şekline dönüşmüştür (Hassanien & Akl, 2015).

$$E = hv = \frac{hc}{\lambda} \quad 4.3$$

Yukarıda eşitlik 4.4’te E , h , v , c ve λ sırasıyla enerji, Plank sabiti, frekans, ışık hızı ve dalga boyuna tekabül etmektedir. Eşitlik 4.1 ve eşitlik 4.2’ten yararlanılarak x eksenini formül enerji deki parametreye bağlı, y eksenini ise αhv şeklinde çizdirilmiştir. Tauc-Plot teorisine göre çizdirilen grafikler Şekil 4.20 ve Şekil 4.21 ‘de elde edilmiştir. Burada gösterilen değerlere göre CoGa_2O_4 ’ün bant aralığı 4.20eV ve %20 B katkılı örnek için 4.12eV elde edildi. Bu sonuçlara bakılarak CoGa_2O_4 ün 4.20eV olan bant aralığı örgüde artan bor katkısı oranıyla doğrudan daraldığı tespit edildi.



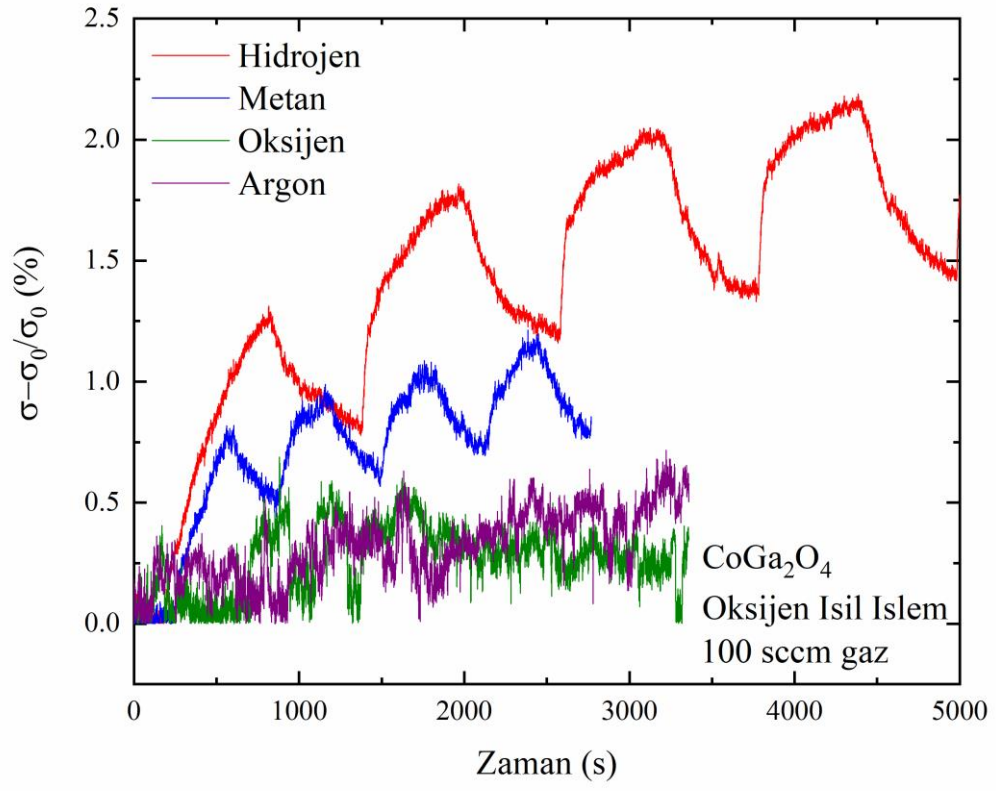
Şekil 4.20: Saf CoGa_2O_4 örneğinin Tauc-Plot fonksiyonu ile hesaplanan bant aralığı.



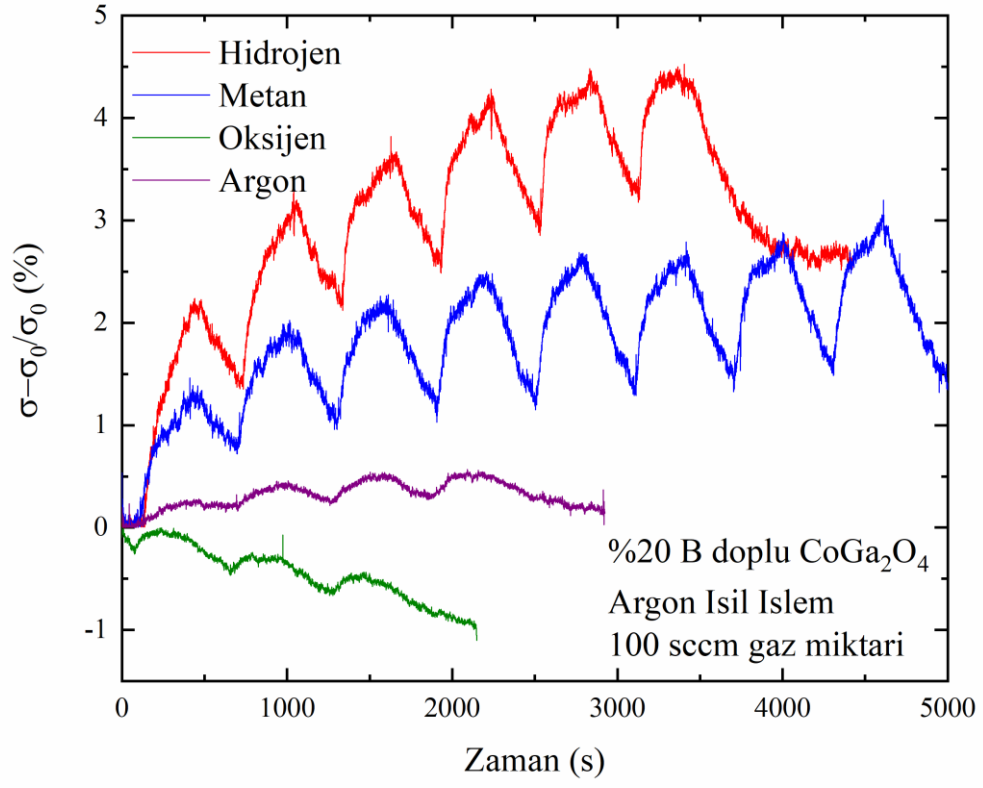
Şekil 4.21: %20 B katkılı CoGa_2O_4 ince filminin Tauc-Plot fonksiyonu ile hesaplanan bant aralığı.

4.6. İNCE FİLMLERDE GAZ ALGILAMA

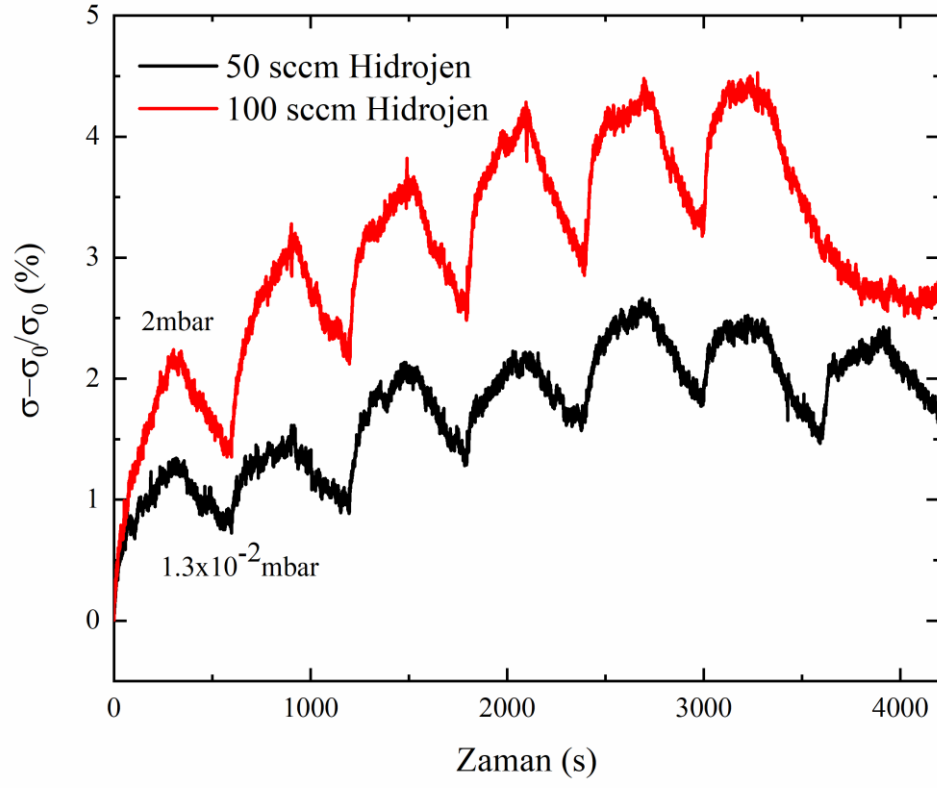
Katkılı ve katkısız CoGa_2O_4 ince filmlerinde H_2 , CH_4 , O_2 ve Ar gazlarının duyarlılıkları incelendi. İnce filmlerde gaz hassasiyet ölçümleri sistemin kararlı hale geldiği 1.3×10^{-2} mbar taban basıncında başlatıldı. Vakum sistemine gönderilen 100sccm'lik gaz miktarı ile ~2mbar basınca çıktığı ölçüldü. Her örnek için 5dk'lık algılama bırakma döngüleri oluşturuldu. Saf CoGa_2O_4 örneği için elde edilen gaz algılama değerleri Şekil 4.22'de gösterildi. B katkısıyla ortaya çıkan değişim Şekil 4.23'de ölçülen %20 B katkılı örnek için gösterildi. Bunun yanısıra filmlerdeki gaz hassasiyet duyarlılığı konsantrasyon farkıyla Şekil 4.24'te ortaya koyuldu. H_2 'nin yüzey dolum boşalım döngüsü Şekil 4.25'te gösterildi.



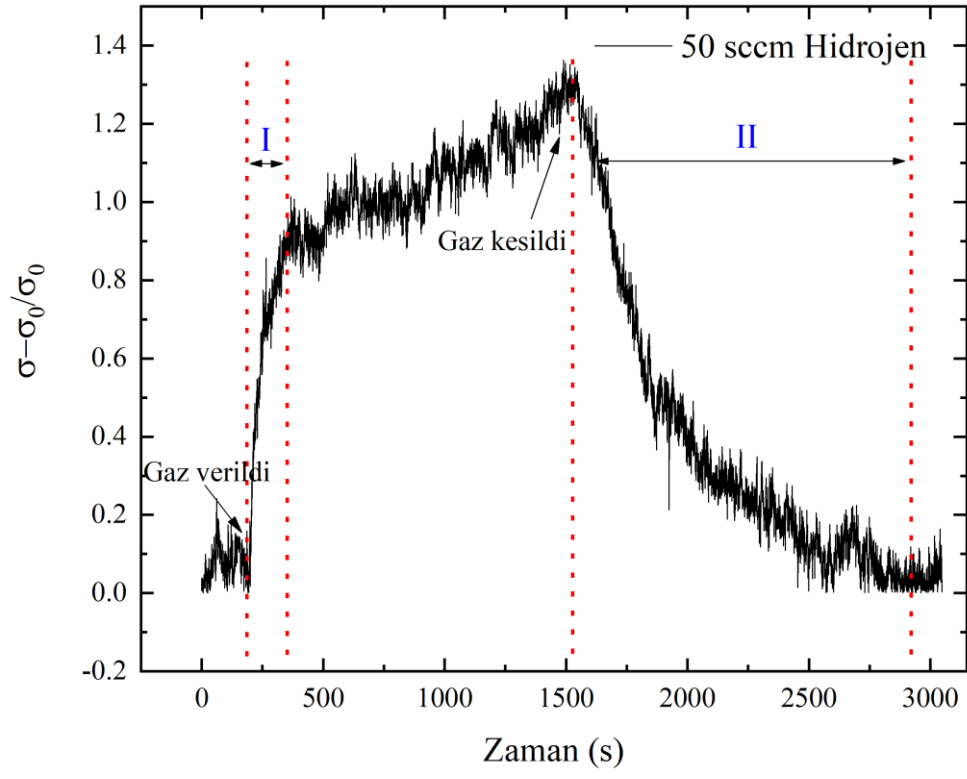
Şekil 4.22: Saf CoGa₂O₄ ince filminin zamana göre H₂, CH₄, O₂ ve Ar gazlarına verdiği tepki.



Şekil 4.23: %20 B katkılı CoGa_2O_4 ince filminin zamana göre H_2 , CH_4 , O_2 ve Ar gazlarına verdiği tepki.



Şekil 4.24: %20 B katkılı CoGa_2O_4 ince filminin zamana göre 50 ve 100sccm H_2 gazına verdiği tepki.



Şekil 4.25: %20 B katkılı $CoGa_2O_4$ 'i 50 sccm H_2 depolama kabiliyeti. I. bölge gaz dolumu, II. bölge ise gaz boşalımını göstermektedir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmanın amacı saf ve bor katkılı CoGa_2O_4 parçacıklarının ilk defa sitrat sol-jel kimyasal yöntem kullanarak sentezlemek ve örneklerin yapısal analiziyle hidrojen depolama kabiliyetini incelemektir. X-ışını kırınım desenleri B katkılı ve saf CoGa_2O_4 parçacıklarının yapısında farklı bir bileşik veya element olmadan malzemelerin sentezlendiğini gösterdi. Bor katkısının yapı içerisinde +2'lik tetrahedral veya +3'lük oktahedral alanlarda işgal edildiği yerlerin anlaşılması için Rietveld arındırma yöntemi kullanıldı.

Tablo 3'de B katkılı CoGa_2O_4 örnekleri için yapılan üç farklı çeşit analiz sonuçları gösterilmektedir. Bu işlemlerden ilki B atomunun yalnızca Co^{+2} alanlara yerleşmesi, ikincisi B atomunun Ga^{+3} alanlara yerleşmesi ve üçüncüsü ise hem Co^{+2} hem de Ga^{+3} alanlara yerleşmesi sonucuna dayanmaktadır. İlk iki durumda B iyonlarının her iki alanları işgal ettiği bilgisi alındığı ve bunun daha kararlı sonuca varılması için hem tetrahedral hem de oktahedral alanlardaki yerleşme sonucu üzerinde ağırlıkla duruldu.

Analizin başarıyla sonuçlandığını görmek için diğer bir doğrulama yöntemi ise R ve χ^2 değerlerinin 12 ile 1 değerleri arasında bir değer yaklaşması gerekliliğidir (Mccusker et al., 1999)(Toby, 2008). Elde ettiğimiz R değerleri saf ve %10, %20 ve %40 B katkılı CoGa_2O_4 için sırasıyla 5.61, 5.73, 5.63 ve 6.38 olduğu χ^2 değerlerinin ise 1.04, 1.05, 1.03 ve 1.07 olduğu sonuçlarına varıldı. XRD deseni üzerinde Pseudo Voigt dağılım fonksiyonu ile oluşturulan hesaplanma eğrisinin aradaki farkı çok küçük miktara indirmesiyle kurulan modelin fiziksel olarak anlamlı sonuçlar verdiği R faktör ve χ^2 değerlerinin anlamlılığıyla tasdik edildi. Böylece bor atomlarının yapı içerisindeki işgal ettiği yerlerin bilgisi ve oksijen miktarındaki değişimler Tablo 4'te gösterildi.

Tablo 3: Bor atomlarının Co^{+2} ve Ga^{+3} iyonları yerine farklı şekilde yerleşmesi sonucu elde edilen χ^2 , R faktörü ve örgü parametresi değerleri

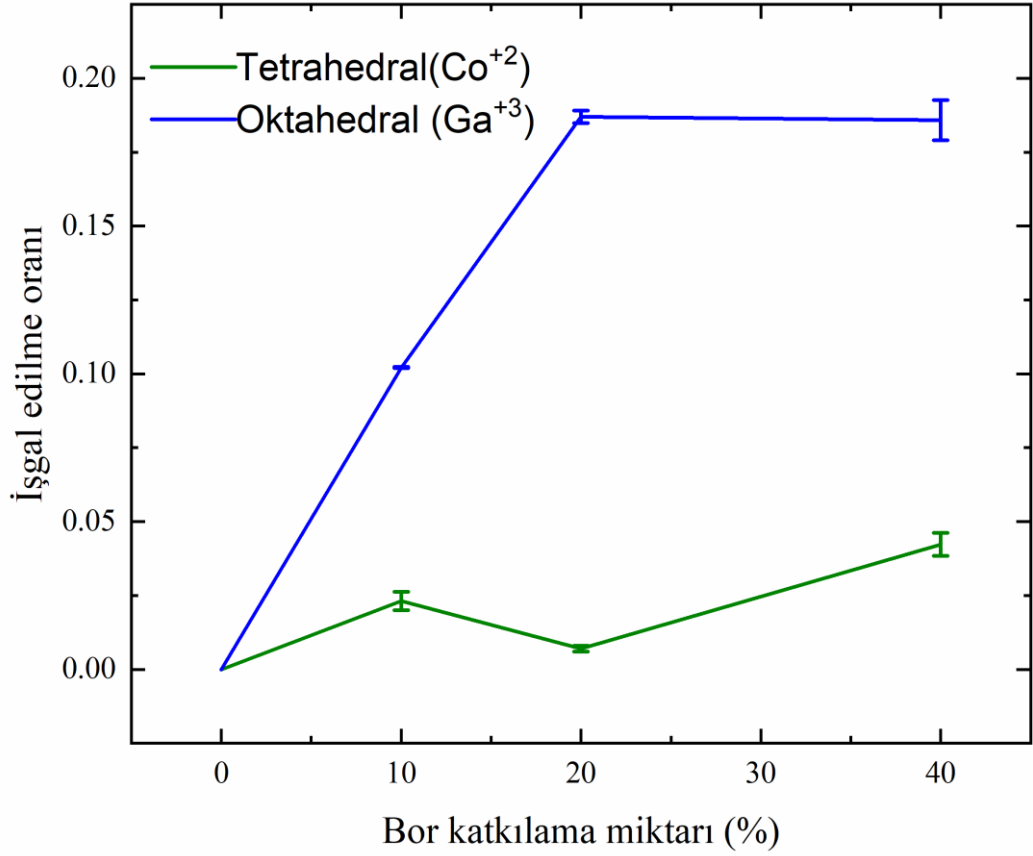
	Bor Katkı Oranı (%)	χ^2	R Faktör	a(Å)
CoGa₂O₄	0	1,04	5,61	8,325923
Co⁺² yerine yerleşen Bor	10	1,05	5,73	8,326632
	20	1,04	5,67	8,327928
	40	1,07	6,41	8,332273
	10	1,05	5,73	8,326462
Ga⁺³ yerine yerleşen Bor	20	1,04	5,64	8,327944
	40	1,07	6,4	8,332144
	10	1,05	5,73	8,328109
	20	1,03	5,63	8,328898
Co⁺² ve Ga⁺³ yerine Bor	40	1,07	6,38	8,327868

Tablo 4: Bor katkılanması sonucu bor atomlarının tetrahedral ve oktahedral alanları aynı anda işgal etme oranları ve oksijen miktarındaki değişim.

	Bor Katkı Oranı (%)	Tetrahedral Alan		Oktahedral Alan		O
		Co ⁺²	B ⁺³	Ga ⁺²	B ⁺³	
Co⁺² ve Ga⁺³ yerine Bor	10	0,47683	0,02314	0,77817	0,10212	1,68486
	20	0,46796	0,007	0,76486	0,18696	1,5088
	40	0,41922	0,41922	0,63386	0,18587	1,53288

Analizler sonucunda elde edilen, Tablo 3 ve Tablo 4'te gösterilen verilerin incelenmesinin ardından saf CoGa_2O_4 malzemesinin örgü parametresi 8.3259Å olduğu ve artan bor katkısı ile de örgü parametresinin arttığı belirlendi. Örgü parametrelerinin %10 B katkılı CoGa_2O_4 örneği için 8.3261Å ve %20 B katkılı CoGa_2O_4 örneği için doğru oranlı bir artışla 8.3289Å olduğu gözlemlendi. Yalnız %40 B katkılı örneğinin değerinin 8.3279Å' a düşmesinin doğru

orantılı olmayıp bor katkısının işgal ettiği alanlarla direk orantılı olduğu tespit edildi. Bor katkısına bağlı işgal alanları tetrahedral alanlardaki Co^{+2} ve oktahedral alanlardaki Ga^{+3} iyonları yerine yerleşmesi Şekil 5.1 'de gösterilmiştir. Bu değerlere bakıldığında bor iyonlarının %10 ve %20 katkılama durumları için Ga^{+3} iyonik alanlarını öncelikli olarak işgal ettiği ve 0.186 ± 0.001 'lik değeri ile oktahedral alanlarda doygunluğa ulaştığı görülmektedir. Bu doygunluktan sonra B katkısı tetrahedral alanlara yerleşerek %40 B katkılı örneğin örgü parametresini $8.3279\text{\AA}$ değerine düşürdüğü anlaşıldı.



Şekil 5.1: Bor katkı miktarına bağlı tetrahedral ve oktahedral alanlardaki işgal edilme oranları.

Örgü parametre değerleri değişimi ve yapı içerisinde işgal edilen alanların oranı bor elementinin Ga^{+3} iyonlu alanları yani oktahedral alanları öncelikle tercih ettiği ve belirli bir

eşik seviyesinden sonra ise Co^{+2} 'lik tetrahedral alanları işgal etmeye başladı öğrenildi. Malzemelerin 600°C 'de sentezlenebilirdiği ve bu sayede geleneksel seramik sentezleme yöntemiz katıhal tepkimesine kıyasla oldukça düşük sıcaklıkta bu yapının elde edildiği gösterildi. Parçacıkların ortalama boyutları 600°C 'de yapılan ısıtıl işlem sonucunda 200nm altında yer alırken artırılan sıcaklıkla birlikte ortalama $1\mu\text{m}$ değerine yaklaştığı tespit edildi.

XPS ölçümleri genel tarama olarak 0-1200eV arasında yapıldı. Malzeme yapısında gerçekleşen değişimlerin bor ve oksijen üzerinde değişiklik gösterdiği Tablo 5, Tablo 6'da sergilendi.

Bor katkılı örneklerin Şekil 14, Şekil 16 ve Şekil 18'de de görüldüğü üzere bor katkısının şiddetinin düşük olduğu görülmektedir. Bunun sebebinin bor atomlarının hepsinin katkı atomu olarak değil, yapı içerisine de dağılımından kaynaklıdır.

Tablo 5: Bor katkılı CoGa_2O_4 parçacıklarının B 1s elektronik seviyesi değerleri (Chatterjee et al., 2014)(Ahn et al., 2018)

Örnek İsmi	B 1s seviyesinin Bağlanma Enerjileri (eV)	
	B^{+3} iyonlarının bağlanma enerjisi	O=B-B=O bağlarının bağlanma enerjisi
%10 B katkılı CoGa_2O_4	191.00 ± 0.08	192.20 ± 0.06
%20 B katkılı CoGa_2O_4	191.44 ± 0.05	192.42 ± 0.04
%40 B katkılı CoGa_2O_4	191.17 ± 0.06	192.51 ± 0.03
Bor elementi	191.4	192.5

Tablo 6: Saf ve bor katkılı CoGa_2O_4 parçacıklarının O 1s elektronik seviyesi değerleri (Mindru et al., 2012)(Chiang et al., 2015)

	O 1s seviyesinin Bağlanma Enerjileri (eV)	
Örnek İsmi	M-O (M:Ga, Co) spinel örgüde bağları	Düşük oksijen ve kirlilikten kusur noktaları
CoGa_2O_4	530.18 ± 0.04	531.71 ± 0.01
%10 B katkılı CoGa_2O_4	530.12 ± 0.03	531.74 ± 0.02
%20 B katkılı CoGa_2O_4	530.23 ± 0.02	531.80 ± 0.01
%40 B katkılı CoGa_2O_4	530.23 ± 0.03	531.26 ± 0.02
Oksijen elementi	530.4	532.5

B 1s enerji seviyeleri 191.4 ± 2 eV ve 192.2 ± 2 eV olarak iki şekilde fit edildi. Bu enerji seviyelerinin oluşması borun oksitlenme sonucu yaptığı bağlardan kaynaklandığı bilinmektedir (Ahn et al., 2018)(Chiang et al., 2015)(Wang et al., 1993). Bağlanma enerji değerlerinde 187 eV civarında pikin gözlemlenmemesi yapı içerisinde B-B bağlarının olmadığına göstergesidir. Diğer bir bağlanma seviyesi olan 193.5eV ve düşük enerji seviyelerinde pikin gözlemlenmemesi B-O bağıyla kurulmuş olabilecek B_2O_3 (boron trioksit) gibi fazlarında malzeme içerisinde bulunmadığının göstergesidir. Birinci pik olarak nitelendirilecek 191.4 ± 2 eV piki B^{+3} atomlarının arayer kusurlarıyla ilişkilidir. Şekil 14, Şekil 16 ve Şekil 18'e bakıldığında bor katkısının artmasıyla birinci pikin şiddetinin sabit kaldığı ikinci pik olarak nitelendirilen 192.2 ± 2 eV şiddetinin artış gösterdiği gözlemlendi. Burada ikinci pikin şiddetinin artmasıyla katkı atomlarının arttığı ve birinci pikin ise değişmemesiyle arayer kusurlarının sabit değerlerde kaldığı gözlemlendi. İkinci pikin bağlanma enerji seviyesinin $\text{O}=\text{B}-\text{B}=\text{O}$ bağıyla ilişkili olduğu belirlendi. Bu bağ yapısı $\text{O}=\text{B}-\text{M}=\text{O}$ yapısına dönüşerek M yerine Ga^{+3} veya Co^{+2} atomlarının bağ yapıp örgü içerisine yerleştiği ve buna bağlı olarak bor katkısıyla ikinci pikin şiddetinin arttığı görüldü. Böylece B katkısının Ga^{+3} ve Co^{+2} yerine yerleşerek oktahedral ve tetrahedral alanları işgal ettiği tespit edildi.

Bor katkı atomunun örgü içerisine yerleşmesi ve miktarının artmasıyla O 1s enerji bağının da değiştiği gözlemlendi ve bu değerler Şekil 12, Şekil 13, Şekil 15 ve Şekil 17'de gösterildi. Bor katkısını belirleyebilmek için oksijenin O 1s düşük enerjisi olarak gösterilen 530.2eV değerindeki pikin ve O 1s yüksek enerjisi olarak gösterilen 531.7eV'luk iki adet bağlanma

enerjisine sahip olduğu analiz edildi. Bağlanma enerjileri 533 ve 534 eV' ta piklerin gözlemlenmemesiyle yapıda B_2O_3 yapısının olmadığı öğrenildi. Bu sayede malzeme içerisinde harici bir fazın veya kirliliğin girmeden sentezlendiği XPS analiziyle de tasdik edildi. Oksijenin O 1s düşük enerjisinin tetrahedral ve oktahedral alanlardaki O^{2-} iyonu ile bağlantılı olduğu görüldü (Wang et al., 1993). O 1s yüksek enerji pikinin oluşma sebebi ise iki durumdan kaynaklandığı düşünülmektedir. Bunlardan ilki oksijenin malzeme sentezlemesi sırasında miktarının azalmasına dayanıp kusurların oluşmasına dayanmaktadır. Diğer durum ise parçacıkların yüzeyi kaplayan B^{+3} iyonlarından yani oktahedral/tetrahedral alanlardaki veya arayer konumlarında bulunan fazla miktardaki B^{+3} iyonlarından olduğu anlaşılmaktadır (Can et al., 2020). Şekil 18 'de görüldüğü üzere yapı içerisindeki B katkısının O 1s yüksek enerji pikiyle doğru orantılı olduğu tespit edildi. O 1s yüksek enerji pikinin bağlantılı olduğu durumlar;

1. Düşük miktarda B atomunun oktahedral alanlara B^{+3} iyonik halde yerleşmesi
2. Oktahedral alanlardaki belirli eşik seviyesinden sonra, B atomlarının tetrahedral alanlardaki Co^{+2} iyonların yerine yerleşmesi
3. Arayer B^{+3} iyonik kusurların herhangi bir katkılama durumunda da gerçekleştiği belirlendi.

Bu sonuçlara göre O 1s yüksek enerji piki oktahedral alanlardaki Ga^{+3} yerine yerleşen B^{+3} iyonunun etrafını saran oksijen atomlarından ve tetrahedral alanlara ve arayer kusurlarına yerleşen B^{+3} iyonlarının bulunmasına bağlıdır.

XPS sonuçlarından B1s ve O1s bağlanma enerji değişimleri incelenmesiyle B^{+3} iyonlarının örgü içerisinde arayer atomu olarak $O=B-Co=O$ ve $O=B-Ga=O$ bağlarıyla oktahedral alanlara yerleştiği öğrenildi. $CoGa_2O_4$ malzemesinin optik özellikleri incelendiğinde, bor katkısının artmasıyla yapının absorpsiyon özelliğinin artması öğrenildi.

Kristal karakterizasyonu yapılan tozlar ince film olarak RF sputter sisteminde büyütüldü. Ev yapımı düzeneğe büyütülen filmlerin kristal analizi XRD ile öğrenildi. Toz numunelerde görülen XRD deseni ince filmlerde gözlemlenmedi. Tercihli yönelimden dolayı ince filmlerin (111) Miller indisi doğrultusunda yönelimi tespit edildi. İnce filmlerin uv-vis spektrometresi ile geçirgenlik ölçümleri yapıldı. Geçirgenlik sonuçları Tauc-Plot formülü ile bant aralığı hesabında kullanıldı. Saf $CoGa_2O_4$ 'ün bant aralığı 4.20eV olarak bulundu. %20 B katkılı

CoGa₂O₄ sonucu ise 4.12eV olarak elde edildi. Bor element katkısı ile CoGa₂O₄ bant aralığının daraldığı öğrenildi.

Tablo 7: Saf ve katkılı CoGa₂O₄ örneklerin gaz algılama sonuçları

Örnek İsmi	H ₂ (%)	CH ₄ (%)
CoGa ₂ O ₄	2.2	1.2
%20 B doplu CoGa ₂ O ₄	4.4	2.7

Saf ve %20 B katkılı üretilen CoGa₂O₄ ince filmlerin gaz tutma bırakma özellikleri incelendi. Vakum haznesinin kararlı ölçümü olan 1.3×10^{-2} mbar taban basıncında tutuldu. Vakumun düşmesi ile örneklerin iletkenliklerinin arttığı gözlemlendi. Ayrıca direncin ışıktan etkilenmesinden dolayı ölçüm sırasında sistem karanlık ortamda tutuldu. Ölçümler sabit oda sıcaklığında alındı. Filmlerin gaz duyarlılıkları dört farklı gaza göre incelendi. Bunlar Ar, O₂, H₂ ve CH₄ gazlarıdır. Ölçümü alınan gazlar 100 sccm olarak sisteme gönderildi. Gaz ölçümleri ~2mbar basınç altında yapıldı. Öncelikle filmlerin basınç sensörü özelliği Ar gazı ile test edildi. Saf CoGa₂O₄ filminde gürültünün arttığı ve gazın seçilemediği gözlemlendi. %20 katkılı örnekte ise %0.3'den düşük hassasiyetle hissedildi. O₂ ölçümünde ise saf CoGa₂O₄ için gürültü oranı arttığı tespit edildi. % 20 katkılı örnek için ise iletkenliğin azalıp direnç artışına gittiği gözlemlendi. Bu sayede, CoGa₂O₄ ince filmlerinin basınç ve oksijen için kararlı sensör olamayacağı tespit edildi. CoGa₂O₄ ince filmleri H₂ ve CH₄ için ise periyodik olarak gaz tutma-bırakma davranışları sergiledi (Tablo 7'ye bakınız). H₂ algılamada en yüksek iletkenlik değerleri gözlemlendi. Saf CoGa₂O₄'de iletkenlik H₂ için %2.2, CH₄'de ise %1.2 olduğu gözlemlendi. Bor katkılı CoGa₂O₄ ince filmlerinde iletkenliğin H₂ algılamasında arttığı gözlemlendi. %20 B katkılı örneğin H₂ algılaması %4.4 olarak bulundu.

Hidrojen algılama ölçümlerinde anlık gaz algılanma ile salınması sensör ölçümlerinde gözlemlenmektedir. Hızlı cevap verme özelliği sensörlerde gazın yüzeye anlık dolup boşalmasından kaynaklıdır. Aksi taktirde geç dolum/boşaltım sağlanan yüzeyler gazın depolanma bilgisini verir. Şekil 4.25'de görüldüğü üzere H₂'nin saf ve katkılı CoGa₂O₄ için dolma boşalma eğrisi anlık hassasiyete sahip değildir. H₂'nin dolum sağlandıktan sonra düzenli olarak iletkenliğini artırdığı gözlemlendi. Boşaltma sırasında ise geri dönüşün

başlangıç dolun hızıyla aynı olmadığı belirlendi. Bu sonuçlara dayanarak H_2 'nin saf ve katkılı $CoGa_2O_4$ filmleri tarafından yüzeyde tutulduğu sonucuna varıldı.



KAYNAKLAR

- Abdalla, A. M., Hossain, S., Nis, O. B., & Azad, A. T. (2018). *Hydrogen production , storage , transportation and key challenges with applications : A review*. 165(April), 602–627. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.03.088>
- Ahn, H. J., Yoon, K. Y., Kwak, M. J., Park, J., & Jang, J. H. (2018). Boron Doping of Metal-Doped Hematite for Reduced Surface Recombination in Water Splitting. *ACS Catalysis*. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b03184>
- Apelblat, A., & Apelblat, A. (2014). Properties of Citric Acid and Its Solutions. In *Citric Acid*. https://doi.org/10.1007/978-3-319-11233-6_2
- Barsan, N., Koziej, D., & Weimar, U. (2007). Metal oxide-based gas sensor research: How to? *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 121(1), 18–35. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.09.047>
- Bessekhouad, Y., Robert, D., & Weber, J. V. (2003). Synthesis of photocatalytic TiO₂ nanoparticles: Optimization of the preparation conditions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 157(1), 47–53. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(03\)00077-7](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(03)00077-7)
- Brik, M. G., Suchocki, A., & Kamińska, A. (2014). Lattice Parameters and Stability of the Spinel Compounds in Relation to the Ionic Radii and Electronegativities of Constituting Chemical Elements. *Inorganic Chemistry*, 53(10), 5088–5099. <https://doi.org/10.1021/ic500200a>
- Can, M. M., Hassnain Jaffari, G., Aksoy, S., Shah, S. I., & Firat, T. (2013). Synthesis and characterization of ZnGa₂O₄ particles prepared by solid state reaction. *Journal of Alloys and Compounds*, 549, 303–307. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.08.137>
- Can, M. M., Karaman, T., & Shawuti, S. (2020). Optical and structural modification of boron-doped CoGa₂O₄ particles. *Ceramics International*. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.072>
- Chatterjee, B. K., Dey, A., Ghosh, C. K., & Chattopadhyay, K. K. (2014). Interplay of bulk and surface on the magnetic properties of low temperature synthesized nanocrystalline cubic Cu_{1-x}Zn_xFe₂O₄ (x=0.00, 0.02, 0.04 and 0.08). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.04.059>
- Chen, H., Li, G. D., Fan, M., Gao, Q., Hu, J., Ao, S., Wei, C., & Zou, X. (2017). Electrospinning preparation of mesoporous spinel gallate (M₂Ga₂O₄; M[dbnd]Ni, Cu, Co) nanofibers and their M(II) ions-dependent gas sensing properties. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 240, 689–696. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.09.037>
- Chiang, W. H., Chen, G. L., Hsieh, C. Y., & Lo, S. C. (2015). Controllable boron doping of carbon nanotubes with tunable dopant functionalities: An effective strategy toward

- carbon materials with enhanced electrical properties. *RSC Advances*.
<https://doi.org/10.1039/c5ra20664b>
- Danks, A. E., Hall, S. R., & Schnepf, Z. (2016). The evolution of “sol-gel” chemistry as a technique for materials synthesis. *Materials Horizons*, 3(2), 91–112.
<https://doi.org/10.1039/c5mh00260e>
- David Halliday, Resnick, R., & Walker, J. (2011). Fundamentals of Physics 9th Edition. *Fundamentals of Physics*.
- Dey, A. (2018). Semiconductor metal oxide gas sensors: A review. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 229(December 2017), 206–217. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.12.036>
- Dresselhaus, M. S., & Thomas, I. L. (2001). *Alternative energy technologies*. 414(November).
- Eberle, U., Felderhoff, M., & Schüth, F. (2009). *Hydrogen Storage Chemical and Physical Solutions for Hydrogen Storage Angewandte*. 6608–6630.
<https://doi.org/10.1002/anie.200806293>
- Esswein, A. J., & Nocera, D. G. (2007). *Hydrogen Production by Molecular Photocatalysis*. 4022–4047. <https://doi.org/10.1021/cr050193e>
- Feng, C., Yin, W.-J., Nie, J., Zu, X., Huda, M. N., Wei, S.-H., Al-Jassim, M. M., Turner, J. A., & Yan, Y. (2012). Electronic and optical properties of CoX₂O₄ (X = Al, Ga, In) alloys. *Applied Physics Letters*, 100(2), 23901. <https://doi.org/10.1063/1.3676039>
- Gabbott, P. (2008). Principles and Applications of Thermal Analysis. In *Principles and Applications of Thermal Analysis*. <https://doi.org/10.1002/9780470697702>
- Hassanien, A. S., & Akl, A. A. (2015). Influence of composition on optical and dispersion parameters of thermally evaporated non-crystalline Cd₅₀S₅₀-xSex thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 648, 280–290. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.06.231>
- Huang, X. J., & Choi, Y. K. (2007). Chemical sensors based on nanostructured materials. In *Sensors and Actuators, B: Chemical*. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.06.022>
- Lee, K., Ruddy, D. A., Dukovic, G., & Neale, N. R. (2015). Synthesis, optical, and photocatalytic properties of cobalt mixed-metal spinel oxides Co(Al_{1-x}Ga_x)₂O₄. *Journal of Materials Chemistry A*. <https://doi.org/10.1039/c4ta06690a>
- Ley, M. B., Jepsen, L. H., Lee, Y., Cho, Y. W., Colbe, M. B. Von, Dornheim, M., Rokni, M., Jensen, J. O., Sloth, M., Filinchuk, Y., Jørgensen, J. E., Besenbacher, F., & Jensen, T. R. (2014). *Complex hydrides for hydrogen storage – new perspectives*. 17(3).
<https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.02.013>
- Mccusker, L. B., Von Dreele, R. B., Cox, D. E., Louër, D., & Scardi, P. (1999). Rietveld refinement guidelines. *Journal of Applied Crystallography*, 32(1), 36–50.
<https://doi.org/10.1107/S0021889898009856>

- McWhorter, S., O'Malley, K., Adams, J., Ordaz, G., Randolph, K., & Stetson, N. T. (2012). Moderate temperature dense phase hydrogen storage materials within the US department of energy (DOE) H₂ storage program: Trends toward future development. In *Crystals*. <https://doi.org/10.3390/cryst2020413>
- Mindru, I., Gingasu, D., Marinescu, G., Patron, L., Diamandescu, L., Feder, M., Calderon-Moreno, J. M., & Stanica, N. (2012). Tartarate precursors to Co_xZn_{1-x}Ga₂O₄ spinel oxides. *Materials Chemistry and Physics*, 134(1), 478–483. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.03.019>
- Nakatsuka, A., Ikeda, Y., Nakayama, N., & Mizota, T. (2006). Inversion parameter of the CoGa₂O₄ spinel determined from single-crystal X-ray data. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*. <https://doi.org/10.1107/S1600536806011044>
- Niaz, S., Manzoor, T., & Hussain, A. (2015). *Hydrogen storage : Materials , methods and perspectives*. 50, 457–469. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.05.011>
- Niemann, M. U., Srinivasan, S. S., Phani, A. R., Kumar, A., Goswami, D. Y., & Stefanakos, E. K. (2008). *Nanomaterials for Hydrogen Storage Applications : A Review*. 2008. <https://doi.org/10.1155/2008/950967>
- P, D. (1992). CRC Handbook of Chemistry and Physics. *Journal of Molecular Structure*. [https://doi.org/10.1016/0022-2860\(92\)85083-s](https://doi.org/10.1016/0022-2860(92)85083-s)
- Pan, S., Giri, S., & Chattaraj, P. K. (2012). A computational study on the hydrogen adsorption capacity of various lithium—Doped boron hydrides. *Journal of Computational Chemistry*, 33(4), 425–434. <https://doi.org/10.1002/jcc.21985>
- Parker, S. F. (2010). Spectroscopy and bonding in ternary metal hydride complexes—Potential hydrogen storage media. *Coordination Chemistry Reviews*, 254(3), 215–234. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ccr.2009.06.016>
- Paudel, T. R., Zakutayev, A., Lany, S., d'Avezac, M., & Zunger, A. (2011). Doping Rules and Doping Prototypes in A₂BO₄ Spinel Oxides. *Advanced Functional Materials*, 21(23), 4493–4501. <https://doi.org/10.1002/adfm.201101469>
- Perkins, J. D., Paudel, T. R., Zakutayev, A., Ndione, P. F., Parilla, P. A., Young, D. L., Lany, S., Ginley, D. S., Zunger, A., Perry, N. H., Tang, Y., Grayson, M., Mason, T. O., Bettinger, J. S., Shi, Y., & Toney, M. F. (2011). Inverse design approach to hole doping in ternary oxides: Enhancing p-type conductivity in cobalt oxide spinels. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 84(20), 1–8. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.205207>
- Playford, H. Y., Hannon, A. C., Tucker, M. G., Lees, M. R., & Walton, R. I. (2013). Total neutron scattering investigation of the structure of a cobalt gallium oxide spinel prepared by solvothermal oxidation of gallium metal. *Journal of Physics Condensed Matter*, 25(45). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/25/45/454212>
- Ren, J., Musyoka, N. M., Langmi, H. W., Mathe, M., & Liao, S. (2016). ScienceDirect Current research trends and perspectives on materials-based hydrogen storage solutions :

- A critical review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(1), 289–311. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.11.195>
- Rietveld, H. M. (1967). Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallographica*. <https://doi.org/10.1107/s0365110x67000234>
- Rodríguez-Carvajal, J. (1993). Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Physica B: Physics of Condensed Matter*, 192(1–2), 55–69. [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(93\)90108-I](https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90108-I)
- Schubert, U. (2015). The Sol–Gel Handbook: Synthesis, Characterization, and Applications. In *The Sol–Gel Handbook: Synthesis, Characterization, and Applications*. <https://doi.org/10.1002/9783527670819.ch01>
- Sciences, E. M. (2010). *Hydrogen: the future energy carrier*. 3329–3342. <https://doi.org/10.1098/rsta.2010.0113>
- Society, M. P. (2007). *Hydrogen: An Overview*. 3900–3903. <https://doi.org/10.1021/cr050200z>
- Sutka, A., & Gross, A. (2016). *Sensors and Actuators B: Chemical Spinel ferrite oxide semiconductor gas sensors*. 222, 95–105. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.08.027>
- Swirhun, S. E., Kwark, Y.-., & Swanson, R. M. (1986). Measurement of electron lifetime, electron mobility and band-gap narrowing in heavily doped p-type silicon. 1986 *International Electron Devices Meeting*, 24–27. <https://doi.org/10.1109/IEDM.1986.191101>
- Toby, B. H. (2008). R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? *Powder Diffraction*, 21(01), 67–70. <https://doi.org/10.1154/1.2179804>
- Tsao, J. Y., Chowdhury, S., Hollis, M. A., Jena, D., Johnson, N. M., Jones, K. A., Kaplar, R. J., Rajan, S., Van de Walle, C. G., Bellotti, E., Chua, C. L., Collazo, R., Coltrin, M. E., Cooper, J. A., Evans, K. R., Graham, S., Grotjohn, T. A., Heller, E. R., Higashiwaki, M., ... Simmons, J. A. (2018). Ultrawide-Bandgap Semiconductors: Research Opportunities and Challenges. In *Advanced Electronic Materials*. <https://doi.org/10.1002/aelm.201600501>
- Walsh, A., Ahn, K. S., Shet, S., Huda, M. N., Deutsch, T. G., Wang, H., Turner, J. A., Wei, S. H., Yan, Y., & Al-Jassim, M. M. (2009). Ternary cobalt spinel oxides for solar driven hydrogen production: Theory and experiment. *Energy and Environmental Science*, 2(7), 774–782. <https://doi.org/10.1039/b822903a>
- Wang, Y., Fan, J., & Trenary, M. (1993). Surface Chemistry of Boron Oxidation. 1. Reactions of Oxygen and Water with Boron Films Grown on Ta(110). *Chemistry of Materials*. <https://doi.org/10.1021/cm00026a007>
- Wei, C., Feng, Z., Baisariyev, M., Yu, L., Zeng, L., Wu, T., Zhao, H., Huang, Y., Bedzyk, M. J., Sritharan, T., & Xu, Z. J. (2016). Valence Change Ability and Geometrical Occupation of Substitution Cations Determine the Pseudocapacitance of Spinel Ferrite

- XFe₂O₄ (X = Mn, Co, Ni, Fe). *Chemistry of Materials*, 28(12), 4129–4133. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b00713>
- Xu, Z., Yan, S. C., Shi, Z., Yao, Y. F., Zhou, P., Wang, H. Y., & Zou, Z. G. (2016). Adjusting the Crystallinity of Mesoporous Spinel CoGa₂O₄ for Efficient Water Oxidation. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 8(20), 12887–12893. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b03890>
- Yu, M., Lin, J., Zhou, Y. H., & Wang, S. B. (2002). Citrate-gel synthesis and luminescent properties of ZnGa₂O₄ doped with Mn²⁺ and Eu³⁺. *Materials Letters*, 56(6), 1007–1013. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)00664-X](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00664-X)
- Zhang, F., Zhao, P., Niu, M., & Maddy, J. (2016). ScienceDirect The survey of key technologies in hydrogen energy storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(33), 14535–14552. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.293>
- Zhang, J., Qin, Z., Zeng, D., & Xie, C. (2017). Metal-oxide-semiconductor based gas sensors: Screening, preparation, and integration. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(9), 6313–6329. <https://doi.org/10.1039/c6cp07799d>
- Zhao, Q., Yan, Z., Chen, C., & Chen, J. (2017). Spinels: Controlled Preparation, Oxygen Reduction/Evolution Reaction Application, and beyond. *Chemical Reviews*, 117(15), 10121–10211. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00051>
- Zhao, S. Y., Don, K. L., Chang, W. K., Hyun, G. C., Young, H. K., & Young, S. K. (2006). Synthesis of magnetic nanoparticles of Fe₃O₄ and CoFe₂O₄ and their surface modification by surfactant adsorption. *Bulletin of the Korean Chemical Society*. <https://doi.org/10.5012/bkcs.2006.27.2.237>

EKLER**EK 1. CoGa₂O₄ Fullprof analiz dosyası**

COMM CoGa₂O₄

! Current global Chi2 (Bragg contrib.) = 4.245

! Files => DAT-file: CGT01.dat, PCR-file: CGT01

!Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum Iwg Ilo Ias Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut

0 5 1 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 1 1

!

!Ipr Ppl Ioc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 NLI Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana

0 0 1 0 1 0 4 0 0 1 0 0 0 0 0 0 0

!

! Lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdt Cthm muR AsyLim Rpolarz 2nd-muR -

> Patt# 1

1.540560 1.544390 0.50000 40.000 8.0000 0.9100 0.0000 30.00 0.0000 0.0000

!

!NCY Eps R_at R_an R_pr R_gl Thmin Step Thmax PSD Sent0

30 0.10 1.00 1.00 1.00 1.00 10.0000 0.008000 90.0000 0.000 0.000

!

!

6 !Number of refined parameters

!

! Zero Code SyCos Code SySin Code Lambda Code MORE ->Patt# 1

0.07681 0.0 0.00000 0.0 0.00000 0.0 0.000000 0.00 0

! Background coefficients/codes for Pattern# 1 (Polynomial of 6th degree)

204.551 6.569 -26.847 21.926 6.462 -8.036

0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00

!-----

! Data for PHASE number: 1 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 0.00

!-----

Cubic

!

!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More

3 0 0 0.0 0.0 1.0 0 0 0 0 0 389629.062 0 5 1

!

!Jvi Jdi Hel Sol Mom Ter Brind RMua RMub RMuc Jtyp Nsp_Ref Ph_Shift

N_Domains

0 0 0 0 0 0 1.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0 0 0 0

!

!

F d -3 m <--Space group symbol

!Atom Typ X Y Z Biso Occ In Fin N_t Spc /Codes

Co Co 0.12500 0.12500 0.12500 0.45552 0.60807 0 0 0 0

0.00 0.00 0.00 0.00 0.00

Ga Ga 0.50000 0.50000 0.50000 0.05598 0.98876 0 0 0 0

0.00 0.00 0.00 0.00 0.00

O O 0.25668 0.25668 0.25668 0.12763 2.14275 0 0 0 0

0.00 0.00 0.00 0.00 0.00

!-----> Profile Parameters for Pattern # 1

! Scale Shape1 Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model

0.54334E-07 0.03948 0.05116 0.00000 0.00000 0.00000 0

11.00000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000

! U V W X Y GauSiz LorSiz Size-Model

0.000867 -0.001506 0.004533 0.014720 0.000000 0.000000 0.000000 0

51.000 41.000 61.000 0.000 0.000 0.000 0.000

! a b c alpha beta gamma #Cell Info

8.325920 8.325920 8.325920 90.000000 90.000000 90.000000

31.00000 31.00000 31.00000 0.00000 0.00000 0.00000

! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4

-0.05711 0.00000 0.04498 0.00470 0.00000 0.00000

21.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00

! 2Th1/TOF1 2Th2/TOF2 Pattern to plot

10.000 90.000 1

EK 2. %10 B katkılı CoGa₂O₄ Fullprof analiz sonucu

COMM %10 B katkılı CoGa₂O₄

! Current global Chi2 (Bragg contrib.) = 3.364

! Files => DAT-file: CGBT10-CGT01.dat, PCR-file: CBGBT10-CGT01

!Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum Iwg Ilo Ias Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut

0 5 2 29 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 1

!

!Ipr Ppl Ioc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 NLI Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana

0 0 1 0 1 0 4 0 0 1 0 0 0 0 0 0 0

!

! Lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdt Cthm muR AsyLim Rpolarz 2nd-muR -

> Patt# 1

1.540560 1.544390 0.50000 40.000 8.0000 0.9100 0.0000 45.00 0.0000 0.0000

!

!NCY Eps R_at R_an R_pr R_gl Thmin Step Thmax PSD Sent0

30 0.10 1.00 1.00 1.00 1.00 10.0000 0.008000 90.0000 0.000 0.000

!

!2Theta/TOF/E(Kev) Background for Pattern# 1

11.2312 183.4687 0.00

14.2387 199.9677 0.00

17.5282 190.0262 0.00

21.5695 188.7690 0.00

25.2820 190.6050 0.00

28.9474 191.3289 0.00

31.5789 193.1945 0.00

34.4925 193.5244 0.00

36.7481 197.0043 0.00

39.0038 196.1366 0.00

42.5282 196.0298 0.00

44.7368 194.3646 0.00

47.9793 197.6248 0.00

50.7519	193.2522	0.00
52.8947	197.1335	0.00
54.8872	196.4865	0.00
56.5414	197.5625	0.00
58.3459	197.3566	0.00
62.0301	198.2216	0.00
64.2105	196.2238	0.00
66.9173	196.4221	0.00
70.3008	198.5379	0.00
73.3835	198.2870	0.00
76.6917	197.8497	0.00
78.7594	198.6717	0.00
81.8797	199.0687	0.00
84.2857	200.2234	0.00
86.8045	199.0103	0.00
89.5489	200.6569	0.00

!

!

4 !Number of refined parameters

!

! Zero Code SyCos Code SySin Code Lambda Code MORE ->Patt# 1

0.10645	0.0	0.00000	0.0	0.00000	0.0	0.000000	0.00	0
---------	-----	---------	-----	---------	-----	----------	------	---

!-----

! Data for PHASE number: 1 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 8.70

!-----

Cubic

!

!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More

5	0	0	0.0	0.0	1.0	0	0	0	0	0	251366.078	0	5	0
---	---	---	-----	-----	-----	---	---	---	---	---	------------	---	---	---

!

!

F d -3 m <--Space group symbol

!Atom	Typ	X	Y	Z	Biso	Occ	In	Fin	N_t	Spc	/Codes
-------	-----	---	---	---	------	-----	----	-----	-----	-----	--------

Co	Co	0.12500	0.12500	0.12500	0.12123	0.47302	0	0	0	0
		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00				
CoB	B	0.12500	0.12500	0.12500	0.12123	0.02339	0	0	0	0
		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00				
Ga	Ga	0.50000	0.50000	0.50000	0.02372	0.78235	0	0	0	0
		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00				
GaB	B	0.50000	0.50000	0.50000	0.02372	0.09703	0	0	0	0
		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00				
O	O	0.25896	0.25896	0.25896	0.07310	1.63538	0	0	0	0
		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00				

!-----> Profile Parameters for Pattern # 1

! Scale	Shape1	Bov	Str1	Str2	Str3	Strain-Model	
0.38670E-07	0.46581	0.79331	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0
	0.00000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
! U	V	W	X	Y	GauSiz	LorSiz	Size-Model
0.059595	-0.052220	0.014698	0.004358	0.000000	0.000000	0.000000	0
	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
! a	b	c	alpha	beta	gamma	#Cell Info	
8.327698	8.327698	8.327698	90.000000	90.000000	90.000000		
	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	
! Pref1	Pref2	Asy1	Asy2	Asy3	Asy4		
0.00000	0.00000	0.00348	0.00863	0.00000	0.00000		
	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	

!-----

! Data for PHASE number: 2 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 7.61

!-----

Cubic

!

!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More

3 0 0 0.0 0.0 1.0 0 0 0 0 0 389629.062 0 5 1

!

!Jvi Jdi Hel Sol Mom Ter Brind RMua RMub RMuc Jtyp Nsp_Ref Ph_Shift

N_Domains

```

0 0 0 0 0 0 1.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0 0 0 0
!
!
F d -3 m          <--Space group symbol
!Atom Typ   X     Y     Z   Biso   Occ   In Fin N_t Spc /Codes
Co   Co    0.12500 0.12500 0.12500 0.45552 0.60807 0 0 0 0
          0.00   0.00   0.00   0.00   0.00
Ga   Ga    0.50000 0.50000 0.50000 0.05598 0.98876 0 0 0 0
          0.00   0.00   0.00   0.00   0.00
O    O     0.25668 0.25668 0.25668 0.12763 2.14275 0 0 0 0
          0.00   0.00   0.00   0.00   0.00
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1
! Scale      Shape1   Bov   Str1   Str2   Str3   Strain-Model
0.16565E-07 0.03948 0.05116 0.00000 0.00000 0.00000 0
          21.00000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
!   U       V       W       X       Y       GauSiz   LorSiz Size-Model
0.000266 -0.001628 0.003538 0.014720 0.000000 0.000000 0.000000 0
          31.000 0.000 41.000 0.000 0.000 0.000 0.000
!   a       b       c       alpha   beta   gamma   #Cell Info
8.326890 8.326890 8.326890 90.000000 90.000000 90.000000
11.00000 11.00000 11.00000 0.00000 0.00000 0.00000
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4
0.00000 0.00000 0.04498 0.00470 0.00000 0.00000
          0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
! 2Th1/TOF1 2Th2/TOF2 Pattern to plot
          10.000 90.000 1

```

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Tamer KARAMAN
Doğum Yeri	Menderes
Doğum Tarihi	10.01.1992
Uyruğu	☒ T.C. ☐ Diğer:
Telefon	+905542571558
E-Posta Adresi	tamkaraman@gmail.com
Web Adresi	



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	Ankara Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik Fakültesi
Bölümü	Fizik Mühendisliği
Mezuniyet Yılı	2016

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Enstitü Adı	Fen Fakültesi
Anabilim Dalı	Fizik
Programı	Katıhal Fiziği

Doktora	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Enstitü Adı	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Anabilim Dalı Adı
Programı	Program Adı

Makale ve Bildiriler	
M.M.Can, T.Karaman, S.Shawuti, "Optical and structural modification of boron-doped CoGa ₂ O ₄ particles"	