



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



Yüksek Lisans Tezi

**SPİNEL OKSİT ÖRGÜDEKİ NOKTASAL KUSUR OLUŞUMUNA
BAĞLI FOTOELEKTROKATALİTİK ÖZELLİKLERİNDEKİ
DEĞİŞİMLER**

Yeşim AKBABA

Fizik Anabilim Dalı

Katıhal Fiziği Programı

**DANIŞMAN
Prof. Dr. Musa Mutlu CAN**

Temmuz, 2024

İSTANBUL

Bu çalışma, 4.07.2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı, Katıhal Fiziğı Programında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

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

Prof. Dr. Mustafa SARISAMAN
İstanbul Üniversitesi
Fen Fakültesi

Prof. Dr. Uğur ÜNAL
Koç Üniversitesi
Fen Fakültesi



20.04.2016 tarihli resmi gazetede 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-2023-39530 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Bu tez, 118F373 ve 220N329 numaralı TÜBİTAK projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Tez çalışmamda bana destek olan danışman hocam Prof. Dr. Musa Mutlu CAN'a teşekkür ederim. Çalışma arkadaşım Bertuğ YILDIRIM'a desteği için teşekkür ederim.

Tüm Üniversite yıllarımda beni destekleyen sevgili dedeme teşekkür ederim. Çalışmalarım sırasında bana güzel yemekleri ve şefkatli gülümsemesiyle motivasyon veren anneme her şeyimi borçluyum. Her zaman yanımda olan ve bana destek veren kız kardeşlerime teşekkür ediyorum.

Bu tezimi lisans diploma törenime çok az kala vefat eden babama adıyorum. Tüm başarılarımla gurur duyduğumu ve beni gülümseyerek izlediğini biliyorum.

Temmuz 2024

Yeşim AKBABA

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	iv
TABLO LİSTESİ.....	xiii
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ.....	xiv
ÖZET	xvi
SUMMARY.....	xviii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR	4
2.1. FOTOKATALİTİK MALZEME.....	4
2.1.1. Fotokatalitik Malzemelerin Kısa Tarihi.....	4
2.1.2. Yarı İletken Foto Katalizin Temel Prensipleri.....	5
2.1.3. Fotokatalitik Yakıt Hücreleri	8
2.2.SPİNEL OKSİT YAPISI.....	12
2.2.1.Temel Kristalografi.....	12
2.2.2.Spinel Oksit Yapılar	19
2.3. SENTEZLENEN SPİNEL OKSİT YAPILARIN GENEL ÖZELLİKLERİ.....	20
3.MALZEME VE YÖNTEM	21
3.1. TOZ VE İNCE FİLM ÜRETİM YÖNTEMLERİ.....	21
3.1.1. Kimyasal Sentez	21
3.1.2. Şerit Döküm Yöntemiyle Kaplama.....	25
3.2. ANALİZ YÖNTEMLERİ	28
3.2.1. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (<i>Differential Scanning Calorimetry, DSC</i>), Diferansiyel Termal Termogravimetrik (<i>Differential Thermal Analysis, DTG</i>), Termogravimetrik Analiz (<i>Thermogravimetry Analysis, TGA</i>)	28
3.2.2. X-Işını Kırınım Spektroskopisi (<i>X-Ray Diffraction Spectroscopy, XRD</i>).....	29
3.2.3. UV-Görünür bölge Spektrofotometresi.....	31
3.2.4. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (<i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS</i>)	33
3.2.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (<i>Scanning Electron Microscope, SEM</i>) ve Enerji Dağılım Spektroskopisi (<i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDX veya EDS</i>)	33
3.2.6.Harici Kuantum Verimliliği (<i>External Quantum Efficiency, EQE</i>)	34
4.BULGULAR	35

4.1. MALZEME SENTEZİ.....	35
4.2. TERMAL ANALİZ.....	36
4.2.1. DSC-DTG-TG.....	36
4.3.YAPISAL ANALİZ.....	43
4.3.1. EDX Analizleri.....	43
4.3.2. XRD Analizleri	48
4.3.3.XPS Analizleri.....	64
4.3.4. SEM Görüntüleri.....	69
4.4. OPTİK GEÇİRGENLİK ANALİZİ	74
4.4.1. UV-Görünür Bölge Spektrofotometresi	74
4.5. FOTOKATALİTİK ANALİZ TESTİ.....	87
4.5.1. Harici Kuantum Verimliliği.....	87
5.TARTIŞMA VE SONUÇ.....	92
KAYNAKLAR.....	99
EKLER.....	101
EK 1. BRAGG KIRINIM YASASI.....	101
EK 2. RIETVELD ANALİZİ SONUÇLARI	101
EK 2.1. CoGa ₂ O ₄ , pcr dosyası.....	101
EK 2.2. CoAl ₂ O ₄ , pcr dosyası.....	103
EK 2.3. Co(Ga _{0,25} , Al _{0,75}) ₂ O ₄ , pcr dosyası.....	106
EK 2.4. Co(Ga _{0,5} , Al _{0,5}) ₂ O ₄ , pcr dosyası	109
EK 2.5. Co(Ga _{0,75} , Al _{0,25}) ₂ O ₄ , pcr dosyası.....	112
ÖZGEÇMİŞ	117

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1: Normal, p-tipi ve n-tipi yarı iletken için bant diyagramı.(Coronado ve diğ., 2013).....	6
Şekil 2.2: Yarı iletkenlerde foto katalitik sürecin şematik gösterimi. (Tong ve diğ., 2011)	7
Şekil 2.3: Tek foto elektrotlu PFC sisteminin gösterimi. (Li ve diğ., 2019)	10
Şekil 2.4: Çift foto elektrotlu PFC sistemi. (Li ve diğ., 2019).....	11
Şekil 2.5: Basit kübik kafes yapısının gösterimi. (Simon, 2013).....	13
Şekil 2.6: BCC yapısının kafes gösterimi. (Simon, 2013).....	14
Şekil 2.7: FCC yapısının kafes gösterimi. (Simoni, 2013).....	15
Şekil 2.8: Sırasıyla basit kübik yapı, BCC ve FCC gibi sıkı paket yapılar göstermektedir. (Simon, 2013)	16
Şekil 2.9: (a)İdeal kübik kafes yapısını göstermektedir. (b)Boşluk, ara yer ve safsızlık atomu olan noktasal kusurlar gösterilmektedir. (c)Çizgi hatasına örnek olan dislokasyon çizgisi görülmektedir. (d)İki farklı yapının hetero-bağlantının oluşturduğu düzlemsel kusura örnek gösterilmektedir. (Böer ve Pohl, 2022)	17
Şekil 2.10: Silikon kristalinde iyon çekirdekleri (kırmızı) ve değerlik elektronları (mavi) gösterilmektedir. (a)Silikon atomu yerine fosfor (P) atomunun gelmesiyle ekstra elektronlu donör(verici) atomu gösterilmektedir. (b)Silikon atomunun yerine bor(B) atomu gelmiştir ve bir eksik elektronlu akseptör(alıcı) atomu gösterilmektedir. (Böer ve Pohl, 2022)	18
Şekil 2.11: Spinelin ilkel dörtgen ve geleneksel kübik birim hücreleri. (Sickafus ve diğ., 1999)	19
Şekil 3.1: Sol-jel yönteminde kullanılan deney düzeneği verildi.....	23
Şekil 3.2: $Co(Ga_x, Al_{1-x})_2O_4$ tozunun sentezinde kullanılan sol gel prosesinin şematik gösterimi.	24
Şekil 3.3: Şerit döküm yönteminde kullanılan deney düzeneği.	25
Şekil 3.4: Teflon hazne kullanılan bilyeli değirmen görüntüsü.	26
Şekil 3.5: Silindirik fırın görüntüsü.....	27
Şekil 3.6: Kül fırın görüntüsü.....	28
Şekil 3.7: XRD	30
Şekil 3.8: UV-Görünür bölge spektrofotometresi.	32

Şekil 3.9: Fotokatalitik test istasyonunun görüntüsü.....	34
Şekil 4.1: $\text{Co}(\text{Ga}_{0,5},\text{Al}_{0,5})_2\text{O}_4$ tozunun DSC-TG ölçümlerinin sıcaklığa bağlı değişimleri verildi.	36
Şekil 4.2: $\text{Co}(\text{Ga}_{0,5},\text{Al}_{0,5})_2\text{O}_4$ tozunun DTG-TG ölçümlerinin sıcaklığa bağlı değişimleri verildi.	37
Şekil 4.3: $\text{Co}(\text{Ga}_{0,5},\text{Al}_{0,5})_2\text{O}_4$ tozunun sıcaklığa bağlı değişen renkleri gösterilmektedir.	38
Şekil 4.4: Kül fırında uygulanan ısıtılma işleminin sıcaklık ve zaman grafiği.....	39
Şekil 4.5: Sol-jel işleminden sonra kül fırında sentezlenen Ga ve Al katkı kobalt oksit spinel yapının 800°C , 1000°C ve 1200°C 'de tozların renkleri gösterildi.....	40
Şekil 4.6: $\text{Co}(\text{Ga}_{0,5},\text{Al}_{0,5})_2\text{O}_4$ %50Al, %50 Ga katkılı ince film örneğidir.....	42
Şekil 4.7: Sol-jel yöntemiyle oluşan kalıntı tozlar 800°C 'de ısıtılma işlemi uygulanarak sentezlenen CoGa_2O_4 tozunun EDX analizleri.	43
Şekil 4.8: Sol-jel yöntemiyle oluşan kalıntı tozlar 800°C 'de ısıtılma işlemi uygulanarak sentezlenen CoAl_2O_4 tozunun EDX analizleri.	44
Şekil 4.9: Sol-jel yöntemiyle oluşan kalıntı tozlar 800°C 'de ısıtılma işlemi uygulanarak sentezlenen $\text{Co}(\text{Ga}_{0,5},\text{Al}_{0,5})_2\text{O}_4$ %50 Al, %50 Ga katkılı tozunun EDX analizleri.	45
Şekil 4.10: Sol-jel yöntemiyle oluşan kalıntı tozlar 800°C 'de ısıtılma işlemi uygulanarak sentezlenen tozunun $\text{Co}(\text{Ga}_{0,75},\text{Al}_{0,25})_2\text{O}_4$, %25 Al, %75 Ga katkılı tozunun EDX analizleri.	46
Şekil 4.11: Sol-jel yöntemiyle oluşan kalıntı tozlar 800°C 'de ısıtılma işlemi uygulanarak sentezlenen tozunun $\text{Co}(\text{Ga}_{0,25},\text{Al}_{0,75})_2\text{O}_4$, %75 Al, %25 Ga katkılı tozunun EDX analizleri.	47
Şekil 4.12: Sol-jel tekniğiyle üretilen kalıntı toz daha sonra kül fırında farklı sıcaklıklarda ısıtılma işlemi uygulanarak toz örnekleri sentezlendi. (a)COD ID: 2209029 olan CoGa_2O_4 kırmızı çizgilerle gösterilmiştir. (b)COD ID: 9005206 olan CoAl_2O_4 mavi çizgilerle gösterilmiştir. (c) 1200°C ısıtılma işlemi uygulanan %50 Al ve % 50 Ga katkılı $\text{Co}(\text{Ga}_{0,5},\text{Al}_{0,5})_2\text{O}_4$ tozunun XRD grafiği. (d) 1000°C ısıtılma işlemi uygulanan %50 Al ve % 50Ga katkılı $\text{Co}(\text{Ga}_{0,5},\text{Al}_{0,5})_2\text{O}_4$ tozunun XRD grafiği. (e) 800°C ısıtılma işlemi uygulanan %50 Al ve %50 Ga katkılı $\text{Co}(\text{Ga}_{0,5},\text{Al}_{0,5})_2\text{O}_4$ tozunun XRD grafiği. (f) 500°C ısıtılma işlemi uygulanan %50 Al ve % 50Ga katkılı $\text{Co}(\text{Ga}_{0,5},\text{Al}_{0,5})_2\text{O}_4$ tozunun XRD grafiği.	48
Şekil 4.13: Sol jel tekniğiyle üretilen kalıntı toz örnekleri daha sonra kül fırında ısıtılma işlemi uygulanarak 800°C de toz örneklerinin XRD grafiği (a) CoAl_2O_4 toz örneği, (b)%75 Al, %25Ga katkılı $\text{Co}(\text{Ga}_{0,25},\text{Al}_{0,75})_2\text{O}_4$ toz örneği, (c)%50 Al, %50Ga katkılı $\text{Co}(\text{Ga}_{0,50},\text{Al}_{0,50})_2\text{O}_4$ toz örneği, (d)%25 Al, %75Ga katkılı $\text{Co}(\text{Ga}_{0,75},\text{Al}_{0,25})_2\text{O}_4$ toz örneği, (e) CoGa_2O_4 toz örneği.	49

Şekil 4.14: 800°C sentezlenen CoGa_2O_4 tozunun Rietveld analiz sonucu.	50
Şekil 4.15: 800°C sentezlenen CoAl_2O_4 tozunun Rietveld analiz sonucu.	51
Şekil 4.16: 800°C sentezlenen %50 Ga, %50 Al katkılı $\text{Co}(\text{Ga}_{0,5},\text{Al}_{0,5})_2\text{O}_4$ tozunun Rietveld analiz sonucu.	53
Şekil 4.17: 800°C sentezlenen %75 Ga, %25 Al katkılı $\text{Co}(\text{Ga}_{0,5},\text{Al}_{0,5})_2\text{O}_4$ tozunun Rietveld analiz sonucu.	55
Şekil 4.18: 800°C sentezlenen %25 Ga, %75 Al katkılı $\text{Co}(\text{Ga}_{0,5},\text{Al}_{0,5})_2\text{O}_4$ tozunun Rietveld analiz sonucu.	57
Şekil 4.19: Şerit kaplama tekniğiyle kuvarz/ITO üzerine kaplanan ince filmler daha sonra 600°C silindirik fırında (200sccm Ar,10sccm H_2) ısıtılarak uygulanarak üretilmiştir. a)COD ID: 9005206 CoAl_2O_4 referans kırmızı çizgilerle gösterilmiştir. b)Kuvarz üzerine radyo frekansı püskürtme yöntemiyle ITO kaplanan alt taşın XRD grafiği verilmiştir. c)Kuvarz /ITO üzerine kaplanan CoAl_2O_4 ince filminin XRD grafiği verilmiştir.	59
Şekil 4.20: Şerit kaplama tekniğiyle kuvarz/ITO üzerine kaplanan ince filmler daha sonra 600°C silindirik fırında (200sccm Ar ,10sccm H_2) ısıtılarak uygulanarak üretilmiştir. a)COD ID:2209029 CoGa_2O_4 referans kırmızı çizgilerle gösterilmiştir. b)Kuvarz üzerine radyo frekansı püskürtme yöntemiyle ITO kaplanan alt taşın XRD grafiği verilmiştir. c)Kuvarz /ITO üzerine kaplanan CoGa_2O_4 ince filminin XRD grafiği verilmiştir.	60
Şekil 4.21: Şerit kaplama tekniğiyle kuvarz/ITO üzerine kaplanan ince filmler daha sonra 600°C silindirik fırında (200sccm Ar ,10sccm H_2) ısıtılarak uygulanarak üretilmiştir. a)COD ID:220929 Kobalt galyum oksit (CoGa_2O_4) referans kırmızı çizgilerle gösterilmiştir. b)COD ID:9005206 CoAl_2O_4 referans mavi çizgilerle gösterilmiştir. c)Kuvarz üzerine radyo frekansı püskürtme yöntemiyle ITO kaplanan alt taşın XRD grafiği verilmiştir. d) Kuvarz /ITO üzerine kaplanan $\text{Co}(\text{Ga}_{0,5},\text{Al}_{0,5})_2\text{O}_4$ ince filminin XRD grafiği verilmiştir.	61
Şekil 4.22: Şerit kaplama tekniğiyle kuvarz/ITO üzerine kaplanan ince filmler daha sonra 600°C silindirik fırında (200sccm Ar,10sccm H_2) ısıtılarak uygulanarak üretilmiştir. a)COD ID:2209029 CoGa_2O_4 referans kırmızı çizgilerle gösterilmiştir. b)COD ID:9005206 CoAl_2O_4 referans mavi çizgilerle gösterilmiştir. c)Kuvarz üzerine radyo frekansı püskürtme yöntemiyle ITO kaplanan alt taşın XRD grafiği verilmiştir. d)Kuvarz /ITO üzerine kaplanan $\text{Co}(\text{Ga}_{0,75},\text{Al}_{0,25})_2\text{O}_4$ ince filminin XRD grafiği verilmiştir.	62
Şekil 4.23: Şerit kaplama tekniğiyle kuvarz/ITO üzerine kaplanan ince filmler daha sonra 600°C silindirik fırında (200sccm Ar,10sccm H_2) ısıtılarak uygulanarak üretilmiştir. a)COD ID:2209029 CoGa_2O_4 referans kırmızı çizgilerle gösterilmiştir. b) COD ID:9005206 CoAl_2O_4 referans mavi çizgilerle gösterilmiştir. c)Kuvarz üzerine radyo frekansı püskürtme yöntemiyle ITO kaplanan alt taşın XRD grafiği verilmiştir. d)Kuvarz /ITO üzerine kaplanan $\text{Co}(\text{Ga}_{0,25},\text{Al}_{0,75})_2\text{O}_4$ ince filminin XRD grafiği verilmiştir.	63

- Şekil 4.24:** CoAl₂O₄ tozun XPS analiz sonuçları. a)Co2p_{1/2} ve Co2p_{3/2} bağlarının ayrıntılı tarama sonuçları. b)O1s bağlarının ayrıntılı tarama sonuçları. c)C1s bağlarının ayrıntılı tarama sonuçları. d)Alp_{1/2} ve Alp_{3/2} bağlarının tarama sonuçları. e)Genel XPS tarama sonuçları. 64
- Şekil 4.25:** 800°C de sentezlenen CoGa₂O₄ tozun XPS analiz sonuçları. a)Ga2p_{1/2} ve Ga2p_{3/2} ayrıntılı bağlarını ayrıntılı tarama sonuçları. b)Co2p_{1/2} ve Co2p_{3/2} ayrıntılı bağlarını ayrıntılı tarama sonuçları. c)O1s ayrıntılı bağlarını ayrıntılı tarama sonuçları. d)Ga3d ayrıntılı bağlarını ayrıntılı tarama sonuçları. e)C1s ayrıntılı bağlarını ayrıntılı tarama sonuçları. f)Genel XPS tarama sonuçları. 65
- Şekil 4.26:** 800°C’de sentezlenen Co(Ga_{0,5},Al_{0,5})₂O₄ tozun XPS analiz sonuçları. a) Ga2p_{1/2} ve Ga2p_{3/2} bağlarını ayrıntılı tarama sonuçları. b)Co2p_{1/2} ve Co2p_{3/2} bağlarını ayrıntılı tarama sonuçları. c)Alp_{1/2} ve Alp_{3/2} bağların ayrıntılı tarama sonuçları. d)C1s bağlarını ayrıntılı tarama sonuçları. e)O1s ayrıntılı bağlarını ayrıntılı tarama sonuçları. f) Ga3d bağların ayrıntılı tarama sonuçları. g)Genel XPS tarama sonuçları. 66
- Şekil 4.27:** 800°C’de sentezlenen Co(Ga_{0,75},Al_{0,25})₂O₄ tozun XPS analiz sonuçları. a)Ga2p_{1/2} ve Ga2p_{3/2} bağlarını ayrıntılı tarama sonuçları. b)Co2p_{1/2} ve Co2p_{3/2} bağlarını ayrıntılı tarama sonuçları. c)Alp_{1/2} ve Alp_{3/2} bağların ayrıntılı tarama sonuçları. d)C1s bağlarını ayrıntılı tarama sonuçları. e)O1s ayrıntılı bağlarını ayrıntılı tarama sonuçları. f)Ga3d bağların ayrıntılı tarama sonuçları. g)Genel XPS tarama sonuçları. 67
- Şekil 4.28:** 800°C’de sentezlenen Co(Ga_{0,25},Al_{0,75})₂O₄ tozun XPS analiz sonuçları. a)Ga2p_{1/2} ve Ga2p_{3/2} bağlarını ayrıntılı tarama sonuçları. b) Co2p_{1/2} ve Co2p_{3/2} bağlarını ayrıntılı tarama sonuçları. c)Alp_{1/2} ve Alp_{3/2} bağların ayrıntılı tarama sonuçları. d)C1s bağlarını ayrıntılı tarama sonuçları. e)O1s ayrıntılı bağlarını ayrıntılı tarama sonuçları. f)Ga3d bağların ayrıntılı tarama sonuçları. g)Genel XPS tarama sonuçları. 68
- Şekil 4.29:** Sol -jel tekniğiyle üretilen ve 800°C’de ısıtılmış CoAl₂O₄ toz örneğinin SEM görüntüsü..... 69
- Şekil 4.30:** Sol-jel tekniğiyle üretilen ve 800°C’de ısıtılmış CoGa₂O₄ toz örneğinin SEM görüntüsü..... 70
- Şekil 4.31:** Sol-jel tekniğiyle üretilen ve 800°C’de ısıtılmış Co(Ga_{0,5},Al_{0,5})₂O₄ %50 Ga, %50Al katkılı toz örneğinin SEM görüntüsü..... 71
- Şekil 4.32:** Sol-jel tekniğiyle üretilen ve 800°C’de ısıtılmış Co(Ga_{0,75},Al_{0,25})₂O₄ %75 Ga, %25Al katkılı toz örneğinin SEM görüntüsü. 72
- Şekil 4.33:** Sol-jel tekniğiyle üretilen ve 800°C’de ısıtılmış Co(Ga_{0,25},Al_{0,75})₂O₄ %25 Ga, %75Al katkılı toz örneğinin SEM görüntüsü. 73
- Şekil 4.34:** Sol-jel tekniğiyle üretilen 500°C kül fırında ısıtılmış uygulanan Co(Ga_x,Al_{1-x})₂O₄, (x=0, 0,5 ve 1) toz örneklerinin UV-Görünür bölge analiz sonucu oluşturulan soğurma grafikleri verildi. Karakteristik izinli geçişler 1, 2, 3 ile gösterilmiştir. Sırasıyla 558.5727nm, 597.1956nm ve 642.9913nm değerindedir. 74

- Şekil 4.35:** Sol-jel tekniğiyle üretilen 800°C kül fırında ısıl işlem uygulanan $\text{Co}(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_4$, ($x=0, 0,25, 0,5, 0,75$ ve 1) toz örneklerinin UV-Görünür bölge analiz sonucu oluşturulan soğurma grafikleri. Karakteristik izinli geçişler 1, 2, 3 ile gösterilmiştir. Sırasıyla 548,0894nm, 585,3329nm ve 628,3698nm değerindedir. 75
- Şekil 4.36:** Sol-jel tekniğiyle üretilen 800°C kül fırında ısıl işlem $\text{Co}(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_4$, ($x=0, 0,25, 0,5, 0,75$ ve 1) toz örneklerinin UV-Görünür bölge analiz sonucu oluşturulan yansıma grafikleri. 76
- Şekil 4.37:** Sol-jel tekniğiyle üretilen 800°C kül fırında ısıl işlem uygulanan $\text{Co}(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_4$, ($x=0, 0,25, 0,5, 0,75$ ve 1) toz örneklerinin UV-Görünür bölge analiz sonucu ile hesaplanan enerji bant aralıkları. a) CoAl_2O_4 toz örneği. b) $\text{Co}(\text{Ga}_{0,25}\text{Al}_{0,75})_2\text{O}_4$ toz örneği. c) $\text{Co}(\text{Ga}_{0,5}\text{Al}_{0,5})_2\text{O}_4$ toz örneği. d) $\text{Co}(\text{Ga}_{0,75}\text{Al}_{0,25})_2\text{O}_4$ toz örneği. e) CoGa_2O_4 toz örneği. 77
- Şekil 4.38:** Sol-jel tekniğiyle üretilen 1000°C kül fırında ısıl işlem uygulanan $\text{Co}(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_4$, ($x=0, 0,25, 0,5, 0,75$ ve 1) toz örneklerinin UV-Görünür bölge analiz sonucu oluşturulan soğurma grafikleri. Karakteristik izinli geçişler 1, 2, 3 ile gösterilmiştir. Sırasıyla 548,0894nm, 580,6429nm ve 626,7145nm değerindedir. 78
- Şekil 4.39:** Sol-jel tekniğiyle üretilen 1000°C kül fırında ısıl işlem $\text{Co}(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_4$, ($x=0, 0,25, 0,5, 0,75$ ve 1) toz örneklerinin UV-Görünür bölge analiz sonucu oluşturulan yansıma grafikleri. 79
- Şekil 4.40:** Sol-jel tekniğiyle üretilen 1000°C kül fırında ısıl işlem uygulanan saf CoGa_2O_4 ve CoAl_2O_4 toz örneklerin UV-Görünür bölge analiz sonucu oluşturulan grafikler ve hesaplanan enerji bant aralığı. a) CoAl_2O_4 toz örneği. b) $\text{Co}(\text{Ga}_{0,25}\text{Al}_{0,75})_2\text{O}_4$ toz örneği. c) $\text{Co}(\text{Ga}_{0,5}\text{Al}_{0,5})_2\text{O}_4$ toz örneği. d) $\text{Co}(\text{Ga}_{0,75}\text{Al}_{0,25})_2\text{O}_4$ toz örneği. e) CoGa_2O_4 toz örneği. 80
- Şekil 4.41:** Sol-jel tekniğiyle üretilen 1200°C kül fırında ısıl işlem uygulanan $\text{Co}(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_4$, ($x=0, 0,25, 0,5, 0,75$ ve 1) toz örneklerinin UV-Görünür bölge analiz sonucu oluşturulan soğurma grafikleri. Karakteristik izinli geçişler 1, 2, 3 ile gösterilmiştir. Sırasıyla 559,9521nm, 592,5057nm ve 638,5773nm değerindedir. 81
- Şekil 4.42:** Sol-jel tekniğiyle üretilen 1200°C kül fırında ısıl işlem $\text{Co}(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_4$, ($x=0, 1, 0,25, 0,5$ ve $0,75$) toz örneklerinin UV-Görünür bölge analiz sonucu oluşturulan yansıma grafikleri verildi. 82
- Şekil 4.43:** Sol-jel tekniğiyle üretilen 1200°C kül fırında ısıl işlem uygulanan saf CoGa_2O_4 ve CoAl_2O_4 toz örneklerin UV-Görünür bölge analiz sonucu oluşturulan grafikler ve hesaplanan enerji bant aralığı. a) CoAl_2O_4 toz örneği. b) $\text{Co}(\text{Ga}_{0,25}\text{Al}_{0,75})_2\text{O}_4$ toz örneği. c) $\text{Co}(\text{Ga}_{0,5}\text{Al}_{0,5})_2\text{O}_4$ toz örneği. d) $\text{Co}(\text{Ga}_{0,75}\text{Al}_{0,25})_2\text{O}_4$ toz örneği. e) CoGa_2O_4 toz örneği. 83
- Şekil 4.44:** Radyo frekansı püskürtme tekniğiyle üretilen kuvarz/ITO (İndiyum kalay oksit) UV-görünür bölge analiz sonuçlarının grafiği verilmiştir. A) Kuvarz/ITO soğurma analizi verilmiştir. B) Kuvarz/ITO enerji bant aralığı hesaplanmıştır. 84
- Şekil 4.45:** Şerit kaplama tekniğiyle kuvarz/ITO üzerine kaplanan ince film $\text{Co}(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_4$, ($x=0, 0,25, 0,5, 0,75$ ve 1) daha sonra 600°C silindirik fırında

(200sccm Ar ,10sccm H₂) ısıtıl işlem uygulanarak üretildi. Üretilen ince filmin UV-görünür bölge analiz sonucu oluşturulan soğurma grafikleri verildi. 85

Şekil 4.46: Üretilen ince filmin UV-görünür bölge analiz sonucu oluşturulan grafikler ve hesaplanan enerji bant aralığı. a) CoAl₂O₄ ince film örneği. b)Co(Ga_{0,25},Al_{0,75})₂O₄ ince film örneği. c)Co(Ga_{0,5},Al_{0,5})₂O₄ ince film örneği. d) Co(Ga_{0,75},Al_{0,25})₂O₄ ince film örneği. e) CoGa₂O₄ ince film örneği..... 86

Şekil 4.47: CoGa₂O₄ ince filmin harici kuvantum verimliliği analiz sonuçları. 87

Şekil 4.48: CoAl₂O₄ ince filmin harici kuantum verimliliği analiz sonuçları. 88

Şekil 4.49: Co(Ga_{0,75},Al_{0,25})₂O₄ ince filmin harici kuantum verimliliği analiz sonuçları. 89

Şekil 4.50: Co(Ga_{0,5},Al_{0,5})₂O₄ ince filmin harici kuantum verimliliği analiz sonuçları. 90

Şekil 4.51: Co(Ga_{0,25},Al_{0,75})₂O₄ ince filmin harici kuantum verimliliği analiz sonuçları. 91

TABLO LİSTESİ

Tablo 3.1: Sol-jel sentezinde kullanılan malzemeler verildi.	22
Tablo 4.1: Kaplanan alt taşlara silindirik fırında uygulanan ısı işlem.	41
Tablo 5.1: Reitveld analiz sonuçlarından elde edilen veriler.	96
Tablo 5.2: Toz örneklerinin XPS analiz sonuçları.	97
Tablo 5.3: 800°C, 1000°C ve 1200°C'deki sıcaklıklarda elde edilen $\text{Co}(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_4$ ($x=0, 0,25, 0,5, 0,75$ ve 1) tozlarının enerji bant aralığı değerleri.	97
Tablo 5.4: Şerit döküm kaplama yöntemi kullanılan ince film örneklerin enerji bant aralığı değerleri.	98

SİMGE VE KISALTIMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
e ⁻	: Elektron
eV	: Elektron volt
meV	: Milielektron volt
nm	: Nanometre
C	: Santigrat
°	: Derece
T	: Sıcaklık
K	: Kelvin
λ	: Dalgaboyu
%	: Yüzde
h	: Planck sabiti
E _g	: Enerji bant aralığı
α	: Soğurma katsayısı
s	: Saçılma katsayısı
k	: Soğurma katsayısı
γ	: Elektronik geçişin doğası (indirek ve direk band geçişleri içim sırasıyla 1/2 veya 2 yazılır.)
A	: Orantı sabiti
ml	: Mililitre
g	: Gram

Kısaltmalar	Açıklama
F(R)	: Kubelka-Munk fonksiyonu
Rpm	: Dakikadaki devir sayısı
Scm	: Dakika başına akan standart santimetreküp
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
XRD	: Enerji dağıtıcı X-ışını difraksiyon spektroskopisi
TGA/DSC/DTG	: Termogravimetrik analiz / Diferansiyel taramalı kalorimetri / Diferansiyel termogravimetrik
XPS	: X-ışın fotospektometre spektroskopisi
EQE	: Harici kuantum verimliliği
ITO	: İndiyum kalay oksit
PFC	: Fotokatalitik yakıt hücresi
FCC	: Yüzey merkezli kübik
BCC	: Cisim merkezli kübik
EDX-EDS	: Enerji dağılım x-ışını spektroskopisi
PVA	: Polivinil alkol
H ₂	: Hidrojen gazı
CO ₂	: Karbondioksit
O ₂	: Oksijen gazı
Al	: Alüminyum
Ar	: Argon gazı

Ga	: Galyum
Co	: Kobalt
Pt	: Platin
Nb₂O₅	: Niyobyum pentoksit
TiO₂	: Titanyum oksit
AgNO₃	: Gümüş nitrat
Ag	: Gümüş
AuCl₃	: Altın klorür
Au	: Altın
H⁺	: Proton
H₂	: Hidrojen gazı
H₂O	: Su
Ar	: Argon
CoGa₂O₄	: Kobalt galyum oksit
CoAl₂O₄	: Kobalt alüminat
COD ID	: Literatürde yer alan örneğin referans numarası

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SPİNEL OKSİT ÖRGÜDEKİ NOKTASAL KUSUR OLUŞUMUNA BAĞLI FOTOELEKTROKATALİTİK ÖZELLİKLERİNDEKİ DEĞİŞİMLER

Yeşim AKBABA

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Musa Mutlu CAN

Bu çalışmada H₂ üretim performansı yüksek olması hedeflenen foto katot (p-tipi yarıiletken) malzemeler üretildi. Spinel oksit yapıların atomlarının kristal örgüdeki konumlarına bağlı fotokatalitik performansları incelendi. Spinel oksit yapılar sitrik asit kullanılarak sol-jel tekniğiyle sentezlendi. CoGa₂O₄, CoAl₂O₄ ve Co(Ga_x,Al_{1-x})₂O₄, (x=0,5, 0,25 ve 0,75) katkılı spinel oksit yapılar toz şeklinde üretildi. Termal analiz olan TG/DSC/DTG sonuçları incelenerek sol-jel sonrası oluşan kalıntı toz ürünler 500°C, 800°C, 1000°C ve 1200°C’de kül fırında ısı işleme tabi tutuldu. Üretilen tozların karakteristik pikleri XRD analizinde incelendi. Sentezlenen spinel oksit yarıiletkenlerin optik geçirgenlik spektrumları UV-görünür bölge spektroskopisi kullanılarak elde edildi. Spektrumların analizleri yapılarak, spinel oksit yapılarıdaki elektronik enerji seviyeleri arasında izinli geçişler belirlendi. Ayrıca Kubelka-Munk Eşitliği yardımıyla da yarıiletkenlerin yasak enerji bant aralıkları hesaplandı. XPS kullanılarak nano kristal malzemenin yapısal bilgileri tayin edildi. SEM mikro-görüntüleri alındı. EDX ile kantitatif elementel analizleri yapıldı.

800°C’de sentezlenen toz örneklerine Fullprof programı kullanılarak Rietveld analizi yapıldı. Fd-3m (227) uzay grubuna ait olan toz ürünlere yapılan analizde Co tetrahedral boşluğa yerleştirildi. Al ve Ga atomları ise oktahedral ve tetrahedral boşluklara yerleştirildi. Oktahedral ve tetrahedral boşlukları işgal olasılıkları analiz edildi. Çoklu fazda yapılan Rietveld analiz sonuçları gösterildi. Ga katkı oranı arttıkça ‘a’ parametresinin de arttığı gözlemlendi. Ayrıca tüm örneklerin değişen sıcaklıkta enerji bant aralıkları belirlendi.

CoAl_2O_4 , CoGa_2O_4 , $\text{Co}(\text{Ga}_{0,5},\text{Al}_{0,5})_2\text{O}_4$, $\text{Co}(\text{Ga}_{0,75},\text{Al}_{0,25})_2\text{O}_4$ ve $\text{Co}(\text{Ga}_{0,25},\text{Al}_{0,75})_2\text{O}_4$ toz örnekleri ile PVA polimeri kullanılarak bulamaç hazırlandı. Hazırlanan bulamaç şerit döküm yöntemiyle kuvarz/ITO üzerine kaplandı. Kurutma prosesinden sonra silindirik fırında formik gaz ile 600°C de ısıl işlem uygulandı. Üretilen ince filmler XRD, UV-görünür bölge spektroskopisi kullanılarak yapısal ve optik geçirgenlik analizleri yapıldı. İnce filmlerin harici kuantum verimliliği ölçümleri alındı.

Temmuz 2024, 136 sayfa.

Anahtar kelimeler: Fotokatalitik, foto katot, sol-jel tekniği, şerit döküm yöntemi, spinel oksit



SUMMARY

M.Sc. THESIS

CHANGES IN PHOTOELECTROCATALYTIC PROPERTIES DUE TO POINT DEFECT FORMATION IN SPINEL OXIDE LATTICE

Yeşim AKBABA

İstanbul University

Institute of Graduate Studies in Sciences

Department of Physics

Supervisor : Prof. Dr. Musa Mutlu CAN

Photocathode (p-type semiconductor) materials aimed to have high H₂ production performance were produced. Photocatalytic performances of spinel oxide structures related to the positions of their atoms in the crystal lattice were examined. Spinel oxide structures were synthesized by chemical method using citric acid. CoGa₂O₄, CoAl₂O₄ and Co(Ga_x,Al_{1-x})₂O₄, (x=0,5, 0,25 and 0,75) doped spinel oxide structures were produced in powder form. Thermal analysis TG/DSC/DTG results were examined and the residual powder products formed after sol-gel were heat treated at 500°C, 800°C, 1000°C and 1200°C. The characteristic peaks of the produced powders were examined in XRD analysis. Optical transmittance spectra of the synthesized spinel oxide semiconductors UV-obtained using visible region spectroscopy. By analyzing the spectra, the allowed transitions between the electronic energy levels in spinel oxide structures were determined. Structural information of the nanocrystal material was determined using XPS. SEM micro- Images were taken. Quantitative elemental analyzes were performed with EDX.

Rietveld analysis was performed on powder samples synthesized at 800°C using the Fullprof program. In the analysis of powder products belonging to the Fd-3m (227) space group, Co was placed in the tetrahedral space. Al and Ga atoms were placed in octahedral and tetrahedral spaces. Occupancy probabilities of octahedral and tetrahedral cavities were analyzed. Fullprof analysis results performed in multiple phases were shown. It was observed that as the Ga doping

ratio increased, the a parameter also increased. Additionally, the energy band gaps of all samples at varying temperatures were determined.

Slurry was prepared using PVA polymer with powder samples of CoAl_2O_4 , CoGa_2O_4 , $\text{Co}(\text{Ga}_{0.5},\text{Al}_{0.5})_2\text{O}_4$, $\text{Co}(\text{Ga}_{0.75},\text{Al}_{0.25})_2\text{O}_4$, $\text{Co}(\text{Ga}_{0.25},\text{Al}_{0.75})_2\text{O}_4$. The prepared slurry was coated on quartz/ITO by strip casting method. Then heat treatment was performed with formic gas in a cylindrical oven at 600°C . Structural and optical transmittance analyzes of the produced thin films were performed using XRD and UV-visible spectroscopy. Measurements of the external quantum efficiency of the thin films were taken.

July 2024, 136. pages.

Keywords: Photocatalytic, photocathode, sol-gel technique, tape casting method, spinel oxide



1. GİRİŞ

Teknolojik gelişmeler ve nüfusun hızla artması enerji ihtiyacını da arttırmıştır. Dünyada artan bu enerji ihtiyacının çoğunu fosil yakıtlardan elde etmekteyiz. Sınırlı kaynaklara sahip olduğumuz fosil yakıtlar ayrıca CO₂ emisyonunu artırır ve dünyamızı etkileyen sera etkisine dolayısıyla iklim krizine sebep olur. Bu nedenle çevre dostu yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ilgi artmıştır. Yenilenebilir kaynaklardan rüzgâr ve güneş enerjisi popüler olmasına karşın hidrojen enerji üretimi de gelecek vaat etmektedir. Hidrojeni cazip kılan özelliği toksik emisyon içermeyen bir yakıt olmasıdır. Hidrokarbon yakıtlardansa hidrojen verimliliği oldukça fazladır. Aynı zamanda yakıt hücrelerinde kullanımında zehirli gaz ve CO₂ emisyonu içermez. Atık ürün yalnızca su buharıdır. Tüm bu olumlu yönlerin yanı sıra hidrojenin doğada saf halinde bulunmaması buna bağlı pahalı üretim süreci ve sıvı yakıtlara göre depolanması, taşınmasındaki zorlukları da göz ardı edemeyiz. Ayrıca hidrojen molekülünün boyutu küçük olması depolandığı kaptan sızma ihtimalini artırmaktadır. Bu da hem yakıcı olan hidrojenin tehlikeli olmasına hem de atmosfere salınan hidrojenin ozon tabakasını inceltmesine sebep olabilir. Tüm bu olumsuzlukların giderilmesi için çalışmalar sürmektedir. Yine de hidrojen kullanımının olumlu yönleri gelecekte kullanım alanlarının fazlalığı bizi bu yönde geliştirmeye zorlar. (Hosseini ve Wahid, 2016) Hidrojen üretiminin çoğu fosil yakıtlardan olsa da üretimin daha çevre dostu olması için çalışmalar sürdürülmektedir. Bu kapsamda yeşil hidrojen denilen CO₂ salınımını azaltan bir yöntem olan suyun elektroliziyle hidrojen üretimi geliştirilmiştir. (Kojima ve diğ., 2023) Suyun elektrolizi güneş ışıklarının kullanılarak bir elektrokimyasal reaksiyon gerçekleşmesiyle oluşur. Foto katalitik su ayrıştırma ilk 1972 yılında Fujishima ve Hondain tarafından kullanılmıştır. (Fujishima ve Hondain, 1972) Su ayrıştırma yöntemi kısaca fotonların foto anotta elektron deşik çifti oluşturmasıyla O₂/OH⁻ oluşur ve fotonla uyarılan elektron anottan katotta geçer. Katotta H⁺ iyonları indirgenerek hidrojen üretilmiş olur. (Ahmad, 2015)

Foto kataliz çevreyi organik kirleticilerden arındırma işleminde umut vadeden birçok araştırmaların konusu olmuştur. Foto katalizde fotonla uyarım sonucunda yarı iletken bir takım fotokatalitik reaksiyonlar gerçekleşir. Oksidasyon ve oksijen indirgeme reaksiyonları gerçekleşen bu yapıda elektron deşik çiftleri oluşur. Foton ile uyarılmış ve fotokatalitik oksidasyon sürecine herhangi bir katkısı olmayan bu elektronlar yarı iletken nanopartiküller

arasında rastgele gezinir. Bir başka çevreye yararlı teknoloji olan yakıt hücreleri yakıtı yanma olmaksızın kimyasal reaksiyonlarla enerjiye dönüştürür. Pek çok çeşidi olan yakıt hücresi hidrojen, metanol, etanol vb. gibi yakıtlar kullanılarak enerji üretimi sağlar. Yakıt olarak hidrojenden beslenen yakıt hücreleri çevreye zarar vermemesine karşın hidrojenin üretim ve depolama zorluğu söz konusudur. Bu sebeple geliştirilmiş olan mikrobiyal yakıt hücresi atıklardan enerji üretimi yapmayı amaçlamıştır. Fakat bu sisteminde sınırlayan bazı unsurlar vardır. Mikrobiyal yakıt hücresi performansı zayıf biyo elektrokimyasal aktivite, karmaşık bakteri ekimi, uzun başlatma süresi gibi zorluklardan dolayı başka bir alternatifi olarak fotokatalitik yakıt hücreleri geliştirilmiştir. Foto kataliz ve yakıt hücresinin entegrasyonu sonucu oluşan fotokatalitik yakıt hücre teknolojisi organik atık ayrıştırma, elektrik üretimi ve hidrojen üretimi bir arada yapmayı amaçlamaktadır. Foto elektrokimyasal hücrelerden oluşan fotokatalitik yakıt hücresi yakıt olarak organik kirleticiler foto anoda foton düşürülerek ayrıştırılır. Foton etkisiyle oluşan elektronlar iki elektrot arasındaki potansiyel fark sebebiyle harici devreden katotta geçişi sağlar. Böylece oluşabilecek elektron değişim rekombinasyonları önlenmiş olur. Kısaca organik atıklarda depolanan kimyasal enerji geri kazanılmış olur. Ayrıca temiz hidrojen üretimi içinde bu teknoloji kullanılabilir. Fotokatalitik yakıt hücresi performansını artırmak için çift foto elektrot kullanılır. Foto anot kadar foto katotta fotokatalitik yakıt hücre performansı için önemli bir yere sahiptir. Genelde pt bazlı olan foto katotların maliyeti fazladır. Hem performansını iyileştirmek hem de maliyetini azaltmak için çalışmalar yapılmaktadır. (He ve diğ., 2022)

Bu tezde foto katot olarak kullanılan p-tipi yarıiletken spinel oksit yapılar üretilmiştir. Düşük sıcaklıkta ve yüksek saflıkta nanopartikül oluşumu gibi avantajlara sahip olan sol-jel sentezleme yöntemi tercih edildi. Sitrik asit kullanılarak üretilen toz kalıntılarının termal analizleri doğrultusunda kül fırında 500,800,1000 ve 1200 derecede ısıl işleme tabi tutuldu. CoGa_2O_4 , CoAl_2O_4 ve katkılı spinel yapılar $\text{Co}(\text{Ga}_{0,5},\text{Al}_{0,5})_2\text{O}_4$, $\text{Co}(\text{Ga}_{0,75},\text{Al}_{0,25})_2\text{O}_4$, $\text{Co}(\text{Ga}_{0,25},\text{Al}_{0,75})_2\text{O}_4$ sentezlendi. Sentezlenen bu toz örnekleri COD ID (Crystallography Open Database) referans gösterilerek grafikler çizildi. CoGa_2O_4 referans verisi COD ID:2209029 ve CoAl_2O_4 referans verisi COD ID:9005206 gösterilerek elde edilen XRD karşılaştırılarak çizildi. 800°C de sentezlenen tüm tozların çoklu fazda Rietveld analizleri yapıldı. Al ve Ga kationlarının tetrahedral ve oktahedral boşlukları işgal oranları incelendi. Analizden elde edilen sonuçlar tablolar oluşturularak gösterildi. a parametreleri belirlendi. Optik geçirgenlik analizleri ve yapısal analizleri yapıldı. Daha sonra üretilen tozlardan bulamaç hazırlandı. Hazırlanan

bulamaç şerit döküm yöntemiyle kuvarz/ITO alt taş üzerine kaplandı. Kurutma işlemi yapıldıktan sonra silindirik fırında 600⁰C'de formik gaz eşliğinde (Ar 200sccm, H₂10sccm) ince filmler üretildi. Üretilen film örneklerin filmler XRD, UV-görünür bölge spektroskopisi kullanılarak analizleri yapıldı. Harici kuantum verimliliği ölçümleri alındı. Spinel oksit yapısında atomlarının kristal örgüdeki konumları ve örgü yapısındaki noktasal kusurlarına bağlı olarak fotokatalitik etkileri araştırıldı.



2. GENEL KISIMLAR

2.1. FOTOKATALİTİK MALZEME

2.1.1. Fotokatalitik Malzemelerin Kısa Tarihi

Işığın kimyasal reaksiyonlarını incelemeyi amaçlayan deneyler 1901 yılında başlanmıştır. Deneyleri yapan ilk kişilerden biri olan Kimyager Giacomo Ciamician mavi ve kırmızı ışık altında çalışmalarını sürdürmüştür. Foto kataliz kelimesi bilimsel literatüre geçmesi 1911 yılında ışık altında çinko oksit Prusya mavisi olarak bilinen koyu pigmentli mavi rengin ağartılmasına atıfta bulunarak söz edilmiştir. 1924 yılında ışığa altında indirgenme reaksiyonları için çinko oksit katalizör olarak kullanılmıştır. TiO_2 ve Nb_2O_5 'in indirgenme reaksiyonları ayrıca $AgNO_3$ 'ün Ag 'e ve $AuCl_3$ 'ün Au 'ya fotokatalitik indirgenme reaksiyonu 1932'de kaydedilmiştir. Pratik bir uygulama alanı bulamayan bu çalışmalar 1970'lere kadar popüleritesini kaybetmiştir. 1970'lerdeki enerji ihtiyacı ve fosil yakıtların çevresel tahribatının gözler önüne gelmesi araştırmacıları alternatif enerji kaynaklarının araştırılmasına yöneltmiştir. Dolayısıyla fotokatalitik malzemeler geliştirilmeye ve uygulama alanlarının artırılması için çalışmalar artmaya başlamıştır. 1972 yılında Akira Fujihima ve Kenichi Honda TiO_2 kullanarak ultraviyole ışık kullanılarak suyun oksidasyonu ile hidrojen üretimi sağlanmıştır. Yapılan makale ve yayınlarda dikkat çeken TiO_2 nanoparçacığının foto kataliz uygulama alanları hidrojen yakıt üretimi başta olmak üzere atık su temizleme, kendi kendine temizlenen malzemeler, organik yakıt sentezleme vb. birçok kullanım alanı olduğu keşfedilmiştir. Fakat TiO_2 solar foto kataliz kullanım alanında düşük verimlilik göstermiştir. Bu nedenle Pt gibi metallerle veya yarı iletkenlerle birleştirilerek enerji bant aralığını değiştirilerek geliştirilmeye çalışılmıştır. Bununla birlikte karmaşık metal oksitleri fotokatalitik malzemede kullanımı geliştirilmiştir.

1990'lardan sonra gelişen karakterizasyon teknikleri sayesinde (TEM, XPS, vb.) foto kataliz potansiyelinin geliştirilmesi katlanarak artmıştır. Yarı iletken foto katalizde ilerleme sağlanmıştır. (Zhu ve Wang, 2017), (Tong ve diğ., 2011)

2.1.2. Yarı İletken Foto Katalizin Temel Prensibi

Yarı iletken teknolojisi ilk bilgisayarların buluşuyla birlikte araştırma konusu olarak dikkat çekmiştir ve bu ilerleme gelişen teknolojiyle birlikte geliştirilmeye devam etmektedir. Bilgisayarlar gibi her türlü elektronik cihazlarda transistör ve diyotların temel bileşeni olarak kullanılan yarı iletkenler, yenilenebilir enerji kaynaklarının gelişmesinde de katkı sağlamıştır. Işığın yarı iletkenle etkileşimi sonucunda üretilen enerji günümüzde de incelenen popüler konular arasındadır. Foto katalizörler ve fotovoltatik hücreler gibi ışık kaynaklı enerji üretimlerinde yarı iletkenler kullanılmıştır. (Coronado ve diğ., 2013)

❖ Yarı İletken: Enerji Bandı

Moleküllü oluşturmak için atomlar bir araya geldiğinde atomik orbitalleri etkileşir. Değerlik elektronlar düşük enerji ve yüksek enerjili olmak üzere orbitalleri işgal ederler. Atomların miktarı Avogadro sayısına yaklaştığında enerji seviyeleri sanal bir süreklilik geliştirir ve bu sürekli enerji seviyeleri bir bant oluşturur. Bağlanmada katkı sağlayan en yüksek enerji seviyesinde elektronların bulunduğu yere değerlik bandı ve elektronlar tarafından işgal edilmemiş boş olan yere ise iletim bandı denir. Bu enerji bantları arasındaki elektron bulunmayan bölgeye yasak enerji bant aralığı denir. Farklı elektronik özelliğe sahip malzemelerde bu aralık 4eV'tan büyük olduğu durumlarda genellikle yalıtkan olarak kabul edilir. Metallerde bu iki bant çakışmıştır. Yarı iletkenlerde ise mesafe yalıtkanlara göre daha azdır. İletkenliği sağlayan elektronlar, iletim bandına taşınabilen elektronlar tarafından sağlanır. Ne kadar çok elektron bu banda atlaya bilirse katı o kadar iletken olur.

Sıcaklıkla yarı iletkende değerlik bandındaki elektronlar iletim bandına sıçrayabilir. Boltzmann yaklaşımına göre denklem 2.1'de iletim bandındaki elektron yoğunluğu n_i ile gösterilmiştir;

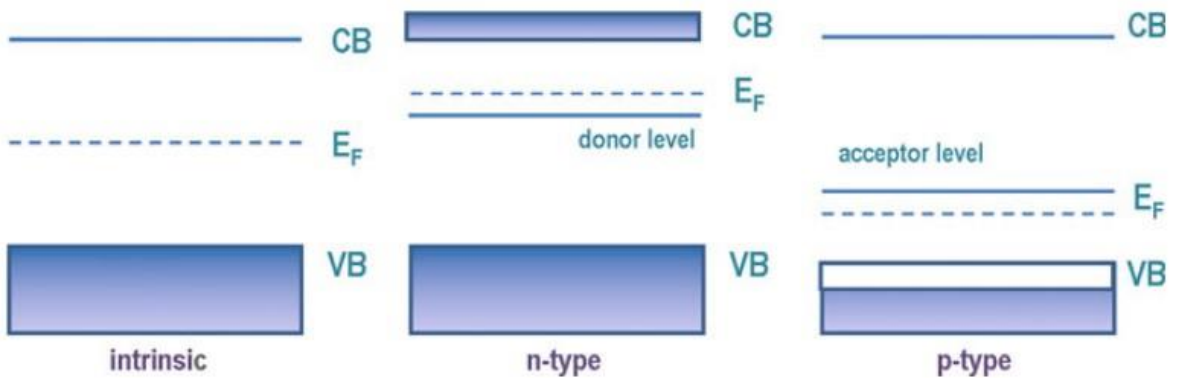
$$n_i^2 = N_c N_v e^{-\frac{E_g}{k_B T}} \quad (2.1)$$

N_c ve N_v sırasıyla iletim ve değerlik bantlarının durumlarının yoğunluğunu, E_g bant aralığı enerjisini, k_B Boltzmann sabitini ve T sıcaklığı temsil eder. Taşıyıcıların sayısı üstel olarak bant aralığının tersine artar ya da azalır. Belirli sıcaklıklarda bant aralığı arttıkça iletim bandındaki elektronların yoğunluğu azalır. Yani iletkenlik azalmış olur. (Coronado ve diğ., 2013)

❖ Yarı İletken: n ve p Tipi

Bir katının elektronik özelliklerinin belirlenmesinde Fermi enerji seviyesi bize yardımcı olur. Fermi seviyesi mutlak sıfır sıcaklığındaki en yüksek boş seviyeyi temsil eder. Fermi seviyesi elektronların elektrostatik potansiyelini gösterir. Varsayımsal bu enerji seviyesi gerçek enerji seviyesinde olmaya bilir. 0 K'da sıcaklıkta Fermi seviyesi metallerde mümkün olan en düşük enerji seviyesini dolduran elektronların bulunabileceği yeri temsil ederken yarı iletkenlerde seviye yasaklı enerji bant aralığına denk gelir. Bu da Fermi seviyesinin gerçek enerji seviyesine denk gelmesinin gerekli olmadığını gösterir. Bu seviye hipotetiktir. Ayrıca safsızlıkların varlığı Fermi seviyesinde kaymaya neden olur.

Yapay olarak eklenen veya kendinden safsızlıklarının olması negatif taşıyıcıların (elektronlar) ve pozitif taşıyıcıların (deşikler) konsantrasyonu etkileyeceği gibi Fermi seviyesini de etkilenecektir. Bu tür değişimler doping olarak adlandırılan katkılama ile ek elektronik seviyeler oluşmasına sebep olur. Katkılama sonucunda veya kendinden safsızlık barındıran katılarda paylaşılacak ekstra elektron varsa bu tür yarı iletken maddeler n-tipi olarak adlandırılır. Örnek vermek gerekirse fosfor katkılı silikonlar bu durumu açıklar. Şekil 2.1'de gösterildiği gibi Fermi seviyesi n-tipi yarı iletkenlerde daha yüksek enerjilere doğru kayar. meV enerjilerle uyarılarak elektronlar kolayca iyonize olabilirler. n-tipi yarı iletkenlerde çoğunluk taşıyıcılar elektronlardır. p-tipi yarı iletkenlerde ise durum tersi şeklindedir. Fermi enerji seviyesi p-tipi yarı iletkenlerde daha alt enerji seviyesine kayar. Bu tür yarı iletkenlerde çoğunluk taşıyıcıları pozitif elektriksel yüke sahipdeşiklerdir. (Coronado ve diğ., 2013)



Şekil 2.1: Normal, p-tipi ve n-tipi yarı iletken için bant diyagramı.(Coronado ve diğ., 2013).

2.1.3. Fotokatalitik Yakıt Hücreleri

❖ Yakıt Hücreleri

Yakıt hücrelerinin temelleri 1800'li yıllarda atılmaya başladı. Sir William Grove' nin deneyleri elektrik üretmek için elektrolizin tersine yani elektrik kullanarak bileşenlere ayırmak yerine hidrojen ve oksijeni birleştirdi. Başta gaz pili olarak bilinen bu buluş aslında yakıt hücresinin temelini oluşturdu. Bu araştırmalar 19. yüzyıldan 20. yüzyıla kadar devam etti. 1959'da Francis Thomas Bacon tarafından ilk yakıt hücresi tarihe geçti. Uygulamaya ise 1960'larda Gemini ve Apollo uzay araçlarında yakıt hücreleri kullanıldı. Bu teknoloji günümüze kadar gelişmeye devam ederek ilerledi. Kullanım alanları daha çok günlük yaşama entegre edildi.

Yakıt hücreleri yakıtın enerjisini doğrudan elektrik enerjisine dönüştürür. Hareketli parçasının olmaması hem ömrünün uzun olmasına hem de gürültü yapmadan çalışmasını sağlar. Sürdürülebilirliği ayrıca çevre dostu olması yönünden yakıt hücreleri alternatif enerji kaynakları arasındadır. Yakıt hücreleri temelde iki elektrot (anot ve katot) arasında elektrolit bulunur. Genelde verimlilik açısından daha fazla olması sebebiyle yakıt olarak hidrojen kullanılır. Kısaca çalışma prensibi: Hidrojen gaz akışıyla elektrota yönlendirilir ve iyonlarına ayrılır. Hidrojen iyonu ve elektron oluşur. Oluşan elektron bir devreden geçerek anottan katotta ulaşır ve bir akım üretir. Geride kalan hidrojen iyonları oksijenle birleşerek su buharı şeklinde sistemden atılır. Hidrojen kaynaklı yakıt hücreleri çevreye sadece atık olarak ısı ve su açığa çıkardıkları için çevre dostudur. Zehirli gaz salınımı gözlenmez. (Sharaf ve Orhan, 2014)

❖ Fotokatalitik Yakıt Hücreleri

PFC yarıiletken foto katalizör, elektro katalizör taşıyan bir katot, elektrolit, yakıt, bir reaktör ya da bir zar taşıyan foto anottan oluşur. Temel olarak harici bir enerji gereksizdir foto anottan alınan foton enerjisiyle üretilen elektronlar bir devreden geçerek katotta ulaşır. Oluşan potansiyel farktan dolayı optik uyarılmış elektronlar anottan katotta yönelir. Elektronlar daha sonra katottaki protonlarla birleşir. Anotta optik uyarılmış olan deşikler yakındaki iyonik moleküllerle birleşip tüketilir.

Katodik reaksiyonlar;

Oksijen yokluğunda,



(Asidik Durum)



(Alkali Durum)

Oksijen varlığında,

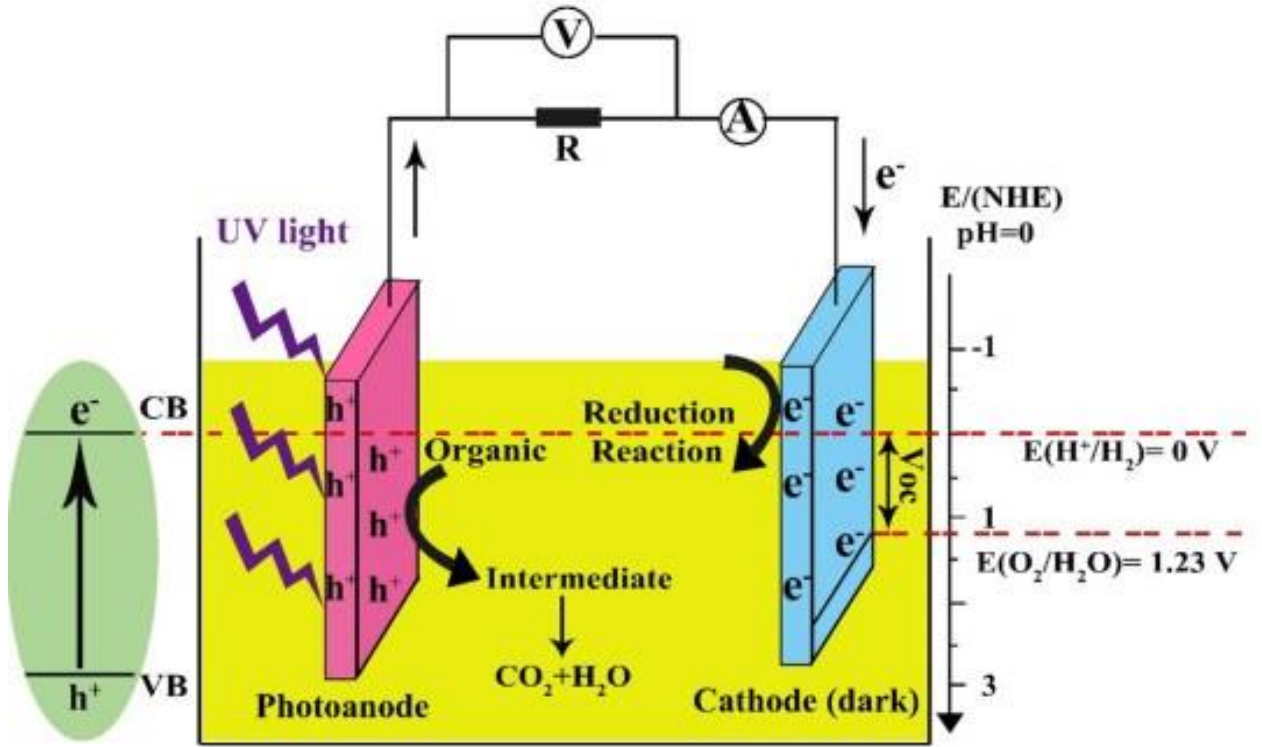


(Asidik Durum)



(Alkali Durum)

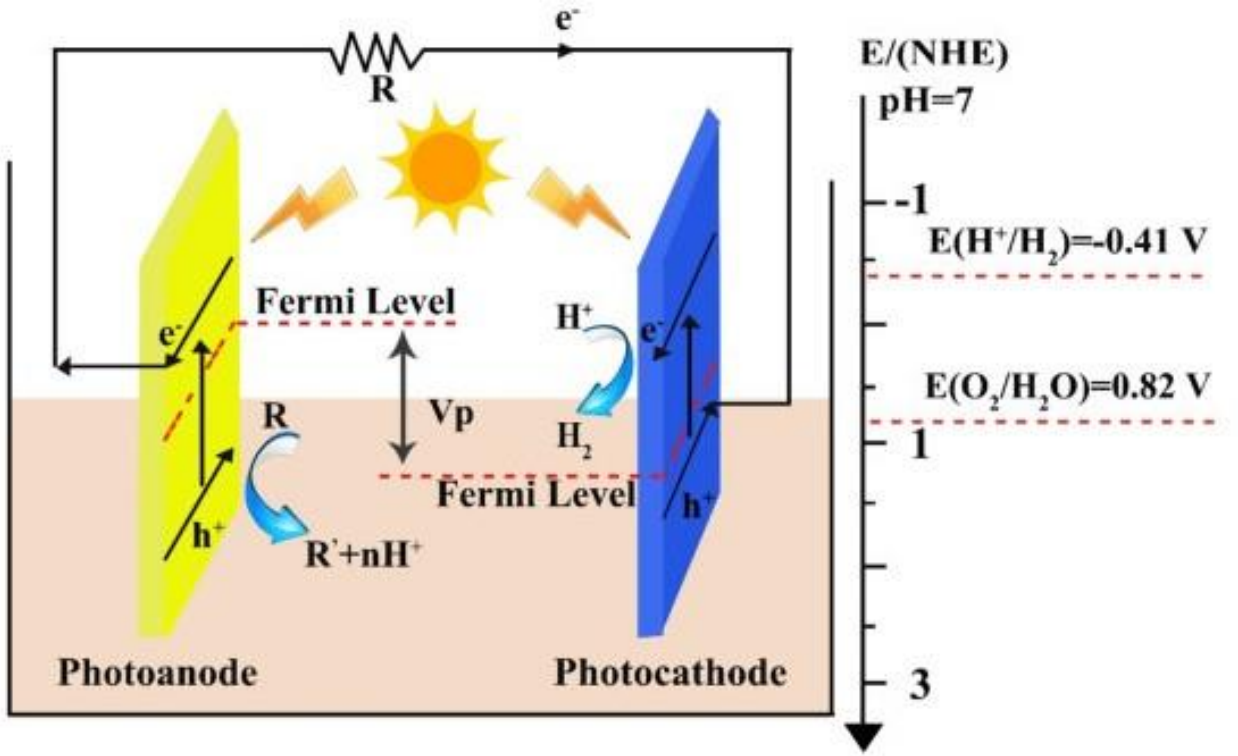
PFC, tek foto elektrotlu ve çift foto elektrotlu sistemlere sahip olabilir. Tek foto elektrot bulunan sistemler Şekil 2.3'te gösterildiği gibi foto anot yarı iletken ve karanlık bir katottan oluşur. Tek foto elektroda sahip PFC sisteminde optik uyarılmış elektronlar anottan katoda doğru geçer. Karanlık katodun potansiyeli indirgenme reaksiyonuna bağlıken anotta potansiyel foto katalizörün Fermi seviyesine bağlıdır. Fermi düzeyi n -tipi yarı iletkenlerde iletim bandına komşuyken, p-tipi yarı iletkenlerde değerlik bandına komşudur. Katotta oksijen yokluğunda 2.2 ve 2.3 denklemlerinde gösterilen hidrojen üreten reaksiyonlar gerçekleşir. Oksijenin varlığında ise 2.4 ve 2.5 denklemlerinde gösterilen 1,23V'luk artan potansiyelle oksijen indirgenme reaksiyonu gerçekleşir.(Li ve diğ., 2019)



Şekil 2.3: Tek foto elektrotlu PFC sisteminin gösterimi. (Li ve diğ., 2019)

Tek foto elektrotlu fotokatalitik yakıt hücresi sistemlerinde potansiyel farkı en üst seviyeye çıkarmak için foto anot n-tipi yarı iletkenlerden seçilir. Ayrıca oksijenin sıvı içerisinde sürekli tükenmesi nedeniyle katotta oksijen pompalayan bir cihaza ihtiyacı vardır. Tüm bunlara ek olarak katalizörlere de ihtiyaç vardır. Kullanılan katalizörler çoğunlukla Pt ile sağlanması yüksek maliyete sebep olmaktadır. Bu nedenle Pt kadar yüksek maliyetli olmayan farklı katalizörler araştırılmıştır. Sonuç olarak tek foto elektrot bulunan sistemlerde fotokatalitik yakıt hücresinin verimliliği foto anotta kullanılan malzemelere bağlıdır.

Verimlilik arttırmaya yönelik çift foto elektrotlu yakıt hücreleri geliştirildi. Çift foto elektrotlu foto katalitik yakıt hücresinde verimliliğin artırılması için p- tipi yarı iletken katot kullanıldı. Şekil 2.4'de görüldüğü gibi bu sistem n-tipi yarı iletken foto anot ve p-tipi yarı iletken foto katottan oluşmaktadır. Gelen foton enerjisi yetiyorsa her iki taraftaki elektrotu uyarabilir. (Li ve diğ., 2019)



Şekil 2.4: Çift foto elektrotlu PFC sistemi. (Li ve diğ., 2019)

2.2.SPİNEL OKSİT YAPISI

2.2.1.Temel Kristalografi

Kristal yapılarıdaki atomlar belirli bir simetriye göre dizlidir ve simetri yapılarının sınıflandırılmasında kullanılır. Simetriye sahip yani belirli bir düzene sahip bu atomların oluşturduğu yapıya kristal örgü denir. Aynı maddeden oluşan kristal yapılar örgüdeki öteleme değişmezliği ve açı değişmezliği gibi özelliklere sahiptir. Öteleme değişmezliği kristal örgüdeki tüm noktalardan bakıldığında aynı durum gözlenmesi iken açı değişmezliği ise kristalde birbirine karşılık gelen yüzeyler arasındaki açıların aynı değere sahip olması demektir. 1845'te Bravais örgüsü denilen kristal örgüdeki sahip olunabilecek simetrik dizilişlerin 14 tane olduğu bulundu. Bravais kafeslerinin oluşturduğu kristal sistemlerden kübik kristal sistemini inceleyeceğiz. (Hook ve Hall, 1974)

❖ Kübik Kristal Sistemi

Kristal yapı atomlar arası kuvvetlerden etkilenerek oluşur. Minimum enerji için birbirlerine yakın sıkı paket katmanları halinde oluşan bu sistemlere örnek olarak kübik sıkı paket yapıları verebiliriz.

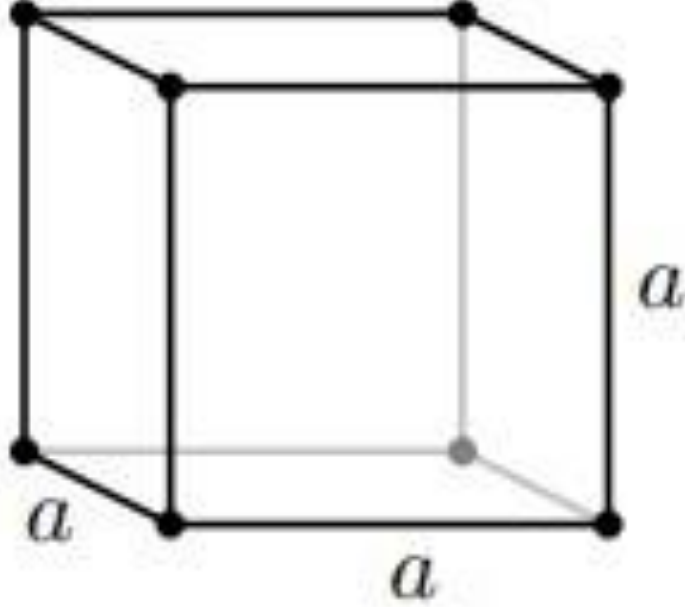
Örgü noktalarının konumları için kullanılan denklem;

$$[uvw] = ua_1 + va_2 + wa_3 \quad (2.6)$$

(u, v, w indisleriyle kristal kenarların yönü saptanır.)

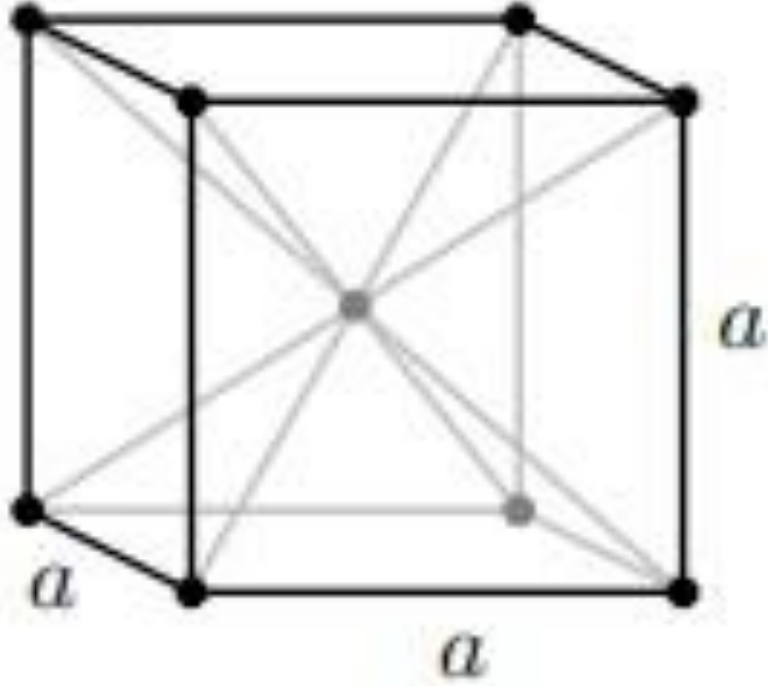
a_1, a_2, a_3 vektörleri örgünün tanımlanmasında kullanılır.

Bravais kafeslerinden üç boyutlu en basit yapıda olan basit kübik yapılardır.



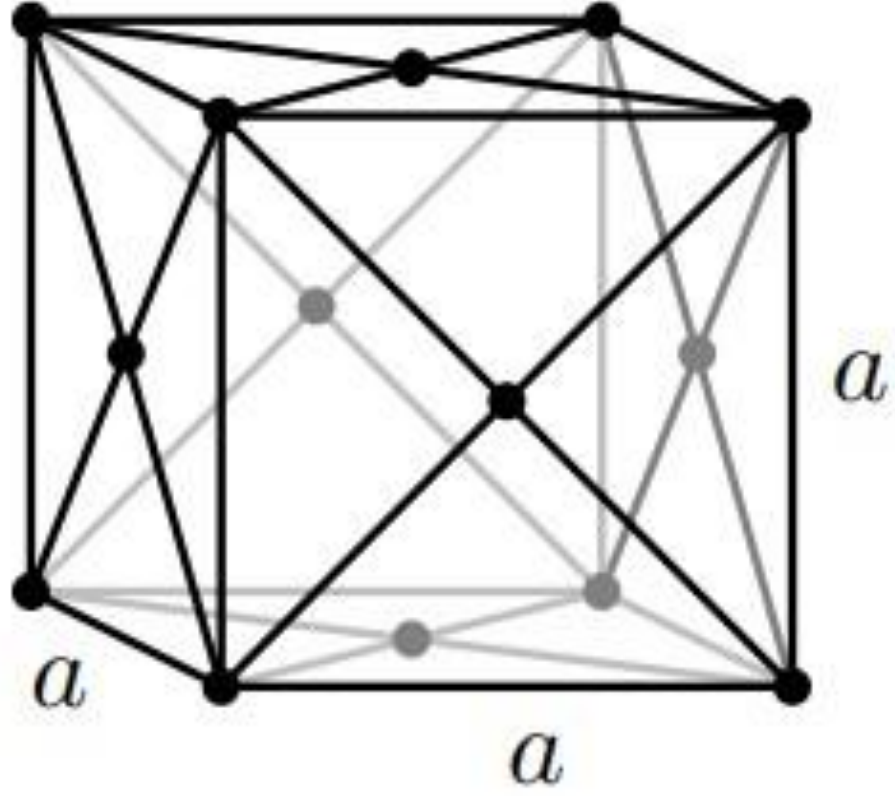
Şekil 2.5: Basit kübik kafes yapısının gösterimi. (Simon, 2013)

Şekil 2.6'da gösterilen BCC Bravais kafesinde basit kübik yapıdan farklı olarak ekstra merkezinde 1 kafes noktası bulunmaktadır. Köşelerinde ise 8 kafes noktası vardır. Fakat bu noktaların herbiri birim hücrenin $\frac{1}{8}$ 'i kadardır. Tam ortada 1 tane ve 8 tane köşelerde $\frac{1}{8}$ 'ine yerleşecek şekilde tasarlanan bu hücrede toplamda 2 atom yerleşmektedir. ($\frac{1}{8} \times 8 = 1$ ve 1 de merkezde)



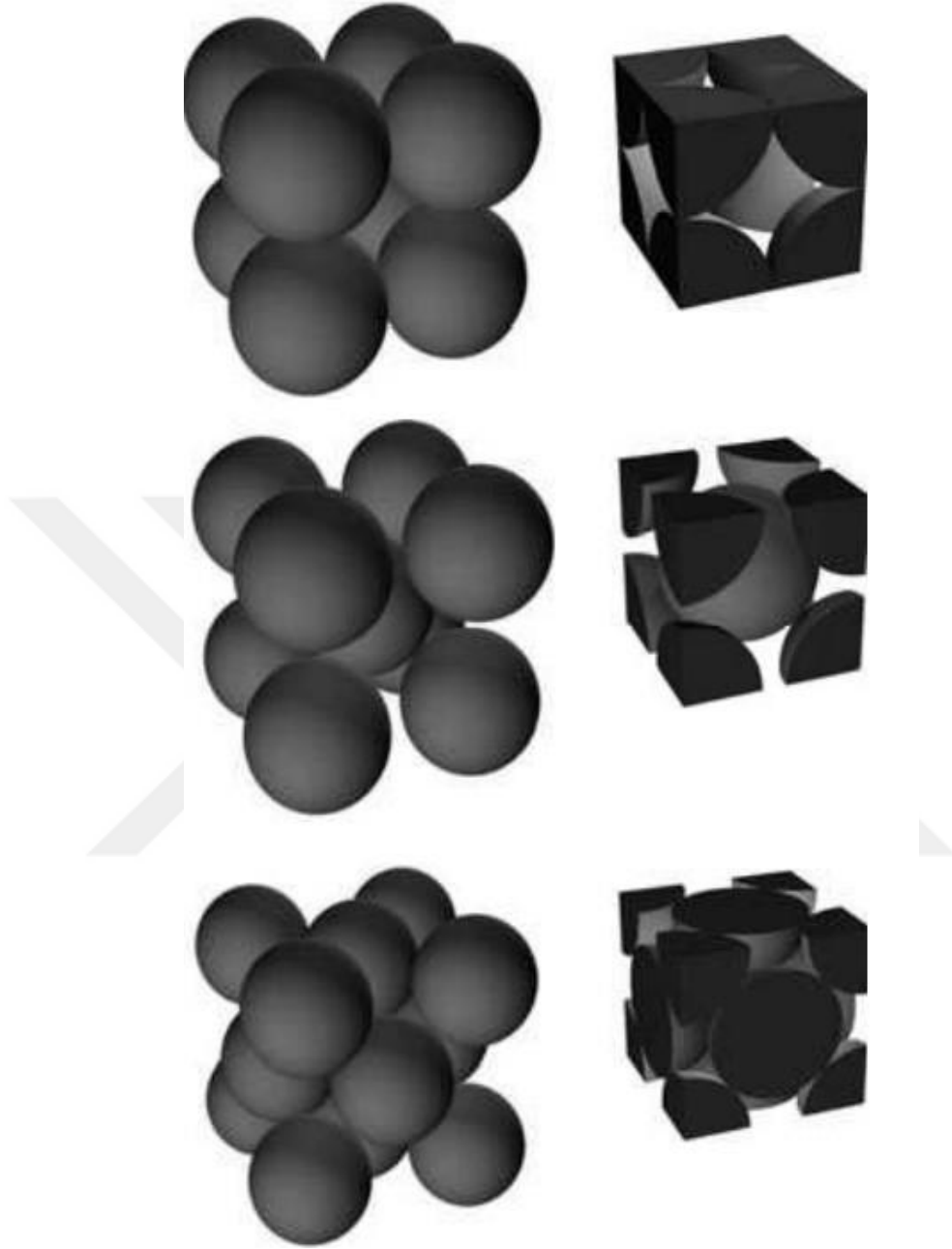
Şekil 2.6: BCC yapısının kafes gösterimi. (Simon, 2013)

Şekil 2.7'da gösterilen FCC Bravais kafesinde köşelerde ve yüzeylerde kafes noktaları bulunmaktadır. 8 adet köşede bulunan kafes noktasının her biri birim hücrenin $\frac{1}{8}$ 'i kadar ayrıca 6 adet yüzeydeki kafes noktasından ise her biri $\frac{1}{2}$ birim hücreye karşılık gelmektedir. Bu da bize $\frac{1}{8} \times 8 = 1$ köşelerden ve $\frac{1}{2} \times 6 = 3$ yüzeylerden olmak üzere 4 atom yerleşebilecek birim hücreler olduğunu gösterir.



Şekil 2.7: FCC yapısının kafes gösterimi. (Simoni, 2013)

Kübik sıkı paket yapıların arasında en dolu olan Bravais örgü yapısı Şekil 2.8'den de anlaşıldığı gibi FCC yapıdır. Bu yapı diğer kübik yapılara göre daha az boşluğa sahiptir.

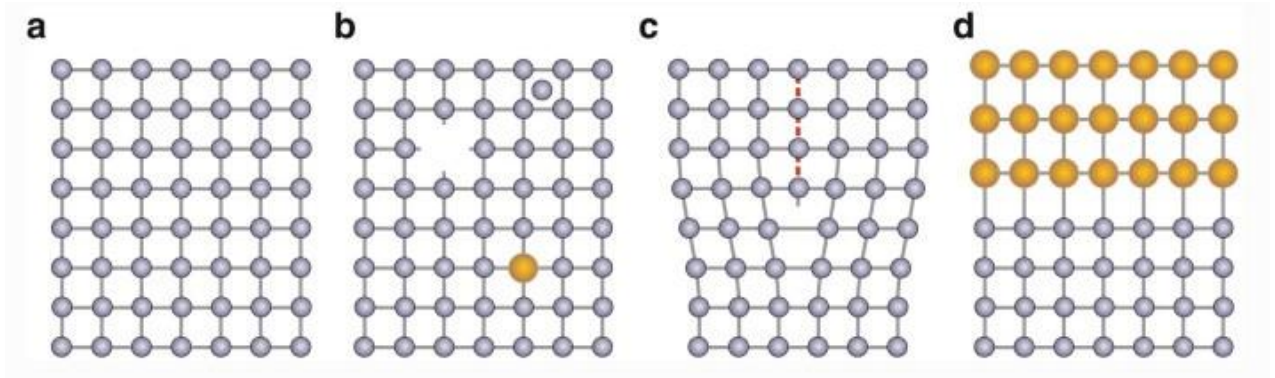


Şekil 2.8: Sırasıyla basit kübik yapı, BCC ve FCC gibi sıkı paket yapılar göstermektedir. (Simon, 2013)

❖ Kristal Yapıda Kusurlar

Kristal yapılarda atomların dizilişleri belirli bir düzene sahip olduğunu biliyoruz. Fakat kristalde herhangi bölgesinde bu düzene uymayan bölgeler de vardır. Bu bölgeler kristal kusurunu oluşturur. Kristal kusurları yarı iletkenin optik ve elektronik özelliklerini etkiler.

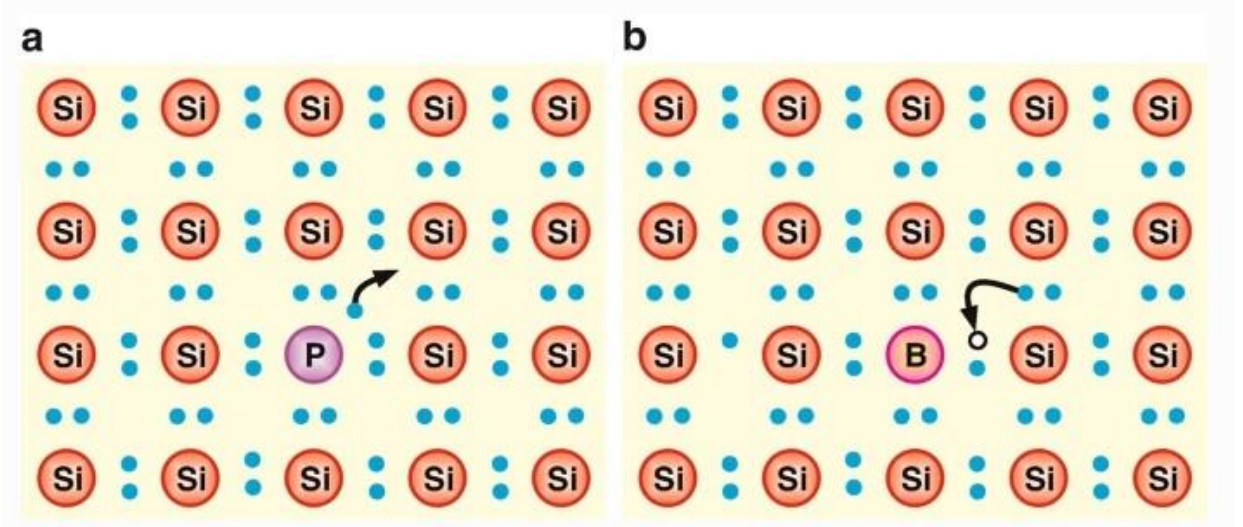
Kusur çeşitleri kusur bulunan bölgenin kaç boyutta sınırlandırıldığına bağlı olarak sıfır, bir veya iki boyutta sınıflandırmaları yapılabilir. Bazı kusur çeşitlerine örnek olarak noktasal kusurlar çizgi kusurları, ara yüzeyde düzlemsel kusurlar verilebilir.



Şekil 2.9: (a)İdeal kübik kafes yapısını göstermektedir. (b)Boşluk, ara yer ve safsızlık atomu olan noktasal kusurlar gösterilmektedir. (c)Çizgi hatasına örnek olan dislokasyon çizgisi görülmektedir. (d)İki farklı yapının hetero-bağlantının oluşturduğu düzlemsel kusura örnek gösterilmektedir. (Böer ve Pohl, 2022)

Nokta kusurları, tuzak veya rekombinasyon hareketinden sorumlu ana kusurlardır. Bu kusurlar içsel(doğal) ve dışsal(safsızlık) olarak ikiye ayrılır. İçsel kusurlar yabancı atom içermeyen kafes kusurudur. Safsızlık içeren kusurlar ise kimyasal kimlikleri kolayca ayırt edilebilir. Düzlemsel arayüzey kusurları yapılar belirli bir elektronik özellik katar.

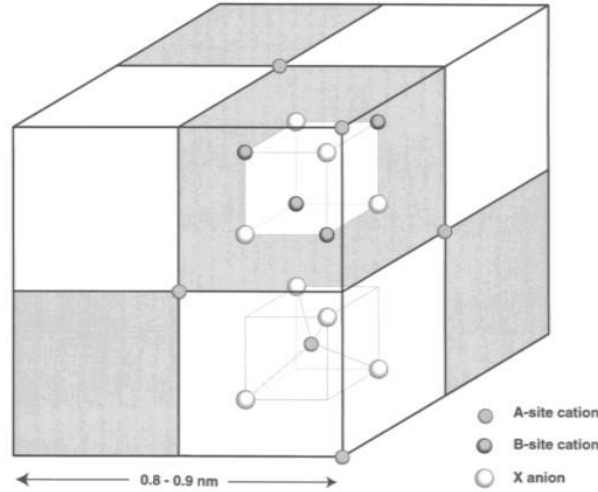
Bir kafes yapısında yer alan yabancı atomlara örnek olarak Şekil 2.10'da gösterilen silikon atomunun yerine bir bor atomu veya fosfor atomunun yer almasını gösterebiliriz. Fosfor atomu beş değerlik elektrona sahiptir. Silikon kristalde bir atomunun yerine fosfor atomu geçerse gevşek bağla bağlı bir elektron fazla kalır ve kolayca iyonlaşır. Aynı şekilde üç değerlik elektrona sahip bor atomu gelirse bir elektron boşta kalır. Geride deşik kalır ve bitişik bir değerlik elektronu ile değiştirilebilir böylece kristal içinde hareket edebilir.



Şekil 2.10: Silikon kristalinde iyon çekirdekleri (kırmızı) ve değerlik elektronları (mavi) gösterilmektedir. (a)Silikon atomu yerine fosfor (P) atomunun gelmesiyle ekstra elektronlu donör(verici) atomu gösterilmektedir. (b)Silikon atomunun yerine bor(B) atomu gelmiştir ve bir eksik elektronlu akseptör(alıcı) atomu gösterilmektedir. (Böer ve Pohl, 2022)

2.2.2. Spinel Oksit Yapılar

Spinel yapıların genel gösterimi AB_2X_4 şeklinde iki katyon (A ve B) ve bir anyondan (X) oluşan kalkojenit yapılardır. Bu yapılar kalkojen grubundan (O, S, Se gibi periyodik tabloda 16. Grup elementeri) biri anyon olacak şekilde oluşur. Spinel yapıların çoğu $Fd3m$ uzay grubundadır. Şekil 2.11’de gösterildiği gibi spinel yapılar kübik birim hücrelerden oluşmaktadır. Gösterilen 56 atomun 32’si anyon geri kalan atomlar ise katyondur. Kübik sıkı paket yapısında oluşan bu yapıda anyonlar arasında 96 boşluk 24 katyon atomu tarafından işgal edilir. Anyonlar arasında 64 tetrahedral boşluk 8 katyon atomu, 32 oktahedral boşluk ise 16 katyon atomu tarafından işgal edilir. Anyonlar eğer oksijenden oluşuyor ise bu yapılara spinel oksit yapılar denilmektedir. (Sickafus ve diğ., 1999)



Şekil 2.11: Spinelin ilkel dörtgen ve geleneksel kübik birim hücreleri. (Sickafus ve diğ., 1999)

Anyonlardan oluşan kübik yapılarda tetrahedral ve oktahedral boşluklar vardır. Bu boşluklar yapıdaki katyonlar tarafından doldurulur. Katyonların yapı içerisindeki dağılımlarına göre; AB_2X_4 şeklinde gösterilen normal dağılımlı spinel yapılar, $B[BA]X_4$ ters dağılıma sahip spinel yapılar ve her iki dağılımı belli ölçüde gösteren karmaşık spinel yapılar vardır. Normal spinel sıkı paket yapılarda A katyonları tetrahedral boşlukların $\frac{1}{8}$ 'ini doldururken B katyonları oktahedral boşlukların $\frac{1}{2}$ 'sini doldurur. Ters spineller A katyonları ve B katyonlarının yarısının bulunduğu aynı birim hücreye sahiptir. A ve B katyonları oktahedral boşlukları birlikte işgal ederler. (Wikibook, 2023)

2.3. SENTEZLENEN SPİNEL OKSİT YAPILARIN GENEL ÖZELLİKLERİ

Spinel oksit yapıların genel formülü AB_2O_4 şeklinde yazılan A^{+2} iki yükseltgen değerliğine sahip katyon ve B^{+3} üç yükseltgen değerliğine sahip katyondan oluşur. $CoAl_2O_4$ ve $CoGa_2O_4$ spinel oksit yapılara örnek gösterilebilir. Bu yapılarda anyonların oluşturduğu kübik sıkı pakette oktahedral ve tetrahedral boşluklara katyonlar yerleşir. Spinel oksitler yüksek mekanik dirence, yüksek termal kararlılığa, düşük sinterleme sıcaklığı, düşük yüzey asitliği ve yüksek katyon difüzyon yeteneği gibi özelliklere sahiptir. Ayrıca değişken değerlikli metal iyonlarını yapısının arasına katılabilme kabiliyeti vardır. (Gama ve diğ., 2009)

Spinel yapılarıdaki katyon dağılımı yapının rengini, manyetik davranışını, katalitik ve optik özelliklerini etkiler. $CoAl_2O_4$ spinel yapı Ternad mavisi denilen ve foto kimyasal kararlılığı nedeniyle birçok yerde kullanılan kendine özgü bir renge sahiptir. Yapılan araştırmalarda $CoAl_2O_4$ renginin sentezlenen sıcaklıkla doğrudan ilişkili olduğu bulunmuştur. Sentez düşük sıcaklıklarda yeşil yüksek sıcaklıklara çıkıldığında mavi renge döner. Bu rengin Co^{+3} katyonun doldurduğu boşluk yoğunluğundan kaynaklanabileceği ileri sürülmüştür. (Duan ve diğ., 2010) Tez kapsamında sentezlenen hem $CoAl_2O_4$ hem de $CoGa_2O_4$ yüksek sıcaklıklarda mavi düşük sıcaklıklarda yeşil olduğu gözlemlendi.

Spinel yapıların kimyasal kararlığa sahip olan pigmentleri sayesinde otomotiv sektörü, tekstil ve seramiklerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Aynı zamanda başka pek çok uygulama alanı bulan bu yapılar gaz depolama ve ayırmada, sensör olarak gaz algılamada, süper kapasitörlerde kullanılmıştır. Uygulama alanlarından en önemlileri arasında yer alan yenilenebilir enerjiye olan katkısıdır. Yenilenebilir bir enerji kaynağı olan yakıt hücrelerinde kullanılan Pt katalizör yerine spinel oksit yarı iletken katalizörler geliştirilmiştir. Yakıt hücrelerinde oksijen indirgeme reaksiyonun (ORR) performansını arttıran yüksek aktif katalizörler geliştirilmiştir. $CoGa_2O_4$ spinel oksit olan bu yapı katalizör kullanımında kararlı ve verimli elektro kataliz özelliği gösterir. (Liu ve diğ., 2017)

3.MALZEME VE YÖNTEM

Bu tez çalışmasında, sol jel yöntemi kullanılarak sentezlenen $\text{Co}(\text{Ga}_x, \text{Al}_{1-x})_2\text{O}_4$ [$x=0, 0,25, 0,5, 0,75$ ve 1] toz örneklerin; XRD, UV-Görünür bölge spektrofotometresi, XPS, termal analiz sistemleri olan DSC, DTG, SEM ve EDX ölçümleri alındı. Rietveld analizi Fullprof yazılımı kullanılarak yapıldı. Üretilen bu nanoparçacıklar şerit döküm sistemiyle ince film hale getirildi. Filmler kuvarz/ITO altaş üzerine büyütüldü. Harici kuantum verimliliği ölçümleri alındı.

3.1. TOZ VE İNCE FİLM ÜRETİM YÖNTEMLERİ

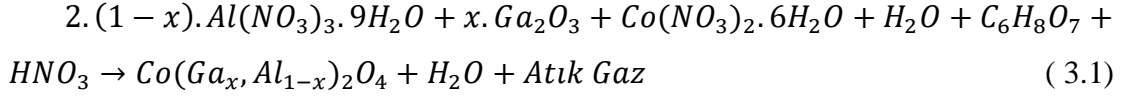
3.1.1. Kimyasal Sentez

İlk silika jeller 1846 yılında M. Ebelmen tarafından üretilmiştir. Laboratuvarında hazırlanan en eski sollar, 1853'te Faraday tarafından altınla sentezlendi. Cossa, 1870 yılında ilk alümina (alüminyum oksit) jellerini sentezledi. O zamandan günümüze birçok malzeme üretildi.

Bu yöntem malzemelerin oksit bileşeni olmasına izin vermekle kalmaz aynı zamanda doğal olarak var olmayan yeni hibrit organik-inorganik malzemelerin üretilmesine de izin verir. Avantajlarından biri ise düşük sıcaklıkta yüksek saflıkta nanopartikül oluşmasını sağlamaktadır. Diğer bir avantajı ise işlem koloidal sıvı ortamda gerçekleştiği için dış ortamdan kaynaklanan toz kirliliğini önler. İçerisine istenilen maddeler katılır. Sol-jel yönteminde koloidal parçacıkların çekirdeklenmesi ve büyümesi esnasında belirli bir şekil, boyut kazanan parçacıkların kontrolünü sağlamakla kalmaz aynı zamanda elementlerin kimyasal homojenliğini atomik seviyeye kadar kontrol eder. (Pierre, 2020)

Bu yöntemle başta sıvı içerisindeki parçacıklar çözücü ile çözünerek koloidal sıvıyı oluşturulur. Çözünmüş mikroskobik parçacıklara (1nm-100nm) sahip bu koloidal sıvıya çözelti (Sol) adı verilir. Oluşan Sol içerisindeki mikroskobik parçacıklar daha sonra yoğunlaşarak jeli oluşturur. Isıl işlem ile kurutma yapıldığında jelden çözücüler uzaklaştırılır ve toz elde edilir.

Tez çalışmasında malzeme sentezi kimyasal teknikle yapıldı. Kullanılan malzemeler Tablo1.'de verildi. Başlangıç malzemelerin sentez sırasında kullanılacak miktarlarını belirlemek için stokiyometrik hesap yapıldı. Stokiyometrik hesap için denklem 3.1'de verilen kimyasal eşitlik kullanıldı.



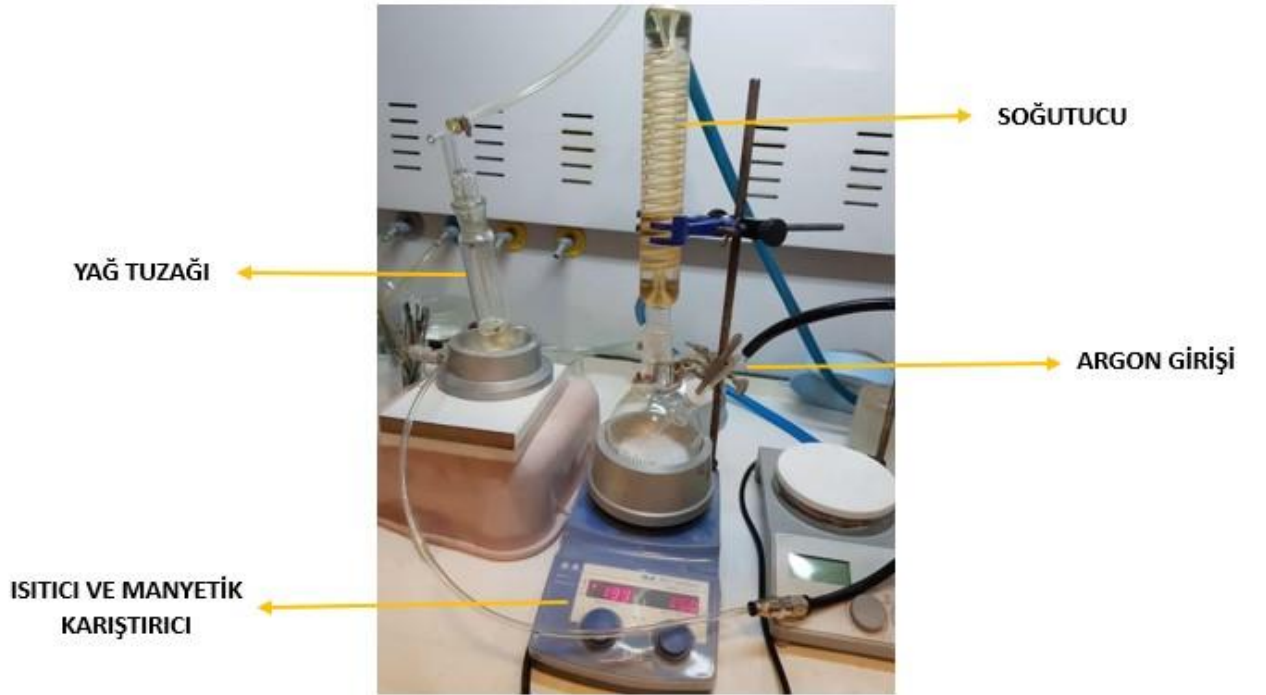
(x=0, 0,25, 0,5, 0,75 ve 1)

Tablo 3.1: Sol-jel sentezinde kullanılan malzemeler verildi.

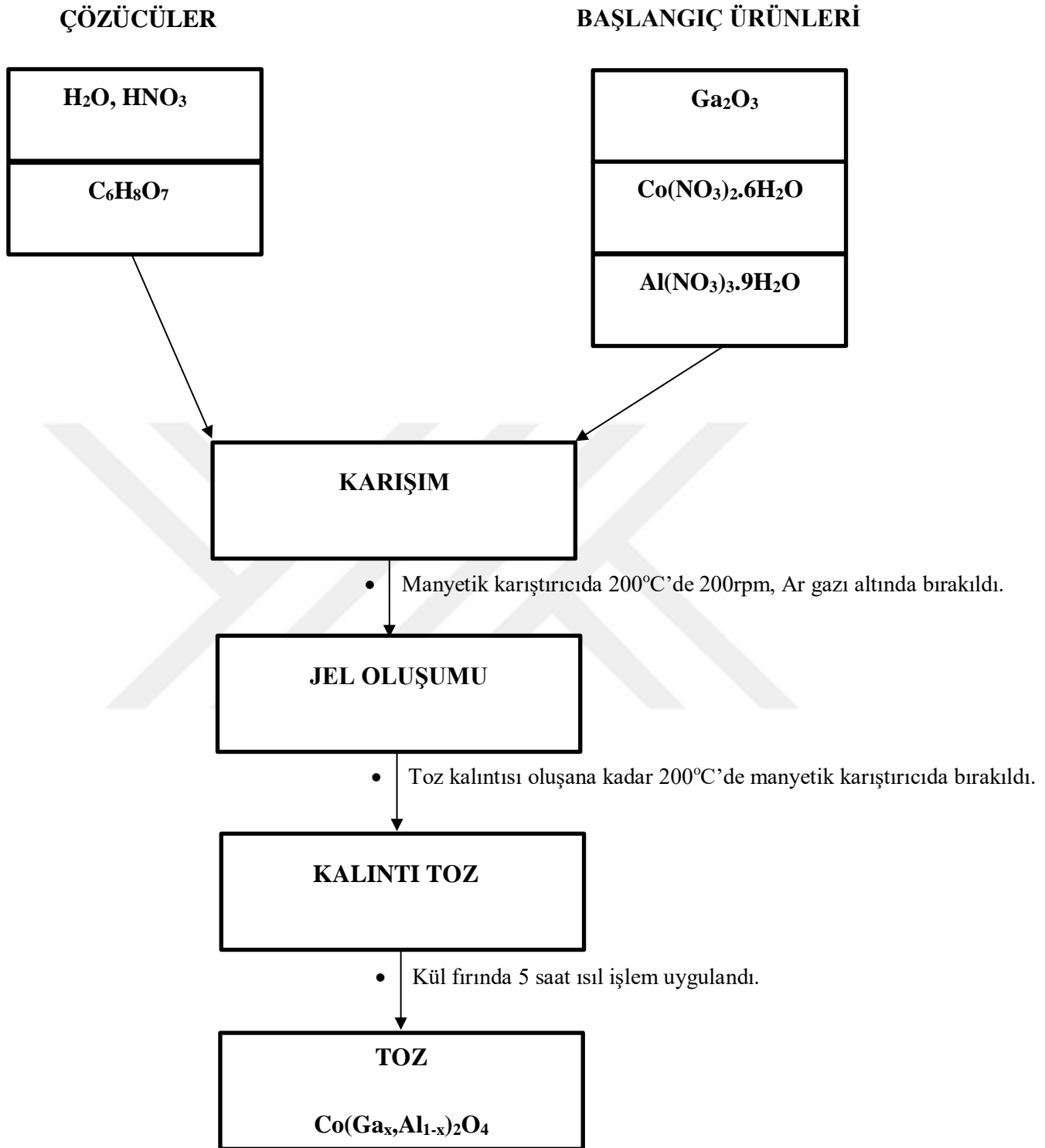
Kimyasalın adı	Bileşik	Açıklama
Alüminyum Nitrat Nanohidrat	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Merck, Molar ağırlık:375.13g/mol
Kobalt Nitrat Hekzahidrat	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	%99.0, Sigma Aldrich, Molar ağırlık:291.04 g/mol
Galyum Oksit	Ga_2O_3	Alfa Aesar, %99.99, Molar ağırlık:187.444g/mol
Sitrik Asit	$C_6H_8O_7$	%99.0 ChemPure, Sigma-Aldrich
Saf Su	H_2O	18 MΩ dirençli deiyonize su
Nitrik Asit	HNO_3	Merck, %65

Şekil 3.1’de gösterilen deney düzeneğinde sol-jel yöntemiyle %25, %50 ve %75 Al ve Ga katkılı spinel oksit yapılar sentezlendi. Deneyde kullanılan malzemelerin mol hesabı yapılarak hassas terazi yardımıyla ölçüldü. $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ve $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ kimyasal tozları ayrı ayrı beherlerde toplam toz miktarının 2 katı deiyonize suda manyetik karıştırıcı ile 100°C, 200rpm’de 10 dakika içerisinde homojen karışım haline gelene kadar çözüldürüldü. Ga_2O_3 kimyasal toz oranının 20 katı deiyonize su ile çözüldürüldü. 2:1 oranında deiyonize su ve HNO_3 ile iki boyunlu cam balon kabın içerisinde Ar gazı altında manyetik karıştırıcıda 4 saat 200°C, 200rpm’de beyaz renginden şeffaf renge dönmesi beklendi. Belirlenen oranlarda hesaplanan tozlar çözüldürüldükten sonra çözünen tüm karışımlar boyunlu balon içerisine eklenerek tüm kimyasal tozların miktarının yarısı kadar sitrik asit katıldı. Argon gazı verilerek

1 saat manyetik karıştırıcıda 200°C, 200rpm'de bırakıldı. Daha sonra argon gazı ve soğutucu çıkarılarak sıvı çözelti viskoz haline gelene kadar ağzı açık 200°C, 200 rpm de manyetik karıştırıcıda bırakıldı. Yaklaşık 4 saate jelleşen sıvı daha sonra kuruması için 200°C tutuldu. Kalıntı toz haline gelen malzeme daha sonra kül fırında belirlenen sıcaklıklarda ısıl işlem gördü.



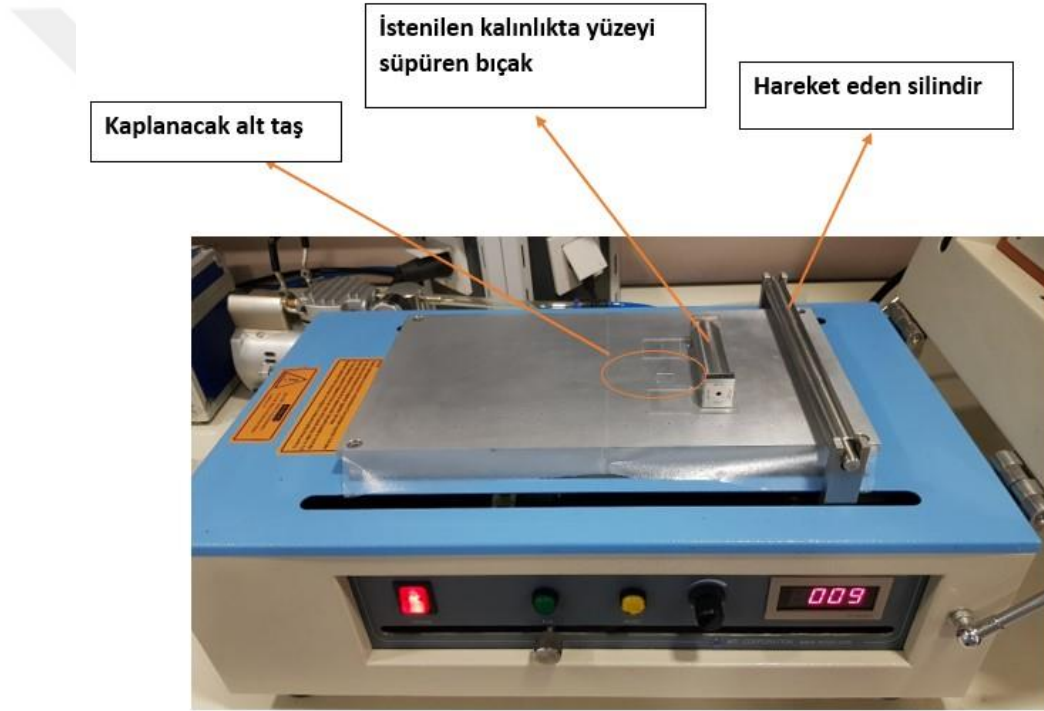
Şekil 3.1: Sol-jel yönteminde kullanılan deney düzeneği verildi.



Şekil 3.2: Co(Ga_x,Al_{1-x})₂O₄ tozunun sentezinde kullanılan sol gel prosesinin şematik gösterimi.

3.1.2. Şerit Döküm Yöntemiyle Kaplama

Üretilen tozları bağlayıcı polimerle ve çözücüler ile birleştirerek bulamaç hazırlandı. Hazırlanan bulamaç alt taş üzerine pipet yardımıyla bırakıldı. Hareketli silindirik parça örnek yüzeyinin ayarlanan kalınlıkta olmasını sağlayan bıçağı ittirerek filmin üzerinde hareket etmesini ve fazla olan yükseklik kalıntılarının süpürülmesini sağladı. Bu çalışmada 5 mikron kalınlığında kuvarz /ITO üzerine kaplanan filmler 600°C'ye kadar kademeli ısı artışıyla silindirik fırında formik gaz altında üretildi. Üretilen filmlerin XRD, UV-Görünür bölge spektrofotometresi analizleri ve SEM görüntüleri alınmıştır.



Şekil 3.3: Şerit döküm yönteminde kullanılan deney düzeneği.

❖ HAZIRLANAN BULAMAÇ

Bulamaçta sıvı PVA, deiyonize su, etanol ve sentezlenen toz kullanıldı. Toz örnekler 800°C'de ısı işlem görmüş $\text{Co}(\text{Ga}_x, \text{Al}_{1-x})_2\text{O}_4$ ($x=0, 0,25, 0,5, 0,75$ ve 1) katkıli spinel oksit yapılarıdır. Bulamaç bilyeli değirmende döndürülerek hazırlandı. Hazırlanış basamakları;

1. Sıvı PVA (4ml) ile üretilen toz (0,5g) teflon bir haznede bilyeli değirmende 200rpm, 10dakika döndürüldü. Bu işlemde 20 tane zirkon bilye kullanıldı.
2. Etanol (0,5 ml) ve arıtılmış su (0,5 ml) karıştırılarak hazneye boşaltıldı. Bilye değirmende 200rpm de 10 dakika döndürüldükten sonra topaklanma olup olmadığını kontrol edildi. Daha sonra 12 saat 200rpm'de döndürüldü. Bulamaç elde edildi.



Şekil 3.4: Teflon hazne kullanılan bilyeli değirmen görüntüsü.

❖ Silindirik Fırın

Kaplanan filmler Şekil 3.5'de gösterilen silindirik fırında kademeli bir artışla ısı işlem uygulandı. Vakum ortamında formik gaz altında (Ar 200sccm, H₂ 10sccm) yaklaşık 29 saate 600 dereceye kadar ısı işlem uygulanmıştır.



Şekil 3.5: Silindirik fırın görüntüsü.

❖ Kül Fırın

Toz örneklerinin ısıl işlem uygulamasında kullanılmıştır. Sol-jel tekniğiyle üretilen toz kalıntıları daha sonra kül fırında belirlenen farklı sıcaklıklarda ısıl işlem uygulanarak sentezlendi. Bu yöntemle oluşan 5 farklı toz örneğine ayrı ayrı 500°C, 800°C, 1000°C ve 1200°C de ısıl işlem uygulandı.



Şekil 3.6: Kül fırın görüntüsü.

3.2. ANALİZ YÖNTEMLERİ

Sentezlenen toz ve film örneklerinin yapısal ve optik analizleri yapıldı. Yapılan bu analiz sonuçları değerlendirildi. Bu çalışmada yapılan analizler; XRD, UV-görünür bölge spektrofotometresi, XPS, DSC, DTG, SEM-EDX ve harici kuantum verimliliği bu çalışmada kullanılmıştır.

3.2.1. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (Differential Scanning Calorimetry, DSC), Diferansiyel Termal Termogravimetrik (Differential Thermal Analysis, DTG), Termogravimetrik Analiz (Thermogravimetry Analysis, TGA)

Bir madde ısıtılıp veya soğutularak maddede meydana gelen fiziksel değişimleri hangi sıcaklıklarda olduğunu belirten analiz sonuçlarını verir.

- ❖ DSC, numune ve referans numune arasında sıcaklık ve ısı akışı değerlerini verir.

- ❖ TGA, bir malzemenin hangi sıcaklıklarda ağırlık kaybına uğrayıp veya ağırlık kaybına uğramadığı değerleri belirler.
- ❖ DTG, bu ölçümün temel amacı malzeme kaybının en fazla olan sıcaklığın belirlenmesidir.

3.2.2. X-Işını Kırınım Spektroskopisi (X-Ray Diffraction Spectroscopy, XRD)

XRD çalışma prensibi kısaca x-ışını malzemeye çarpmasıyla malzemeye özgü yapısal özelliklerini yansıtan kırınım desenleri oluşturur. Debye ve Scherrer yöntemi olarak bilinen XRD ile oluşturulan bu desenler bize aynı madde de her zaman aynı kalıbı verir. Maddelerin karışımında ise kendini oluşturan maddelerden bağımsız kendine özgü desenler verir. Az miktarda numune kullanımı ile yapılan ölçümler sırasında malzemeye herhangi bir tahribatta bulunmaması avantajlı durumları arasındadır. Aynı zamanda hızlı sonuç verebilen bir analiz yöntemidir. Bu yöntemle birçok malzeme incelenebilir. Daha çok kristal malzemeler hakkında bilgi verir. Parmak izi gibi malzemeye özgü X -ışını kırınım deseni vererek Toz Kırınım Standartları Ortak Komitesi kitaplığı (JCPDS) ile eşleştirmemize olanak tanıyarak oluşturulan malzemeyi tanımlamamıza olanak sağlar. Kristal malzemelerin yapısını belirlemekle kalmaz aynı zamanda kristal boyutu, atomlar arasındaki mesafeyi, kristal fazını ve mikro yapısı hakkında birçok bilgiyi de bu yöntemle elde edebiliriz. (Khan ve diğ., 2020)

Yapılan bu çalışmada Rigaku marka x-ışını kırınım metresi kullanıldı. 10° ve 90° aralığında tarama yapıldı. Işın kaynağı ise 1.541870A(Cu-K α) dalga boyuna sahip x ışınıdır.



Şekil 3.7: XRD

3.2.3. UV-Görünür bölge Spektrofotometresi

Ultraviyole ve görünür ışık gönderilen numunelerden geçen, yansıyan veya soğurulan ışınların dedekte edilmesiyle oluşturulan kalibrasyon eğrisi ile organik ve inorganik bileşiklerin analizlerinin yapılmasını sağlar. Cihazda yer alan özel haznelere sıvı, toz veya ince film örneklerin analizleri yapılabilir.

Bu çalışmada toz ve ince film örneklerinin enerji bant aralıkları bu cihazdan elde edilen kalibrasyon eğrilerinin analizleri sonucu oluşan verilerin **Tauc-plot** ve **Kubelka- Munk** fonksiyonu ile hesaplandı.

Enerji bant aralığının bulunması için kullanılan eşitlikler 3.2 ve 3.7'de gösterildi. Her iki denklemden biri bant aralığı bulmak için kullanılabilir. 3.3 ve 3.6 eşitlikleri kullanılarak, Kubelka- Munk fonksiyonu oluşturuldu. Kubelka-Munk fonksiyonu ve enerji grafiğinde çizilen eğriyle bant aralığı bulunur. Bu tez çalışmasında da bu yöntem kullanılarak enerji bant aralıkları hesaplamalar yapıldı;

$$(F(R).hv)^{\gamma} = A(hv - E_g) \quad (3.2)$$

$$F(R) = \frac{k}{s} \quad (3.3)$$

(Birimi m^{-1})

$$k = (1 - R)^2 \quad (3.4)$$

$$s = 2.R \quad (3.5)$$

$$hv = \frac{1240}{\lambda} \quad (3.6)$$

(Birimi eV)

3.2'de verilen eşitlikte soğurma katsayısı, saçılma katsayısı, enerji, dalga boyu, ölçülen % yansıma değeri, bant aralığı enerji, elektronik geçişin doğası ve orantı sabiti sırasıyla k, s, hv, λ , R, E_g , γ ve A şeklinde gösterildi. γ direkt bant aralığı için değeri 2, indirekt bant aralığı için değeri $\frac{1}{2}$ alınır.

$$(a.hv)^{\gamma} = A(hv - E_g) \quad (3.7)$$

$$\alpha = 2.302 \cdot a \quad (3.8)$$

(Birimi m^{-1})

$$hv = \frac{1240}{\lambda} \quad (3.9)$$

(Birimi eV)

3.7’de verilen eşitlikte soğurma katsayısı, enerji, dalga boyu, bant aralığı enerji, elektronik geçişin doğası, ölçülen soğurma değerleri ve orantı sabiti sırasıyla α , hv , λ , E_g , γ , a ve A şeklinde gösterildi. γ direkt bant aralığı için değeri 2, indirekt bant aralığı için değeri $\frac{1}{2}$ alınır.



Şekil 3.8: UV-Görünür bölge spektrofotometresi.

3.2.4. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)

Yüksek enerjili x-ışınları kullanılarak malzeme yüzeyi hakkında bilgi veren bu yöntem ile malzemelerin elementel analizi, stokiyometrik oranları, elektronik enerji seviyeleri ve bağlanma enerjileri hakkında bilgi elde etmemizi sağlar. XPS analiz yönteminde malzemede bulunan tüm kimyasal katkılar ve kirlilikler ölçüm sonucundaki tarama grafiği verilerinde gözlemlenir. XPS sayesinde periyodik tabloda bulunan elementlerden hidrojen ve helyum hariç bütün elementler analiz edilebilmektedir. Çalışma prensibi kısaca düşük basınç altında ($P \leq 10^{-9}$ mbar) x-ışınlarının malzeme üzerine odaklanır ve yüzeye yakın olan elektronlardan saçılmasını algılamaya çalışır. Bundan dolayı malzemenin yığın halinden ziyade yüzeye yakın yerler hakkında kesin bir bilgiye varılabilmektedir.

3.2.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope, SEM) ve Enerji Dağılım Spektroskopisi (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDX veya EDS)

Odaklanan elektron demetiyle numune yüzeyinde etkileşmesi sonucu oluşan ikincil elektronların (Auger elektronların) ve geri yansıyan elektronların cihaz tarafından algılanıp üç boyutlu numunenin topografik özelliklerinin incelenmesini sağlayan ölçüm cihazıdır. Işıklı mikroskoplarına göre birçok avantaja sahiptir. SEM ile 1nanometreden daha yüksek çözünürlüğe sahip olur ayrıca numune üzerinde odaklanma imkânı sağlar.

EDX kimyasal karakterini belirlemeye yarar.

3.2.6. Harici Kuantum Verimliliği (External Quantum Efficiency, EQE)



Şekil 3.9: Fotokatalitik test istasyonunun görüntüsü.

Işığa duyarlı bir cihazdan çıkan fotonlar foto reaktif yüzeye çarparak elektron boşluk çifti oluştururlar. Kuantum verimliliğimde bunların yüzdesi olarak tanımlanabilir. Harici kuantum verimliliği (EQE veya QE) yüzeye ulaşan foton başına elde edilen akımdır.

$$EQE \text{ veya } QE = \frac{1 \text{ elektron akımı} / \text{yükü}}{\text{fotongücü} / 1 \text{ fotonun enerjisi}} \quad (3.10)$$

İstasyonda ölçümler 1.5Am solar simülatör altında 195nm ile 300nm dalga boyu aralığında ölçüldü.

4.BULGULAR

Tez çalışmasında 5 farklı stokiometrik hesap yapılan tozlar $\text{Co}(\text{Ga}_x, \text{Al}_{1-x})_2\text{O}_4$ ($x=0, 0,25, 0,5, 0,75$ ve 1) sol-jel yöntemiyle sentezlendi. Termal analizlerin yapıldı ve bu yapılan analizler sonucunda ısı işlem uygulandı. Sentezlenen toz örneklerin yapısal ve optik geçirgenlik analizleri yapıldı daha sonra tozlar ince film haline getirildi. İnce filmlerin filmler XRD, UV-görünür bölge spektroskopisi kullanılarak yapısal ve optik geçirgenlik analizleri yapıldı. İnce filmlerin harici kuantum verimliliği ölçümleri alındı. Sentezlenen tüm örneklerin yapısal ve optik analizleri yapıldı.

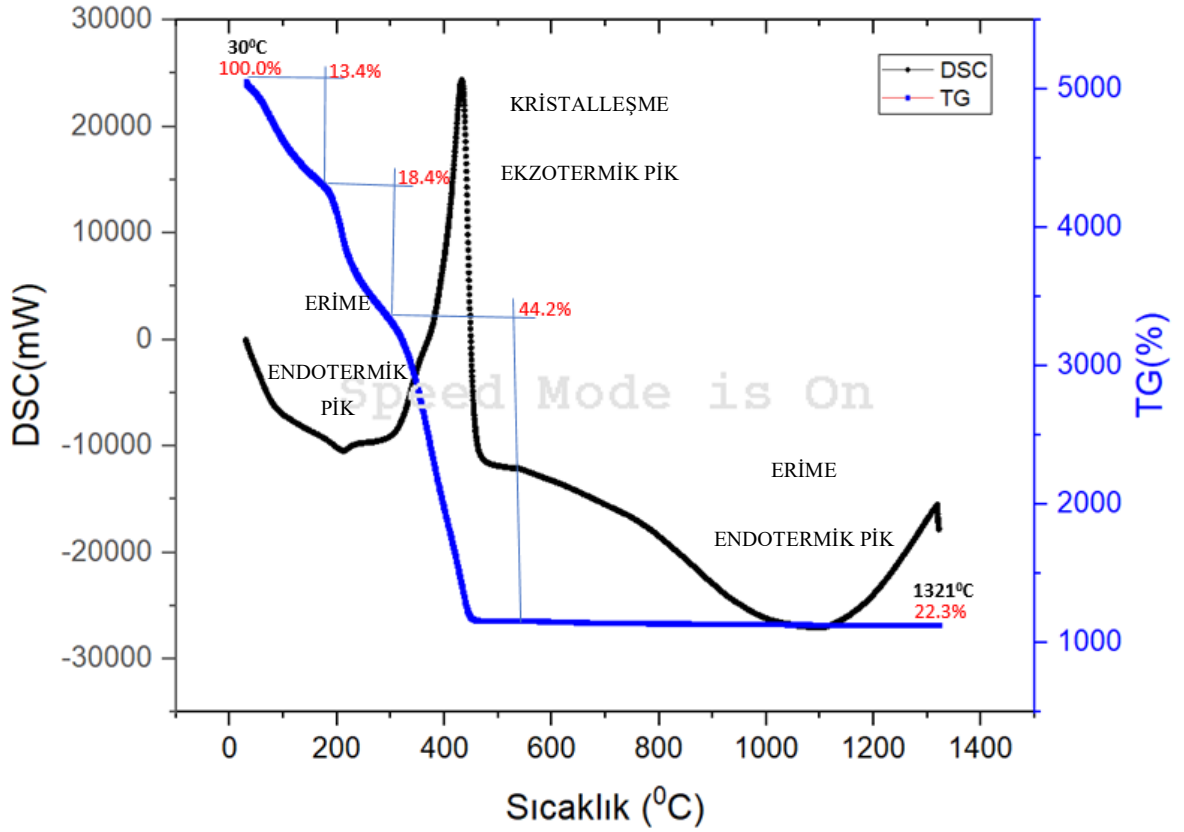
4.1. MALZEME SENTEZİ

Malzeme üretiminde önce sol-jel tekniği kullanılarak kalıntı tozlar elde edilmiştir. Bu tozlar daha sonra kül fırında kademeli bir şekilde ısı işleme tabi tutularak belirli sıcaklıklarda toz örnekleri sentezlenmiştir. Sentezlenen toz örnekleri 500°C 'de siyah, 800°C 'de yeşil ve ısı arttıkça mavi renkte görünmektedir. Tezde uygulanan sıcaklık değerleri 500°C , 800°C , 1000°C ve 1200°C 'dir. Sentezlenen toz örneklerle bulamaç hazırlanarak kuvarz/ITO üzerine şerit döküm yöntemiyle kaplanıp kurutulduktan sonra silindirik fırında formik gaz altında (200sccm Ar , 10sccm H_2) 600°C 'ye gelinceye kadar kademeli sıcaklık artışına maruz bırakılmıştır.

Sentezlenen toz ve ince film örnekler analiz edilmiştir.

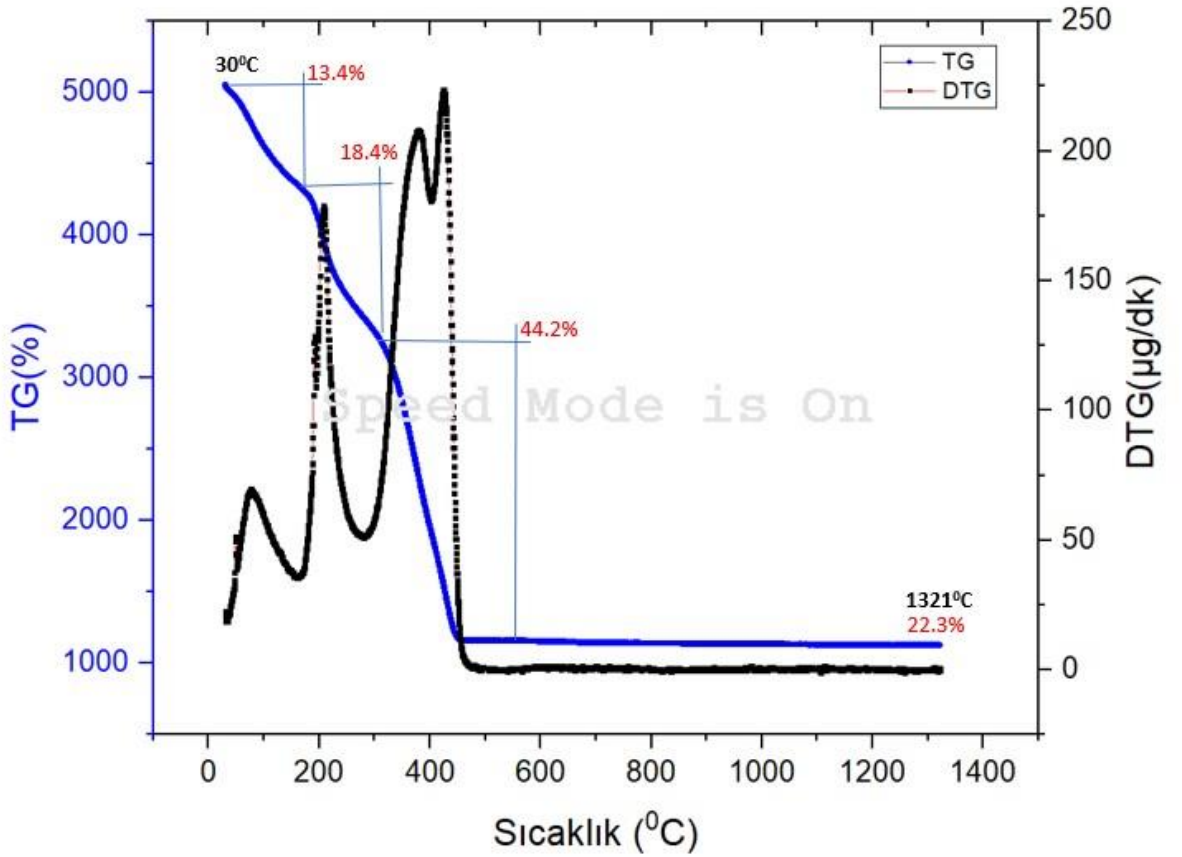
4.2. TERMAL ANALİZ

4.2.1. DSC-DTG-TG



Şekil 4.1: Co(Ga_{0.5},Al_{0.5})₂O₄ tozunun DSC-TG ölçümlerinin sıcaklığa bağlı değişimleri verildi.

DSC ölçümünde numune ile referans arasındaki ısı akışını eğrilerle göstermektedir. Isı akışı grafikte yukarı doğru eğri olduğunda ekzotermik, eğri aşağı doğru olduğunda ise endotermik pik oluşur. Ölçüm sırasında endotermik reaksiyon gerçekleşiyorsa numune ve referans aynı sıcaklıkta olmasını sağlamak için ısıtıcıların gücü artırılır. Egzotermik reaksiyon gerçekleştiğinde ise ısıtıcının gücü azaltılır. Bu şekilde numune soğutulmuş referansla aynı sıcaklığa getirilmiş olur.



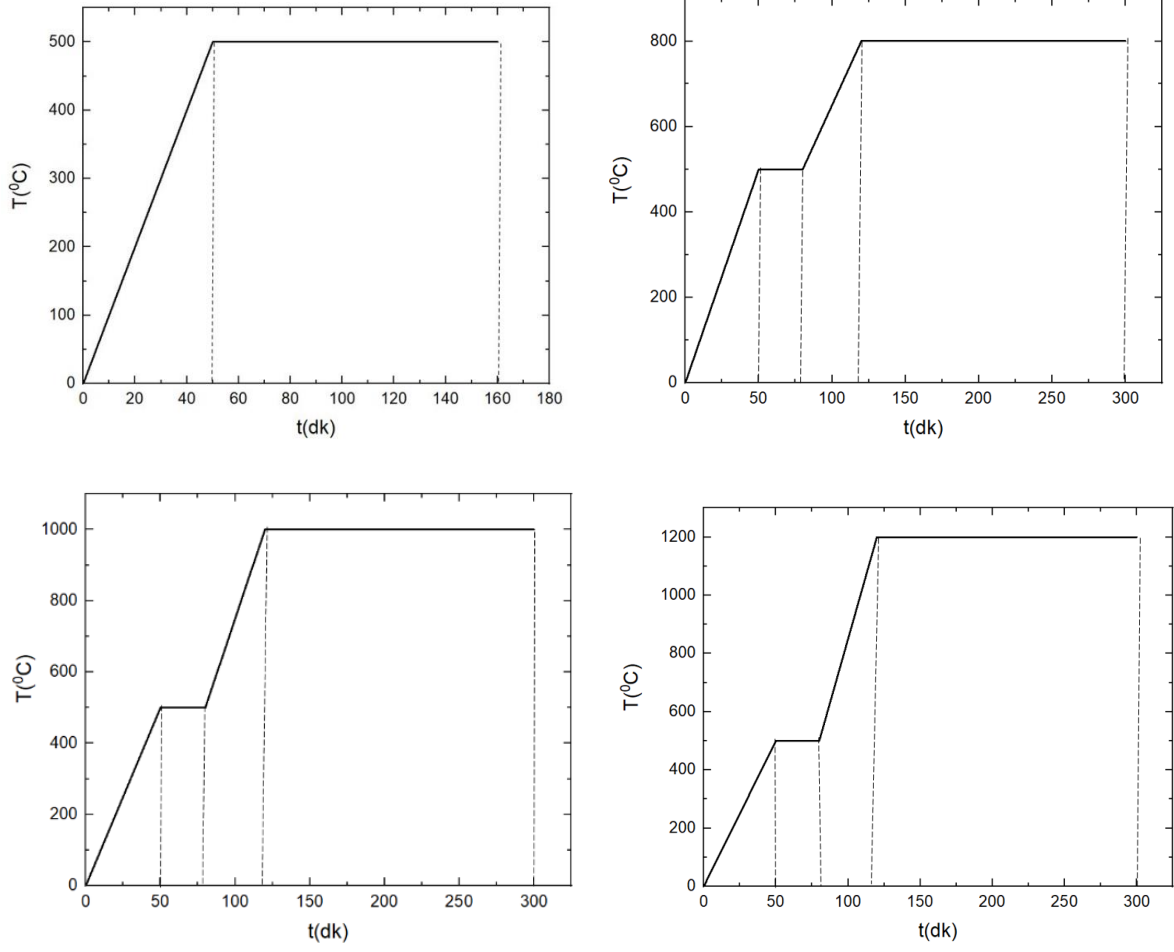
Şekil 4.2: $\text{Co}(\text{Ga}_{0.5},\text{Al}_{0.5})_2\text{O}_4$ tozunun DTG-TG ölçümlerinin sıcaklığa bağlı değişimleri verildi.

DTG ölçümü malzemenin sıcaklıkla ağırlık kaybının fazla olduğu sıcaklıkları belirlememize yarar. Grafik numunenin ağırlık kaybındaki hızına karşılık zaman ve sıcaklık fonksiyonunu göstermektedir. Sıcaklık yaklaşık 170°C geldiğinde kütle kaybı %13.4 iken 300°C ye ulaşana kadar bu oran toplam %31.8'leri bulmuştur. En yüksek kütle kaybının görüldüğü sıcaklık değerleri ise 300 ve 500 arasında gerçekleşmiştir. 500°C'den sonra kütle kaybının az olduğu ve termal dengede olduğu gözlemlenmiştir. Analiz sonucuna dayanarak örnekleri 500°C, 800°C, 1000°C ve 1200°C olmak üzere dört farklı sıcaklıkta kül fırında ısıl işlemi yapıldı.



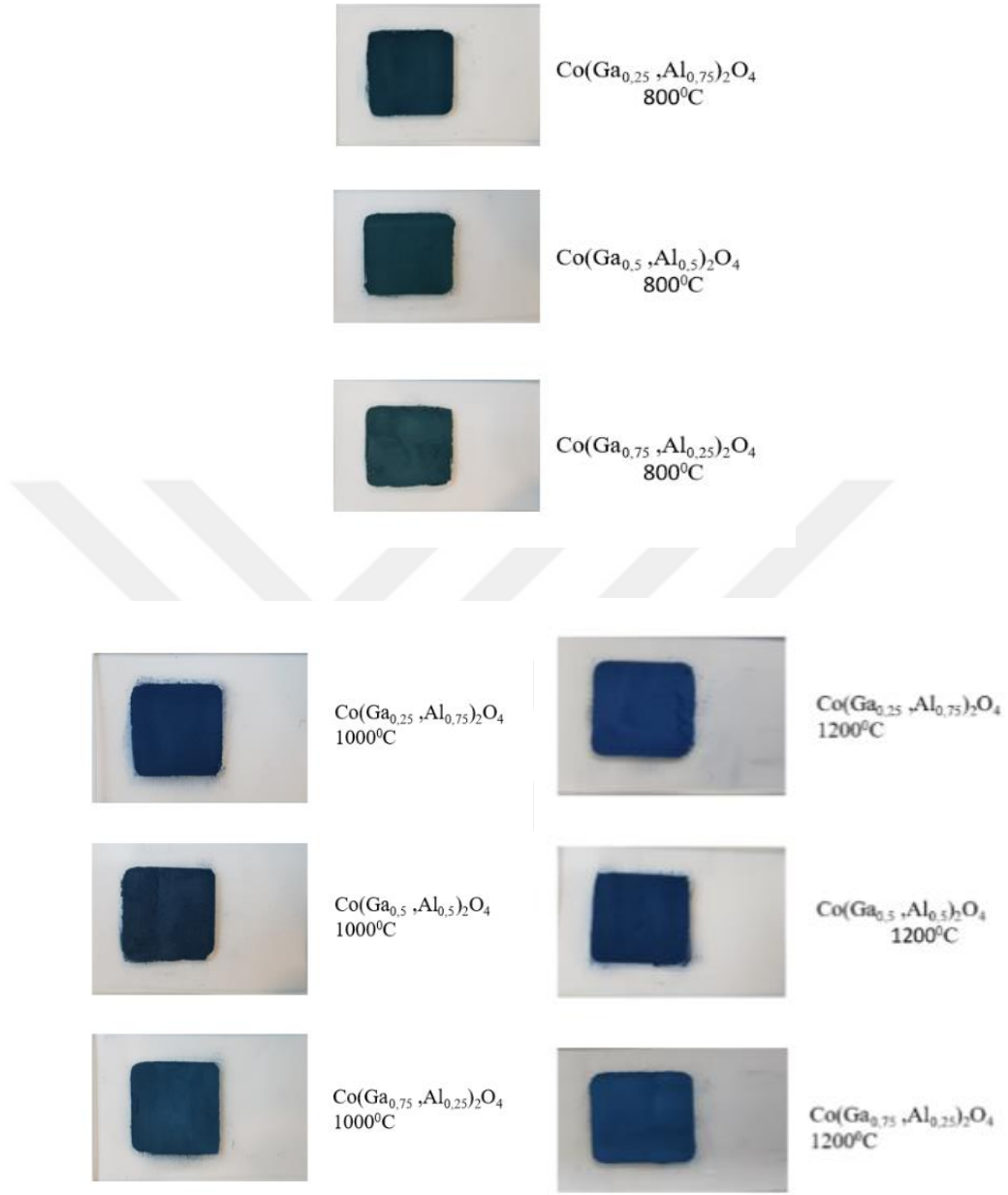
Şekil 4.3: Co(Ga_{0,5},Al_{0,5})₂O₄ tozunun sıcaklığa bağlı değişen renkleri gösterilmektedir.

Sentezlenen toz örneklerinin tümü düşük sıcaklıklarda yeşil renkte görünmesine karşın sıcaklık yükseldikçe yeşil rengi maviye döner. Şekil 4.3’de gösterildiği gibi Co(Ga_{0,5},Al_{0,5})₂O₄ toz örneği verilmiştir. Tüm toz örneklerinde (Co(Ga_x,Al_{1-x})₂O₄ , x =0, 0,25, 0,5, 0,75 ve 1) gözlenmiştir.



Şekil 4.4: Kül fırında uygulanan ısı işlemin sıcaklık ve zaman grafiği.

Sol-jel yönteminden sonra oluşan toz kalıntılarını kül fırında ısı işleme tabi tutuldu. Yapılan ısı işlemlerde kullanılan sıcaklık-zaman grafikleri Şekil 4.4'de verilmiştir.



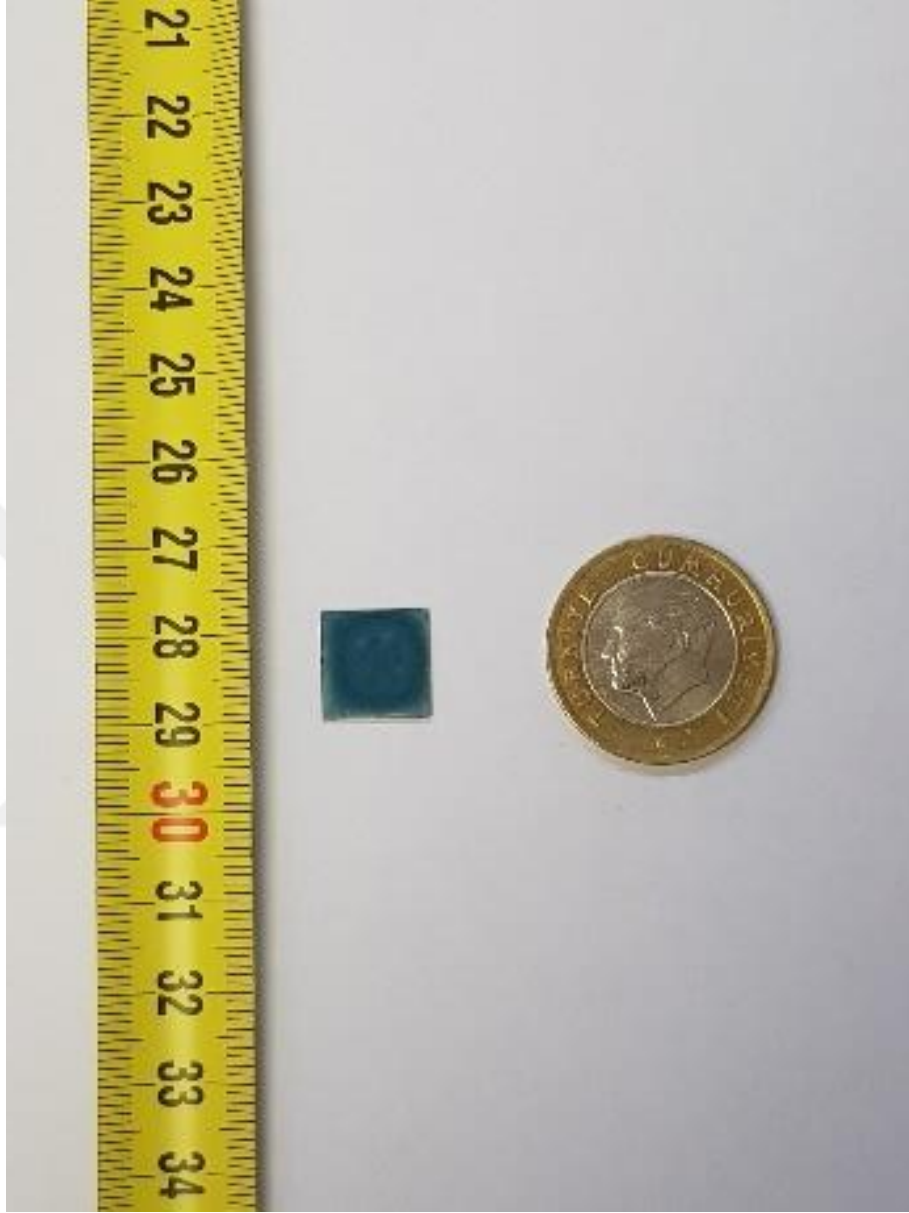
Şekil 4.5: Sol-jel işleminden sonra kül fırında sentezlenen Ga ve Al katkılı kobalt oksit spinel yapının 800⁰C, 1000⁰C ve 1200⁰C’de tozların renkleri gösterildi.

Ga ve Al katkılanan toz örneklerinin sıcaklık ve katkı oranları Şekil 4.5’de gösterildiği üzere sıcaklık parametresi tozun renginin maviyeye dönmesinde etkili bir rol oynamıştır. Katkı oranları değişimiyle de tozun renk tonlarının farklılaştığı gözlemlenmiştir. Buna neden olan faktörün kation atomlarının dağılımından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Toz örnekleri daha sonradan bulamaç haline getirilerek alt taş üzerine kaplanır. Kaplanan örnekler çeker ocağının altında manyetik karıştırıcının üresinde petri kaplarının içinde 50°C’de kurutuldu. Daha sonra silindirik fırına formik gaz (Ar 200sccm, H₂10sccm) altında 600°C’de ısıl işlem uygulandı. Uygulanan ısıl işlemin zamanla değişen sıcaklık değeri Tablo 4.1’de verildi.

Tablo 4.1: Kaplanan alt taşlara silindirik fırında uygulanan ısıl işlem.

Sıcaklık (°C)	Geçen süre(dk)
0	0
80	60
80	120
100	140
100	170
120	220
120	250
160	310
160	340
200	400
200	440
240	480
240	510
260	540
260	570
300	650
300	680
330	740
330	770
360	830
360	890
380	950
380	980
400	1100
400	1160
420	1220
420	1250
450	1310
450	1340
500	1480
500	1510
530	1570
600	1690
600	1750

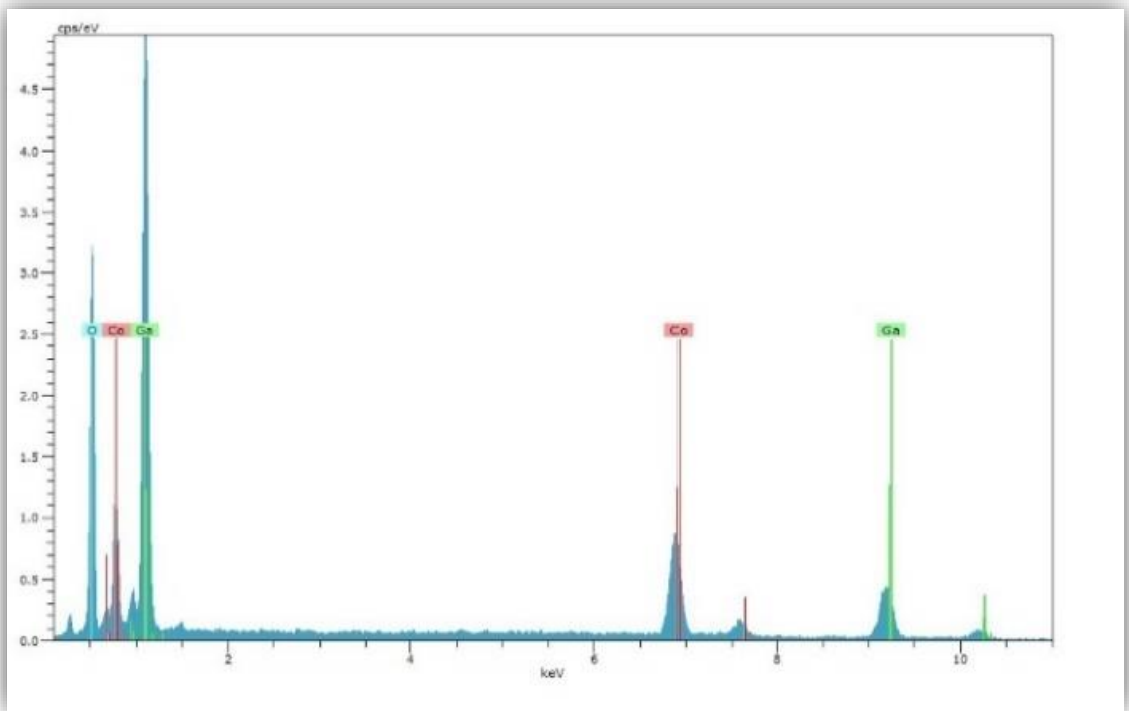


Şekil 4.6: $\text{Co}(\text{Ga}_{0,5}\text{Al}_{0,5})_2\text{O}_4$ %50Al, %50 Ga katkılı ince film örneğidir.

4.3.YAPISAL ANALİZ

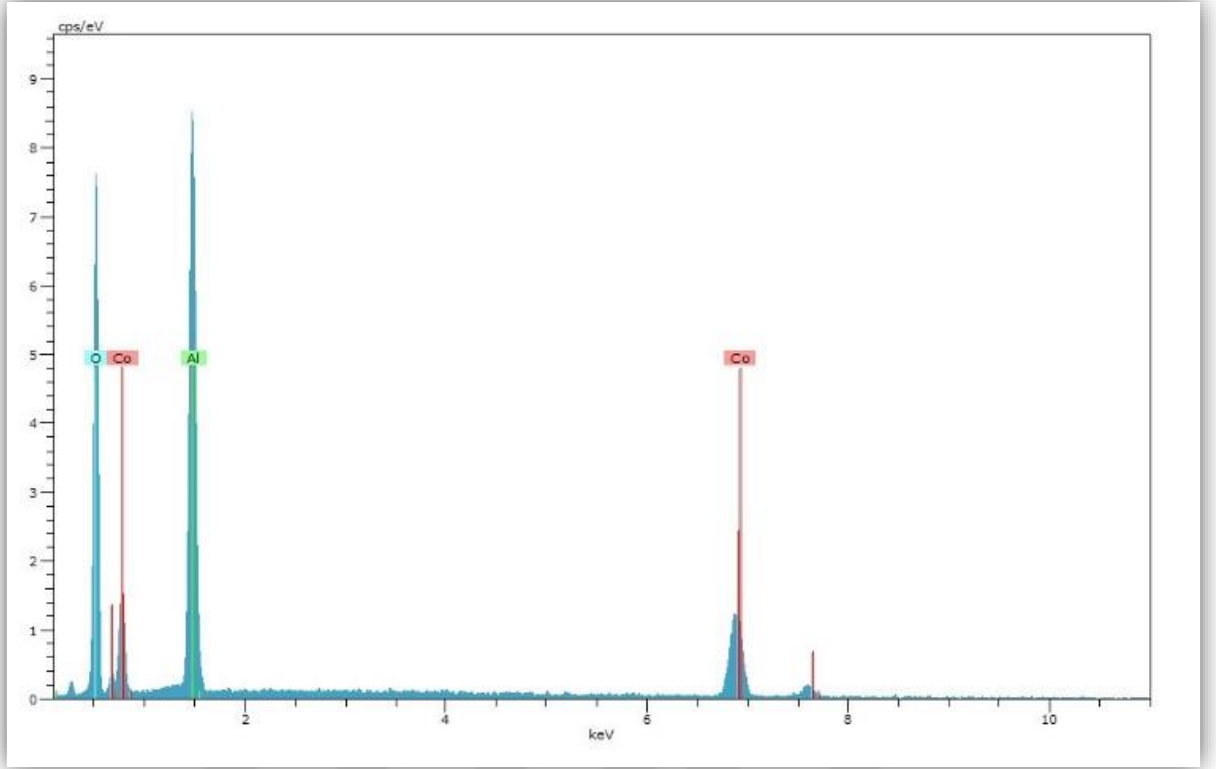
Sentezlenen malzemelerin EDX ve XRD spektrometreleri kullanılarak yapısal analizleri yapıldı. EDX spektrometresi ile elementel analizler yapılarak malzemelerin beklenen stokiyometride sentezi anlaşıldı. Daha sonra da toz kırınım desenlerinden Reitveld arındırması ile kristal yapıdaki oluşumlar belirlendi.

4.3.1. EDX Analizleri



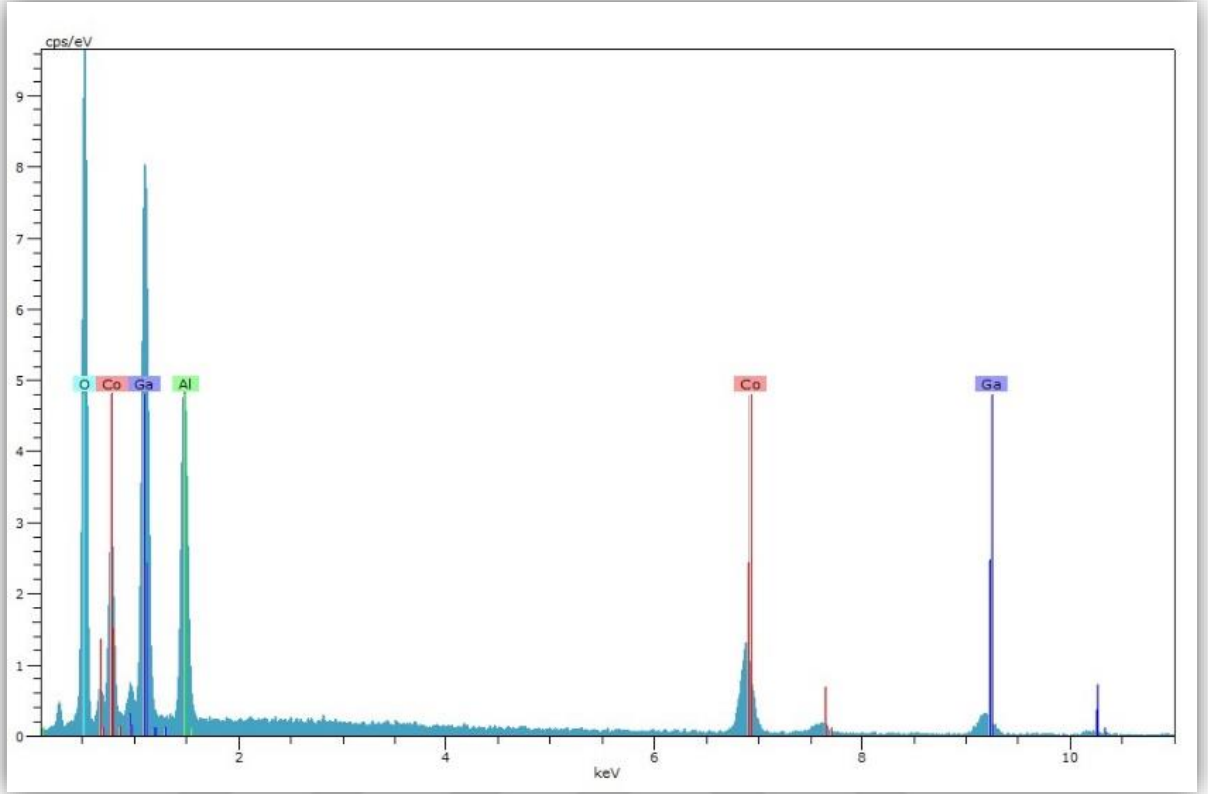
Şekil 4.7: Sol-jel yöntemiyle oluşan kalıntı tozlar 800°C’de ısıtılarak sentezlenen CoGa_2O_4 tozunun EDX analizleri.

ELEMENT	ATOM ORANI %	AĞIRLIK ORANI%
OKSİJEN	39.45	13.71
KOBALT	23.17	29.66
GALYUM	37.38	56.63
TOTAL	100.00	100.00



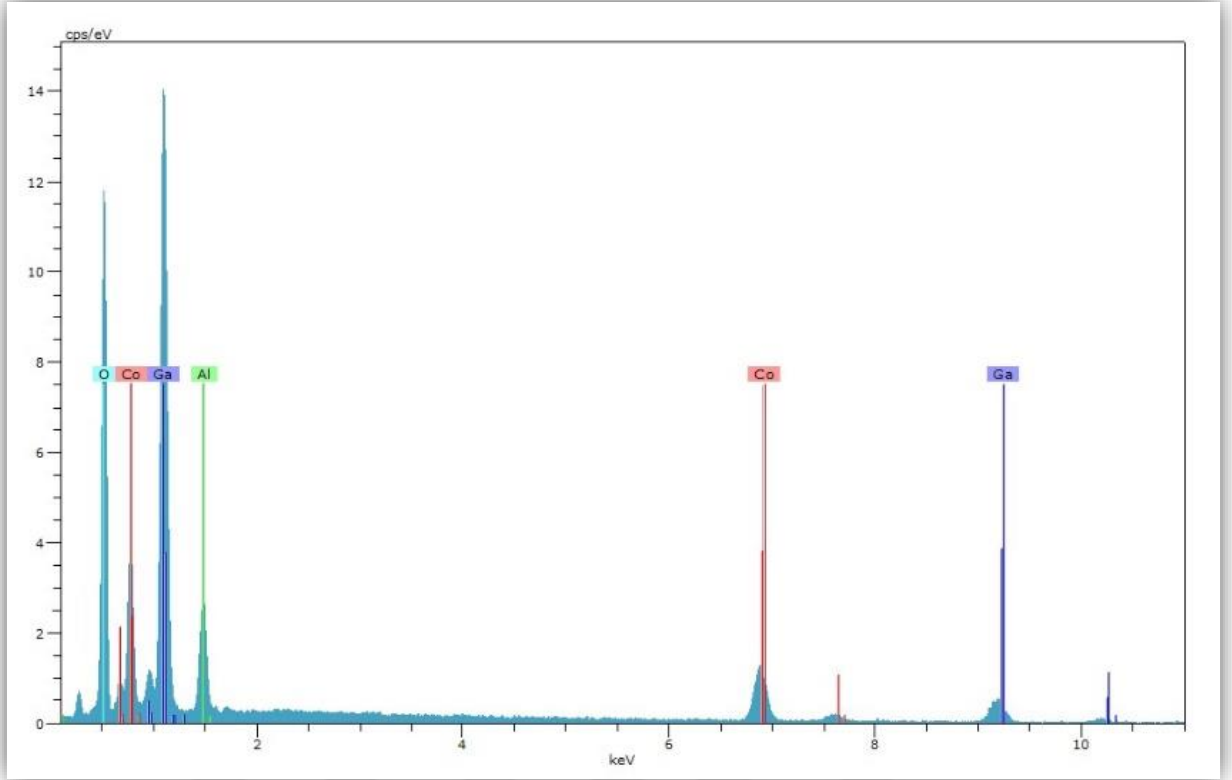
Şekil 4.8: Sol-jel yöntemiyle oluşan kalıntı tozlar 800°C’de ısıl işlem uygulanarak sentezlenen CoAl_2O_4 tozunun EDX analizleri.

ELEMENT	ATOM ORANI %	AĞIRLIK ORANI %
OKSİJEN	47.64	27.08
KOBALT	20.01	41.90
ALÜMİNYUM	32.35	31.02
TOTAL	100.00	100.00



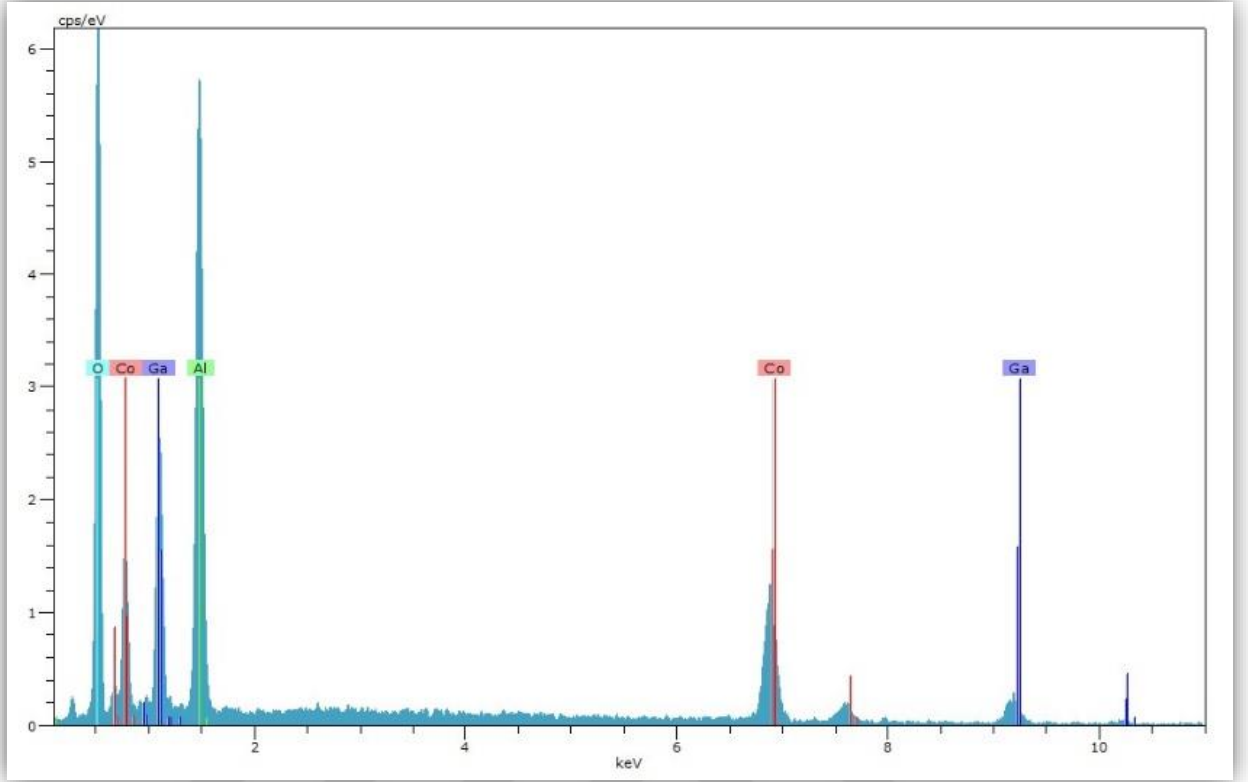
Şekil 4.9: Sol-jel yöntemiyle oluşan kalıntı tozlar 800°C’de ısıtılarak uygulanarak sentezlenen $\text{Co}(\text{Ga}_{0,5}\text{Al}_{0,5})_2\text{O}_4$ %50 Al, %50 Ga katkılı tozunun EDX analizleri.

ELEMENT	ATOM ORANI %	AĞIRLIK ORANI %
OKSİJEN	52.86	25.97
KOBALT	17.29	31.29
ALÜMİNYUM	16.12	13.36
GALYUM	13.73	29.39
TOTAL	100.00	100.00



Şekil 4.10: Sol-jel yöntemiyle oluşan kalıntı tozlar 800°C’de ısıl işlem uygulanarak sentezlenen tozunun $\text{Co}(\text{Ga}_{0,75},\text{Al}_{0,25})_2\text{O}_4$, %25 Al, %75 Ga katkılı tozun EDX analizleri.

ELEMENT	ATOM ORANI %	AĞIRLIK ORANI%
OKSİJEN	59.12	28.50
KOBALT	13.49	23.96
ALÜMİNYUM	7.76	6.31
GALYUM	19.63	41.90
TOTAL	100.00	100.00

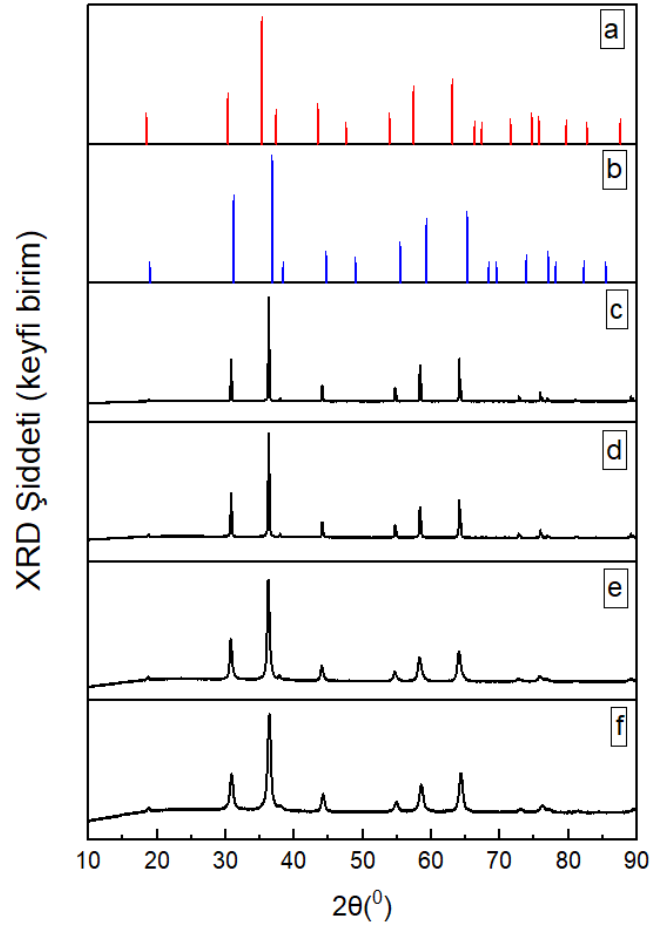


Şekil 4.11: Sol-jel yöntemiyle oluşan kalıntı tozlar 800°C’de ısıl işlem uygulanarak sentezlenen tozunun $\text{Co}(\text{Ga}_{0,25},\text{Al}_{0,75})_2\text{O}_4$, %75 Al, %25 Ga katkılı tozun EDX analizleri.

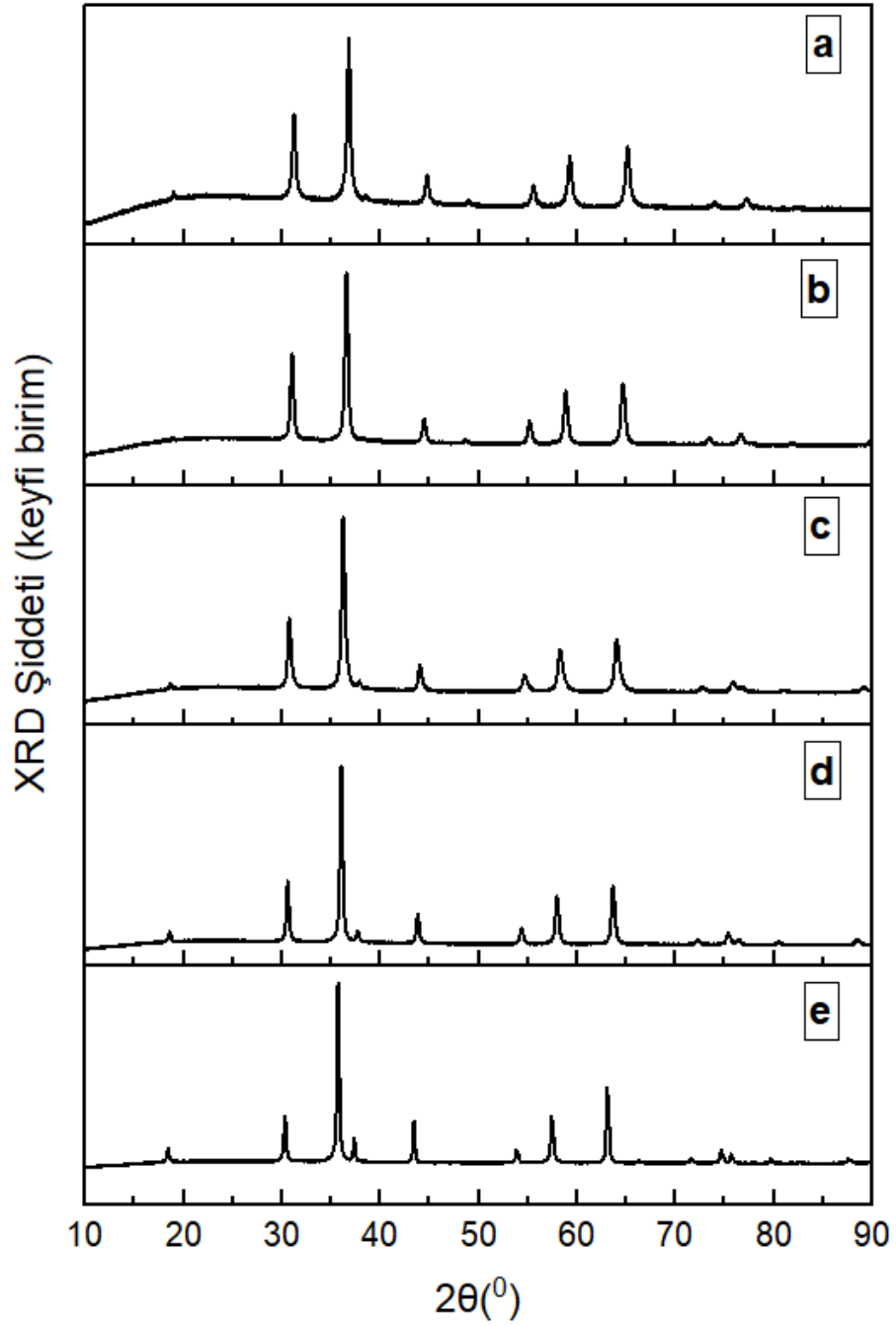
ELEMENT	ATOM ORANI%	AĞIRLIK ORANI%
OKSİJEN	35.25	16.15
KOBALT	17.43	29.41
ALÜMİNYUM	32.70	25.26
GALYUM	14.62	29.18
TOTAL	100.00	100.00

4.3.2. XRD Analizleri

Üretilen toz örneklerinin XRD analiz sonuçları, COD ID (Crystallography Open Database Identity) referanslarıyla birlikte Origin programı kullanılarak çizildi.

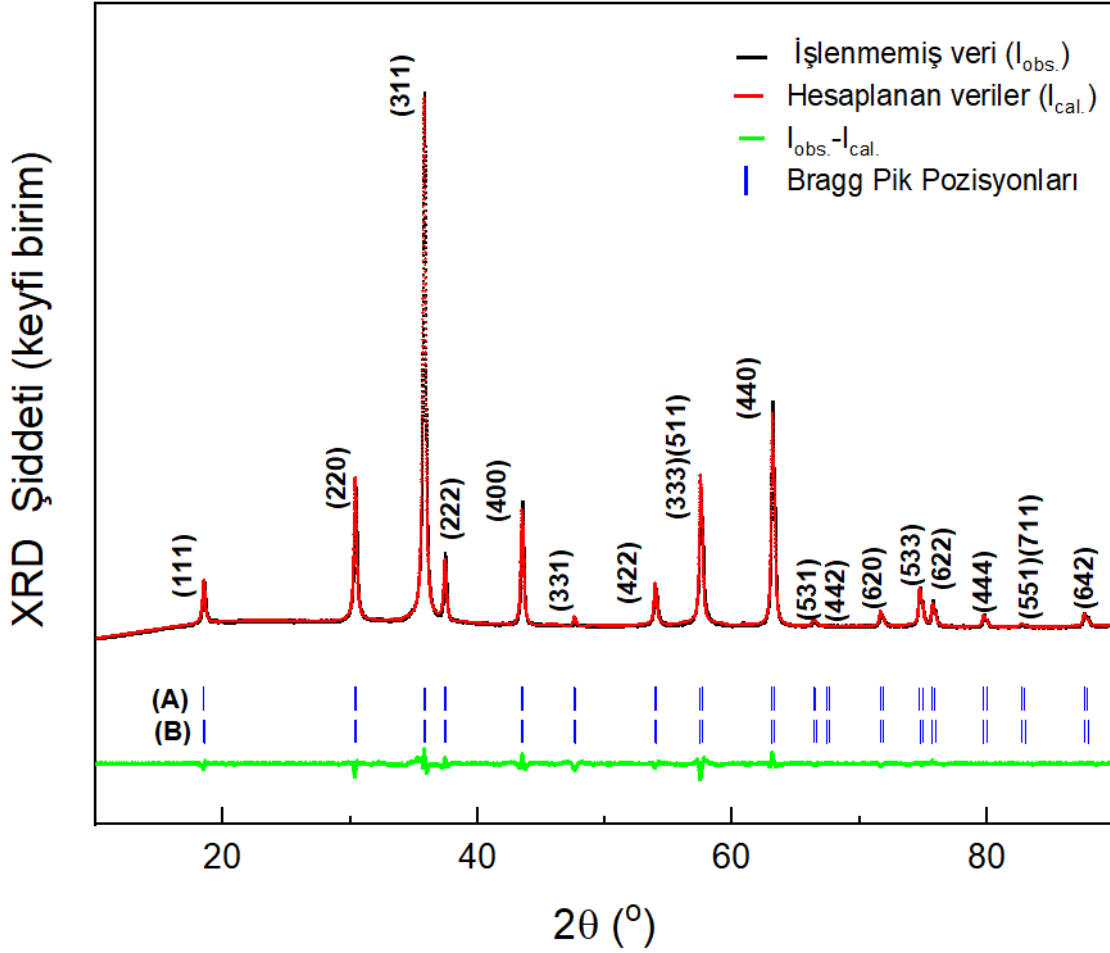


Şekil 4.12: Sol-jel tekniğiyle üretilen kalıntı toz daha sonra kül fırında farklı sıcaklıklarda ısıl işlem uygulanarak toz örnekler sentezlendi. (a)COD ID: 2209029 olan CoGa_2O_4 kırmızı çizgilerle gösterilmiştir. (b)COD ID: 9005206 olan CoAl_2O_4 mavi çizgilerle gösterilmiştir. (c)1200°C ısıl işlem uygulanan %50 Al ve % 50 Ga katkılı $\text{Co}(\text{Ga}_{0,5},\text{Al}_{0,5})_2\text{O}_4$ tozunun XRD grafiği. (d)1000°C ısıl işlem uygulanan %50 Al ve % 50Ga katkılı $\text{Co}(\text{Ga}_{0,5},\text{Al}_{0,5})_2\text{O}_4$ tozunun XRD grafiği. (e)800°C ısıl işlem uygulanan %50 Al ve %50 Ga katkılı $\text{Co}(\text{Ga}_{0,5},\text{Al}_{0,5})_2\text{O}_4$ tozunun XRD grafiği.(f)500°C ısıl işlem uygulanan %50 Al ve % 50Ga katkılı $\text{Co}(\text{Ga}_{0,5},\text{Al}_{0,5})_2\text{O}_4$ tozunun XRD grafiği.



Şekil 4.13: Sol jel tekniğiyle üretilen kalıntı toz örnekleri daha sonra kül fırında ısıtılarak işlem uygulanarak 800°C de toz örneklerinin XRD grafiği (a) CoAl_2O_4 toz örneği, (b)%75 Al, %25Ga katkılı $\text{Co}(\text{Ga}_{0,25},\text{Al}_{0,75})_2\text{O}_4$ toz örneği, (c)%50 Al, %50Ga katkılı $\text{Co}(\text{Ga}_{0,50},\text{Al}_{0,50})_2\text{O}_4$ toz örneği, (d)%25 Al, %75Ga katkılı $\text{Co}(\text{Ga}_{0,75},\text{Al}_{0,25})_2\text{O}_4$ toz örneği, (e) CoGa_2O_4 toz örneği.

Sentezlenen tozların çoklu fazda Rietveld analizi FullProf programı kullanılarak yapıldı. Yapılan tüm analizlerde kübik yapı ve uzay grubu 227: Fd -3m olarak alındı.



Şekil 4.14: 800°C sentezlenen $CoGa_2O_4$ tozunun Rietveld analiz sonucu.

- A. Kristal örgüde Co tetrahedral (0,125) boşluğa, Ga oktahedral (0,5) boşluğa yerleştirildi. Doluluk oranları verilmiştir.

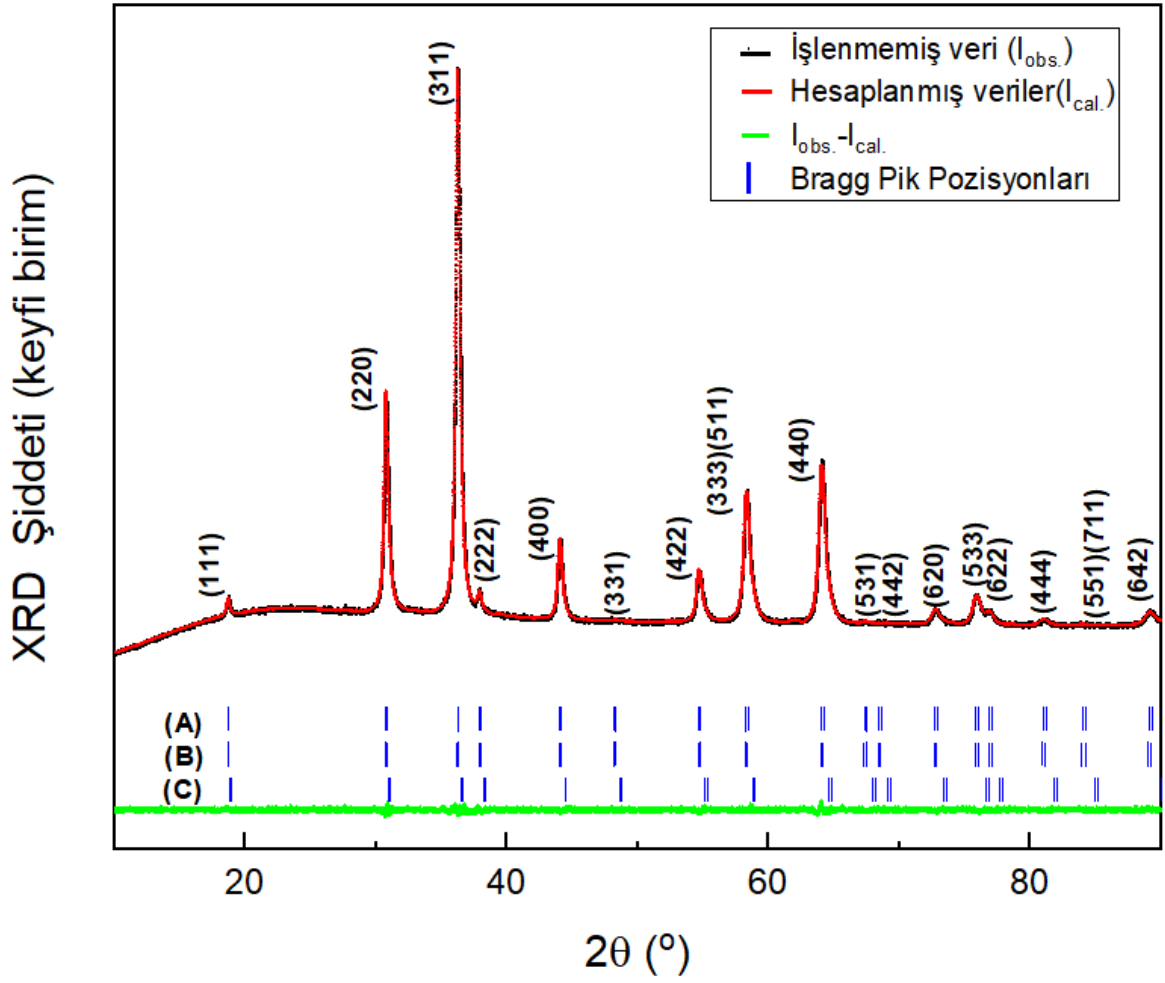
Atom	X, Y, Z	Occ
Co	0.125	0.04376
Ga	0.5	0.08092

- A.** Kristal örgüde Co tetrahedral (0,125) boşluğa, Ga oktahedral (0,5) boşluğa yerleştirildi. Doluluk oranları verilmiştir.

Atom	X, Y, Z	Occ
Co	0.125	0.03379
Al	0.5	0.08317

- B.** Kristal örgüde Co tetrahedral (0,125) boşluğa, Al1 tetrahedral (0,125) ve Al2 oktahedral (0,5) boşluğa yerleştirildi. Doluluk oranları verilmiştir.

Atom	X, Y, Z	Occ
Co	0.125	0.01308
Al1	0.125	0.04165
Al2	0.5	0.08920



Şekil 4.16: 800°C sentezlenen %50 Ga, %50 Al katkılı $Co(Ga_{0.5},Al_{0.5})_2O_4$ tozunun Rietveld analiz sonucu.

- A. Kristal örgüde Co tetrahedral (0,125) boşluğa, Al oktahedral (0,5) boşluğa ve Ga oktahedral (0,5) boşluğa yerleştirildi. Doluluk oranları verilmiştir.

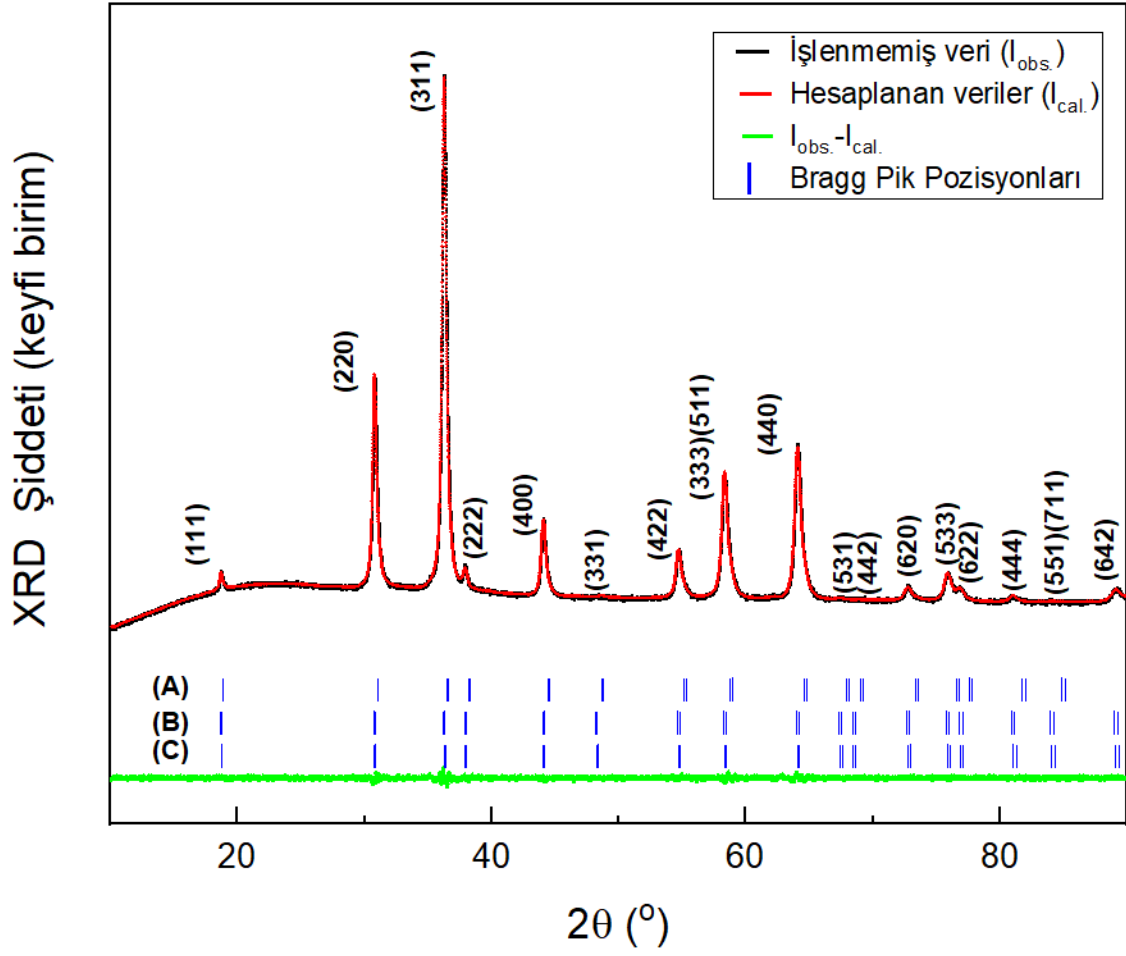
Atom	X, Y, Z	Occ
Co	0.125	0.04310
Al	0.5	0.03303
Ga	0.5	0.04164

B. Kristal örgüde Co tetrahedral (0,125) boşluğa, Al oktahedral (0,5), Ga1 tetrahedral (0,125) ve Ga2 oktahedral (0,5) boşluğa yerleştirildi. Doluluk oranları verilmiştir.

Atom	X, Y, Z	Occ
Co	0.125	0.02010
Al	0.5	0.04053
Ga1	0.125	0.02053
Ga2	0.5	0.04188

C. Kristal örgüde Co tetrahedral (0,125) boşluğa, Al1 tetrahedral (0,125), Al2 oktahedral (0,5), Ga1 tetrahedral (0,125) ve Ga2 oktahedral (0,5) boşluğa yerleştirildi. Doluluk oranları verilmiştir. Doluluk oranları verilmiştir.

Atom	X, Y, Z	Occ
Co	0.125	0.02014
Ga1	0.125	0.02029
Ga2	0.5	0.03514
Al1	0.125	0.01455
Al2	0.5	0.03351



Şekil 4.17: 800°C sentezlenen %75 Ga, %25 Al katkılı $Co(Ga_{0.5},Al_{0.5})_2O_4$ tozunun Rietveld analiz sonucu.

- A. Kristal örgüde Co tetrahedral (0,125) boşluğa, Al oktahedral (0,5) boşluğa ve Ga oktahedral (0,5) boşluğa yerleştirildi. Doluluk oranları verilmiştir.

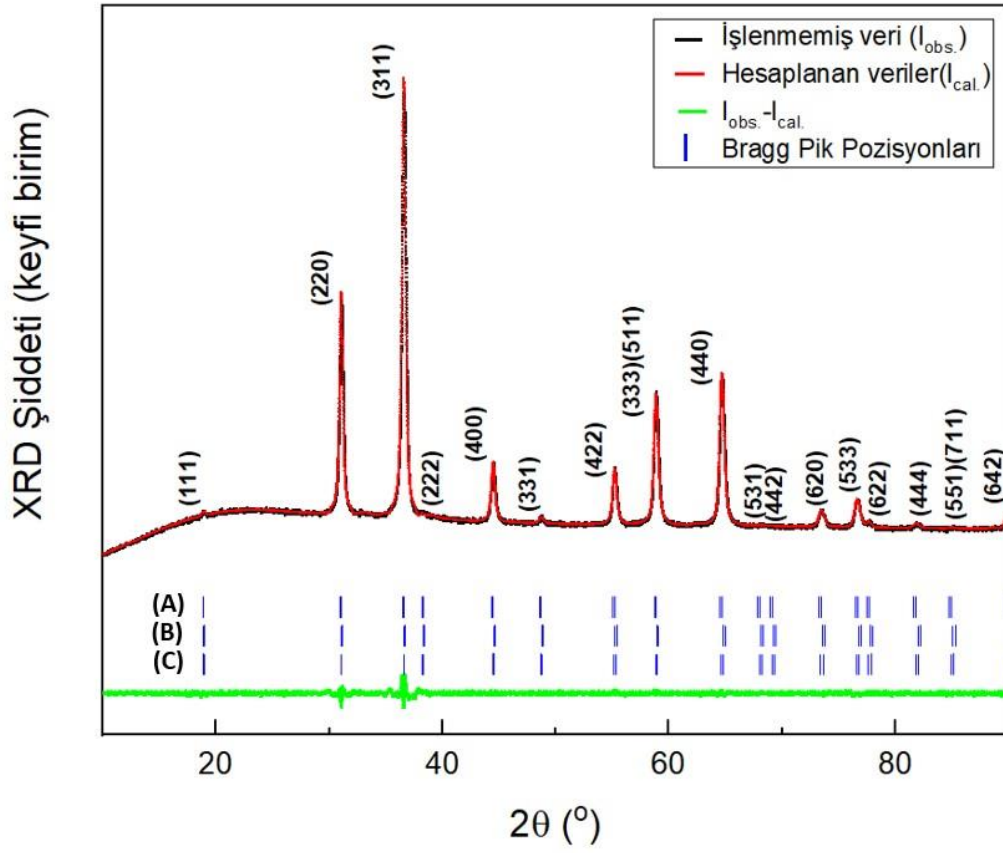
Atom	X, Y, Z	Occ
Co	0,125	0.04934
Ga	0,5	0.04041
Al	0,5	0.2083

B. Kristal örgüde Co tetrahedral (0,125), Al oktahedral (0,5), Ga1 tetrahedral (0,125) ve Ga2 oktahedral (0,5) boşluğa yerleştirildi. Doluluk oranları verilmiştir.

Atom	X, Y, Z	Occ
Co	0,125	0.00048
Ga1	0,125	0.04167
Ga2	0,5	0.05854
Al	0,5	0.2083

C. Kristal örgüde Co tetrahedral (0,125) boşluğa, Al1 tetrahedral (0,125), Al2 oktahedral (0,5), Ga1 tetrahedral (0,125) ve Ga2 oktahedral (0,5) boşluğa yerleştirildi. Doluluk oranları verilmiştir.

Atom	X, Y, Z	Occ
Co	0,125	0.00909
Ga1	0,125	0.03125
Ga2	0,5	0.05694
Al1	0,125	0.00641
Al2	0,5	0.01413



Şekil 4.18: 800°C sentezlenen %25 Ga, %75 Al katkılı $Co(Ga_{0.5},Al_{0.5})_2O_4$ tozunun Rietveld analiz sonucu.

A. Kristal örgüde Co tetrahedral (0,125) boşluğa, Al oktahedral (0,5) boşluğa ve Ga oktahedral (0,5) boşluğa yerleştirildi. Doluluk oranları verilmiştir.

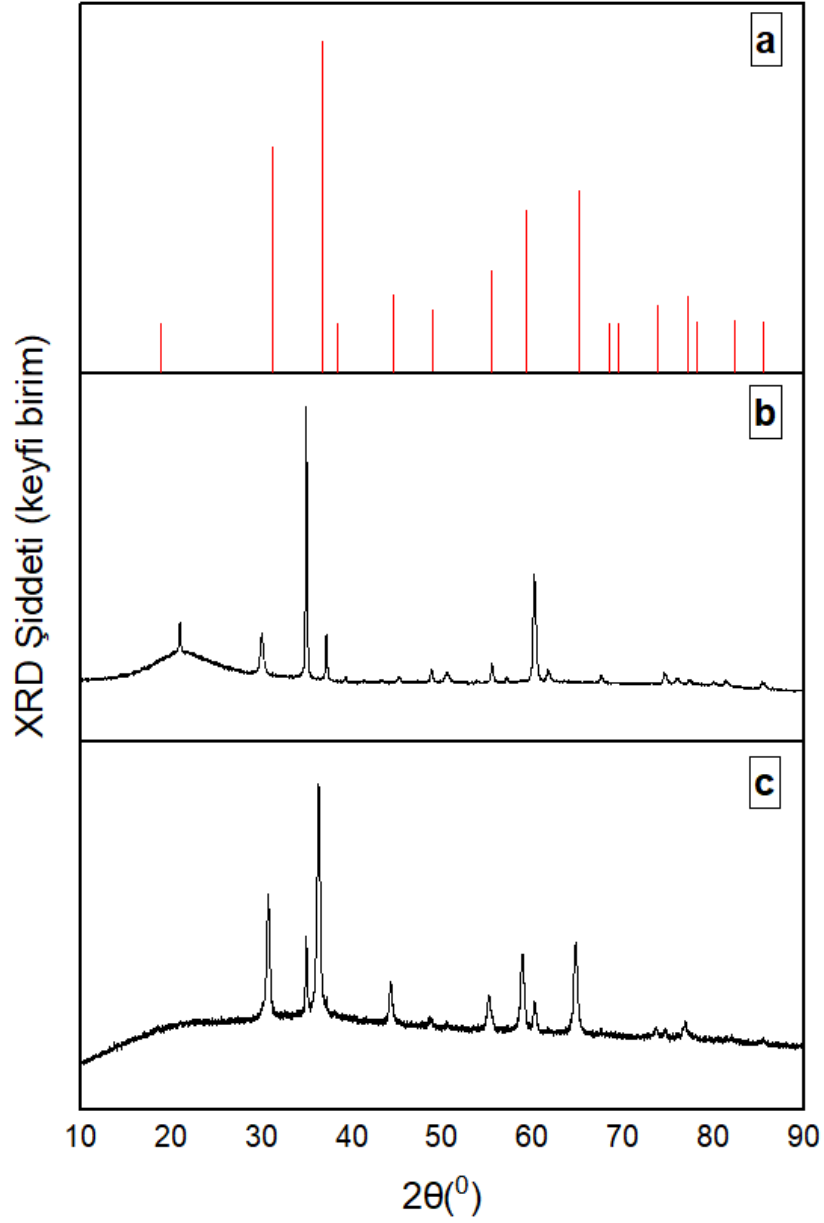
Atom	X, Y, Z	Occ
Co	0,125	0.04201
Al	0,5	0.05848
Ga	0,5	0.02097

B. Kristal örgüde Co tetrahedral (0,125), Al oktahedral (0,5), Ga1 oktahedral ve Ga2 tetrahedral boşluğa yerleştirildi. Doluluk oranları verilmiştir.

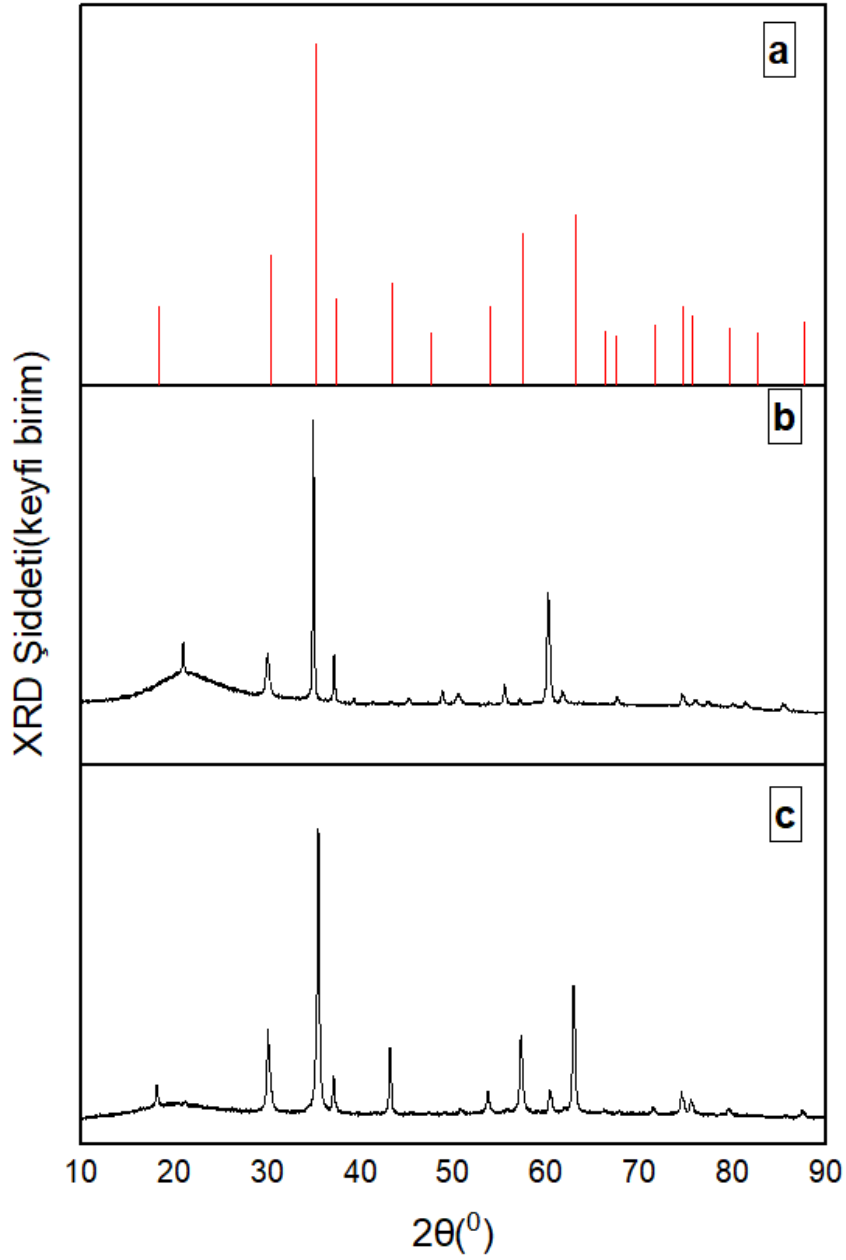
Atom	X, Y, Z	Occ
Co	0,125	0.01912
Al	0,5	0.06636
Ga1	0,5	0.02114
Ga2	0,125	0.2219

C. Kristal örgüde Co tetrahedral (0,125) boşluğa, Al1 tetrahedral (0,125), Al2 oktahedral (0,5), Ga1 tetrahedral (0,125) ve Ga2 oktahedral (0,5) boşluğa yerleştirildi. Doluluk oranları verilmiştir. Doluluk oranları verilmiştir.

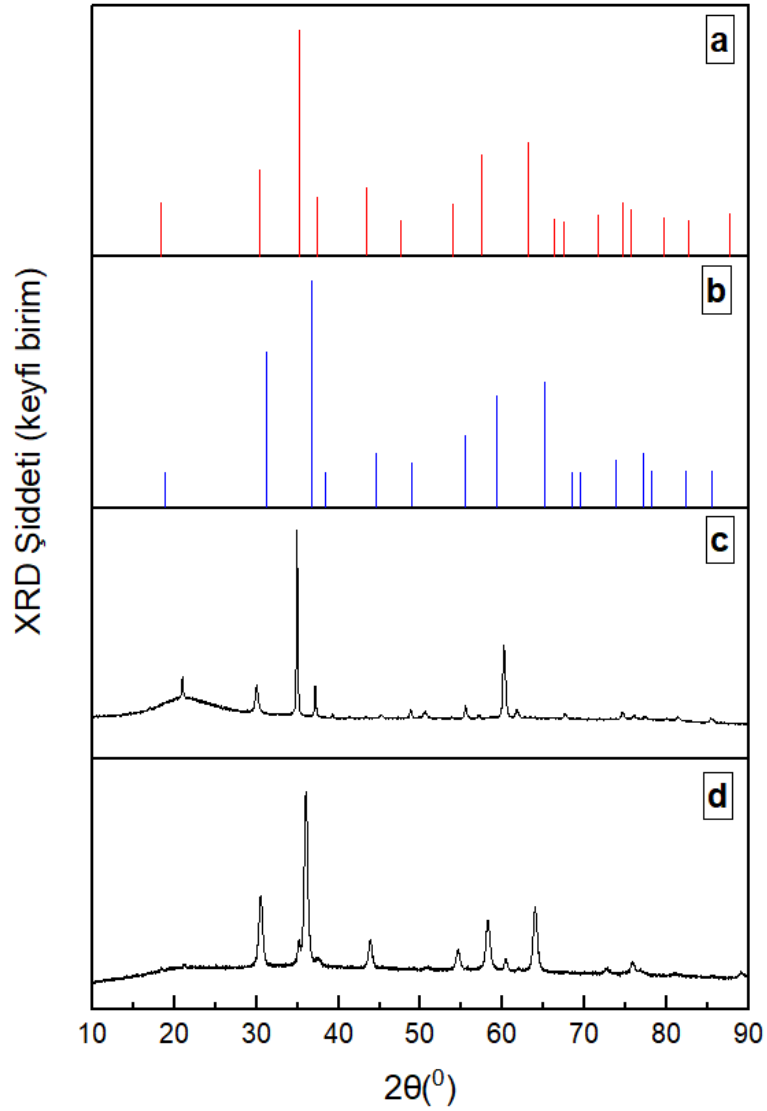
Atom	X, Y, Z	Occ
Co	0,125	0.01340
Al1	0,125	0.03147
Al2	0,5	0.05773
Ga1	0,125	0.00981
Ga2	0,5	0.02029



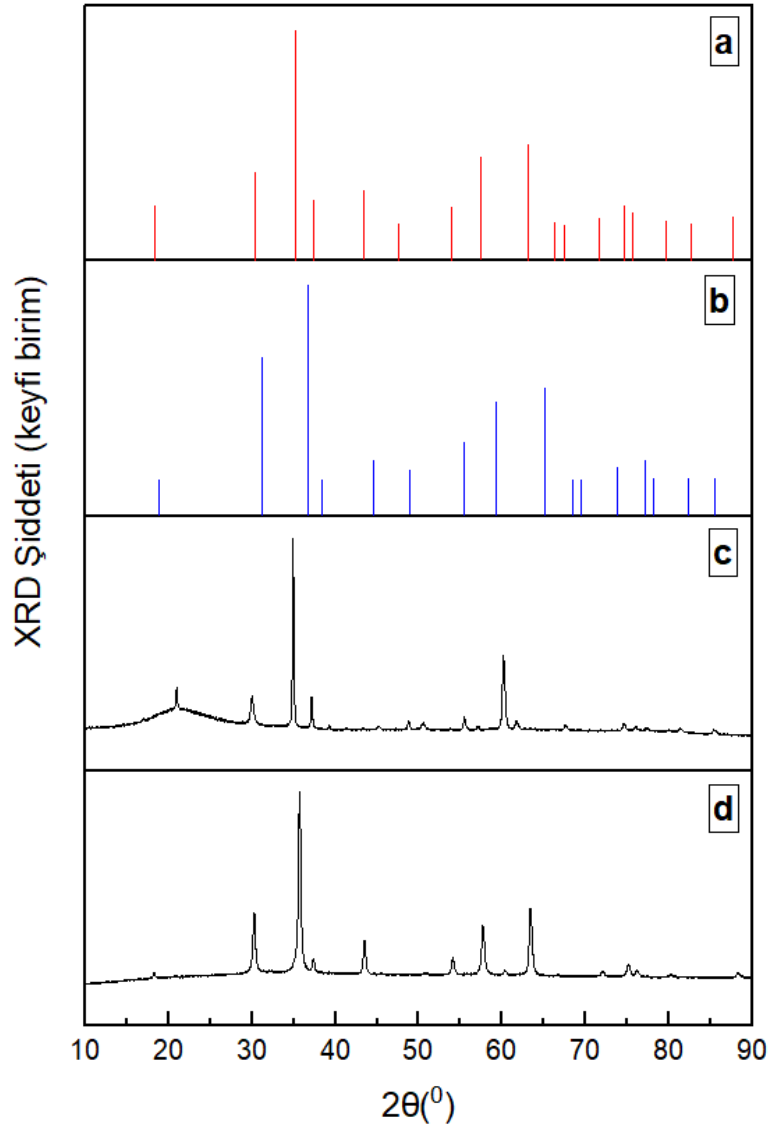
Şekil 4.19: Şerit kaplama tekniğiyle kuvarz/ITO üzerine kaplanan ince filmler daha sonra 600°C silindirik fırında (200sccm Ar,10sccm H₂) ısıl işlem uygulanarak üretildi. a)COD ID: 9005206 CoAl₂O₄ referans kırmızı çizgilerle gösterilmiştir. b)Kuvartz üzerine radyo frekansı püskürtme yöntemiyle ITO kaplanan alt taşın XRD grafiği verilmiştir. c)Kuvartz /ITO üzerine kaplanan CoAl₂O₄ ince filminin XRD grafiği verilmiştir.



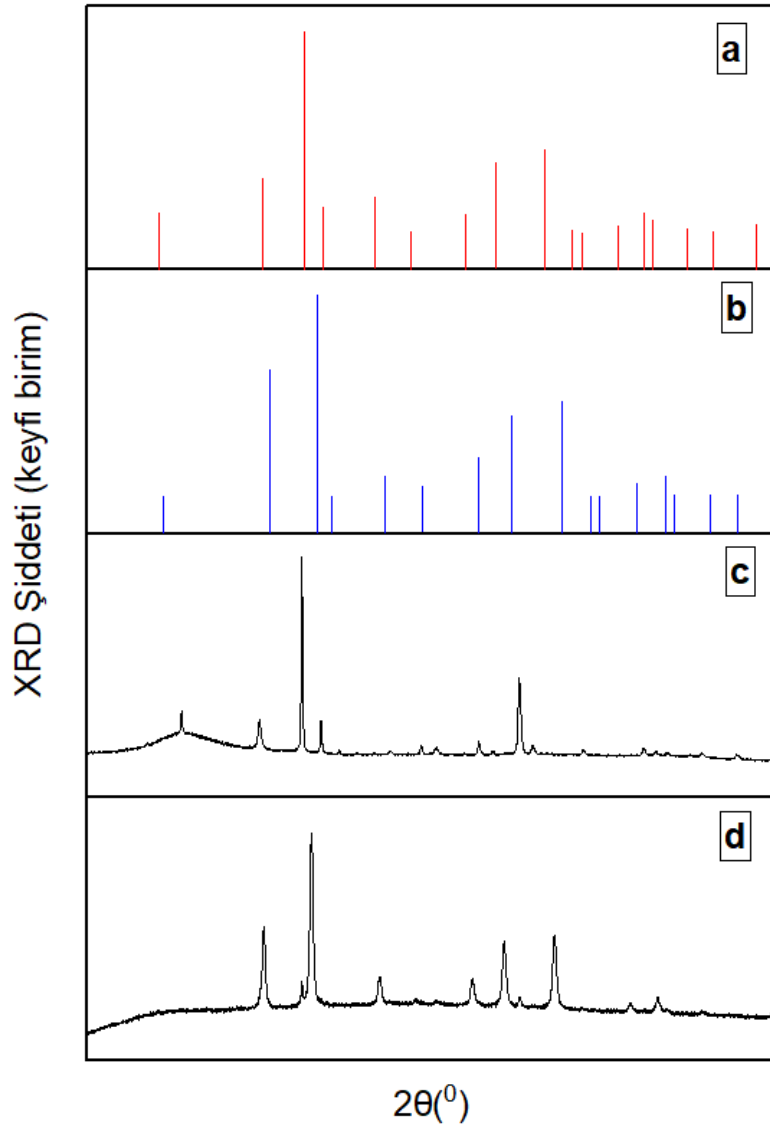
Şekil 4.20: Şerit kaplama tekniğiyle kuvarz/ITO üzerine kaplanan ince filmler daha sonra 600°C silindirik fırında (200sccm Ar , 10sccm H_2) ısıtılarak üretilmiştir. a) COD ID:2209029 CoGa_2O_4 referans kırmızı çizgilerle gösterilmiştir. b) Kuvarz üzerine radyo frekansı püskürtme yöntemiyle ITO kaplanan alt taşın XRD grafiği verilmiştir. c) Kuvarz /ITO üzerine kaplanan CoGa_2O_4 ince filmin XRD grafiği verilmiştir.



Şekil 4.21: Şerit kaplama tekniğiyle kuvarz/ITO üzerine kaplanan ince filmler daha sonra 600°C silindirik fırında (200sccm Ar , 10sccm H_2) ısıl işlem uygulanarak üretildi. a) COD ID:220929 Kobalt galyum oksit (CoGa_2O_4) referans kırmızı verilmiştir. b) COD ID:9005206 CoAl_2O_4 referans mavi çizgilerle gösterilmiştir. c) Kuvarz üzerine radyo frekansı püskürtme yöntemiyle ITO kaplanan alt taşın XRD grafiği verilmiştir. d) Kuvarz /ITO üzerine kaplanan $\text{Co}(\text{Ga}_{0.5},\text{Al}_{0.5})_2\text{O}_4$ ince filmin XRD grafiği verilmiştir.



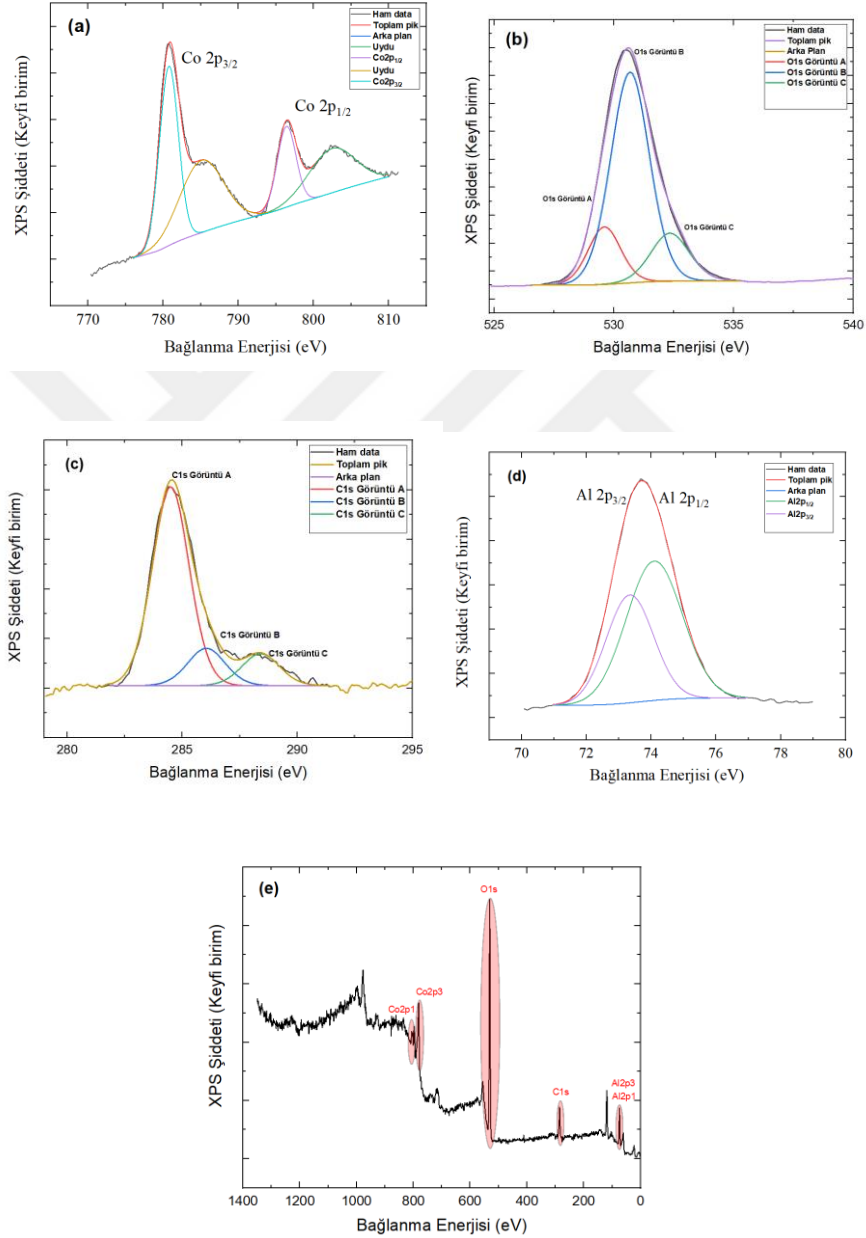
Şekil 4.22: Şerit kaplama tekniğiyle kuvarz/ITO üzerine kaplanan ince filmler daha sonra 600°C silindirik fırında (200sccm Ar,10sccm H₂) ısıtılarak üretilmiştir. a)COD ID:2209029 CoGa₂O₄ referans kırmızı verilmiştir. b)COD ID:9005206 CoAl₂O₄ referans mavi çizgilerle gösterilmiştir. c)Kuvarz üzerine radyo frekansı püskürtme yöntemiyle ITO kaplanan alt taşın XRD grafiği verilmiştir. d)Kuvarz /ITO üzerine kaplanan Co(Ga_{0,75},Al_{0,25})₂O₄ ince filmin XRD grafiği verilmiştir.



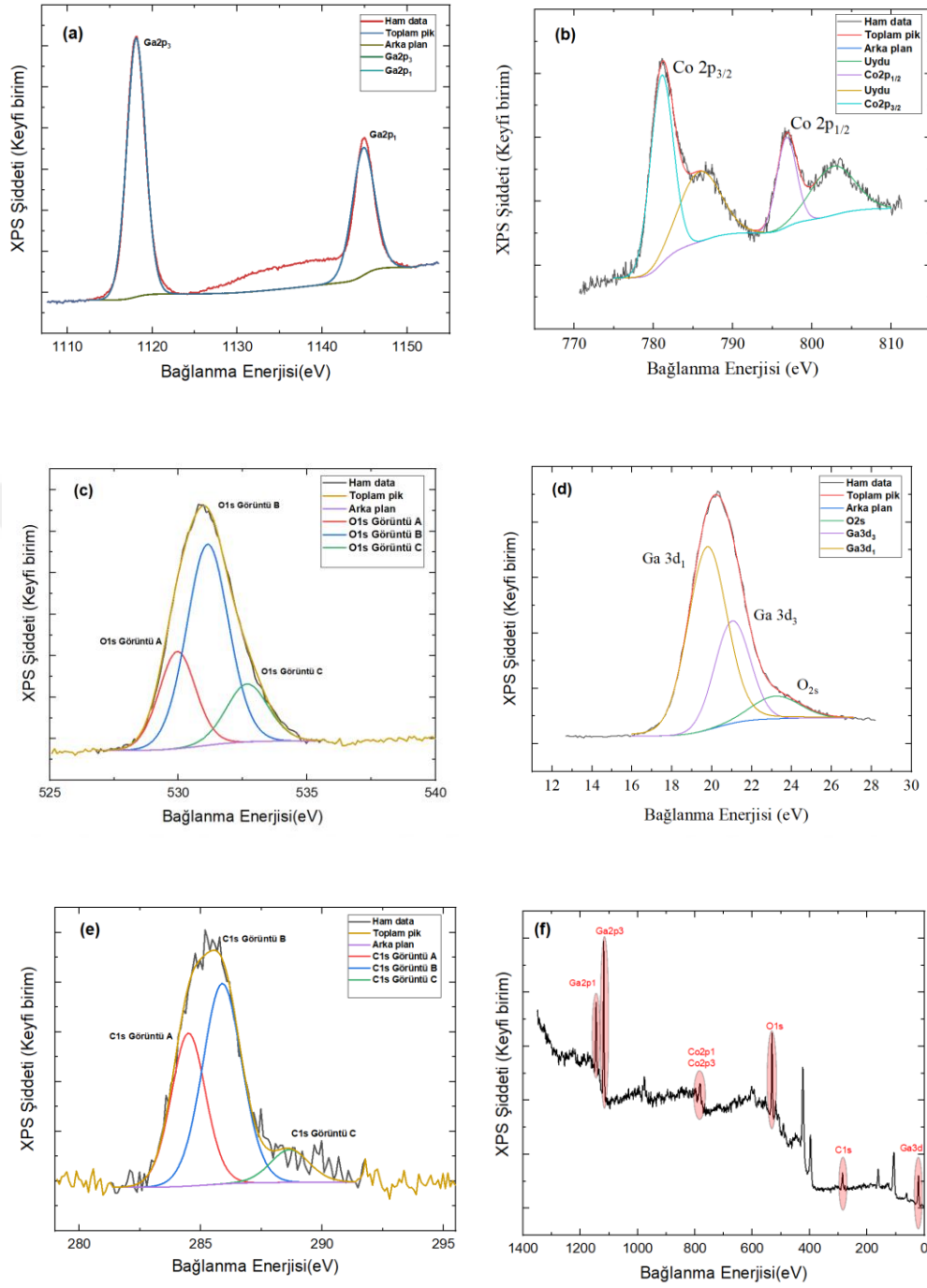
Şekil 4.23: Şerit kaplama tekniğiyle kuvarz/ITO üzerine kaplanan ince filmler daha sonra 600°C silindirik fırında (200sccm Ar,10sccm H₂) ısıl işlem uygulanarak üretildi a)COD ID:2209029 CoGa₂O₄ referans kırmızı verilmiştir. b) COD ID:9005206 CoAl₂O₄ referans mavi çizgilerle gösterilmiştir. c)Kuvartz üzerine radyo frekansı püskürtme yöntemiyle ITO kaplanan alt taşın XRD grafiği verilmiştir. d)Kuvartz /ITO üzerine kaplanan Co(Ga_{0,25},Al_{0,75})₂O₄ ince filmin XRD grafiği verilmiştir.

4.3.3.XPS Analizleri

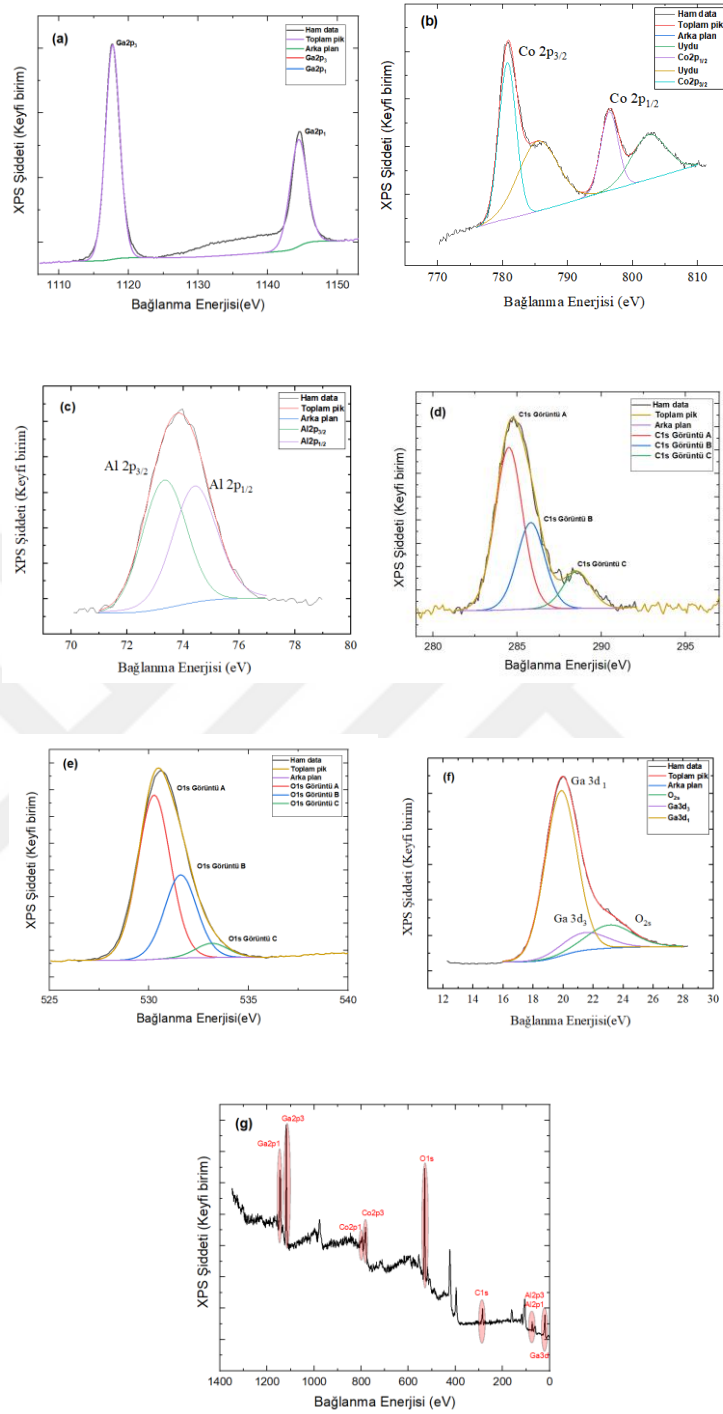
Sol-jel yöntemiyle oluşan toz kalıntılarının kül fırınında 800°C de sentezlenmesiyle oluşan nano kristal spinel oksit yapılu $\text{Co}(\text{Ga}_x, \text{Al}_{1-x})_2\text{O}_4$ ($x= 0, 0,25, 0,5, 0,75$ ve 1) tozların genel XPS analizi ve ayrıntılı analiz yapıldı.



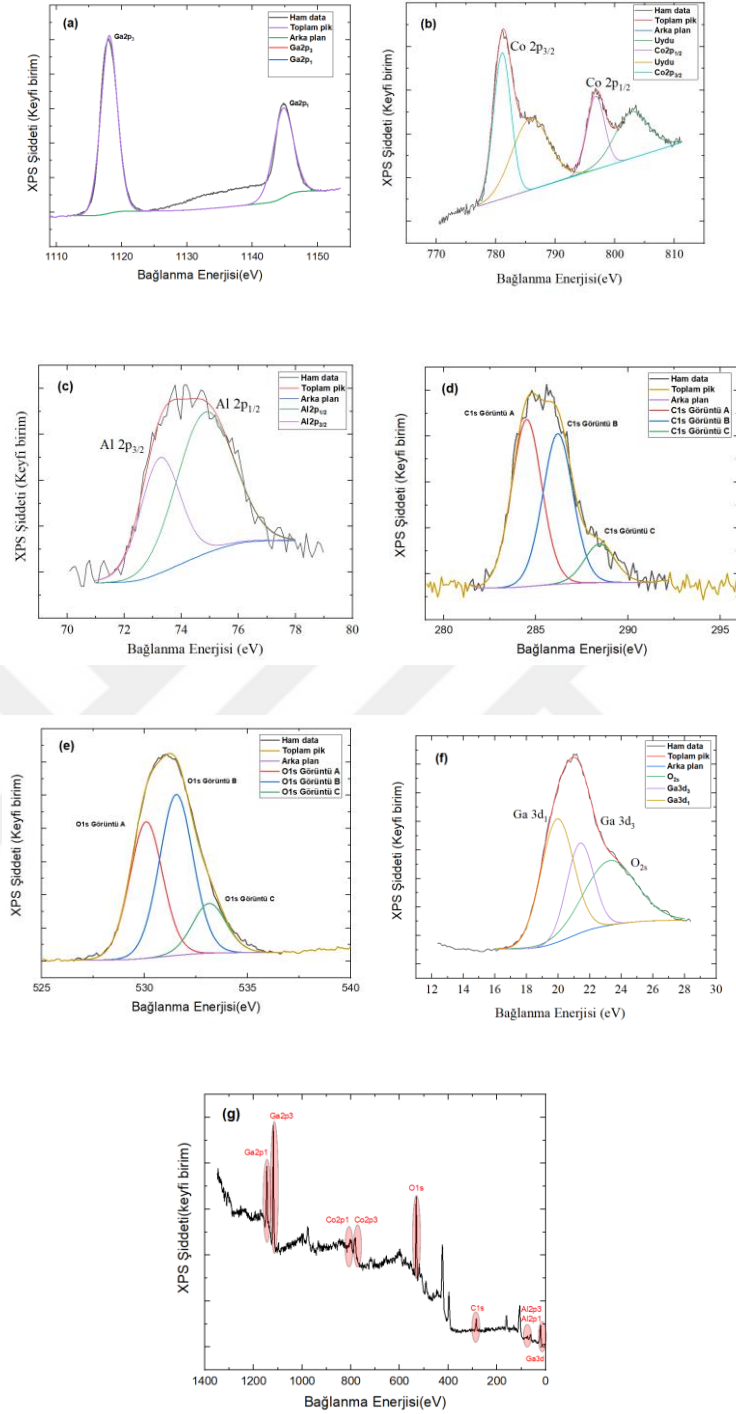
Şekil 4.24: CoAl_2O_4 tozun XPS analiz sonuçları. a) $\text{Co } 2p_{1/2}$ ve $\text{Co } 2p_{3/2}$ bağlarının ayrıntılı tarama sonuçları. b) O 1s bağlarının ayrıntılı tarama sonuçları. c) C 1s bağlarının ayrıntılı tarama sonuçları. d) $\text{Al } 2p_{1/2}$ ve $\text{Al } 2p_{3/2}$ bağlarının tarama sonuçları. e) Genel XPS tarama sonuçları.



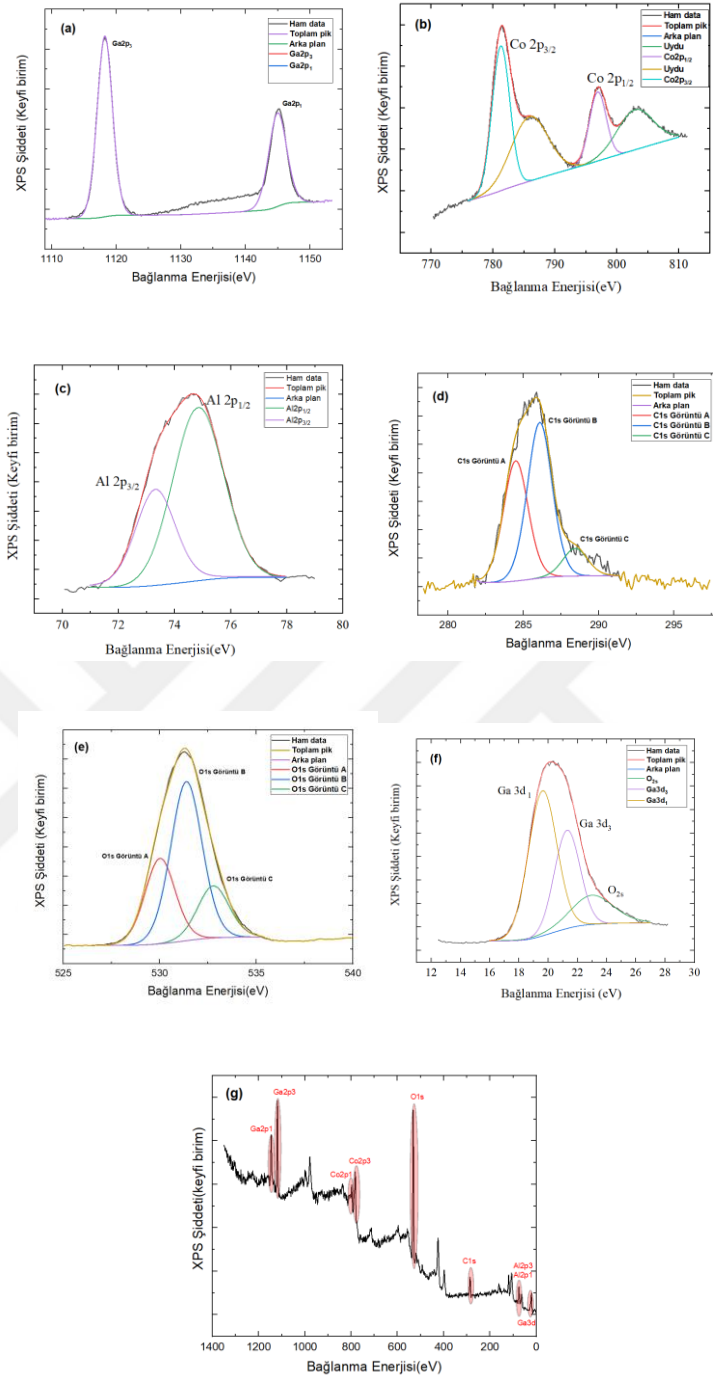
Şekil 4.25: 800°C de sentezlenen CoGa₂O₄ tozun XPS analiz sonuçları. a)Ga2p_{1/2} ve Ga2p_{3/2} ayrıntılı bağlarını ayrıntılı tarama pik sonuçları. b)Co2p_{1/2} ve Co2p_{3/2} ayrıntılı bağlarını ayrıntılı tarama sonuçları. c)O1s ayrıntılı bağlarını ayrıntılı tarama sonuçları. d)Ga3d ayrıntılı bağlarını ayrıntılı tarama sonuçları. e)C1s ayrıntılı bağlarını ayrıntılı tarama sonuçları. f)Genel XPS tarama sonuçları.



Şekil 4.26: 800°C’de sentezlenen $\text{Co}(\text{Ga}_{0,5},\text{Al}_{0,5})_2\text{O}_4$ tozun XPS analiz sonuçları. a) $\text{Ga}2p_{1/2}$ ve $\text{Ga}2p_{3/2}$ bağlarını ayrıntılı tarama sonuçları. b) $\text{Co}2p_{1/2}$ ve $\text{Co}2p_{3/2}$ bağlarını ayrıntılı tarama sonuçları. c) $\text{Al}p_{1/2}$ ve $\text{Al}p_{3/2}$ bağların ayrıntılı tarama sonuçları. d) $\text{C}1s$ bağlarını ayrıntılı tarama sonuçları. e) $\text{O}1s$ ayrıntılı bağlarını ayrıntılı tarama sonuçları. f) $\text{Ga}3d$ bağların ayrıntılı tarama sonuçları. g) Genel XPS tarama sonuçları.



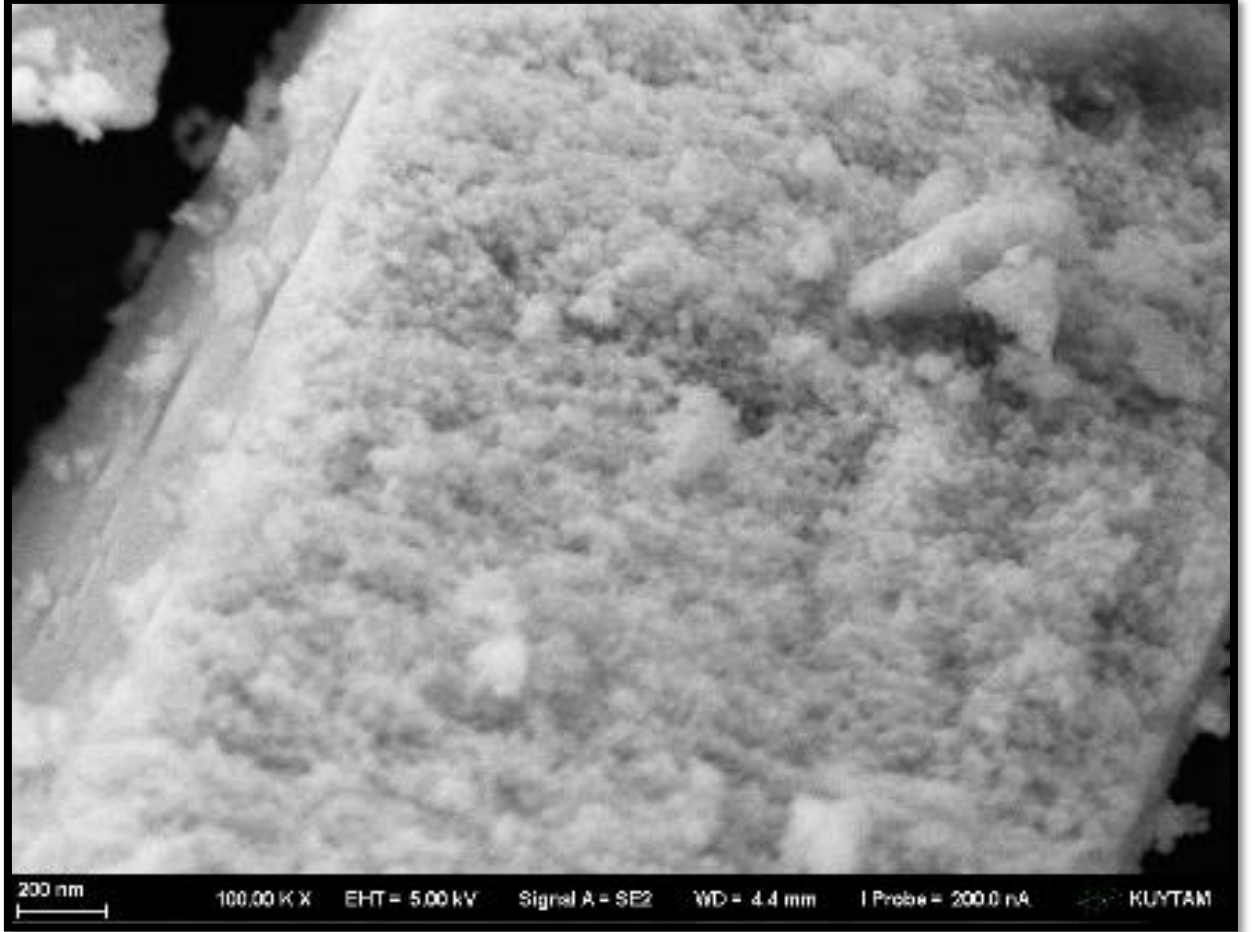
Şekil 4.27: 800°C’de sentezlenen $\text{Co}(\text{Ga}_{0.75}, \text{Al}_{0.25})_2\text{O}_4$ tozun XPS analiz sonuçları. a)Ga2p_{1/2} ve Ga2p_{3/2} bağlarını ayrıntılı tarama sonuçları. b)Co2p_{1/2} ve Co2p_{3/2} bağlarını ayrıntılı tarama sonuçları. c)Alp_{1/2} ve Alp_{3/2} bağların ayrıntılı tarama sonuçları. d)C1s bağlarını ayrıntılı tarama sonuçları. e)O1s ayrıntılı bağlarını ayrıntılı tarama sonuçları. f)Ga3d bağların ayrıntılı tarama sonuçları. g)Genel XPS tarama sonuçları.



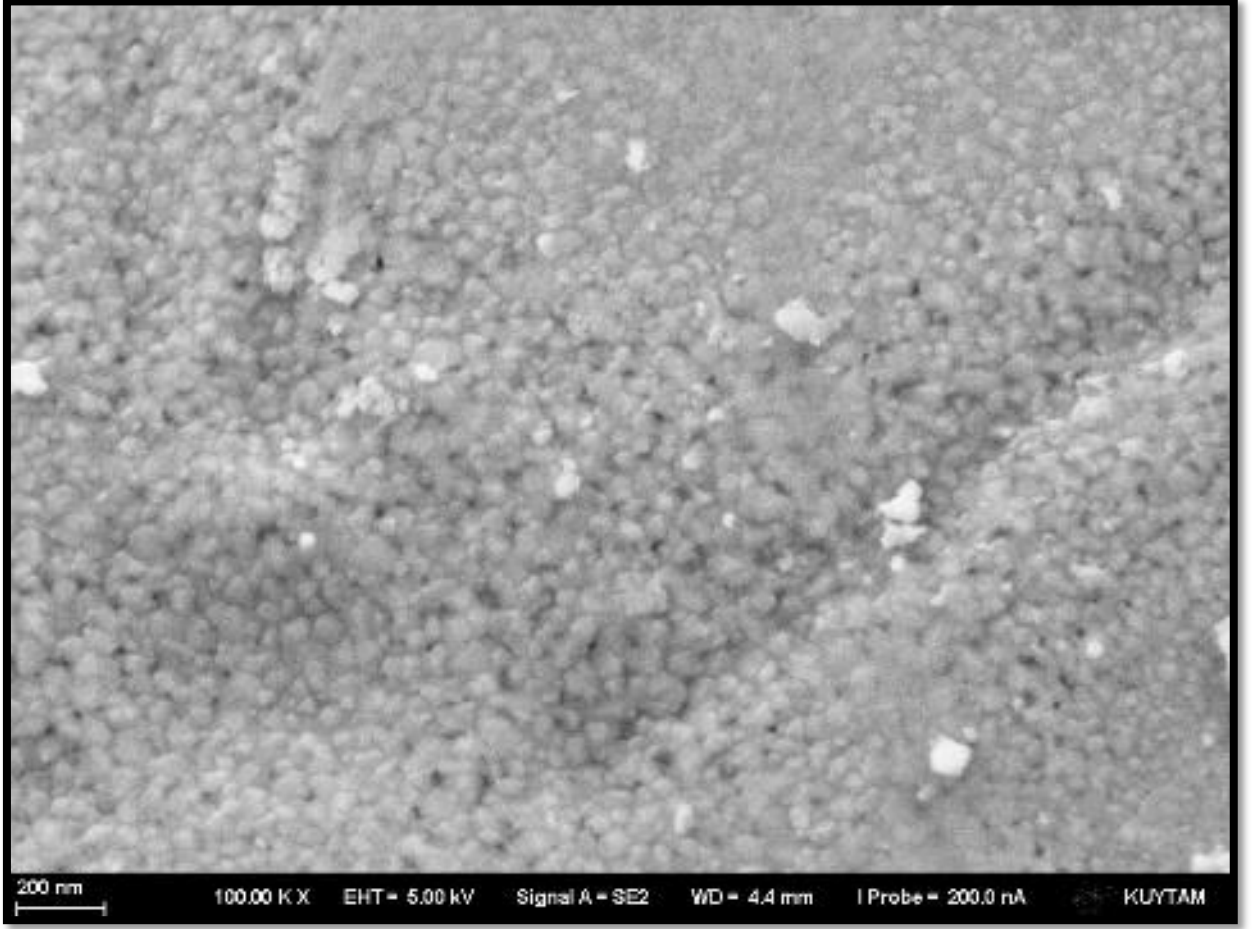
Şekil 4.28: 800°C 'de sentezlenen $\text{Co}(\text{Ga}_{0.25}, \text{Al}_{0.75})_2\text{O}_4$ tozun XPS analiz sonuçları. a) Ga 2p_{1/2} ve Ga 2p_{3/2} bağlarını ayrıntılı tarama sonuçları. b) Co 2p_{1/2} ve Co 2p_{3/2} bağlarını ayrıntılı tarama sonuçları. c) Al 2p_{1/2} ve Al 2p_{3/2} bağların ayrıntılı tarama sonuçları. d) C 1s bağlarını ayrıntılı tarama sonuçları. e) O 1s ayrıntılı bağlarını ayrıntılı tarama sonuçları. f) Ga 3d bağların ayrıntılı tarama sonuçları. g) Genel XPS tarama sonuçları.

4.3.4. SEM Görüntüleri

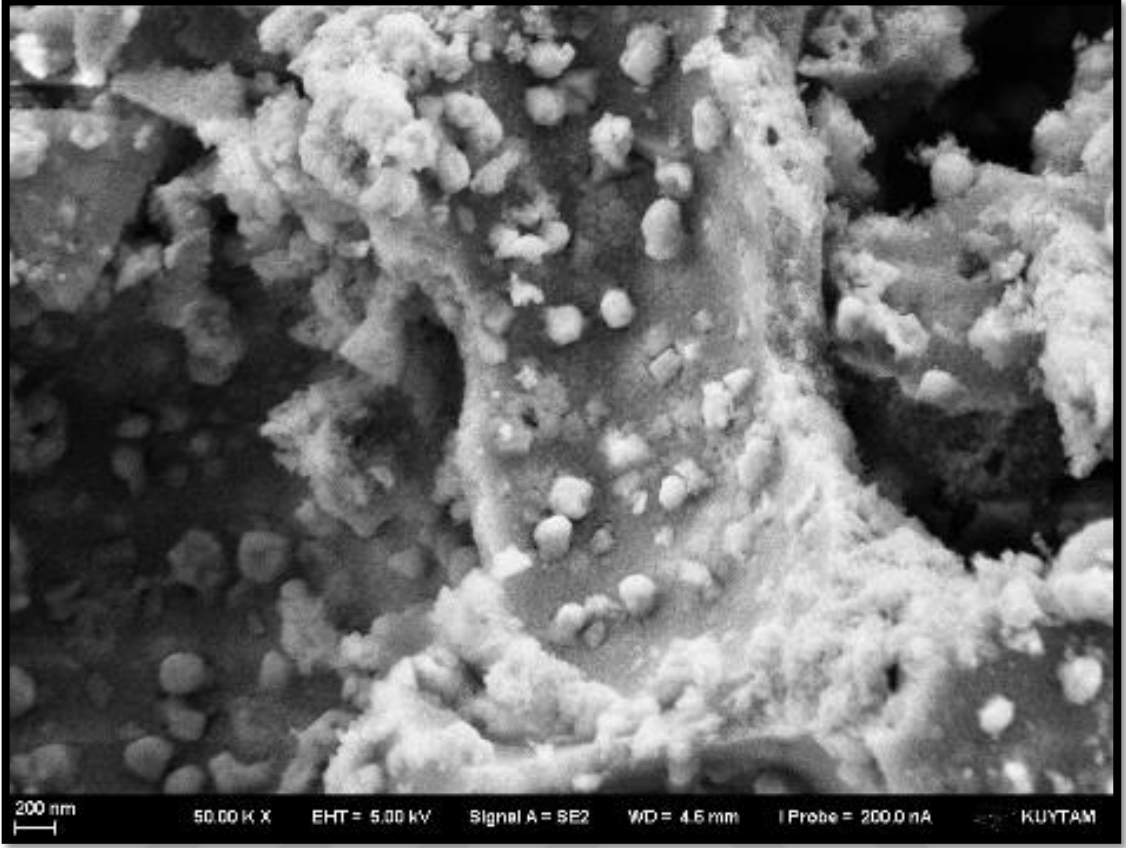
Yüzey morfolojisi ve parçacık boyutu için tüm örneklerin görüntüleri alındı.



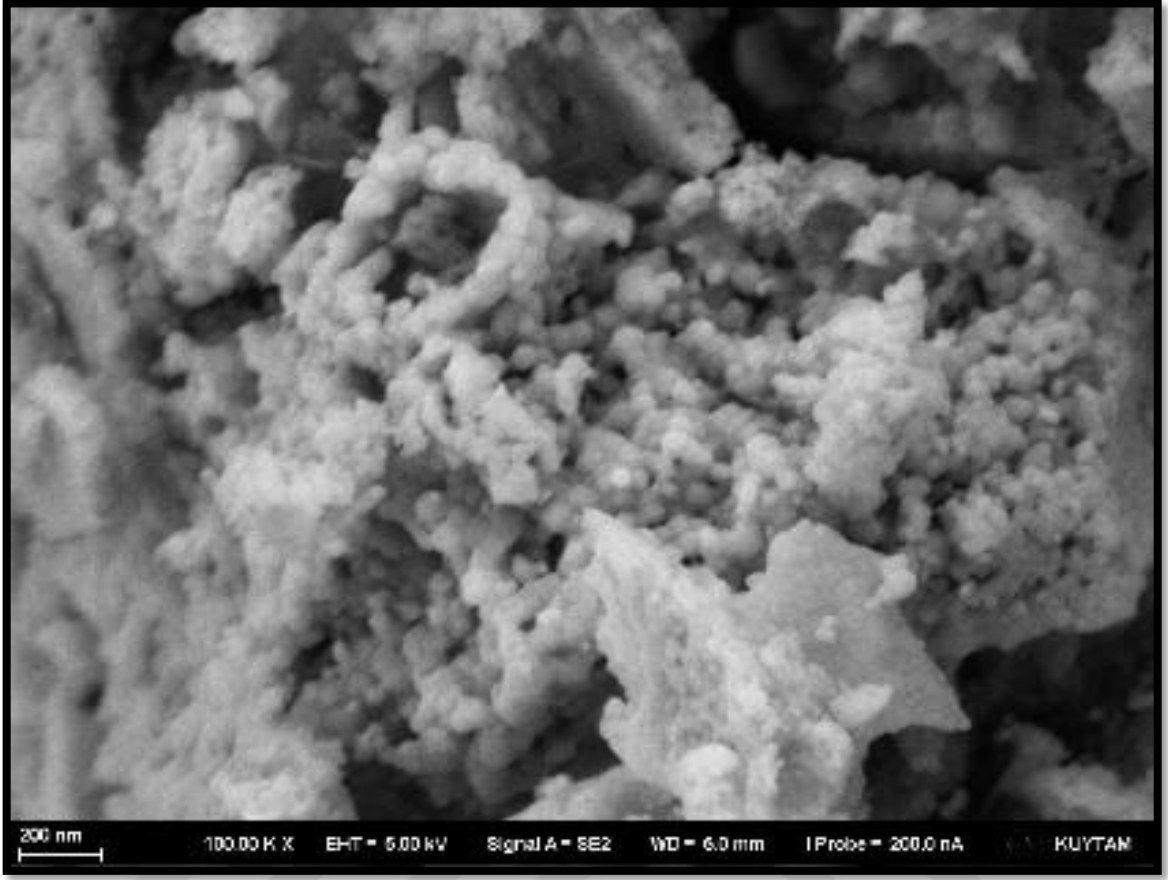
Şekil 4.29: Sol -jel tekniğiyle üretilen ve 800°C’de ısıtılmış CoAl₂O₄ toz örneğinin SEM görüntüsü.



Şekil 4.30: Sol-jel tekniğiyle üretilen ve 800°C’de ısıtılmış CoGa₂O₄ toz örneğinin SEM görüntüsü.



Şekil 4.31: Sol-jel tekniğiyle üretilen ve 800°C'de ısıtılmış $\text{Co}(\text{Ga}_{0.5},\text{Al}_{0.5})_2\text{O}_4$ %50 Ga, %50Al katkıli toz örneğinin SEM görüntüsü.



Şekil 4.32: Sol-jel tekniğiyle üretilen ve 800°C’de ısıl işlem görmüş $\text{Co}(\text{Ga}_{0.75},\text{Al}_{0.25})_2\text{O}_4$ %75 Ga, %25Al katkılı toz örneğinin SEM görüntüsü.



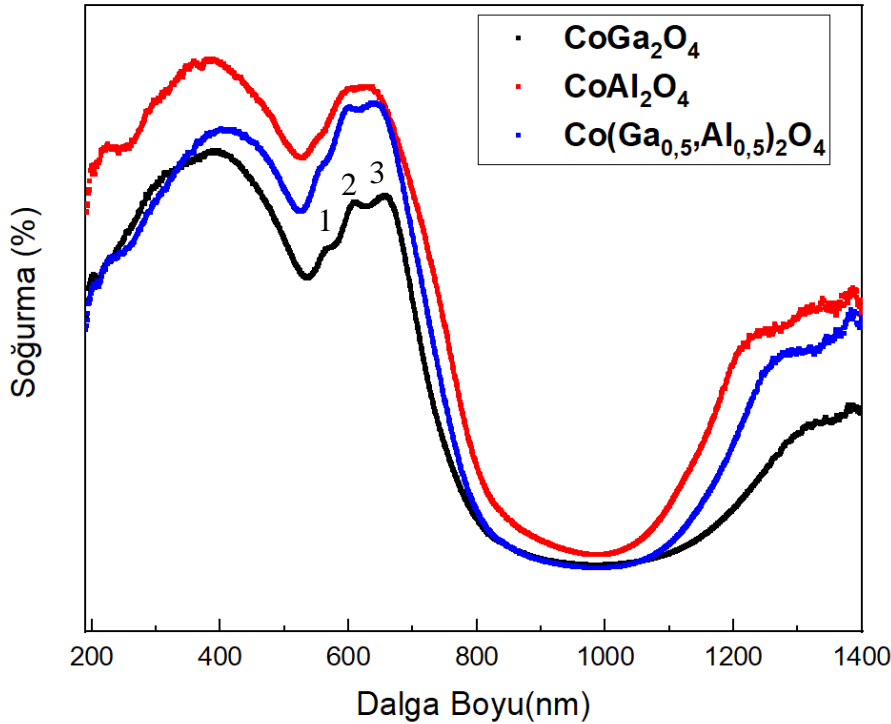
Şekil 4.33: Sol-jel tekniğiyle üretilen ve 800°C'de ısıtılmış $\text{Co}(\text{Ga}_{0.25},\text{Al}_{0.75})_2\text{O}_4$ %25 Ga, %75Al katkılı toz örneğinin SEM görüntüsü.

4.4. OPTİK GEÇİRGENLİK ANALİZİ

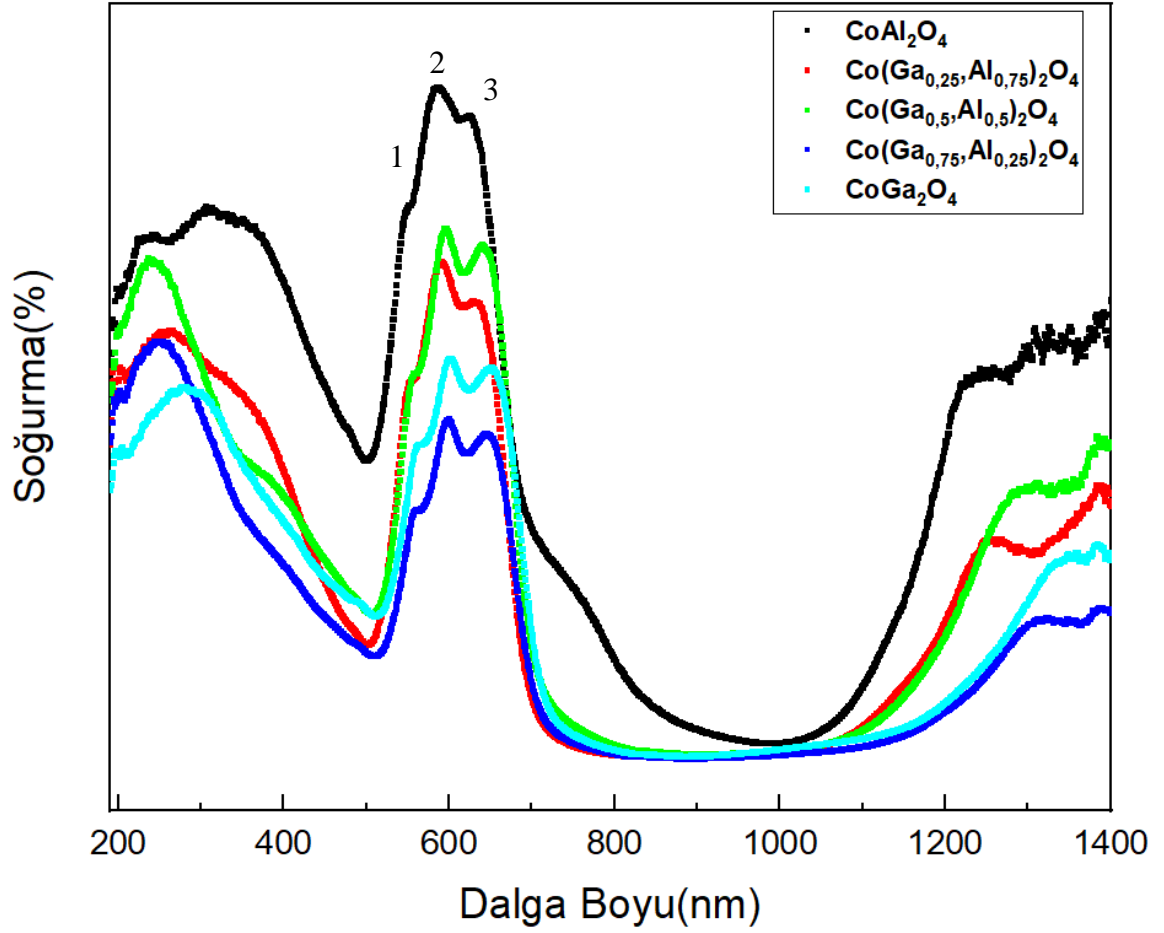
4.4.1. UV-Görünür Bölge Spektrofotometresi

Toz örneklerinin UV-Görünür bölge spektrofotometresi alınarak soğurma ve yansıma verilerinden Kubelka -Munk fonksiyonu kullanılarak yasak enerji bant aralıkları tespit edildi. 500°C'de yasak enerji bant aralığı 2eV dan azdır. Bunun sebebi yapılan sol-jel işleminden sonra oluşan hidroksil(-OH) veya karboksil(-COOH) grubu kompleks yapıların oluşumu olabilir. XRD pikleri diğer örneklerle uyumlu çıksa bile tozun rengi siyahtır. Bu sebeplerden dolayı 500°C'de sentezlenen toz örneğinin yalnızca soğurma grafiği çizilmiştir.

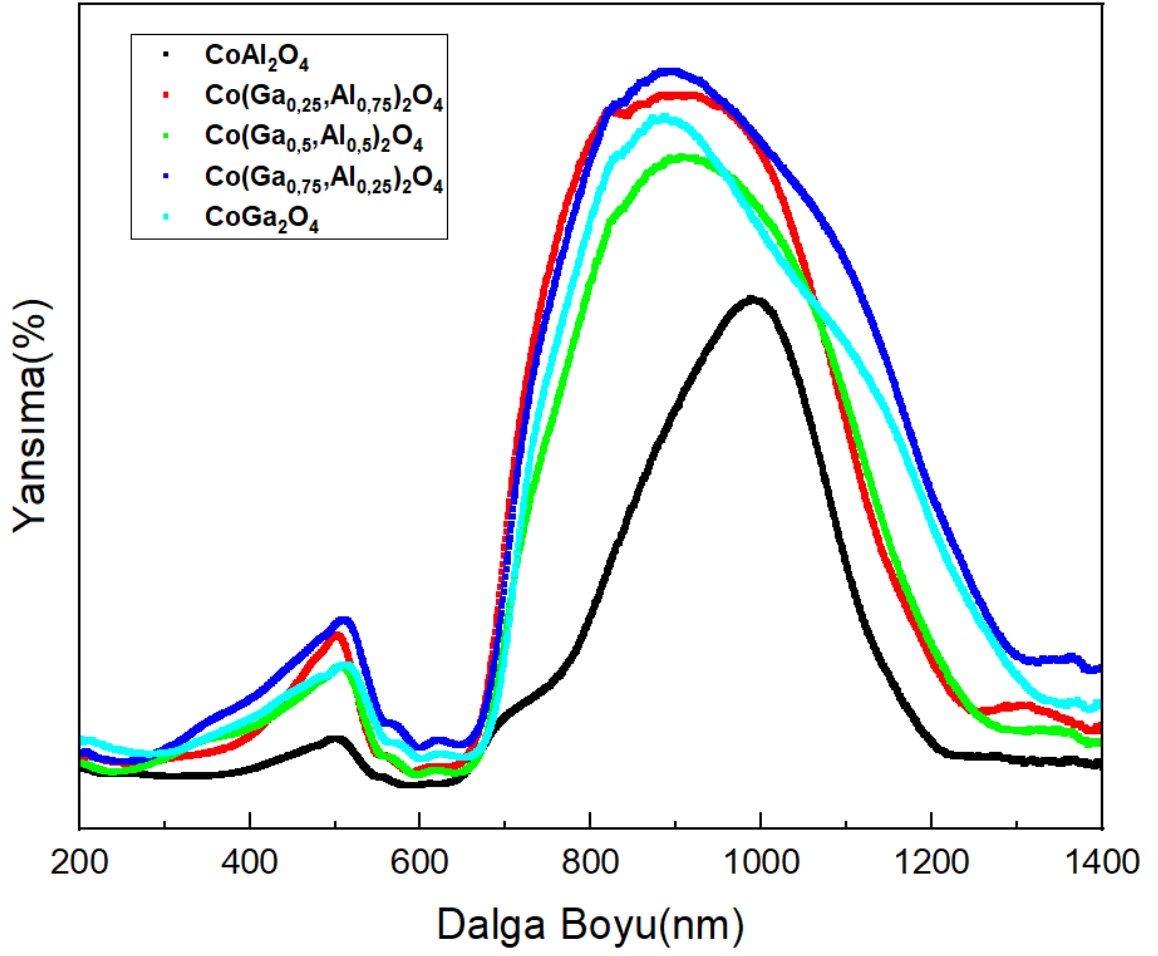
Çizilen soğurma grafiklerinde karakteristik üç bant geçişleri 1, 2, 3 ile gösterilmiştir. Bu geçişler sıcaklık arttıkça daha belirgin hale gelmiştir.



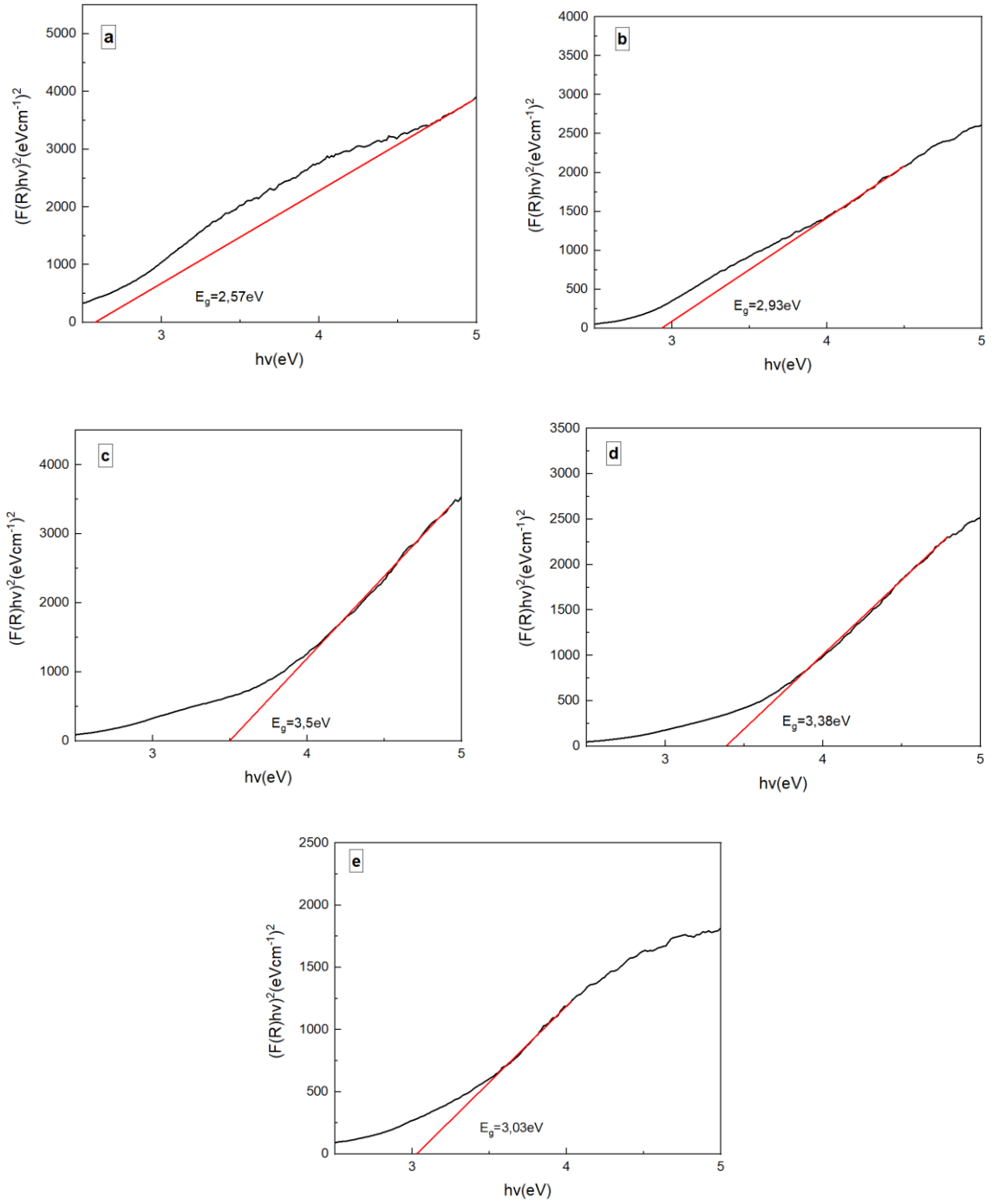
Şekil 4.34: Sol-jel tekniğiyle üretilen 500°C kül fırında ısıl işlem uygulanan $\text{Co}(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_4$, ($x=0, 0,5$ ve 1) toz örneklerinin UV-Görünür bölge analiz sonucu oluşturulan soğurma grafikleri verildi. Karakteristik izinli geçişler 1, 2, 3 ile gösterilmiştir. Sırasıyla 558.5727nm, 597.1956nm ve 642.9913nm değerindedir.



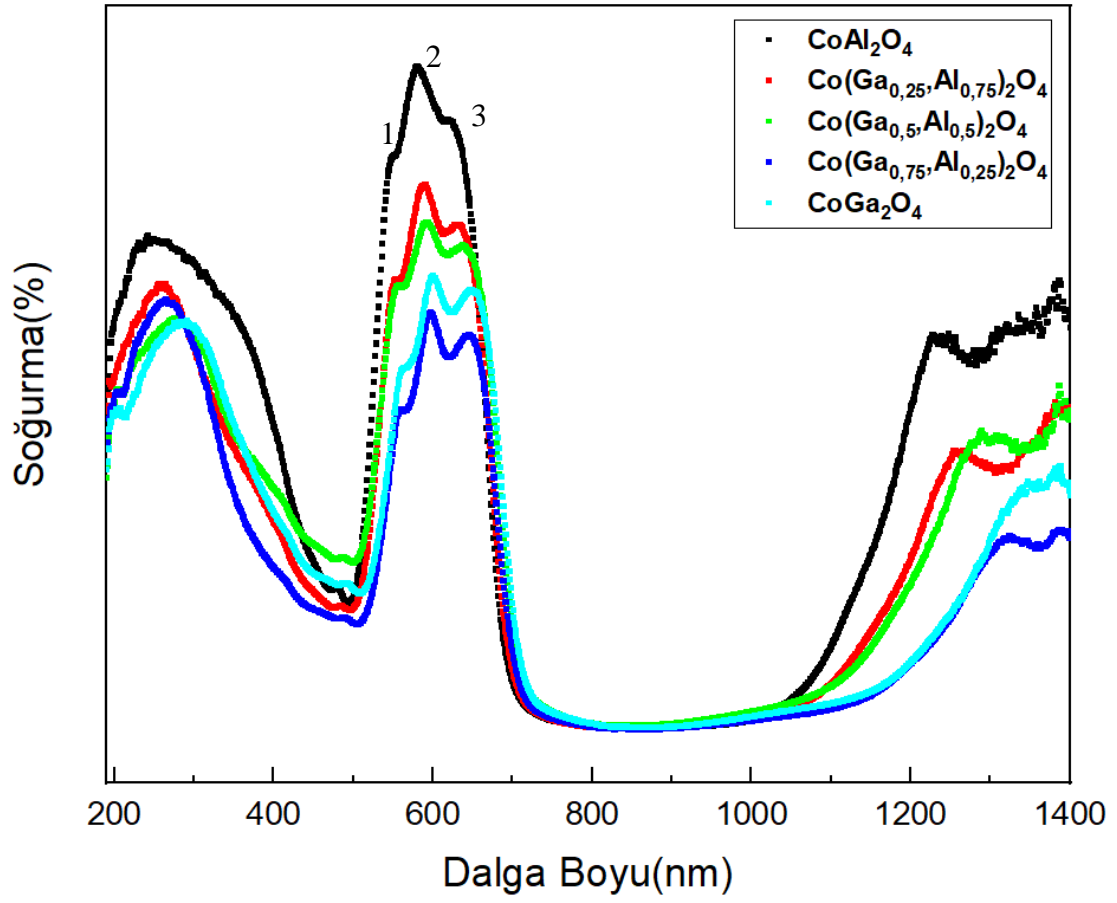
Şekil 4.35: Sol-jel tekniğiyle üretilen 800°C kül fırında ısıtılarak işlenen $\text{Co}(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_4$ ($x=0, 0,25, 0,5, 0,75$ ve 1) toz örneklerinin UV-Görünür bölge analiz sonucu oluşturulan soğurma grafikleri. Karakteristik izinli geçişler 1, 2, 3 ile gösterilmiştir. Sırasıyla 548.0894nm, 585.3329nm ve 628,3698nm değerindedir.



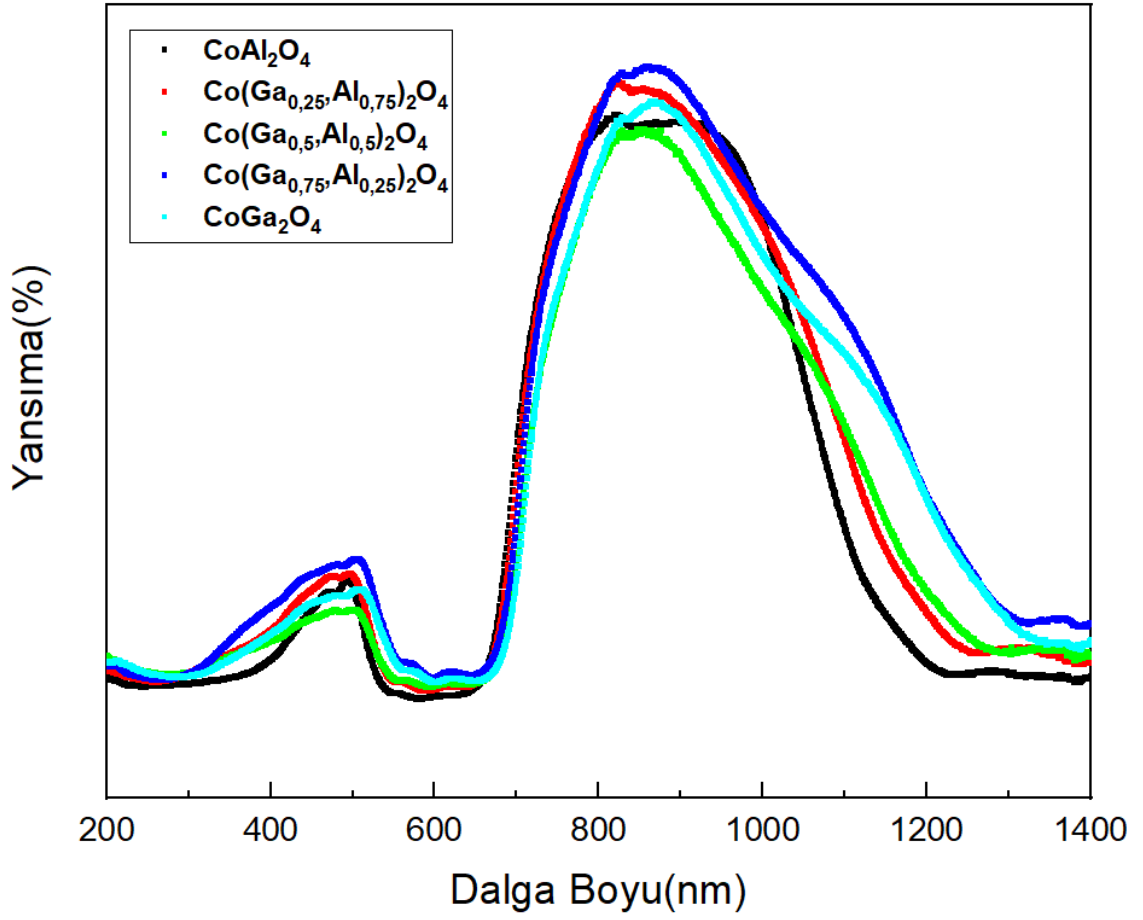
Şekil 4.36: Sol-jel tekniğiyle üretilen 800°C kül fırında ısıl işlem $\text{Co}(\text{Ga}_x,\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_4$, ($x=0, 0,25, 0,5, 0,75$ ve 1) toz örneklerinin UV-Görünür bölge analiz sonucu oluşturulan yansım grafikleri.



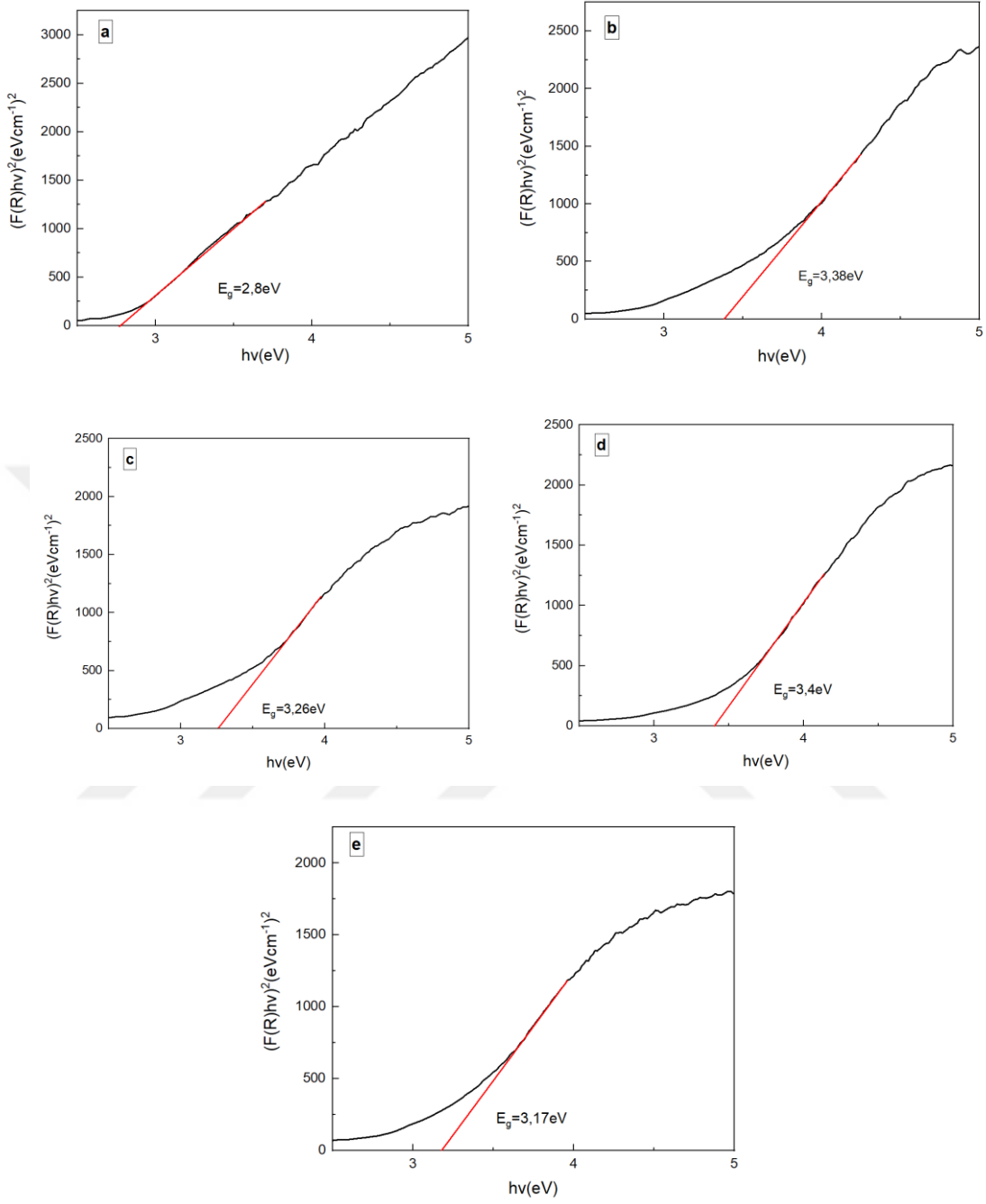
Şekil 4.37: Sol-jel tekniğiyle üretilen 800°C kül fırında ısıl işlem uygulanan $\text{Co}(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_4$, ($x=0, 0,25, 0,5, 0,75$ ve 1) toz örneklerinin UV-Görünür bölge analiz sonucu ile hesaplanan enerji bant aralıkları. a) CoAl_2O_4 toz örneği. b) $\text{Co}(\text{Ga}_{0,25}, \text{Al}_{0,75})_2\text{O}_4$ toz örneği. c) $\text{Co}(\text{Ga}_{0,5}, \text{Al}_{0,5})_2\text{O}_4$ toz örneği. d) $\text{Co}(\text{Ga}_{0,75}, \text{Al}_{0,25})_2\text{O}_4$ toz örneği. e) CoGa_2O_4 toz örneği.



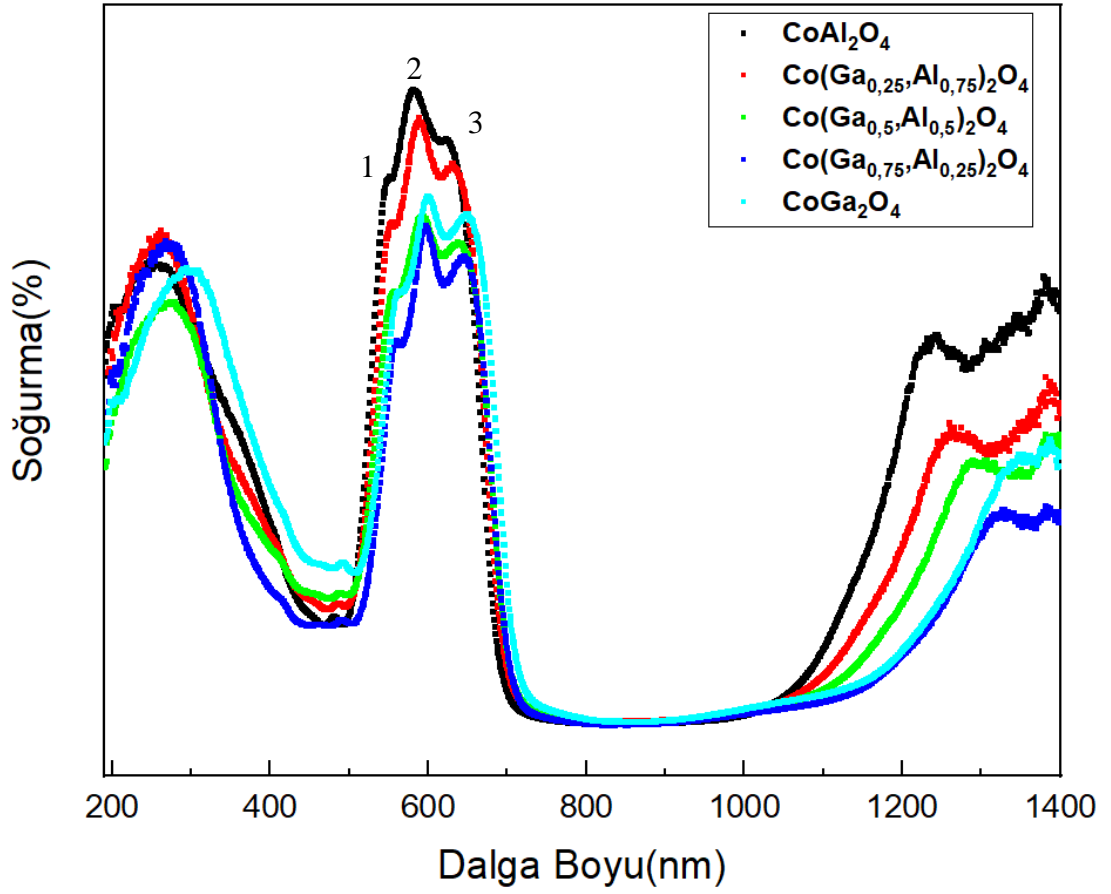
Şekil 4.38: Sol-jel tekniğiyle üretilen 1000°C kül fırında ısıl işlem uygulanan $\text{Co}(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_4$, ($x=0, 0,25, 0,5, 0,75$ ve 1) toz örneklerinin UV-Görünür bölge analiz sonucu oluşturulan soğurma grafikleri. Karakteristik izinli geçişler 1, 2, 3 ile gösterilmiştir. Sırasıyla 548,0894nm, 580,6429nm ve 626,7145nm değerindedir.



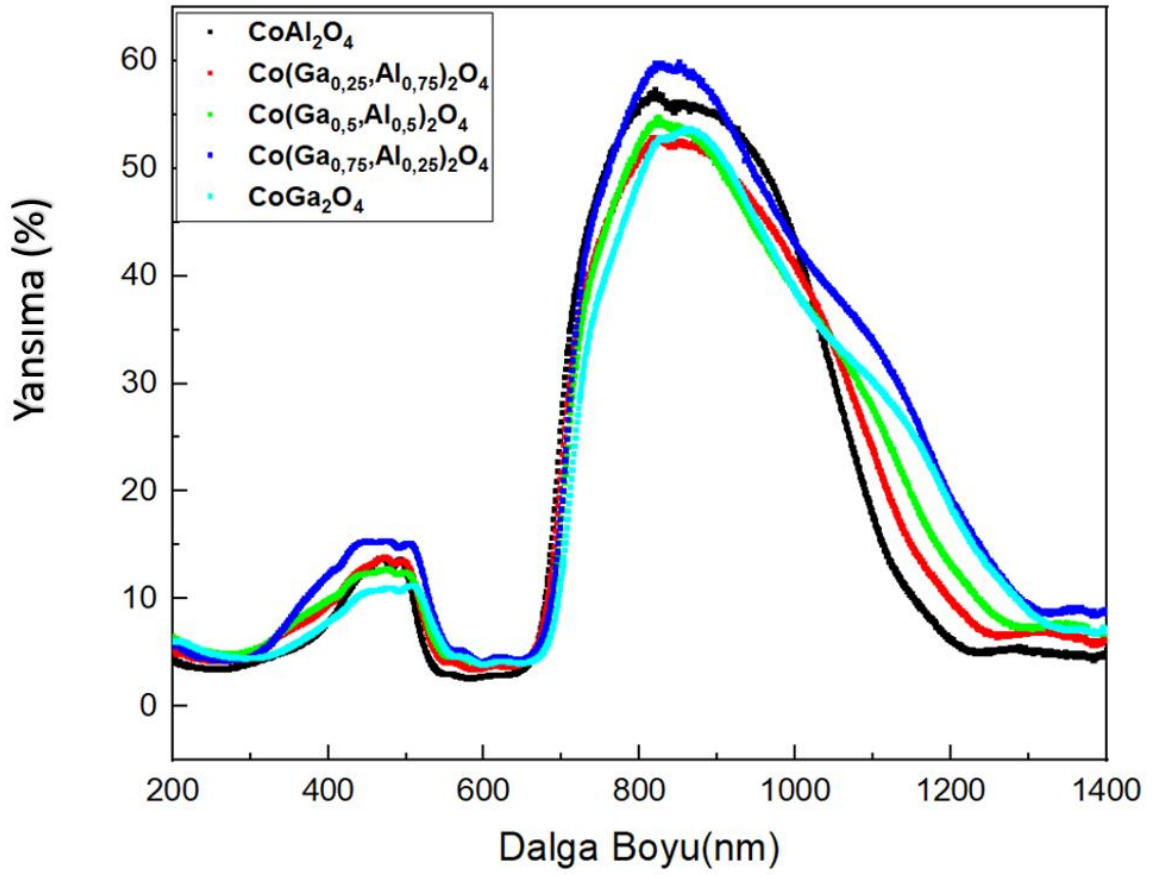
Şekil 4.39: Sol-jel tekniğiyle üretilen 1000⁰C kül fırında ısıl işlem Co(Ga_x,Al_{1-x})₂O₄ ,(x=0, 0,25, 0,5, 0,75 ve 1) toz örneklerinin UV-Görünür bölge analiz sonucu oluşturulan yansıtma grafikleri.



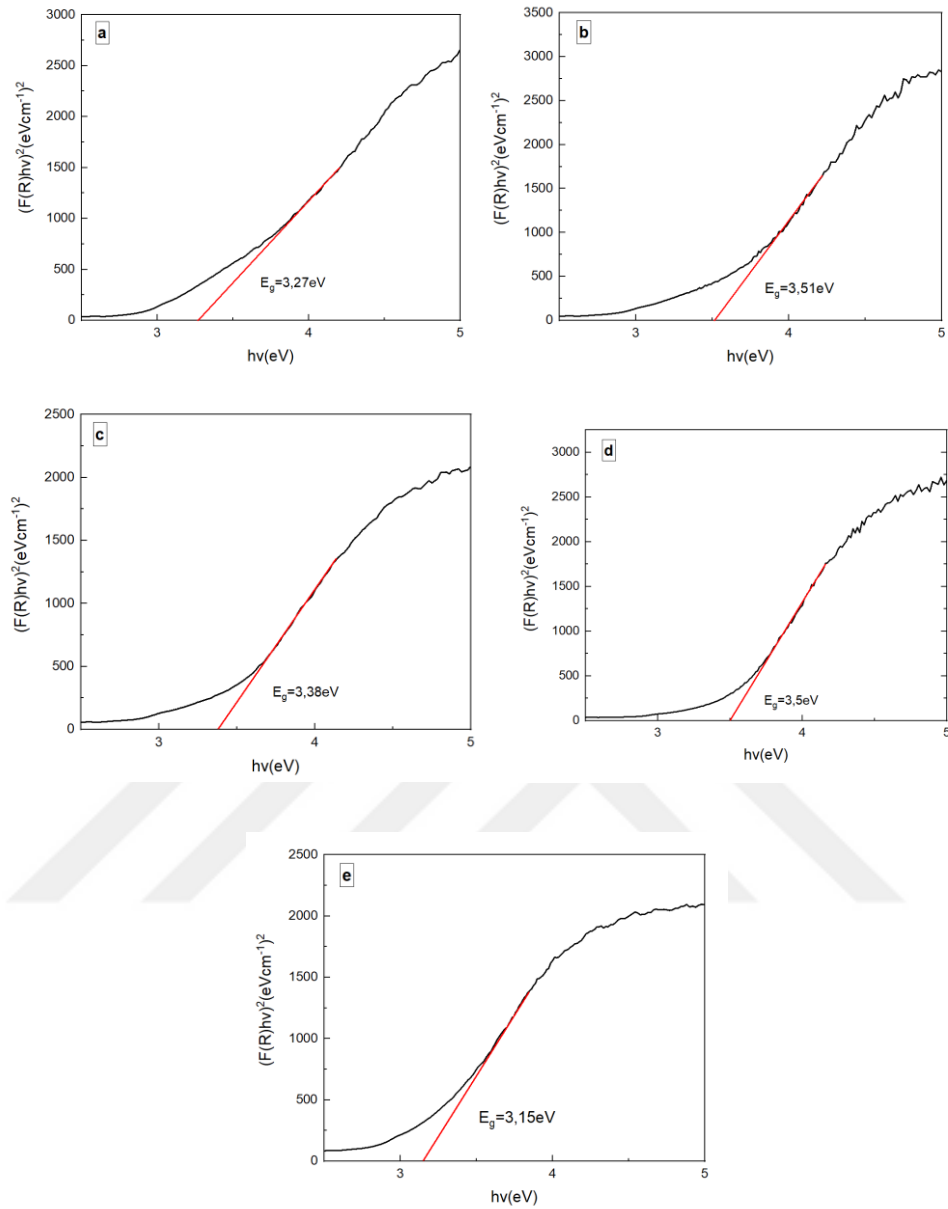
Şekil 4.40: Sol-jel tekniğiyle üretilen 1000°C kül fırında ısıl işlem uygulanan saf CoGa_2O_4 ve CoAl_2O_4 toz örneklerin UV-Görünür bölge analiz sonucu oluşturulan grafikler ve hesaplanan enerji bant aralığı. a) CoAl_2O_4 toz örneği. b) $\text{Co}(\text{Ga}_{0,25},\text{Al}_{0,75})_2\text{O}_4$ toz örneği. c) $\text{Co}(\text{Ga}_{0,5},\text{Al}_{0,5})_2\text{O}_4$ toz örneği. d) $\text{Co}(\text{Ga}_{0,75},\text{Al}_{0,25})_2\text{O}_4$ toz örneği. e) CoGa_2O_4 toz örneği.



Şekil 4.41: Sol-jel tekniğiyle üretilen 1200°C kül fırında ısıl işlem uygulanan $\text{Co}(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_4$, ($x=0, 0,25, 0,5, 0,75$ ve 1) toz örneklerinin UV-Görünür bölge analiz sonucu oluşturulan soğurma grafikleri. Karakteristik izinli geçişler 1, 2, 3 ile gösterilmiştir. Sırasıyla 559,9521nm, 592,5057nm ve 638,5773nm değerindedir.



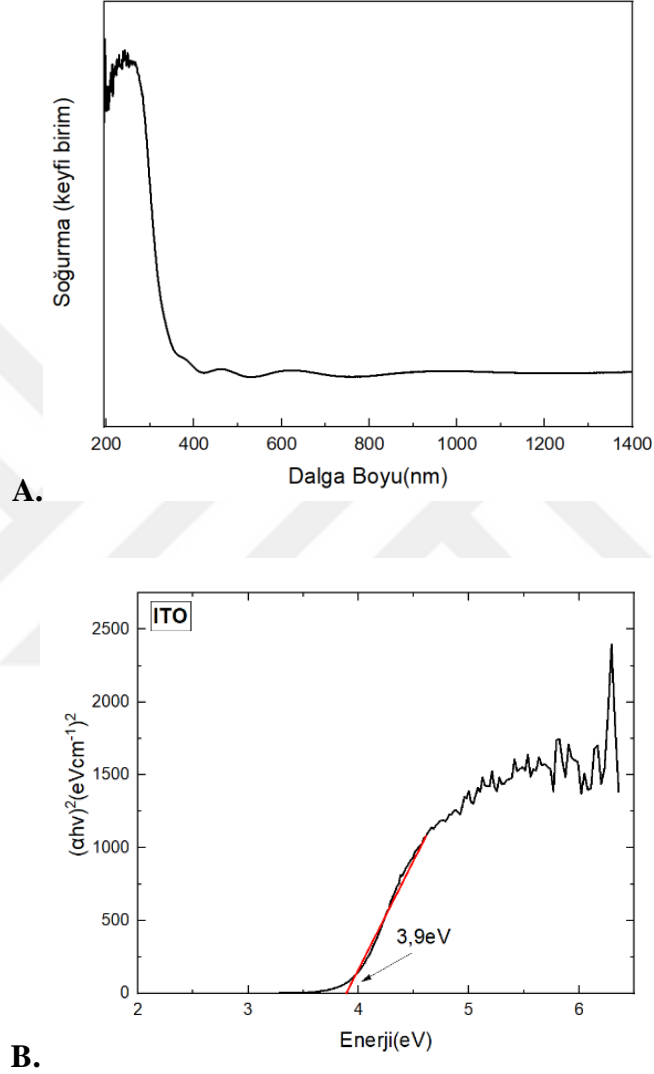
Şekil 4.42: Sol-jel tekniğiyle üretilen 1200°C kül fırında ısıl işlem Co(Ga_x,Al_{1-x})₂O₄, (x=0, 1, 0,25, 0,5 ve 0,75) toz örneklerinin UV-Görünür bölge analiz sonucu oluşturulan yansımada grafikleri verildi.



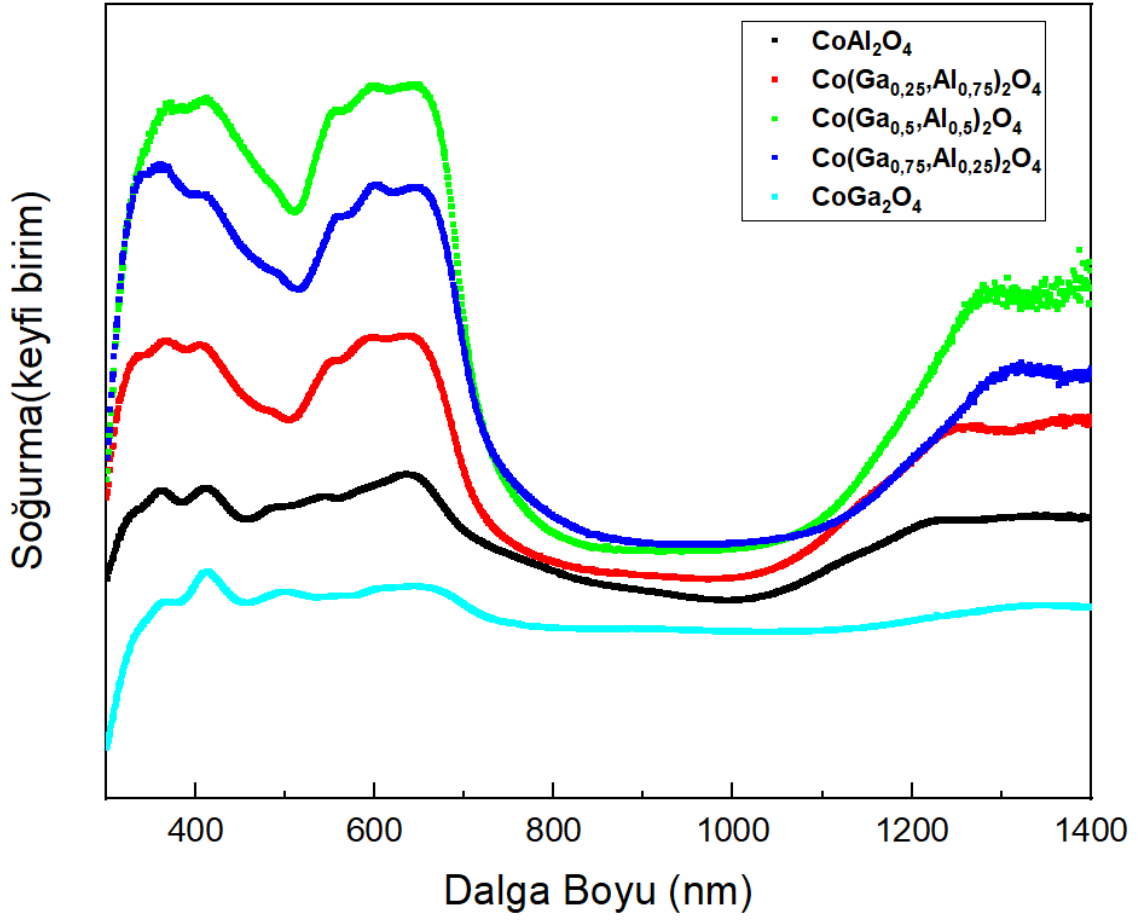
Şekil 4.43: Sol-jel tekniğiyle üretilen 1200°C kül fırında ısıl işlem uygulanan saf CoGa_2O_4 ve CoAl_2O_4 toz örneklerin UV-Görünür bölge analiz sonucu oluşturulan grafikler ve hesaplanan enerji bant aralığı. a) CoAl_2O_4 toz örneği. b) $\text{Co}(\text{Ga}_{0,25},\text{Al}_{0,75})_2\text{O}_4$ toz örneği. c) $\text{Co}(\text{Ga}_{0,5},\text{Al}_{0,5})_2\text{O}_4$ toz örneği. d) $\text{Co}(\text{Ga}_{0,75},\text{Al}_{0,25})_2\text{O}_4$ toz örneği. e) CoGa_2O_4 toz örneği.

Şerit kaplama tekniğiyle kuvarz/ITO üzerine kaplanan ince film $\text{Co}(\text{Ga}_x,\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_4$, ($x=0, 0,25, 0,5, 0,75$ ve 1) daha sonra 600°C silindirik fırında (200sccm Ar, 10sccm H_2) ısıl işlem

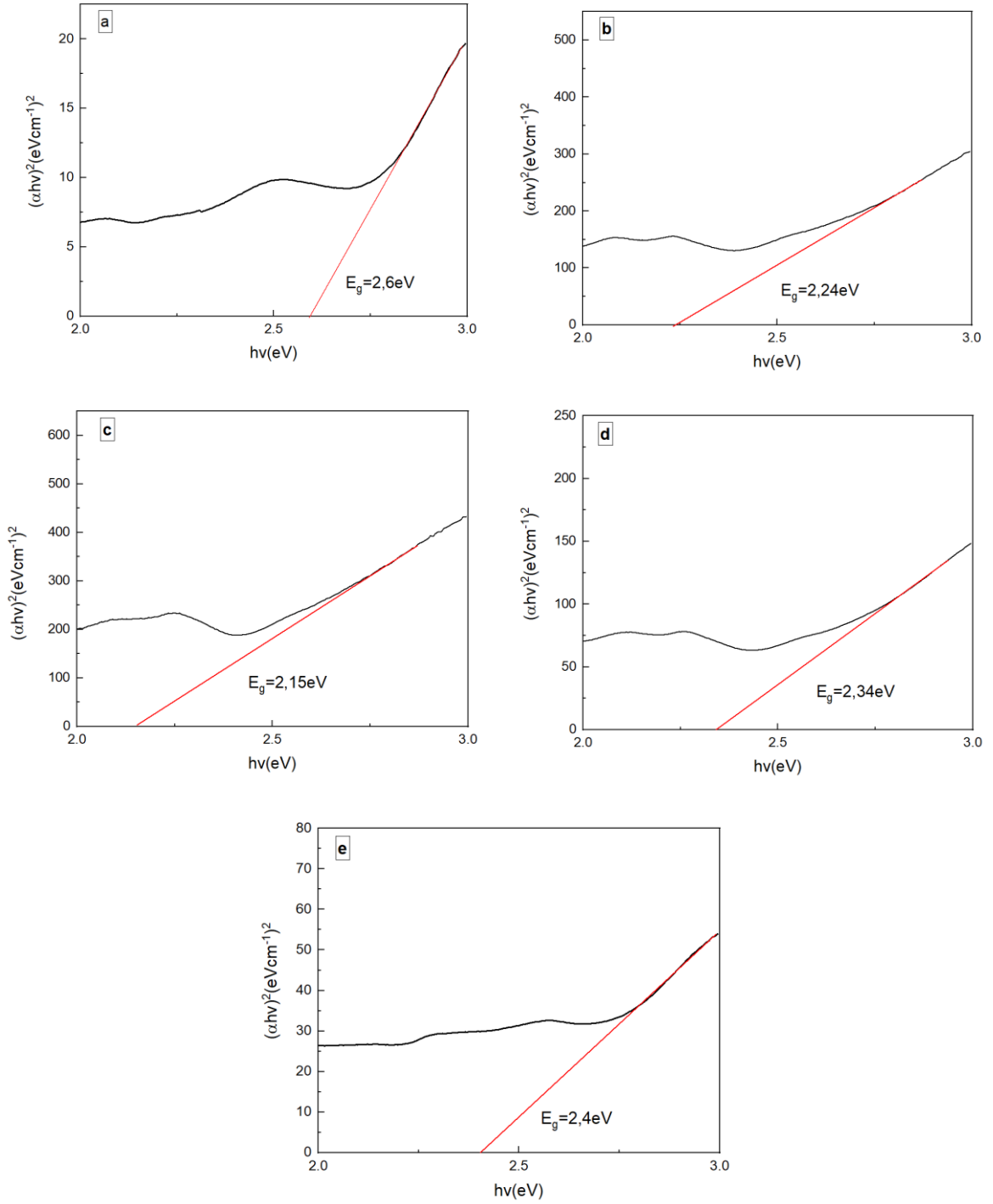
uygulanarak üretildi. Üretilen ince filmlerin UV-görünür bölge spektrofotometresi alınarak soğurma verilerinden tauc-plot kullanılarak yasak enerji bant aralıkları tespit edildi.



Şekil 4.44: Radyo frekansı püskürtme tekniğiyle üretilen kuvarz/ITO (İndiyum kalay oksit) UV-görünür bölge analiz sonuçlarının grafiği verilmiştir. A)Kuvartz/ITO soğurma analizi verilmiştir. B)Kuvartz/ITO enerji bant aralığı hesaplanmıştır.



Şekil 4.45: Şerit kaplama tekniğiyle kuvarz/ITO üzerine kaplanan ince film $\text{Co}(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_4$, ($x=0, 0,25, 0,5, 0,75$ ve 1) daha sonra 600°C silindirik fırında (200sccm Ar , 10sccm H_2) ısıtılarak üretilmiştir. Üretilen ince filmin UV-görünür bölge analiz sonucu oluşturulan soğurma grafikleri verildi.

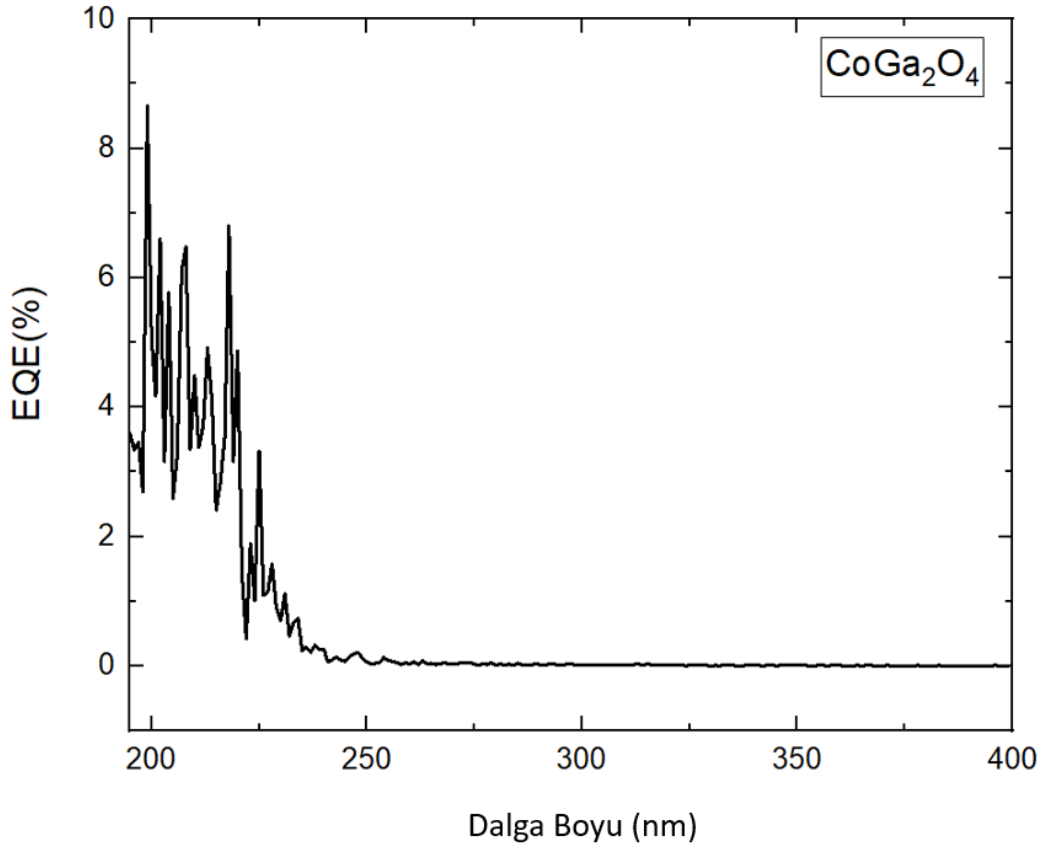


Şekil 4.46: Üretilen ince filmin UV-görünür bölge analiz sonucu oluşturulan grafikler ve hesaplanan enerji bant aralığı. a) CoAl_2O_4 ince film örneği. b) $\text{Co}(\text{Ga}_{0,25},\text{Al}_{0,75})_2\text{O}_4$ ince film örneği. c) $\text{Co}(\text{Ga}_{0,5},\text{Al}_{0,5})_2\text{O}_4$ ince film örneği. d) $\text{Co}(\text{Ga}_{0,75},\text{Al}_{0,25})_2\text{O}_4$ ince film örneği. e) CoGa_2O_4 ince film örneği.

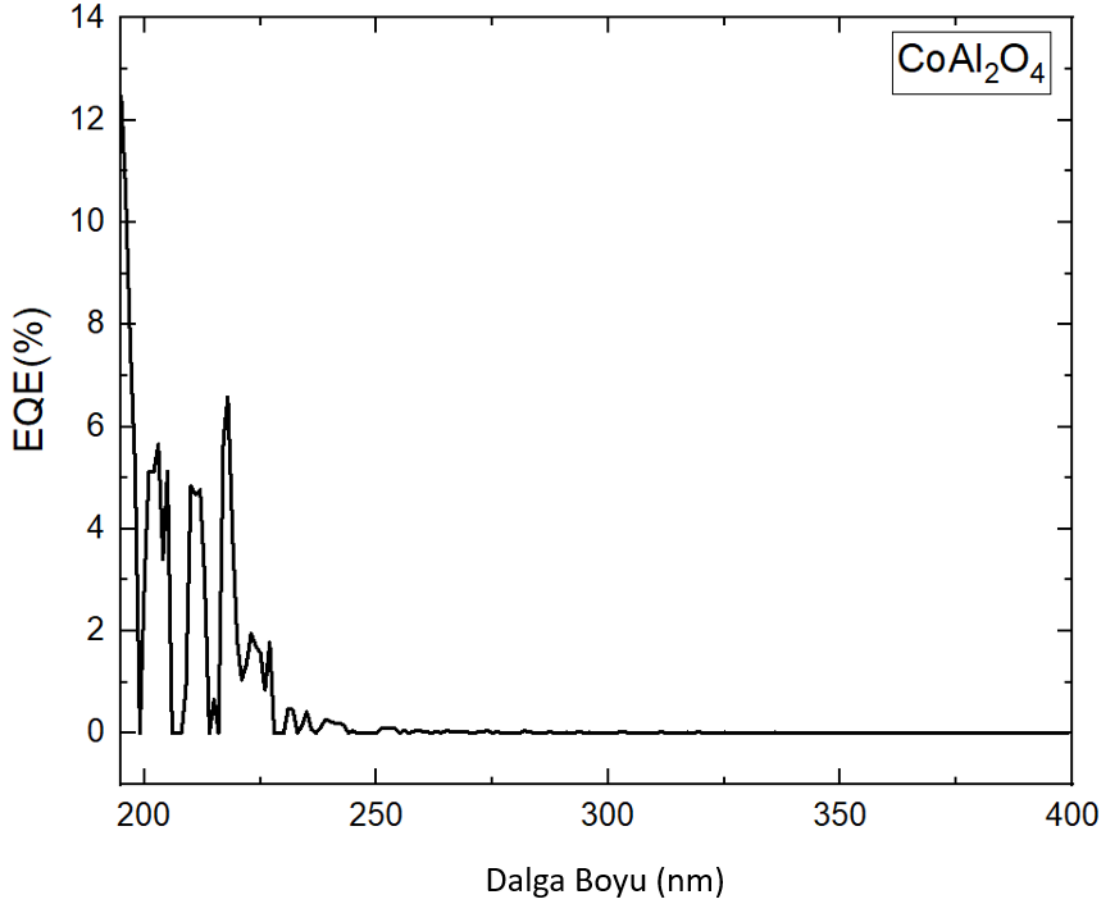
4.5. FOTOKATALİTİK ANALİZ TESTİ

4.5.1. Harici Kuantum Verimliliği

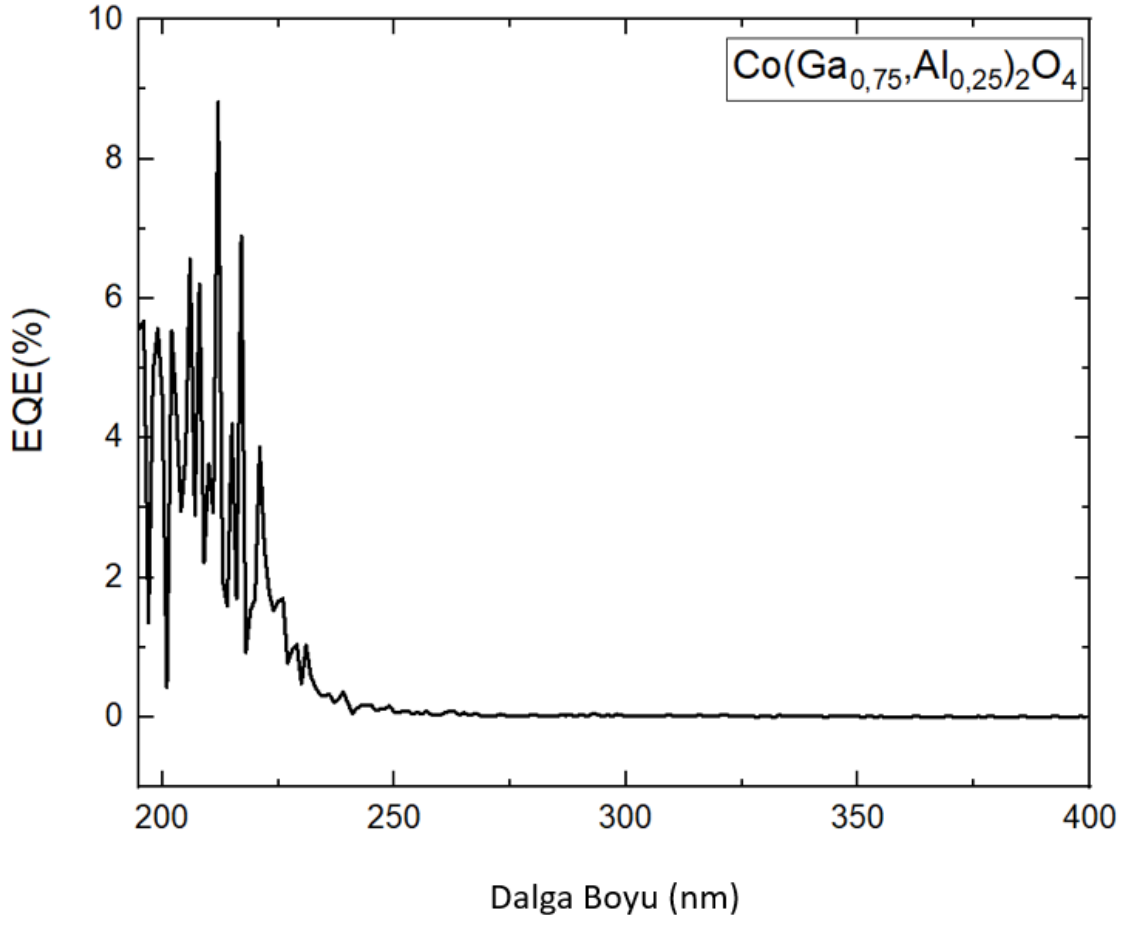
Üretilen ince filmler foto katalitik test istasyonunda harici kuantum verimlilik ölçümleri alınmıştır. Yapılan ölçümler ile ince filmin üzerindeki yük taşıyıcısının gelen foton sayısına oranı hesaplanır. Ölçümler 200nm ve 400nm aralığında yapılmıştır.



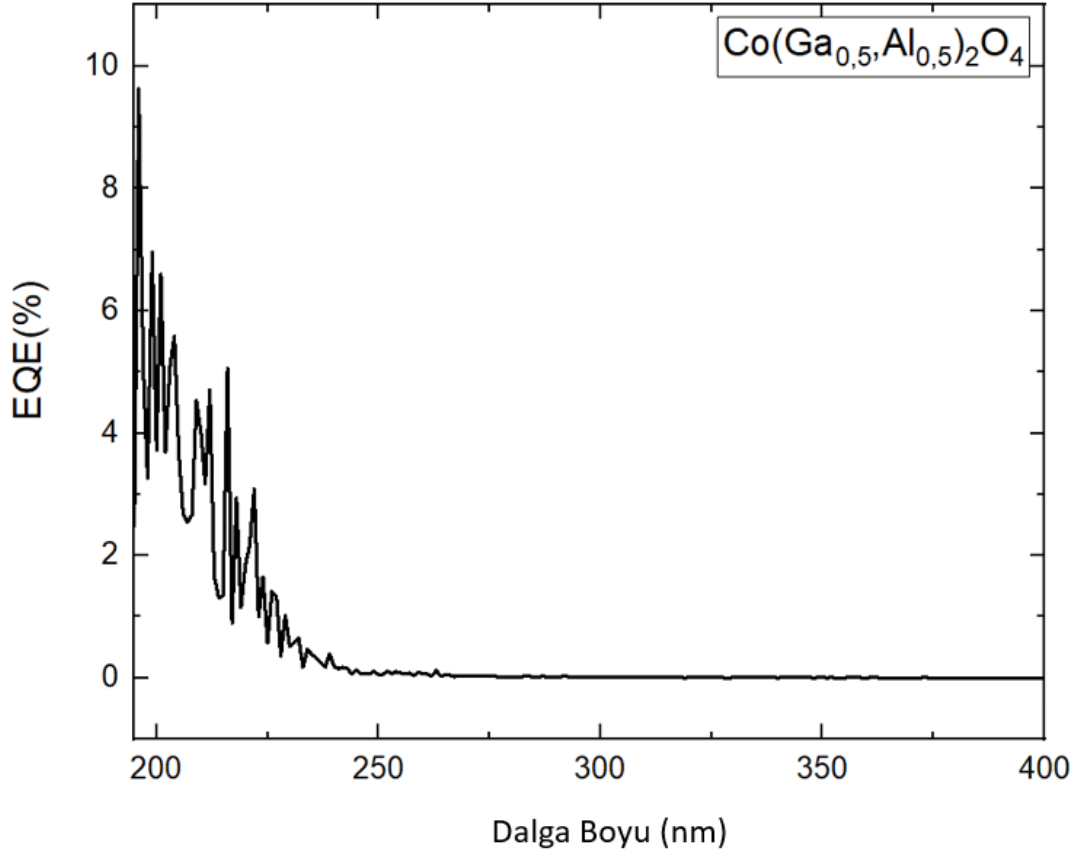
Şekil 4.47: CoGa₂O₄ ince filmin harici kuantum verimliliği analiz sonuçları.



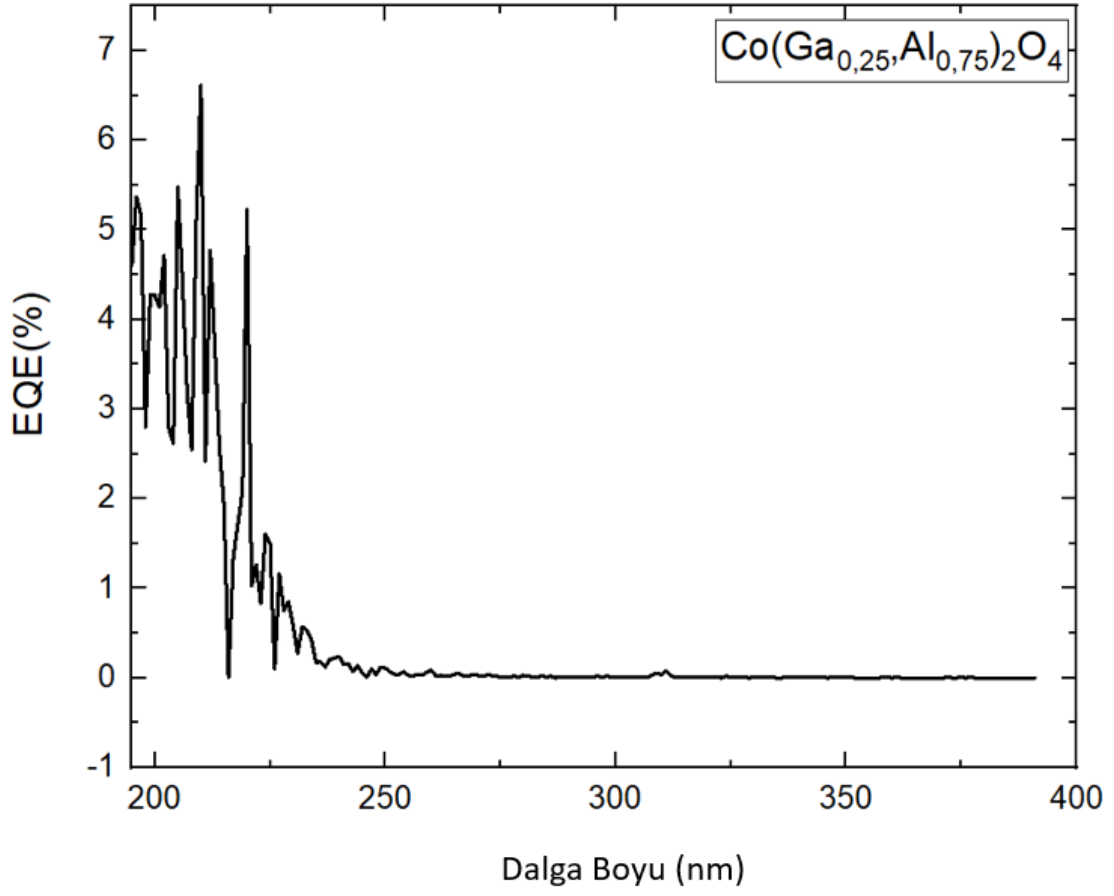
Şekil 4.48: CoAl_2O_4 ince filmin harici kuantum verimliliği analiz sonuçları.



Şekil 4.49: $\text{Co}(\text{Ga}_{0.75}, \text{Al}_{0.25})_2\text{O}_4$ ince filmin harici kuantum verimliliği analiz sonuçları.



Şekil 4.50: $\text{Co}(\text{Ga}_{0.5},\text{Al}_{0.5})_2\text{O}_4$ ince filmin harici kuantum verimliliği analiz sonuçları.



Şekil 4.51: Co(Ga_{0,25},Al_{0,75})₂O₄ ince filmin harici kuantum verimliliği analiz sonuçları.

5.TARTIŞMA VE SONUÇ

Tez çalışmasında nanopartiküli spinel oksit toz örnekler sol-gel tekniği ve tavlama yöntemi kullanılarak sentezlendi. Saf yapıda CoGa_2O_4 ve CoAl_2O_4 tozların yanı sıra Al ve Ga katkılı $\text{Co}(\text{Ga}_{0,5},\text{Al}_{0,5})_2\text{O}_4$, $\text{Co}(\text{Ga}_{0,75},\text{Al}_{0,25})_2\text{O}_4$ ve $\text{Co}(\text{Ga}_{0,25},\text{Al}_{0,75})_2\text{O}_4$ toz örnekleri de üretildi. Sol-jel sonrası üretilen toz örneği $\text{Co}(\text{Ga}_{0,5},\text{Al}_{0,5})_2\text{O}_4$ alınarak termal analizleri yapıldı. Yapılan termal analiz Şekil 4.1. ve Şekil 4.2.'de gösterildi. Bu sonuçlar doğrultusunda sol-gel yöntemiyle (200°C) üretilen tüm toz örnekleri 500°C , 800°C , 1000°C ve 1200°C 'de ısıl işlem gördü. Isıl işlem görmüş örneklerin Şekil 4.12 ve Şekil 4.13'de gösterildiği üzere aynı pik desenlerine sahip olduğu gösterilmiştir. COD ID (Crystallography Open Database) referans numarası 2209029 ve 9005206 olan sırasıyla CoGa_2O_4 ve CoAl_2O_4 örneklerle aynı desene sahip oldukları gösterildi. Yapılan bu analizler yapının kristal kafes boyunca kristal fazları ve alaşım oluşumu hakkında net bir bilgi vermemektedir. Bu sebeple 800°C derecede sentezlenen tüm toz örneklerine Rietveld iyileştirilmesi yapıldı.

Rietveld yöntemle hesaplama sonucunda iyileştirilmiş kırınım deseni oluşturuldu. Bu yöntemde kullanılan örnekte bulunan fazların yaklaşık kristal yapısı bilinmesi gerekir. Girilen verileri uzay grubu, atom konumları, doluluk alanları ve kafes parametrelerini kapsar. Spinel oksit yapıları toz örneklerinin Rietveld analizleri Fullprof programı kullanılarak yapıldı. X-ışını kırınım desenlerindeki her bir pikin şeklini daha iyi tanımlamak için Pseudo-Voigt pik şekli seçildi. Bu seçimle Lorentz fonksiyonu ve Gauss fonksiyonuna değişen uygun iyileştirmeye izin veren fonksiyon kullanılmış oldu. (Misture ve Snyder, 2001) Yapılan analizin doğruluğunu gösteren R değerleri 1'e yakın çıkmıştır. Yapılan analiz sonuçları Tablo 5.1'de verildi. Uzay grubu Fd-3m (Wyckoff Pozisyonları No.227) olan kübik yapıda oluşturulan spinel oksit yapı için üç farklı kristal fazda yapı incelendi. İlk kristal fazda normal spinel yapı kullanıldı. Co^{+2} katyon atomları tetrahedral $(\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8})$ boşluğa yerleştirilmiş ve diğer katyon atomları ise M(M: Ga^{+3} ve Al^{+3}) oktahedral $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ boşluğa yerleştirildi. İkinci kristal fazda ise bir M atomunun her iki boşluğa yerleştirilmesiyle kısmi ters spinel yapı oluşturuldu. Üçüncü fazda

Co^{+2} atomu tetrahedral boşluğa yerleştirildi ve tüm M katyon atomları her iki boşluğa yerleştirilmesiyle kısmi spinel yapı oluşturuldu. Atomları oktahedral ve tetrahedral boşluklara yerleştirilip doluluk oranları hesaplandı. Bulunan bu değerler tüm örnekler için Şekil 4.14, Şekil 4.15, Şekil 4.16, Şekil 4.17 ve Şekil 4.18'de verilmiştir. Rietveld iyileştirilmesinde oluşturulan üç kristal fazda spinel oksit parçacıklar saf yapı olan CoGa_2O_4 ve CoAl_2O_4 için Ga veya Al atomları yüksek oranda oktahedral ve tetrahedral boşlukta olmayı tercih ettiği gözlemlendi. Ayrıca Co atomları ise tetrahedral bölgeye yerleşmeyi tercih ettiği gözlemlendi. Alışım kristal yapılarında kısmi spinel yapı oluşacak şekilde atomlar boşluklara yerleşti. Alışım arasında en yüksek a parametresi $\text{Co}(\text{Ga}_{0,5},\text{Al}_{0,5})_2\text{O}_4$ için hesaplandı. Rietveld iyileştirmesi yapılan $\text{Co}(\text{Ga}_{0,5},\text{Al}_{0,5})_2\text{O}_4$ yapısı için normal kristal faz oranı % 50'nin üstünde bir değer olduğu görüldü. Ayrıca a parametresi yapıda Al katkısı arttıkça azaldığı belirlendi.

800°C'de ısı işlem görmüş $\text{Co}(\text{Ga}_x,\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_4$ ($x=1, 0,75, 0,50, 0,25$ ve 0) örneklerin XPS analizleri alındı. Üretilen saf ve alaşım örneklerin Co, Ga, Al, O ve C elementlerinin varlığına bakıldı. Co 2p, Ga 2p, Ga 3d, Al 2p, O 1s ve C 1s bağlanma enerjileri gösterildi. Analiz sonuçları Şekil 4.24, Şekil 4.25, Şekil 4.26, Şekil 4.27 ve Şekil 4.28'de verildi. CoAl_2O_4 örneği $\text{Al}2p_{3/2}$ ve $\text{Al}2p_{1/2}$ bağlanma enerjileri sırasıyla 73,35eV ve 74,09eV olan iki tepe noktasına sahiptir. Bulunan Al 2p spektrumundaki bağlanma enerji değerleri Al^{3+} iyonunun tetrahedral ve oktahedral boşlukta yer aldığını gösterir. (Plawak, 1999) Co 2p spektrumundaki tepe noktaları ise yaklaşık 780,72eV ve 796,43eV olan bağlanma enerjileri verildi. O 1s pikleri ise üç tepe noktasına sahiptir. Bunlar O1s (A), O1s (B), O1s (C) şeklinde gösterildi ve sırasıyla 529,52eV, 530,72eV ve 532,34eV bağlanma enerjilerine sahiptir. O1s ile gösterilen pik ile oluşturulan spinel oksit yapıda soğurulan edilen oksijen ve suyun miktarını gösterir. 284,48eV ,286,05eV ve 288,43eV bağlanma enerjileri verilen C1s pikleri sırasıyla sp^2 C-C bağına, C-O bağına ve N-C=C bağına atfedilmiştir. (Panda, 2022)

CoGa₂O₄ örneğinde Co, Ga, O ve C elementlerinin varlığı gösterildi. Analiz sonuçları Ga 2p spektrumu 1118,02eV Ga2p_{3/2} ve 1144,94eV Ga2p_{1/2} tepe noktaları verildi. Ga 3d toplam tepe noktası yaklaşık 20,19eV bağlanma enerjisine sahip olduğu gösterildi. Ga3d₁ ile gösterilen tepe 19,8eV ve Ga3d₃ ile gösterilen tepe 21.1eV bağlanma enerji değerlerine sahiptir. Literatürde Ga3d₃ değeri Ga⁺³ iyonik durumla ilişkilendirilir. Ayrıca düşük bağlanma enerjisi Ga3d₁ değerleri Ga atomunun +2 veya daha düşük iyonik durumuyla ilişkilendirilir. (Xu, 2006) Co 2p spektrumunda Co2p_{3/2} 781,09eV ve Co2p_{1/2} 796,8eV bağlanma enerjileri gösterildi. Bu değerler Co²⁺ iyonuna atfedilir. O1s (A) piki 529,96eV, O1s(B) piki 531,08eV, O1s(C) piki 532,68eV değerlerine sahiptir. Bu bağlanma enerjileri sırasıyla metal-oksijen bağlarına, kusurlu bölgelere ve yüzeyde ya da yüzeye yakın yerlerde emilen suyun çokluğuna bağlanmıştır. (He, 2019) Alaşımlarında Co, Ga, Al ve O atomlarının bağlanma enerji değerlerine bakılmış ve Tablo 5.2’de gösterilmiştir.

Kristal faz oluşumlarının araştırılmasından sonra toz örneklerin SEM görüntüleri alındı. Her parçacık aynı boyut dağılımına sahip ve 50nm’den küçük olarak gözlemlendi. EDX analizlerindeki atom ağırlık oranları hesaplanan stokiometrik oranlarla tutarlı sonuçlar verdi.

Sentezlenen tüm toz örneklerine UV-görünür bölge analizleri yapıldı. Yansıma ve soğurma grafikleri çizildi. Spinel yapılarda Co²⁺ iyonunun 3d⁷ konfigürasyonunda işgal edebileceği alanlar tetrahedral boşluk ve oktahedral boşluktur. Bu tür iyonlarda UV – görünür bölgede üç izinli elektronik geçiş $^4A_2(F) \rightarrow ^4T_1(P)$ ve üç izinsiz geçiş $^4A_2(F) \rightarrow ^2T(G)$ atfedilmiştir. (Luiz ve diğ., 2009) Yapılan UV- görünür bölge analizlerinde gözlemlenen izinli d geçişlerinden kaynaklanan üç bant pikleri Co²⁺ iyonun tetrahedral bölgede olduğu gösterildi. Şekil 4.34, Şekil 4.35, Şekil 4.38 ve Şekil 4.41 verilen grafiklerin üzerinde bu bant geçişleri gösterildi. Yapılan ölçüm sonuçları ile Kubelka-Munk fonksiyonu kullanılarak yasak enerji bant aralıkları hesaplandı. Yasak enerji bant aralığı sonuçları Tablo 5.3’ de verildi.

Sentezlenen toz örnekleri PVA ile bulamaç haline getirilip kuvarz- ITO alttaş üzerine kaplandı. Şerit döküm yöntemi kullanılarak kaplanan örnekler daha sonra polimerin ortadan kaldırılması için silindirik fırında 600°C’de tavlama işlemi yapıldı. Yapılan ince film örneğine XRD analizi ve UV-görünür bölge analizleri alındı. XRD analizleri sonucunda kaplanan malzemenin COD ID (Crystallography Open Database) referans numarası 2209029 ve 9005206 olan sırasıyla CoGa_2O_4 ve CoAl_2O_4 örneklerle aynı desene sahip oldukları gösterildi. Ayrıca alttaşın XRD analiz sonucu da verildi. UV- görünür bölge analizleri yapıldı. Soğurma grafikleri Şekil 4.45’te gösterildi. Yapılan UV analiz sonuçları kullanılarak yasak enerji bant aralıkları hesaplandı. Hesaplana en düşük bant aralığına 2,15 eV değerine sahip $\text{Co}(\text{Ga}_{0,5},\text{Al}_{0,5})_2\text{O}_4$ film örneğinin olduğu görüldü. Tez çalışmasında harici kuantum verimliliği ölçümlerinin sonuçları önemli veriler içerdi. Ölçüm sonuçlarında çok fazla salınım gözlemlendi ve verimlilik yaklaşık aynı değerlere sahip olduğu tespit edildi. Bu sonuçlar doğrultusunda kaplamanın alttaş yüzeyine tam olarak tutunmaması ve ölçüm sırasında yüzeyden bir miktar çıkarak elektrolit sıvısına karışması gibi faktörlerin etkisiyle olduğu anlaşıldı. Gelecekteki araştırmalarımda, bu etkileri minimize etmek ve daha güvenilir sonuçlar elde etmek adına farklı kaplama yöntemleri üzerinde odaklanılacaktır. Bu kapsamda, elektro polimerizasyon veya vakum sistemlerinde kaplama gibi alternatif yöntemleri incelenmeyi planlıyorum. Tez çalışmamda sentezlenen toz örneklerinin gelecek vaat eden araştırmalarda kritik bir rol oynayacağına inanıyorum.

Tablo 5.1: Reitveld analiz sonuçlarından elde edilen veriler.

ÖRNEK	1.FAZ				2.FAZ				3.FAZ				
	X,Y,Z	Oran %	a(Å)	R	X,Y,Z	Oran n%	a(Å)	R	X,Y,Z	Oran %	a(Å)	R	
CoGa₂O₄ $R_p = 10.4$ $R_{wp} = 7.16$ $R_{exp} = 7.31$	Co _{Tetra}	1/8	9.6	8.3249	1,27	1/8	90	8.3232	1.35	-	-	-	-
	Ga _{Tetra}	-	±0.8	±0.0002		1/8	±2	±0.0001		-	-	-	-
	Ga _{Oktta}	½				½				-	-	-	-
	O	0.2457				0.2522				-	-	-	-
Co(Ga_{0,75},Al_{0,25})₂O₄ $R_p = 7.92$ $R_{wp} = 4.50$ $R_{exp} = 9.53$	Co _{Tetra}	1/8	16.2	8.1540	0,692	1/8	45.3	8.2241	0,308	1/8	38.49	8.2147	0,325
	Ga _{Tetra}	-	±0.2	±0.0008		1/8	±0.9	±0.0001		1/8	±0.9	±0.0001	
	Ga _{Oktta}	½				½				½			
	Al _{Tetra}	-				-				1/8			
	Al _{Oktta}	½				½				½			
O	0.2692				0.2594				0.2537				
Co(Ga_{0,5},Al_{0,5})₂O₄ $R_{wp} = 4.24$ $R_p = 6.79$ $R_{exp} = 8.62$	Co _{Tetra}	1/8	59.8	8.2181	0,536	1/8	22.5	8.2255	0,352	1/8	17.7	8.1485	0,850
	Ga _{Tetra}	-	±0.3	±0.0001		1/8	±0.2	±0.0001		1/8	±0.01	±0.0001	
	Ga _{Oktta}	½				½				½			
	Al _{Tetra}	-				-				1/8			
	Al _{Oktta}	½				½				½			
O	0.2520				0.2604				0.2687				
Co(Ga_{0,25},Al_{0,75})₂O₄ $R_p = 7.76$ $R_{wp} = 4.80$ $R_{exp} = 8.28$	Co _{Tetra}	1/8	35.9	8.1644	1,13	1/8	16.9	8.1350	0,654	1/8	47.2	8.1495	0,957
	Ga _{Tetra}	-	±0.4	±0.0001		1/8	±0.2	±0.0001		1/8	±0.5	±0.0001	
	Ga _{Oktta}	½				½				½			
	Al _{Tetra}	-				-				1/8			
	Al _{Oktta}	½				½				½			
O	0.2623				0.2614				0.2616				
CoAl₂O₄ $R_p = 10.9$ $R_{wp} = 5.71$ $R_{exp} = 12.6$	Co _{Tetra}	1/8	8.0	8.0845	0,574	1/8	92	8.0976	0,352	-	-	-	-
	Al _{Tetra}	-	±0.6	±0.0001		1/8	±1	±0.0007		-	-	-	-
	Al _{Oktta}	½				½				-	-	-	-
	O	0.241				0.2654				-	-	-	-

Tablo 5.2: Toz örneklerinin XPS analiz sonuçları.

Örnek	Co Bağlanma Enerjileri (eV)		O Bağlanma Enerjileri (eV)			Al Bağlanma Enerjileri (eV)		Ga Bağlanma Enerjileri (eV)				
	Co2p1/2	Co2p3/2	O1s (A)	O1s (B)	O1s (C)	Al2p1/2	Al2p3/2	Ga2p1/2	Ga2p3/2	Ga3d3	Ga3d1	Toplam pik Ga3d
CoGa ₂ O ₄	796.8 ±0.1	781.09 ±0.01	529.96 ±0.01	531.08 ±0.01	532.68 ±0.01	-	-	1144.94 ±0.003	1118.02 ±0.001	21.1 ±0.1	19.8 ±0.1	20.19 ±0.002
Co(Ga _{0,75} ,Al _{0,25}) ₂ O ₄	796.79 ±0.004	781.09 ±0.01	530.03 ±0.01	531.56 ±0.01	533.14 ±0.01	74.91 ±0.003	73.28 ±0.001	1144.86 ±0.01	1117.99 ±0.01	21.4 ±0.1	20.0 ±0.1	20.7 ±0.1
Co(Ga _{0,5} ,Al _{0,5}) ₂ O ₄	796.38 ±0.003	780.69 ±0.01	530.25 ±0.01	531.63 ±0.001	533.16 ±0.01	74.44 ±0.002	73.31 ±0.001	1144.49 ±0.004	1117.62 ±0.004	21.5 ±0.1	19.9 ±0.1	20.1 ±0.1
Co(Ga _{0,25} ,Al _{0,75}) ₂ O ₄	796.65 ±0.007	781.28 ±0.01	529.97 ±0.003	531.35 ±0.004	532.81 ±0.01	74.84 ±0.001	73.29 ±0.004	1145.14 ±0.001	1118.21 ±0.01	21.3 ±0.1	19.7 ±0.1	20.21 ±0.1
CoAl ₂ O ₄	796.43 ±0.01	780.72 ±0.001	529.52 ±0.004	530.72 ±0.01	532.34 ±0.01	74,09 ±0.001	73.35 ±0.01	-	-	-	-	-

Tablo 5.3: 800°C, 1000°C ve 1200°C'deki sıcaklıklarda elde edilen Co(Ga_x,Al_{1-x})₂O₄ (x=0, 0,25, 0,5, 0,75 ve 1) tozlarının enerji bant aralığı değerleri.

SICAKLIK (°C)	MALZEME	ENERJİ BANT ARALIĞI
800	<i>CoAl₂O₄</i>	2.57
	<i>Co(Ga_{0,25}, Al_{0,75})₂O₄</i>	2.93
	<i>Co(Ga_{0,5}, Al_{0,5})₂O₄</i>	3.5
	<i>Co(Ga_{0,75}, Al_{0,25})₂O₄</i>	3.38
	<i>CoGa₂O₄</i>	3.03
1000	<i>CoAl₂O₄</i>	2.8
	<i>Co(Ga_{0,25}, Al_{0,75})₂O₄</i>	3.38
	<i>Co(Ga_{0,5}, Al_{0,5})₂O₄</i>	3.26
	<i>Co(Ga_{0,75}, Al_{0,25})₂O₄</i>	3.4
	<i>CoGa₂O₄</i>	3.17
1200	<i>CoAl₂O₄</i>	3.27
	<i>Co(Ga_{0,25}, Al_{0,75})₂O₄</i>	3.51
	<i>Co(Ga_{0,5}, Al_{0,5})₂O₄</i>	3.38
	<i>Co(Ga_{0,75}, Al_{0,25})₂O₄</i>	3.5
	<i>CoGa₂O₄</i>	3.15

Tablo 5.4: Şerit döküm kaplama yöntemi kullanılan ince film örneklerin enerji bant aralığı değerleri.

<i>MALZEME</i>	<i>ENERJİ BANT ARALIĞI</i>
<i>CoAl₂O₄</i>	<i>2.6</i>
<i>Co(Ga_{0,25}, Al_{0,75})₂O₄</i>	<i>2.24</i>
<i>Co(Ga_{0,5}, Al_{0,5})₂O₄</i>	<i>2.15</i>
<i>Co(Ga_{0,75}, Al_{0,25})₂O₄</i>	<i>2.34</i>
<i>CoGa₂O₄</i>	<i>2.4</i>

KAYNAKLAR

Ahmad, H., Kamarudin, S. K., Minggu, L. J., Kassim, M., 2015, Hydrogen from photocatalytic water splitting process: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 43, 599–610

Böer, K., W., Pohl, U., W., 2022, *Crystal Defects, Semiconductor Physics*, 1-54

Coronado, J., M., Fresno, F., Hernández-Alonso, M., D., Portela, R., 2013, *Photons, Electrons and Holes: Fundamentals of Photocatalysis with Semiconductors*, Design of Advanced Photocatalytic Materials for Energy and Environmental Applications, Bölüm 2, Green Energy and Technology, Londra, ISBN 978-1-4471-5060-2

Costa, 2009, Blue pigments based on $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ spinels synthesized by the polymeric precursor method, *Dyes and Pigments*, 187–192

Cullity, B., D., Stock, S., R., 2014, *Elements X-Ray Diffraction*, Pearson New International Edition, 91-98

Duan, X., Pan, M., Yu, F., Yuan, D., 2010, Synthesis, structure and optical properties of CoAl_2O_4 spinel nanocrystals, *Journal of Alloys and Compounds*

Fujishima, A., Honda, K., 1972, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, 238, 37–8.

Gama, L., Ribeiro, M., A., Barros, B., S., Kiminami, R., H., A., Weber, I., T., Costa, A., C., F., M., 2008, Synthesis and characterization of the NiAl_2O_4 , CoAl_2O_4 and ZnAl_2O_4 spinels by the polymeric precursors method

He, Y., Chen, K., Leung, M., K., H., Zhang, Y., Li, L., Li, G., Xuan, J., Li, J., 2022, Photocatalytic fuel cell – A review, *Chemical Engineering Journal*, Cilt 428

He, Z., H., Gao, J., F., Kong, L., B., 2019, Polycationic bimetallic oxide CoGa_2O_4 with spinel structure: dominated pseudocapacitance, dual-energy storage mechanism, and Li-ion hybrid supercapacitor application, 1379–1388

Hook, J., R., Hall, H., E., 1974, *Katıhal Fiziği*, ISBN 975-7860-93-X, 1-12

Hosseini, S.E., Wahid, M.A., 2016, Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: Promising green energy carrier for clean development, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Cilt 57, 850-866

Khan, H., Yerramilli, A., S., D'Oliveira, A., Alford, T., L., Boffito, D., C., Patience, G., S., 2020, *Experimental methods in chemical engineering: X-ray diffraction spectroscopy—XRD*

Kojima, H., Nagasawa, K., Todoroki, N., Ito, Y., Matsui, T., Nakajima, R., 2023, Influence of renewable energy power fluctuations on water electrolysis for green hydrogen production, *Hydrogen Energy*, Cilt 48, Sayı 12, 4572-4593

Li, M., Liu, Y., Dong, L., Shen, C., Li, F., Huang, M., Ma, C., Yang, B., An, X., Sand, W., 2019, Recent advances on photocatalytic fuel cell for environmental applications—The marriage of photocatalysis and fuel cells, *Science of The Total Environment*, Cilt668, 966-978

Liu, D., Mo, X., Li, K., Liu, Y., Wang, J., Yang, T., 2017, The performance of spinel bulk-like oxygen-deficient CoGa₂O₄ as an air-cathode catalyst in microbial fuel cell, *Journal of Power Sources*, 355-362

Luiz K.C. de Souza, José R. Zamian, Geraldo N. da Rocha Filho, Luiz E.B. Soledade, Ieda M.G. dos Santos, Antonio G. Souza, Thomas Scheller, Rômulo S. Ange´lica, Carlos E.F. da Casto, 2009, Blue pigments based on CoxZn_{1-x}Al₂O₄ spinels synthesized by the polymeric precursor method, *Dyes and Pigments*, 187–192

Misture, S., T., Snyder, R., L., 2001, X-ray Diffraction, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*

Panda, P., Mishra, R., Panigrahy, S., Baraman, S., 2022, 3D Assembly of CoAl₂O₄ Spinel Nanosheets for Energy Storage, *ACS Applied Nano Materials*, 5176–5186

Pawlak, D., A., Woz´niak, K., Frukacz, Z., Barr, T., L., Fiorentino, D., Seal, S., 1999, ESCA Studies of Yttrium Aluminum Garnets, 1454-1461

Pierre, A., C., 2020, *Introduction to Sol-Gel Processing*, Springer Nature, ISBN 978-0-7923-8121-1

Sickafus, K., E., Wills, J., M., Grimes, N., W., 1999, Structure of Spinel, *Journal of the American Ceramic Society*, Cilt82, Sayı12, 3279-3621

Simon, S., H., 2013, *The Oxford Solid State Basics*, University of Oxford, 113-121

Sharaf, O.Z., Orhan, M.F., 2014, An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Cilt32, 810-853

Tong, H., Ouyang, S., Bi, Y., Umezawa, N., Oshikiri, M., Ye, J., 2011, Nano-photocatalytic Materials: Possibilities and Challenges, *Advanced Materials*, cilt24, sayı2, Özel sayı1: WPI Research Center for Materials Nanoarchitectonics, NIMS, 229-251

Zhu, S., Wang, D., 2017, Photocatalysis: Basic Principles, Diverse Forms of Implementations and Emerging Scientific Opportunities, *Advanced Materials*, cilt7, sayı23, Özel sayı1: Renewable Energy Conversion and Storage

Wikibook, Penn State University, 2023, Spinel, Perovskite and Rutile Structures, *Introduction to Inorganic Chemistry*, Bölüm 8

Xu, B., Zheng, B., Hua, W., Yue, Y., Gao, Z., 2006, Support effect in dehydrogenation of propane in the presence of CO₂ over supported gallium oxide catalysts, *Journal of Catalysis*, Cilt239, Sayı 2, 470-477

EKLER

EK 1. BRAGG KIRINIM YASASI

Monokromatik ışın gönderilerek kristal malzemeden saçılmasını inceleyen bu yasa X-ışını kırınım spektroskopisinde kullanılır. Kırınım koşulları sağlandığı kristal yapı hakkında karakteristik desenler oluşturur. Bragg yasasının matematiksel ifadesi;

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

Pozitif tam sayı n , gönderilen ışının dalga boyu λ , kristal atomları arasındaki mesafe d ve saçılma açısı θ ile verilmiştir. (Cullity ve Stock, 2014)

EK 2. RIETVELD ANALİZİ SONUÇLARI

EK 2.1. CoGa₂O₄, pcr dosyası

CoGa₂O₄, sol-gel tekniğiyle sentezlenmiş 800 derecede ısıl işlem görmüş toz örneğinin FullProf programı kullanılarak yapılan Rietveld analizinden çıkan pcr dosyasının sonuçları;

COMM CGO8

! Current global Chi2 (Bragg contrib.) = 1.422

! Files => DAT-file: CGO8 (1).dat, PCR-file: CGO1

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

0 5 2 72 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 1 1

!

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

0 0 2 0 1 0 4 0 0 1 0 -1 0 0 4 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 0.00 0.0000 0.0000

!

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

72 0.10 1.00 1.00 1.00 1.00 10.0000 0.002500 90.0000 0.000 0.000

!

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

10.0934	1570.2085	71.00
10.5884	1623.0424	81.00
11.1895	1673.0653	91.00
11.6846	1721.3854	101.00
12.3211	1781.1530	111.00
12.9929	1842.4534	121.00
13.6294	1905.2871	131.00
14.4427	1981.0000	141.00
15.0792	2046.5048	151.00
15.7864	2111.1277	161.00
16.5644	2174.7546	171.00
17.2716	2205.4771	181.00
19.3225	2347.8142	191.00
20.2772	2394.4998	201.00
20.9844	2410.8560	211.00
21.7977	2427.1572	221.00
22.5049	2439.3804	231.00
23.5658	2437.0068	241.00
24.2730	2435.9873	251.00
25.3692	2413.0217	261.00
26.0764	2422.1392	271.00
26.9250	2409.8079	281.00

28.0212	2410.7441	291.00
28.7638	2405.4937	301.00
31.6280	2450.9255	311.00
32.6888	2461.1655	321.00
33.6789	2511.2932	331.00
38.0778	2341.3608	341.00
38.7461	2381.8464	351.00
39.4144	2341.7295	361.00
40.1782	2299.9932	371.00
40.8784	2278.0134	381.00
41.8649	2271.2134	391.00
42.5651	2161.2375	401.00
44.4745	2153.9653	411.00
45.4293	2243.3406	421.00
46.0339	2251.8911	431.00
47.0205	2124.5869	441.00
48.1344	2121.7861	451.00
48.9661	2213.4988	461.00
49.8501	2178.1838	471.00
50.9109	2188.7917	481.00
51.9717	2193.1902	491.00
53.2093	2240.0378	501.00
54.9774	2227.6614	511.00
56.1089	2317.5623	521.00
59.1669	2289.1729	531.00
59.9802	2191.4656	541.00
61.2178	2264.3411	551.00
62.1372	2154.1331	561.00
64.7185	2162.5950	571.00
65.4611	2187.9229	581.00
67.2291	2168.4524	591.00
68.2900	2164.4163	601.00
69.1386	2167.4685	611.00
70.0580	2170.0603	621.00
70.9774	2154.6626	631.00
72.4979	2175.9446	641.00
73.1811	2159.9177	651.00
73.8176	2224.3938	661.00
76.7525	2160.6155	671.00
77.7072	2132.8315	681.00
78.6619	2132.2695	691.00
80.7836	2127.8811	701.00
81.9151	2126.4314	711.00
84.0721	2124.5352	721.00
85.2037	2132.8889	731.00
85.7694	2123.9375	741.00
86.7595	2159.6030	751.00
88.7398	2175.1990	761.00
89.5530	2154.4246	771.00
90.0127	2208.3599	781.00

!
!
78 !Number of refined parameters
!
! Zero Code SyCos Code SySin Code Lambda Code MORE ->Patt# 1
-0.05964 61.0 0.00000 0.0 0.00000 0.0 0.000000 0.00 0
!-----
! Data for PHASE number: 1 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 0.0000
!-----
cgo
!
!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More
3 0 0.0 0.0 1.0 0 0 0 0 0 2143.274 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
!
!
227 <--Space group symbol
!Atom Typ X Y Z Biso Occ In Fin N_t Spc /Codes
Co Co 0.12500 0.12500 0.12500 0.08605 0.04376 0 0 0 0

```

      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
Ga Ga 0.50000 0.50000 0.50000 0.92508 0.08092 0 0 0 0
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
O O 0.24572 0.24572 0.24572 0.21260 0.15052 0 0 0 0
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1 -----> Phase # 1
! Scale Shape1 Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model
0.2920116E-04 1.13921 0.00000 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
0.243996 -0.252796 0.101533 -0.003536 0.000000 0.000001 0.000000 0
      0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
! a b c alpha beta gamma #Cell Info
8.324944 8.324944 8.324944 90.000000 90.000000 90.000000
      21.00000 21.00000 21.00000 0.00000 0.00000 0.00000
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4
0.52437 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
      31.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
!-----
! Data for PHASE number: 2 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 0.0000
!-----
CGO2
!
!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More
4 0 0 0.0 0.0 1.0 0 0 0 0 0 2160.402 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
!
!
227 <--Space group symbol
!Atom Typ X Y Z Biso Occ In Fin N_t Spc /Codes
Co Co 0.12500 0.12500 0.12500 0.82756 0.02155 0 0 0 0
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
Ga Ga 0.12500 0.12500 0.12500 0.82756 0.02086 0 0 0 0
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
Ga Ga 0.50000 0.50000 0.50000 0.88353 0.08286 0 0 0 0
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
O O 0.25219 0.25219 0.25219 0.49902 0.15960 0 0 0 0
      0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1 -----> Phase # 2
! Scale Shape1 Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model
0.2727299E-03 1.15073 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0
      41.00000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
! U V W X Y GauSiz LorSiz Size-Model
0.100117 -0.098222 0.063482 -0.003886 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
8.323175 8.323175 8.323175 90.000000 90.000000 90.000000
      51.00000 51.00000 51.00000 0.00000 0.00000 0.00000
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 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

```

EK 2.2. CoAl₂O₄, pcr dosyası

CoAl₂O₄, sol -gel tekniğiyle sentezlenmiş 800 derecede ısı işlem görmüş toz örneğinin FullProf programı kullanılarak yapılan Rietveld analizinden çıkan pcr dosyasının sonuçları;

COMM cao

! Files => DAT-file: , PCR-file: C:\Users\Yeşim\OneDrive\Masaüstü\master tez\measurement\fullprof\fpcao\cao

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

0 5 2 64 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 1 1

!

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

0 3 2 0 1 0 4 0 0 1 0 -1 0 0 4 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 0.00 0.0000 0.0000

!

!NCY Eps R_at R_an R_pr R_gl Thmin Step Thmax PSD Sent0
64 0.10 1.00 1.00 1.00 1.00 10.0000 0.002500 90.0000 0.000 0.000

!

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

10.1730	2338.7471	11.00
10.6258	2424.6016	21.00
11.0785	2491.0200	51.00
11.6444	2573.2856	61.00
12.2857	2674.3938	71.00
12.8516	2765.8208	81.00
13.3420	2835.9348	91.00
13.9457	2926.3562	101.00
14.7379	3052.3237	111.00
15.4170	3151.4185	121.00
16.2093	3253.2102	131.00
16.7751	3324.2783	141.00
17.3033	3382.8757	151.00
17.8315	3430.1174	161.00
18.3219	3466.0974	171.00
19.6046	3578.6753	181.00
20.4346	3636.9709	191.00
21.2646	3678.5493	201.00
22.0946	3699.8987	211.00
22.7736	3719.4033	221.00
24.0563	3715.7812	231.00
25.3013	3691.0400	241.00
26.6972	3638.1675	251.00
27.8290	3619.1814	261.00
29.1117	3567.4407	271.00
32.9975	3552.5166	281.00
34.2802	3478.5464	291.00
35.0347	3494.5410	301.00
39.6031	3432.2356	311.00
40.9311	3401.7117	321.00
41.9686	3350.3816	331.00
42.8815	3333.1367	341.00
43.6285	3333.6421	351.00
46.2430	3309.9148	361.00
47.6124	3266.8525	371.00
48.4009	3277.0037	381.00
50.3099	3228.5366	391.00
51.3888	3215.6052	401.00
53.0903	3200.8286	411.00
54.1278	3213.8259	421.00
56.9082	3185.6350	431.00
58.0702	3202.8040	441.00
60.8702	3172.4192	451.00
61.8134	3145.0337	461.00
62.8697	3163.5234	471.00
63.6997	3171.2439	481.00
67.0573	3179.4817	491.00
67.8119	3136.4924	501.00
68.7550	3165.5388	511.00
69.8491	3131.5916	521.00
71.0941	3130.8760	531.00
72.1881	3117.4226	541.00
73.2067	3125.6729	551.00
75.2440	3096.4424	561.00
76.4135	3100.1841	571.00
79.2807	3083.3723	581.00
80.6011	3057.4290	591.00
81.5820	3063.0908	601.00
83.5438	3053.1045	611.00
84.9064	3043.3323	621.00
85.9250	3039.7688	631.00
87.5096	3040.8718	641.00
88.6413	3033.0740	651.00
89.5845	3028.0181	661.00

!

```

!
! 78 !Number of refined parameters
!
! Zero Code SyCos Code SySin Code Lambda Code MORE ->Patt# 1
-0.02524 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: 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 1202.615 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
!
!
227 <--Space group symbol
!Atom Typ X Y Z Bis0 Occ In Fin N_t Spc /Codes
Co Co 0.12500 0.12500 0.12500 0.90453 0.03379 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
Al Al 0.50000 0.50000 0.50000 0.79506 0.08317 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
O O 0.24097 0.24097 0.24097 0.89061 0.21803 0 0 0 0
721.00 721.00 721.00 0.00 771.00
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1
! Scale Shape1 Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model
0.73493E-04 1.15464 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0
671.00000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
! U V W X Y GauSiz LorSiz Size-Model
0.539036 -0.334546 0.074101 -0.003318 0.000000 0.000000 0.000000 0
741.000 751.000 761.000 0.000 0.000 0.000 0.000
! a b c alpha beta gamma #Cell Info
8.084535 8.084535 8.084535 90.000000 90.000000 90.000000
41.00000 41.00000 41.00000 0.00000 0.00000 0.00000
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 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: 0.00
!-----
cao1
!
!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More
4 0 0 0.0 0.0 1.0 0 0 0 0 0 1636.378 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
!
!
227 <--Space group symbol
!Atom Typ X Y Z Bis0 Occ In Fin N_t Spc /Codes
Co Co 0.12500 0.12500 0.12500 1.10792 0.01308 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
Al Al 0.12500 0.12500 0.12500 1.10792 0.04165 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
Al Al 0.50000 0.50000 0.50000 1.56566 0.08920 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
O O 0.26543 0.26543 0.26543 0.33852 0.13670 0 0 0 0
731.00 731.00 731.00 0.00 781.00
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1
! Scale Shape1 Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model
0.61676E-03 1.12558 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0
711.00000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
! U V W X Y GauSiz LorSiz Size-Model
0.069211 0.092401 0.120451 -0.002568 0.000000 0.000000 0.000000 0
681.000 691.000 31.000 0.000 0.000 0.000 0.000
! a b c alpha beta gamma #Cell Info
8.097557 8.097557 8.097557 90.000000 90.000000 90.000000
701.00000 701.00000 701.00000 0.00000 0.00000 0.00000
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4

```

```

0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 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

```

EK 2.3. Co(Ga_{0,25}, Al_{0,75})₂O₄, pcr dosyası

Co(Ga_{0,25}, Al_{0,75})₂O₄, sol -gel tekniğiyle sentezlenmiş 800 derecede ısıtılmış toz örneğinin FullProf programı kullanılarak yapılan Rietveld analizinden çıkan pcr dosyasının sonuçları;

COMM CGAO5

! Current global Chi2 (Bragg contrib.) = 0.4312

! Files => DAT-file: CGAO58.dat, PCR-file: CGAO5

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

```

0 5 3 95 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 1 1

```

!

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

```

0 3 2 0 1 0 4 0 0 1 0 -1 0 0 4 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 0.00 0.0000 0.0000

```

!

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

```

95 0.10 1.00 1.00 1.00 1.00 10.0000 0.002500 90.0000 0.000 0.000

```

!

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

10.0573	2205.5120	81.00
10.4293	2263.9368	91.00
10.9688	2335.1274	101.00
11.6570	2433.3584	111.00
12.3080	2523.6362	121.00
12.8847	2593.3330	131.00
13.5729	2701.5815	141.00
14.0938	2771.7585	151.00
14.5216	2837.7349	161.00
15.1540	2922.6465	171.00
15.8051	3009.8291	181.00
16.5677	3092.5583	191.00
17.1815	3163.5154	201.00
17.8326	3229.5850	211.00
18.4836	3260.5813	221.00
19.3765	3328.0527	231.00
20.1019	3404.7500	241.00
20.9390	3436.5459	251.00
22.3155	3469.3562	261.00
23.6548	3488.8433	271.00
24.6964	3465.6409	281.00
25.6451	3449.0869	291.00
26.5007	3422.4941	301.00
27.3170	3402.4045	311.00
28.1726	3396.1733	321.00
28.8051	3380.4529	331.00
29.3073	3396.6531	341.00
32.3021	3378.4331	351.00
33.1391	3408.5720	361.00
33.7716	3342.5564	371.00
34.3854	3339.0137	381.00
34.9435	3395.5325	391.00
37.9568	3292.6665	401.00
38.9613	3329.3064	411.00
39.8356	3245.9299	421.00
40.6354	3216.8635	431.00
41.4650	3184.3516	441.00
42.0045	3182.0647	451.00
42.4881	3171.8472	461.00
43.0833	3156.2307	471.00
43.5670	3147.9019	481.00
45.4457	3113.6665	491.00
46.1339	3124.9331	501.00

46.7850	3125.3938	511.00
47.1942	3103.7141	521.00
47.8080	3103.8269	531.00
48.1615	3097.5496	541.00
49.4077	3085.4841	551.00
49.9658	3089.6345	561.00
50.4494	3067.3154	571.00
51.1168	3068.2817	581.00
51.6749	3067.3503	591.00
52.2701	3061.2451	601.00
53.0327	3066.7085	611.00
53.6466	3061.0256	621.00
54.1860	3060.6133	631.00
56.1949	3054.1726	641.00
56.7344	3052.4175	651.00
57.4040	3061.2080	661.00
57.8132	3071.9678	671.00
59.9524	3043.4604	681.00
60.4174	3027.6992	691.00
61.0499	3045.4077	701.00
61.6823	3035.7742	711.00
62.2217	3066.0645	721.00
62.8356	3045.1531	731.00
63.3192	3028.9612	741.00
66.0670	3031.9702	751.00
66.6362	3008.5635	761.00
67.4900	3017.9226	771.00
68.4107	3024.2876	781.00
69.3147	3007.4661	791.00
70.0681	3008.8677	801.00
70.7210	2995.7456	811.00
71.4911	2996.6555	821.00
72.0101	2999.8633	831.00
72.5290	2990.9143	841.00
74.4055	2987.2622	851.00
74.8519	2994.2585	861.00
75.5588	2975.2468	871.00
78.4606	2962.2810	881.00
79.0000	2961.7759	891.00
79.8743	2958.2942	901.00
80.5253	2957.4680	911.00
81.1391	2948.0728	921.00
82.7946	2953.5437	931.00
83.5015	2955.0413	941.00
84.4130	2931.0857	951.00
85.1942	2934.7544	961.00
86.1429	2942.4199	971.00
86.9985	2942.7612	981.00
87.5751	2942.6807	991.00
88.2076	2947.7974	1001.00
88.7723	2973.0723	1011.00
89.4606	2925.3208	1021.00

!
!
102 !Number of refined parameters
!
! Zero Code SyCos Code SySin Code Lambda Code MORE ->Patt# 1
-0.00403 11.0 0.00000 0.0 0.00000 0.0 0.000000 0.00 0
!-----
! Data for PHASE number: 1 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 0.0000
!-----
CGAO5
!
!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More
4 0 0 0.0 0.0 1.0 0 0 0 0 0 1535.540 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
!
!
227 <--Space group symbol

```

!Atom Typ X Y Z Biso Occ In Fin N_t Spc /Codes
Co Co 0.12500 0.12500 0.12500 0.18827 0.04201 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
Al Al 0.50000 0.50000 0.50000 0.42724 0.05848 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
Ga Ga 0.50000 0.50000 0.50000 0.42724 0.02097 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
O O 0.26234 0.26234 0.26234 0.43709 0.15104 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1 ----> Phase # 1
! Scale Shape1 Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model
0.1755178E-03 3.04214 0.12470 0.00000 0.00000 0.00000 0
51.00000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
! U V W X Y GauSiz LorSiz Size-Model
0.919103 -0.480224 0.078823 -0.035331 0.000000 -0.000078 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
8.164377 8.164377 8.164377 90.000000 90.000000 90.000000
41.00000 41.00000 41.00000 0.00000 0.00000 0.00000
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 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: 0.0000
!-----
CGA0501
!
!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More
5 0 0.0 0.0 1.0 0 0 0 0 836.128 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 1.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0 0 0 0
!
!
227 <--Space group symbol
!Atom Typ X Y Z Biso Occ In Fin N_t Spc /Codes
Co Co 0.12500 0.12500 0.12500 0.67772 0.01912 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
Al Al 0.50000 0.50000 0.50000 1.43755 0.06636 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
Ga Ga 0.50000 0.50000 0.50000 1.43755 0.02114 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
Ga Ga 0.12500 0.12500 0.12500 1.15594 0.02219 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
O O 0.26136 0.26136 0.26136 2.23035 0.22200 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1 ----> Phase # 2
! Scale Shape1 Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model
0.1532545E-03 3.04939 0.03864 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
0.916880 -0.470561 0.054435 -0.035524 0.000000 0.019112 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
8.135018 8.135018 8.135018 90.000000 90.000000 90.000000
71.00000 71.00000 71.00000 0.00000 0.00000 0.00000
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
!-----
! Data for PHASE number: 3 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 0.0000
!-----
CGA0502
!
!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More
6 0 0.0 0.0 1.0 0 0 0 0 1632.430 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 1.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0 0 0 0
!
!

```


21.2098	2955.1206	261.00
21.9228	2981.6484	271.00
22.5000	2991.1211	281.00
23.1791	2995.1504	291.00
23.8921	2990.6350	301.00
24.4354	3000.9673	311.00
25.3521	2986.5881	321.00
25.8954	2970.8777	331.00
26.6084	2960.0642	341.00
27.0498	2945.1672	351.00
27.6949	2955.6558	361.00
28.4419	2912.7529	371.00
29.2568	2878.0547	381.00
32.3805	2910.3708	391.00
33.0596	2928.3254	401.00
33.5010	2903.5266	411.00
34.1801	2835.0403	421.00
34.6172	2831.9778	431.00
38.6916	2814.5330	441.00
39.4386	2852.0747	451.00
39.9140	2817.2769	461.00
40.3893	2804.8718	471.00
41.0684	2775.6489	481.00
41.4080	2765.9072	491.00
42.1210	2737.2173	501.00
42.3926	2745.5361	511.00
43.1056	2705.7275	521.00
45.4145	2691.8809	531.00
46.1275	2704.1785	541.00
46.6029	2685.7493	551.00
47.2480	2704.4507	561.00
47.9950	2672.5862	571.00
48.7716	2667.7087	581.00
49.4847	2672.3540	591.00
50.2995	2658.4829	601.00
50.8088	2672.6731	611.00
51.5219	2656.4990	621.00
52.2010	2666.9990	631.00
53.0159	2655.0144	641.00
53.5931	2644.7544	651.00
56.1735	2648.5823	661.00
56.7847	2631.9539	671.00
60.1461	2622.7183	681.00
60.8428	2616.2598	691.00
61.4200	2621.4265	701.00
62.0651	2650.0483	711.00
62.6423	2553.4172	721.00
66.1396	2600.8845	731.00
67.0224	2597.7468	741.00
68.2108	2622.7769	751.00
68.8898	2627.1875	761.00
70.1461	2613.9253	771.00
70.8461	2614.6440	781.00
71.6270	2593.5723	791.00
74.0038	2605.7080	801.00
74.8187	2569.0554	811.00
77.8954	2545.5537	821.00
78.5065	2587.7874	831.00
78.9479	2575.8889	841.00
79.5931	2577.2002	851.00
80.1024	2572.0786	861.00
81.9019	2559.6050	871.00
82.7847	2580.8315	881.00
83.8033	2571.8269	891.00
84.7201	2568.3054	901.00
85.5689	2575.9565	911.00
86.3028	2571.4744	921.00
87.0838	2575.9658	931.00
87.6270	2567.4539	941.00
88.1703	2566.2122	951.00
90.0377	2559.5532	961.00

```

!
!
! 98 !Number of refined parameters
!
! Zero Code SyCos Code SySin Code Lambda Code MORE ->Patt# 1
-0.01601 71.0 0.00000 0.0 0.00000 0.0 0.000000 0.00 0
!-----
! Data for PHASE number: 1 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 0.0000
!-----
cgao1
!
!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More
4 0 0.0 0.0 1.0 0 0 0 0 0 1788.941 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
!
!
227 <--Space group symbol
!Atom Typ X Y Z Biso Occ In Fin N_t Spc /Codes
Co Co 0.12500 0.12500 0.12500 -0.29283 0.04310 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
Al Al 0.50000 0.50000 0.50000 -0.20063 0.03303 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
Ga Ga 0.50000 0.50000 0.50000 -0.20063 0.04164 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
O O 0.25199 0.25199 0.25199 0.87655 0.16708 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1 ----> Phase # 1
! Scale Shape1 Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model
0.2184196E-03 0.90403 0.00000 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
0.829573 -0.286661 0.118916 -0.011400 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
8.218123 8.218123 8.218123 90.000000 90.000000 90.000000
21.00000 21.00000 21.00000 0.00000 0.00000 0.00000
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 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: 0.0000
!-----
cgao2
!
!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More
5 0 0.0 0.0 1.0 0 0 0 0 0 869.965 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
!
!
227 <--Space group symbol
!Atom Typ X Y Z Biso Occ In Fin N_t Spc /Codes
Co Co 0.12500 0.12500 0.12500 0.01074 0.02010 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
Al Al 0.50000 0.50000 0.50000 0.09259 0.04053 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
Ga Ga 0.12500 0.12500 0.12500 0.01074 0.02053 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
Ga Ga 0.50000 0.50000 0.50000 0.09259 0.04188 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
O O 0.26036 0.26036 0.26036 0.80854 0.17272 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1 ----> Phase # 2
! Scale Shape1 Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model
0.1686685E-03 0.90232 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0
31.00000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
! U V W X Y GauSiz LorSiz Size-Model
0.524385 -0.087575 -0.008756 0.011180 0.000000 0.069657 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
8.225463 8.225463 8.225463 90.000000 90.000000 90.000000
41.00000 41.00000 41.00000 0.00000 0.00000 0.00000
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
!-----
! Data for PHASE number: 3 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 0.0000
!-----
cgao3
!
!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More
6 0 0 0.0 0.0 1.0 0 0 0 0 0 1744.131 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
!
!
227 <--Space group symbol
!Atom Typ X Y Z Bis0 Occ In Fin N_t Spc /Codes
Co Co 0.12500 0.12500 0.12500 0.12500 1.82794 0.02014 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
Ga Ga 0.12500 0.12500 0.12500 1.82794 0.02029 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
Ga Ga 0.50000 0.50000 0.50000 0.50000 0.08957 0.03514 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
Al Al 0.12500 0.12500 0.12500 1.82794 0.01455 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
Al Al 0.50000 0.50000 0.50000 0.08957 0.03351 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
O O 0.26869 0.26869 0.26869 0.62074 0.18836 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1 -----> Phase # 3
! Scale Shape1 Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model
0.6821700E-04 0.89230 0.00000 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
-0.172815 0.009554 0.183980 0.011418 0.000000 0.000000 0.000000 0
61.000 971.000 981.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
! a b c alpha beta gamma #Cell Info
8.148518 8.148518 8.148518 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 0.00000 0.00000 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

```

EK 2.5. Co(Ga_{0,75},Al_{0,25})₂O₄, pcr dosyası

Co(Ga_{0,75}, Al_{0,25})₂O₄, sol -gel tekniğiyle sentezlenmiş 800 derecede ısı işlem görmüş toz örneğinin FullProf programı kullanılarak yapılan Rietveld analizinden çıkan pcr dosyasının sonuçları;

```

COMM cgao4
! Current global Chi2 (Bragg contrib.) = 0.2661
! Files => DAT-file: CGAO48.dat, PCR-file: cgao4
!Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum Iwg Ilo Ias Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut
0 5 3 71 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 1 1
!
!lpr Ppl Ioc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 NLI Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana
0 0 2 0 1 0 4 0 0 1 0 -1 0 0 4 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 0.00 0.0000 0.0000
!
!NCY Eps R_at R_an R_pr R_gl Thmin Step Thmax PSD Sent0
71 0.10 1.00 1.00 1.00 1.00 10.0000 0.002500 90.0000 0.000 0.000
!

```

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

10.2634	2045.6328	41.00
10.8214	2131.0898	51.00
11.4241	2206.0066	61.00
12.0938	2286.9314	71.00
12.7188	2364.5891	81.00
13.1875	2420.1960	91.00
13.9688	2522.7644	101.00
14.8393	2628.1797	111.00
15.3527	2691.0737	121.00
16.0223	2765.7925	131.00
16.8482	2842.5774	141.00
17.5179	2911.3906	151.00
19.3929	3052.4658	161.00
20.3527	3096.4050	171.00
21.5580	3136.8413	181.00
22.6071	3150.3843	191.00
24.0357	3153.8181	201.00
25.1518	3138.8955	211.00
26.5357	3090.2095	221.00
27.7188	3086.8342	231.00
28.7455	3040.2039	241.00
29.2366	3027.8008	251.00
32.3259	3062.5850	261.00
33.0625	3067.9478	271.00
33.7098	3015.2815	281.00
34.4018	2976.1565	291.00
38.6205	2960.9111	301.00
39.4464	2978.5249	311.00
40.5402	2916.5830	321.00
41.1875	2900.4451	331.00
41.9911	2870.9602	341.00
42.4598	2862.1357	351.00
42.9062	2829.9087	361.00
45.4375	2814.8848	371.00
46.4866	2828.0002	381.00
47.1339	2824.2515	391.00
47.6696	2815.6194	401.00
49.3214	2801.0881	411.00
50.4821	2792.7388	421.00
51.2634	2785.2578	431.00
52.2455	2784.9341	441.00
53.0268	2782.3359	451.00
53.8750	2778.0706	461.00
55.9955	2773.2031	471.00
57.0000	2761.0286	481.00
59.8839	2754.0742	491.00
60.7098	2739.1504	501.00
61.3571	2741.4304	511.00
62.2277	2768.8440	521.00
62.7857	2686.1226	531.00
65.8214	2713.2673	541.00
66.6250	2718.8813	551.00
67.8750	2738.1453	561.00
68.9018	2745.0173	571.00
69.7054	2730.6252	581.00
70.5536	2732.8232	591.00
71.6250	2721.1201	601.00
73.9018	2718.7678	611.00
74.6161	2703.9858	621.00
77.8527	2687.6548	631.00
79.1920	2689.0747	641.00
79.9509	2682.3259	651.00
82.0268	2674.8386	661.00
83.1875	2691.7925	671.00
83.7902	2680.7197	681.00
84.7723	2677.4307	691.00
86.2902	2679.3865	701.00
87.0938	2687.7090	711.00
87.6696	2665.7932	721.00
88.0714	2682.2312	731.00

```

89.8571 2689.9470 741.00
!
!
77 !Number of refined parameters
!
! Zero Code SyCos Code SySin Code Lambda Code MORE -> Patt# 1
-0.03255 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: 0.0000
!-----
cgao4
!
!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More
4 0 0 0.0 0.0 1.0 0 0 0 0 0 2207.018 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
!
!
227 <--Space group symbol
!Atom Typ X Y Z Biso Occ In Fin N_t Spc /Codes
Co Co 0.12500 0.12500 0.12500 0.12500 -0.27291 0.04934 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
Ga Ga 0.50000 0.50000 0.50000 -0.20685 0.04041 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
Al Al 0.50000 0.50000 0.50000 -0.20685 0.02083 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
O O 0.26921 0.26921 0.26921 0.31471 0.21376 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
!-----> Profile Parameters for Pattern# 1 ----> Phase # 1
! Scale Shape1 Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model
0.5397051E-04 2.65947 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0
771.00000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
! U V W X Y GauSiz LorSiz Size-Model
0.622049 -0.182886 0.037253 -0.019865 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
8.153974 8.153974 8.153974 90.000000 90.000000 90.000000
761.00000 761.00000 761.00000 0.00000 0.00000 0.00000
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 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: 0.0000
!-----
cgao41
!
!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 2057.014 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
!
!
227 <--Space group symbol
!Atom Typ X Y Z Biso Occ In Fin N_t Spc /Codes
Co Co 0.12500 0.12500 0.12500 0.80587 0.00048 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
Ga Ga 0.12500 0.12500 0.12500 0.80587 0.04167 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
Ga Ga 0.50000 0.50000 0.50000 0.24744 0.05854 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
Al Al 0.50000 0.50000 0.50000 0.24744 0.02083 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
O O 0.25943 0.25943 0.25943 0.62307 0.18837 0 0 0 0
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
!-----> Profile Parameters for Pattern# 1 ----> Phase # 2
! Scale Shape1 Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model
0.1579143E-03 0.78235 0.00000 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

```

```

0.239957 0.149186 0.034430 0.001423 0.000000 0.000000 0.000000 0
0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
! a b c alpha beta gamma #Cell Info
8.224084 8.224084 8.224084 90.000000 90.000000 90.000000
21.00000 21.00000 21.00000 0.00000 0.00000 0.00000
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
!-----
! Data for PHASE number: 3 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 0.0000
!-----
cgao42
!
!Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More
6 0 0.0 0.0 1.0 0 0 0 0 0 1923.911 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
!
!
```



```

227          <--Space group symbol
!Atom Typ   X     Y     Z     Biso   Occ   In Fin N_t Spc /Codes
Co   Co   0.12500 0.12500 0.12500 0.67970 0.00909 0 0 0 0
      0.00  0.00  0.00  0.00  0.00
Ga   Ga   0.12500 0.12500 0.12500 0.67970 0.03125 0 0 0 0
      0.00  0.00  0.00  0.00  0.00
Ga   Ga   0.50000 0.50000 0.50000 0.25903 0.05694 0 0 0 0
      0.00  0.00  0.00  0.00  0.00
Al   Al   0.12500 0.12500 0.12500 0.67970 0.00641 0 0 0 0
      0.00  0.00  0.00  0.00  0.00
Al   Al   0.50000 0.50000 0.50000 0.25903 0.01413 0 0 0 0
      0.00  0.00  0.00  0.00  0.00
O    O    0.25374 0.25374 0.25374 0.60837 0.19447 0 0 0 0
      0.00  0.00  0.00  0.00  0.00
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1 ----> Phase # 3
! Scale      Shape1   Bov   Str1   Str2   Str3   Strain-Model
0.1438986E-03 0.77951 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0
      751.00000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
!   U       V       W       X       Y       GauSiz  LorSiz Size-Model
0.266266 0.102830 0.071401 0.001469 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
8.214663 8.214663 8.214663 90.000000 90.000000 90.000000
31.00000 31.00000 31.00000 0.00000 0.00000 0.00000
! Pref1 Pref2  Asy1  Asy2  Asy3  Asy4
0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 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	Yeşim AKBABA
Doğum Yeri	-
Doğum Tarihi	-
Uyruğu	<input checked="" type="checkbox"/> T.C. <input type="checkbox"/> Diğer:
E-Posta Adresi	-
Web Adresi	

Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
Fakülte	FEN FAKÜLTESİ
Bölümü	FİZİK
Mezuniyet Yılı	07.07.2017

Yüksek Lisans	
Üniversite	İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
Enstitü Adı	FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Anabilim Dalı	FİZİK ANABİLİM DALI
Programı	KATIHAL FİZİK PROGRAMI

Makale ve Bildiriler	
<ul style="list-style-type: none"> • Can, M., M., Akbaba, Y., Kaneko, S., Synthesis of Iron Gallate(FeGa₂O₄) Nanoparticles by Mechanochemical Method, 2022 • Can, M., M., Akbaba, Y., Shawuti, S., Kaneko, S., Blue shift in optical emission spectra of ZnGa₂O₄ by lattice deformation due to Eu atom amount in spinel lattice, 2022 • IMRC Meeting, 2023, Mexico, Online Presentation • E-MRS Spring Meeting, 2024, France , Poster Presentation 	