

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YENİ BİR METAL-METAL OKSİT-ELEKTROLİT DİYOT  
ELDESİ**

**Kimya Mühendisi Behiye ŞEN**

**FBE Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında  
Hazırlanan**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Seyfettin ERTURAN (YTÜ)**

**İSTANBUL, 2010**

# İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ .....	iv
KISALTMA LİSTESİ .....	v
ŞEKİL LİSTESİ .....	vi
ÇİZELGE LİSTESİ .....	vii
ÖNSÖZ .....	viii
ÖZET .....	ix
ABSTRACT .....	x
1. GİRİŞ .....	1
2. MADDENİN YAPISI.....	2
2.1 Atomun Yapısı.....	2
2.2 Valans Elektron .....	4
2.3 Kuantum Teorisi .....	5
2.4 Valans Elektronlara Etki Yapılması .....	5
2.4.1 Elektrik Etkisi .....	5
2.4.2 Sıcaklık Etkisi.....	5
2.4.3 Işık Etkisi .....	6
2.4.4 Bombardıman Etkisi .....	6
2.5 Maddelerin Elektriksel Yönden Sınıflandırılması .....	6
2.5.1 İletkenler .....	6
2.5.2 Yalıtkanlar .....	7
2.5.3 Yarı İletkenler.....	7
2.6 İletkenliğin Enerji Bantları ile Açıklanması .....	8
3. GERMANYUM ve SİLİSYUMUN KRİSTAL YAPISI .....	10
3.1 Saf Germanyum ve Silisyumun İletkenliğinin Arttırılması.....	12
3.1.1 N Tipi Yarı İletkenin Oluşumu .....	12
3.1.2 P Tipi Yarı İletkenin Oluşumu .....	14
3.1.3 N Tipi Yarı İletkende Akım Yönü ve Elektron Hareketi .....	15
3.1.4 P Tipi Yarı İletkende Akım Yönü ve Elektron Hareketi .....	16
4. DİYOT .....	17
4.1 Diyodun Kullanım Alanları .....	17
4.2 Diyotların Yapılarına Göre Ayırımı .....	17
4.2.1 Lamba Diyotlar .....	17
4.2.2 Metal Diyotlar.....	18
4.2.3 Yarı İletken Diyotlar .....	18
4.3 Diyotlarda Çalışma Sıcaklığı .....	19

5.	YARI İLETKEN DİYOTLARIN YAPISI ve ÇALIŞMASI.....	21
5.1	Yüzey Birleşmeli Diyodun Yapısı ve Çalışması .....	21
5.1.1	Gerilim Uygulanmamış Diyodun Durumu .....	21
5.1.2	Gerilim Uygulanan Diyodun Durumu .....	22
5.1.2.1	Doğru Polarma (Uyarma) .....	22
5.1.2.2	Ters Polarma (Uyarma) .....	23
5.2	Yüzey Birleşmeli Diyodun Gerilim - Akım Bağıntısı ve Direnç Değerleri .....	24
5.3	Nokta Temaslı Diyotlar .....	25
6.	ZİRKONYUM.....	27
6.1	Zirkonyumun Tarihçesi .....	27
6.2	Zirkonyum Hakkında Genel Bilgi .....	27
6.3	Zirkonyumun Uygulama Alanları .....	29
6.3.1	Zirkonyum Metali .....	29
6.3.2	Seramik Endüstrisinde Zirkonyum Kimyasalları .....	30
6.3.3	Cam Endüstrisinde Zirkonyum Kimyasalları .....	31
6.3.4	Elektronik Aletlerde Zirkonyum Kimyasalları .....	31
6.3.5	Dişçilikte Zirkonyum.....	31
6.3.6	Nükleer Endüstrisinde Zirkonyum .....	31
6.3.7	Diğer Alanlarda Zirkonyum Kimyasalları.....	32
7.	ELEKTROLİTİK BAKIR KAPLAMA .....	33
7.1	Elektrolitik İletkenlik.....	33
7.2	Elektroliz.....	34
7.3	Elektrolitik Bakır Kaplama.....	35
7.3.1	Asitli Bakır Kaplama Banyoları .....	36
7.3.2	Siyanürlü Bakır Kaplama Banyoları.....	36
7.4	Kaplamaya Etki Eden Faktörler .....	38
7.4.1	Elektrolit .....	38
7.4.2	Katot .....	38
7.4.3	Anot .....	38
7.4.4	Konsantrasyon ve Karıştırma .....	38
7.4.5	Filtrasyon .....	39
7.4.6	Akım Yoğunluğu .....	39
7.4.7	Sıcaklık .....	39
7.4.8	pH .....	39
7.4.9	Kaplama Tankı.....	40
8.	DENEYSEL KISIM .....	41
8.1	Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar .....	41
8.2	Deneyin Yapılışı .....	42
8.3	DeneySEL Çalışma Sonuçları .....	47
9.	SONUÇLAR ve ÖNERİLER .....	71
	KAYNAKLAR.....	72
	ÖZGEÇMİŞ.....	74

## SİMGE LİSTESİ

A	Amper
C	Coulomb
eV	Elektron volt
F	Faraday
I	Akım şiddeti
Q	Elektrik yükü
t	Zaman (saniye)
V	Volt
V <sub>AC</sub>	Alternatif akım voltajı

## **KISALTIMA LİSTESİ**

AC	Alternating Current (Alternatif Akım)
DC	Direct Current (Doğru Akım)

## ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1	Atomun parçacıkları..... 2
Şekil 2.2	Elektronların atomik orbitalleri doldururken izlediği sıra..... 3
Şekil 2.3	Sodyum atomunun elektron düzenlenmesi ..... 3
Şekil 2.4	Na ve Cl atomlarının iyonik bağ şekli ..... 4
Şekil 2.5	İletkenlik derecesine göre değişen bant enerjileri (a) iletken, (b) yarı iletken, (c) yalıtkan ..... 8
Şekil 3.1	Silisyum ve germanyumun kristal yapısı ..... 10
Şekil 3.2	(a) Germanyumun (b) silisyumun atomik yapısı ..... 11
Şekil 3.3	Silisyum atomunun kovalent bağ yapısı ..... 12
Şekil 3.4	Germanyum kristaline katkı maddesi olarak arsenik katılması halinde oluşan kovalent bağ..... 13
Şekil 3.5	N tipi germanyum kristali ..... 14
Şekil 3.6	Silisyum kristaline katkı maddesi olarak galyum katılması halinde oluşan kovalent bağ ..... 14
Şekil 3.7	P tipi silisyum kristali ..... 15
Şekil 3.8	N tipi yarı iletkende akım geçişi ..... 16
Şekil 3.9	P tipi yarı iletkende akım geçişi ..... 16
Şekil 4.1	Diyodun Sembölü ..... 17
Şekil 4.2	Lamba diyodun çalışma şekli..... 18
Şekil 4.3	Metal diyotların kesiti a) bakır oksit b) selenyum ..... 18
Şekil 4.4	200 A'lık bir silikon diyot a) genel görünüşü, b) kesiti..... 19
Şekil 5.1	Jonksiyon diyot (-): alıcı atomlar , (+) : verici atomlar, - :serbest elektronlar , +: delikler..... 21
Şekil 5.2	Yüzey birleşmeli diyotta boşluk bölgesinin pil ile gösterilişi..... 22
Şekil 5.3	Diyodun doğru polarmalı bağlantısı ..... 23
Şekil 5.4	Diyodun ters polarmalı bağlantısı ..... 24
Şekil 5.5	Nokta temaslı diyot ..... 25
Şekil 5.6	Nokta temaslı diyotta P bölgesinin oluşumu ..... 25
Şekil 7.1	Erimiş sodyum klorürün elektrolizi ..... 33
Şekil 7.2	Sulu CuSO <sub>4</sub> çözeltisinin bakır elektrotlar arasındaki elektrolizi ..... 35
Şekil 8.1	Diyot görevi gören zirkonyum elektrodun elde edildiği deney düzeneği ..... 43
Şekil 8.2	ZrO <sub>(1+X)</sub> 'in kristal yapısı ..... 44
Şekil 8.3	Cu <sup>2+</sup> iyonlarının Zr/ZrO <sub>(1+X)</sub> elektrot üzerinde indirgenmesi ..... 45
Şekil 8.4	Cu <sup>2+</sup> iyonlarının Pt elektrot üzerinde indirgenmesi ..... 46
Şekil 8.5	Laboratuvarda CuSO <sub>4</sub> çözeltisinin elektrolizinin yapıldığı sistem..... 47
Şekil 8.6	1 no'lu elektrotla yapılan elektrolitik bakır kaplamada zamanla Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sarfiyatının değişimi..... 50
Şekil 8.7	2 no'lu elektrotla yapılan elektrolitik bakır kaplamada zamanla Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sarfiyatının değişimi..... 52
Şekil 8.8	3 no'lu elektrotla yapılan elektrolitik bakır kaplamada zamanla Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sarfiyatının değişimi..... 53
Şekil 8.9	5 no'lu elektrotla yapılan elektrolitik bakır kaplamada zamanla Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sarfiyatının değişimi..... 55
Şekil 8.10	13 no'lu elektrotla yapılan elektrolitik bakır kaplamada zamanla Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sarfiyatının değişimi..... 63
Şekil 8.11	17 no'lu elektrotla yapılan elektrolitik bakır kaplamada zamanla Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sarfiyatının değişimi..... 67
Şekil 8.12	19 no'lu elektrotla yapılan elektrolitik bakır kaplamada zamanla Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sarfiyatının değişimi ..... 69

## ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Bazı iletkenlerin, yarı iletkenlerin ve yalıtkanların oda sıcaklığındaki öz dirençleri .....	8
Çizelge 4.1 Bazı metal ve yarı iletken diyotlarının karakteristik değerleri.....	19
Çizelge 6.1 Zirkonyum ve hafniyumun bazı fiziksel özellikleri.....	28
Çizelge 7.1 Siyanürlü bakır banyosu bileşenleri ve çalışma şartları.....	37
Çizelge 7.2 İnce bakır kaplama için siyanürlü bakır banyosu bileşenleri ve çalışma şartları .....	37
Çizelge 8.1 Deneysel çalışmada kullanılan malzemeler ve cihazlar.....	42
Çizelge 8.2 1 no'lu elektrotla yapılan elektrolitik bakır kaplama için $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ sarfiyatı ....	49
Çizelge 8.3 2 no'lu elektrotla yapılan elektrolitik bakır kaplamada ayrılan bakır miktarı .....	51
Çizelge 8.4 3 no'lu elektrotla yapılan elektrolitik bakır kaplamada ayrılan bakır miktarı .....	53
Çizelge 8.5 4 no'lu elektrotla yapılan elektrolitik bakır kaplamada ayrılan bakır miktarı .....	54
Çizelge 8.6 5 no'lu elektrotla yapılan elektrolitik bakır kaplamada ayrılan bakır miktarı .....	55
Çizelge 8.7 6 no'lu elektrotla yapılan elektrolitik bakır kaplamada ayrılan bakır miktarı .....	56
Çizelge 8.8 7 no'lu elektrotla yapılan elektrolitik bakır kaplama için $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ sarfiyatı ....	57
Çizelge 8.9 8 no'lu elektrotla yapılan elektrolitik bakır kaplama için $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ sarfiyatı ....	58
Çizelge 8.10 8 no'lu elektrotla yapılan elektrolitik bakır kaplama için $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ sarfiyatı ....	58
Çizelge 8.11 10 no'lu elektrotla yapılan elektrolitik bakır kaplamada ayrılan bakır miktarı .....	59
Çizelge 8.12 11 no'lu elektrotla yapılan elektrolitik bakır kaplamada ayrılan bakır miktarı .....	60
Çizelge 8.13 12 no'lu elektrotla yapılan elektrolitik bakır kaplamada ayrılan bakır miktarı .....	61
Çizelge 8.14 13 no'lu elektrotla yapılan elektrolitik bakır kaplamada ayrılan bakır miktarı .....	62
Çizelge 8.15 14 no'lu elektrotla yapılan elektrolitik bakır kaplamada ayrılan bakır miktarı .....	64
Çizelge 8.16 15 no'lu elektrotla yapılan elektrolitik bakır kaplamada ayrılan bakır miktarı .....	64
Çizelge 8.17 16 no'lu elektrotla yapılan elektrolitik bakır kaplamada ayrılan bakır miktarı .....	66
Çizelge 8.18 17 no'lu elektrotla yapılan elektrolitik bakır kaplamada ayrılan bakır miktarı .....	67
Çizelge 8.19 18 no'lu elektrotla yapılan elektrolitik bakır kaplamada ayrılan bakır miktarı .....	68
Çizelge 8.20 19 no'lu elektrotla yapılan elektrolitik bakır kaplamada ayrılan bakır miktarı .....	69

## ÖNSÖZ

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne bağlı olarak Kimya Mühendisliği Bölümü'nde yapmış olduğum yüksek lisans tezidir. Çalışmamda zirkonyum metalinden basit bir elektroliz yöntemiyle diyot görevi gören p-tipi yarı iletken bir elektrot elde edilmiştir. Yapılan analizlerle en yüksek performansı gösteren diyodun hangi şartlarda elde edildiği belirlenmiştir.

Öncelikle, tez çalışmamın amacına ulaşması için gerekli ortamı sağlayarak hiçbir fedakarlıktan kaçınmadan bana her zaman yardımcı olan çok sevdiğim değerli hocalarım Prof. Dr. Seyfettin Erturan'a, Yrd. Doç. Dr. Burcu Çorbacıoğlu'na, Dr. Zehra Altın'a ve Arş. Gör. D. Berceste Beyribey'e; derin bilgi ve tecrübesiyle beni yönlendirerek bana destek olan Prof. Dr. Hüseyin Afşar'a; maddi ve manevi her konuda bana destek olarak bugünlere gelmemi sağlayan, çok sevdiğim annem Nebiye Şen, babam Orhan Şen ve kardeşim Onur Şen'e; tezimi yazma aşamasında benden yardımlarını hiç esirgemeyen sevgili kuzenim Şeref Atamer'e; yaptığım işlerde beni her zaman destekleyen sevgili dedem İlyas Şen'e; hayatımda iyi ki varlar dediğim dostlarıma sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

## ÖZET

Yarı iletken malzemelerin savunma sistemlerinden, cep telefonlarına, uydu sistemlerinden, bilgisayar teknolojisine kadar pek çok uygulama alanı bulması, yarı iletken teknolojisini günümüzün ve geleceğin en önemli teknolojilerinden biri yapmaktadır.

Bu çalışmada, basit bir elektroliz yöntemiyle metalik zirkonyumdan yarı iletken, metal-metal oksit-elektrolit diyot elde edilmiştir. En iyi performansı gösteren diyodun, hangi elektroliz şartlarında elde edildiğinin belirlenebilmesi için yarı iletken diyot,  $\text{CuSO}_4$  çözeltisinin elektrolizinde kullanılmıştır.  $\text{CuSO}_4$  çözeltisinin elektrolizi alternatif akım kullanılarak gerçekleştirilmiştir.  $\text{CuSO}_4$  çözeltisinde elektroliz olan bakır miktarı hesaplanarak en iyi performansı gösteren (en fazla bakırı elektroliz eden) diyodun hangi şartlarda elde edildiği tespit edilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Yarı iletkenler, diyot, yarı iletken diyotlar, elektroliz, elektrolitik bakır kaplama, zirkonyum.

## **ABSTRACT**

Semiconductor materials have many application areas as defense systems, cell phones, satellite systems and computer technology. It makes semiconductor technology one of a very significant technology of today and future.

In this work, we obtained semiconductor metal-metaloxide-electrolyte diode from metallic zirconium by a simple electrolysis system. Semiconductor diode was used in electrolysis of  $\text{CuSO}_4$  solution to achieve under which electrolysis conditions attain the best performer diode. Electrolysis of  $\text{CuSO}_4$  solution have been done by using alternating current. Under which conditions the best performer diode (which electrolyzes utmost copper) achieved was determined by calculation of electrolytic copper amount in  $\text{CuSO}_4$  solution.

**Keywords:** Semiconductors, diode, semiconductor diodes, electrolysis, electro-plating of copper, zirconium.

## 1. GİRİŞ

Bütün elektrik ve elektronik devrelerin, çalışabilmesi için bir güç kaynağına ihtiyacı vardır. Elektronik devrelerde besleme gerilimi olarak DC gerilim kullanılmaktadır. Ancak, şehir elektrik şebekesinden gelen ve prizlerden elde edilen genellikle 220 V<sub>AC</sub> değerinde bir gerilimdir. Bu gerilim değeri, elektronik devreler için hem yüksek hem de sinyal şekli değişken olduğu için kullanılmayan bir gerilim değeridir. Bu gerilimi elektronik devrelere uygulayabilmek için, öncelikle gerilimi, bir gerilim düşürücü transformatör yardımıyla kullanılacak seviyeye düşürmek, daha sonra da AC sinyali DC gerilime çevirmek gerekmektedir. AC sinyali DC sinyale çevirmek için elektrik ve elektronik devrelerde genellikle diyotlar kullanılmaktadır [1].

Bu konudaki çalışmalar 1822'de Berzelius'un silikonu hazırlamasıyla başlar. İlk defa 1847'de Ferdinand Braun yarı iletkenler grubundan olan, prit ve zenket kristallerinin, geçecek akıma karşı bir yönde büyük direnç diğer yönde ise küçük direnç gösterdiğini saptamıştır. Böylece kristal diyotlar ortaya çıkmış ve daha sonra bu buluştan radyo işaretlerinin (elektromanyetik dalganın) deteksiyonunda yararlanılmıştır.

Bir kristal ile buna temas ettirilen sivri uçlu telin oluşturduğu "nokta teması" diyot olarak kullanılan kristal detektörler; uzun zaman, herhangi bir gerilim kaynağından yararlanılmadan, yakındaki radyo istasyonu yayınlarını alabilecek kulaklı radyoların yapımında kullanılmıştır. En çok ilgiyi özellikle 1900-1931 yılları arasında görmüştür.

1886'da Winkler kristal detektörlerin hassasiyetini artırma çalışmaları sırasında germanyumu keşfetmişse de, bundan gerektiği şekilde yararlanmaya daha sonra başlanmıştır. Kuvvetli akım alanında ise; doğrultucu olarak 1920'de selenyum diyot, 1926'da bakır oksitli diyot kullanıma girmiştir. 1906'da Dr. Lee de Forest tarafından ilk elektron lambası uygulamaya konulmuştur.

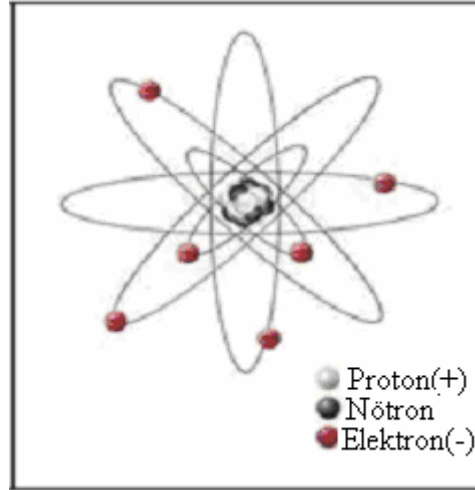
1940-1948 yılları arasında özellikle Amerika Birleşik Devletleri'nde germanyum ve silikon doğrultucu konularında önemli gelişmeler yapılmıştır. 1942'den itibaren de radarlarda kullanılmaya başlanmıştır (Özkan, 1983).

## 2. MADDENİN YAPISI

### 2.1 Atomun Yapısı

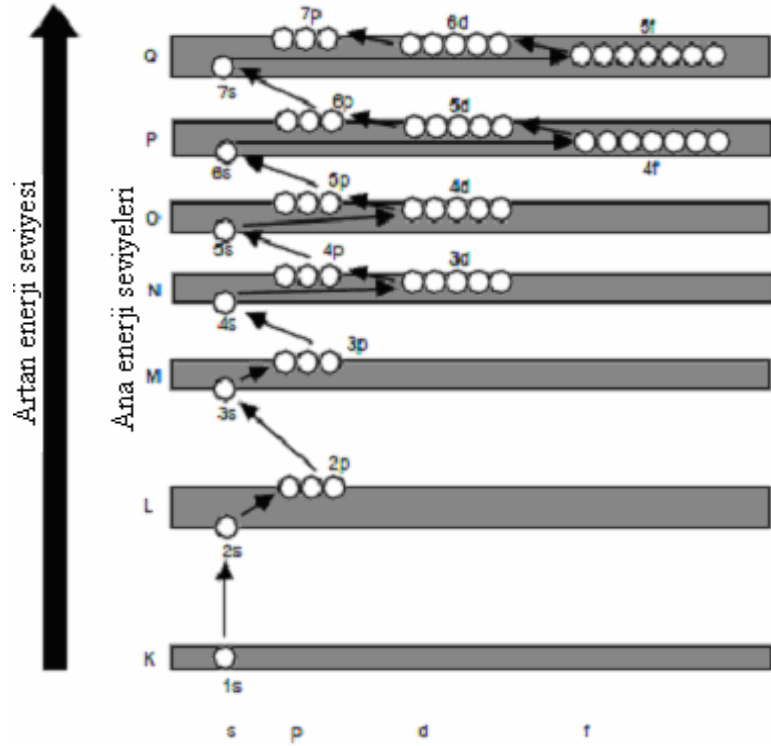
Atom Yunanca atomos, bölünemez anlamına gelir. Atom, negatif yüklü elektronlar ve bu negatif yüklü elektronlar tarafından sarılmış pozitif yüklü merkezi bir çekirdekten oluşur (tek farklı olan  $H^+$  atomudur ki bu atomda nötron ve elektron bulunmaz) [2].

Bir elektronun elektrik yükü  $1,602 \times 10^{-19}$  Coulomb, ağırlığı da  $9,11 \times 10^{-31}$  kg'dır. Çekirdek ise, ağırlığı elektrondan 1800 defa fazla olan, yani  $1,672 \times 10^{-27}$  kg ağırlığındaki, pozitif elektrik yüklü protonlar ve hiç elektrik yükü taşımayan  $1,675 \times 10^{-27}$  kg ağırlığındaki nötronlardan oluşmaktadır (Özkan, 1983). Atomdaki proton sayısı elektron sayısına eşit olduğunda atom elektriksel olarak yüksüzdür. Çekirdekteki proton sayısı o atomun numarasını gösterir. Elektron ve proton sayıları eşit değil ise bu parçacık iyon olarak adlandırılır [2;3].



Şekil 2.1 Atomun parçacıkları [4]

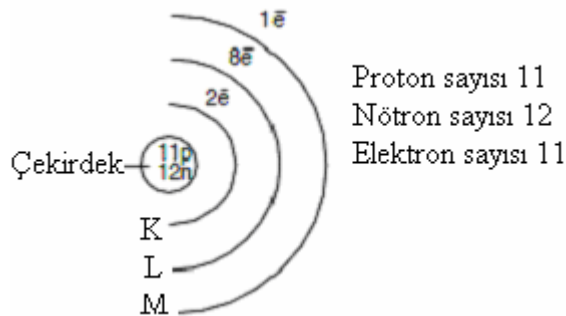
Atomun merkezinde bulunan çekirdeğin etrafındaki elektronlar rastgele yerlerde değil çekirdek etrafındaki belli yörüngelerde bulunmaktadır. Atomun cinsine göre bu yörünge sayısı ve yörüngelerdeki elektron adedi değişmektedir. Bu yörüngelerin sayısı yedi olup, yörüngeler çekirdeğe en yakınından başlamak üzere K-L-M-N-O-P-Q şeklinde adlandırılır (Özkan,1983). Bunlar ana enerji tabakalarıdır. Tüm bu enerji seviyeleri kendi içlerinde alt enerji seviyelerine ayrılır. Bunlar kimyada "orbital" olarak bilinip s, p, d, f harfleri ile gösterilir [5].



Şekil 2.2 Elektronların atomik orbitalleri doldururken izlediği sıra [5]

Her bir yörüngede bulunabilecek en çok elektron sayısı  $2n^2$  formülü ile hesaplanır. Burada n, yörüngenin sayısını göstermektedir. Ancak O-P-Q yörüngelerindeki maksimum elektron sayıları, O 18, P 32, Q 10'dur. Ayrıca her atomun dış yörüngesindeki elektron sayısı maksimum miktarda değildir. Cisimlerin iletkenliği yalıtkanlığı buna göre değişmektedir (Özkan, 1983).

Çekirdeğe en yakın elektronlar en düşük enerji durumunda bulunurlar, çekirdekten uzaklaştıkça daha yüksek enerji durumunda olurlar. Örneğin, K'nın enerji düzeyi N enerji düzeyinden daha azdır. Elektronlar enerji seviyelerini doldururken, önce en düşük enerji seviyesini (K tabakası) doldurur, artan elektronlar diğer enerji seviyelerini maksimum dolduracak şekilde yerleşir.

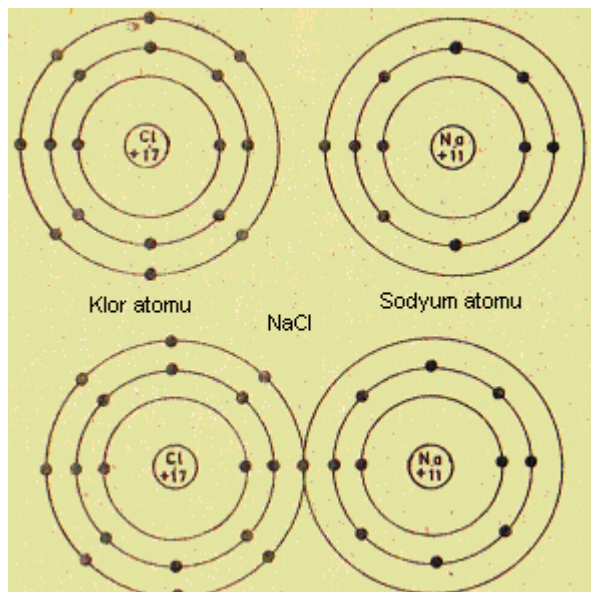


Şekil 2.3 Sodyum atomunun elektron düzenlenmesi[5]

## 2.2 Valans Elektron

İç yörüngelerde dolaşan elektronlar atom çekirdeğine sıkıca bağlıdır. Dış yörüngedeki elektronlar ile çekirdek arasındaki çekim kuvveti daha küçüktür (Bayrakçı, 1998). Bir atomda çekirdekten en uzakta bulunan, atomun dış yörüngesindeki elektronlara valans elektron ve dış yörüngeye de valans yörünge veya valans bandı denir. Valans kelimesi “birleşme değeri” şeklinde Türkçeleştirilebilir. Yani valans elektron yerine değer elektron da demek mümkündür. Çünkü atomun birleşme değerini ve kaç elektron alıp kaç elektron verebileceğini dış yörüngedeki elektronlar belirlemektedir. Dış yörüngesindeki elektron sayısı eksik olan atomlar, daima diğer atomlar ile birleşme eğilimindedir. Valans elektronları elementlerin kimyasal davranışını belirler [5].

Örneğin M yörüngesinde 1 valans elektronu bulunan sodyum ile M yörüngesinde 7 valans elektronu bulunan klor atomu birleşerek günlük hayatta sofraya tuzu olarak bilinen sodyum klorür ( $\text{NaCl}$ ) haline dönüşmektedir. Böyle  $\text{NaCl}$  gibi kolay bileşim yapan elemanlar genellikle dış yörüngelerindeki elektron sayısını 8’e tamamlamaktadır. Valans elektronları 4’den az olan atomlar bunları vermeye, valans elektronları 4’den fazla olan atomlar ise elektron almaya isteklidir. Metaller çoğunlukla 1, 2, 3 valans elektronlu olup, kolaylıkla elektron verirler. Örneğin altın, gümüş 1 valans elektronlu yani monovalan, demir, çinko 2 valans elektronlu yani bivalan, alüminyum da 3 valans elektronlu yani trivalandır. Bu bakımdan elektriksel iletim yetenekleri yüksektir. Ayrıca da kolay bileşim yapabilmektedirler (Özkan, 1983).



Şekil 2.4 Na ve Cl atomlarının iyonik bağ şekli (Özkan, 1983)

Ancak elektriksel iletimle, bileşim yapma anında elektronların durumu bakımından bir farklılık görülmektedir. Elektriksel iletimde elektronlar atomu terk etmekte ve hareket halinde bulunmaktadır. Bileşimde ise, kolay elektron veren cismin valans elektronları alıcı cismin dış yörünge elektron boşluklarını dolduracak şekilde bir yörünge ortaklığı doğmaktadır. Yani, elektronu alan atom negatif iyon, elektron veren atom ise pozitif iyon haline geldiğinden, zıt elektrik yüklerinin birbirini çekmesi kaidesine göre iki atom bitişik halde kalacaklardır. Bu şekilde birleşmiş atomlar molekülleri, dolayısıyla da bir cismi oluşturmaktadır.

### **2.3 Kuantum Teorisi**

Klasik atom teorisinin ilk esasları 1908'de Bohr tarafından "Kuantum teorisi" adı altında ortaya konulmuştur. Kuantum teorisine göre, bir atomun her yörüngesi, elektronları bu yörüngede tutan belirli bir enerji seviyesine sahiptir. Bu enerjinin birikimi "Kuvanta"dır. Çekirdeğe en yakın yörüngedeki elektronların enerjisi  $E=1$  kuvanta, ve sıra ile gidilerek sonuncu yörüngedeki de  $E=7$  kuvantadır. Elektronu yörüngesinden koparabilmek için kuvanta seviyenin üstünde bir enerji gerekmektedir.

Normal halde elektronlar yörüngelerinde dönerek atomdaki pozitif ve negatif yük dengesini korumaktadırlar. Yörüngesinden en kolay ayrılabilen elektronlar, dış yörüngedekilerdir yani valans elektronlardır. Valans elektronlara, valans bandı kuvanta enerjisi üzerinde, maddenin cinsine göre belirli düzeylerde uygulanacak enerji etkisi ile iletkenlik sağlanmaktadır.

### **2.4 Valans Elektronlara Etki Yapılması**

#### **2.4.1 Elektrik Etkisi**

Bir parça bakır tel bir elektrik kaynağının iki ucu arasına bağlandığında, uçlar arasındaki potansiyel farkı etkisiyle dış yörüngelerden kopan elektronlar, ayrıca herhangi bir nedenle serbest hale geçmiş elektronlar ile birlikte kaynağın pozitif ucuna doğru hareket ederler. Bu hareket, bilya dolu bir borunun uçlarından birine bir bilya konulduğunda diğer ucundan bir bilyanın düşmesine benzetilebilir. Kaynağın pozitif ucuna geçen bir elektrona karşılık negatif ucundan bir elektron tele geçmektedir.

#### **2.4.2 Sıcaklık Etkisi**

Bir devredeki elektron lambasının katodu ısınarak kızıl hale gelecektir. Bu ısı enerjisinin etkisiyle, kuvanta enerjisinin üstünde bir enerji kazanan dış yörünge elektronları serbest hale

gececek ve anodun pozitif potansiyelinin çekme kuvvetiyle anoda doğru hareket edecektir. Böylece devre akımı başlamış olacaktır.

### 2.4.3 Işık Etkisi

Uçlarında gerilim bulunan bir fotoelektrik lambanın negatif elektroduna ışık demeti yöneltildiğinde bu demetin verdiği enerji ile yörüngelerini terk eden valans elektronlar pozitif elektrot tarafından çekilir. Bu durum devre akımının doğması demektir.

### 2.4.4 Bombardıman Etkisi

Gazlı deşarj lambalarında, elektrotlar arasına yeterli büyüklükte gerilim uygulandığında, büyük canlılık kazanan serbest elektronlar, atomları bir nevi bombardıman etkisi altında bulundurarak gerek gaz atomlarının gerekse katot atomlarının dış yörüngesindeki elektronları koparmaktadır. Böylece meydana gelen iyonlaşma ile devrenin tamamlanması da sağlanmış olur (Özkan, 1983).

## 2.5 Maddelerin Elektriksel Yönden Sınıflandırılması

Atomun dış yörüngesinde değişik sayıda elektron bulunabilir. Bilindiği gibi bu sayı sekizden fazla olamaz. Dış yörüngelerinde sekiz elektron bulunan yörüngelere “doymuş yörünge” adı verilir. Doymuş yörüngeye sahip olan atomlar, elektronlarını kolay kolay bırakmaz. Asal gaz olarak bilinen Helyum (He), Argon (Ar) ve Kripton (Kr) gazlarının atomları böyledir.

Dış yörüngelerindeki elektron sayısına bağlı olarak bazı atomlar elektron vermeye, bazıları da elektron almaya çalışırlar. Genel olarak dış yörüngelerinde dörtten az elektronu bulunan ve serbest elektron sayıları fazla olan atomlar elektron vermeye, dörtten fazla elektronu bulunan ve serbest elektron sayıları az olan atomlar ise elektron almaya yatkındır [6].

Elektronların her madde içerisindeki hareketinin farklı olmasından dolayı doğadaki maddeler elektrik akımını iletme özelliği bakımından iletkenler, yalıtkanlar ve yarı iletkenler olarak üç gruba ayrılır [7;8].

### 2.5.1 İletkenler

Özdirenci  $10^{-6}$ – $10^{-3}\Omega\text{cm}$  arasında yer alan maddeler, elektriksel açıdan iletken olarak adlandırılır (Hyde,1965). İletkenlerin dış yörüngelerinde dörtten az elektronu bulunur ve serbest elektron sayıları çok fazladır (bakır, demir vb.). Valans elektronları atoma zayıf olarak bağlıdır. Dolayısıyla, valans banda kuvanta enerjisinin biraz üstünde uygulanacak enerji

etkisiyle elektronlar kolaylıkla atomdan ayrılır. Özdirençleri oldukça küçüktür. Elektrik akımı iletimleri iyidir (Özkan,1983).

### 2.5.2 Yalıtkanlar

Özdirenci  $10^{12}$   $\Omega\text{cm}$ 'den büyük olan maddeler yalıtkan olarak adlandırılır (Hyde, 1965). Yalıtkanların dış yörüngelerinde dörtten fazla elektron bulunduğundan serbest elektron sayıları yok denecek kadar azdır [5]. Bu bakımdan iletkenlik sağlayacak derecede serbest elektron yaratılması çok zordur. Büyük enerji uygulanması gerekir. Cam, kauçuk, hava yalıtkan maddelere örnektir (Özkan, 1983).

### 2.5.3 Yarı İletkenler

Özdirenç değerleri iletken grubuna sokulamayacak kadar yüksek, yalıtkan grubuna sokulamayacak kadar düşük olan maddeler yarı iletken olarak adlandırılmaktadır. Yarı iletkenlerin özdirenç değerleri genellikle  $10^{-3}$ – $10^7$   $\Omega\text{cm}$  arasında yer almasına rağmen özdirenç değerleri bu aralıkta yer almayan yarı iletkenler de mevcuttur (Hyde, 1965). Yarı iletkenlerin genellikle atomları arasında kovalent bağ vardır. Dış yörüngelerindeki elektron sayısı dördtür. İletken hale getirebilmek için kovalent bağı bozacak veya isteksiz bir valans elektronu kopartacak düzeyde enerji verilmesi gerekir. Kovalent bağlar arasındaki denge bazı yabancı maddelerin katılmasıyla da bozulabilmektedir. Elektronik endüstrisinin başlıca malzemeleri olan, germanyum, silisyum, bakır oksit, arsenik, indiyum, galyum gibi elementler yarı iletken özellik gösterir (Özkan, 1983).

Germanyum ve silisyum atomlarının en son yörüngesindeki valans elektron sayıları (4 elektron) aynıdır. Periyodik cetvelin 4A grubunda yer alan bu tip elementlerin atomları kendi aralarında ortaklaşa bağ (kovalent bağ) yaparak düzgün kristal yapı oluştururlar. Çoğunlukla yarı iletken olarak germanyum ve silisyum kullanılır. Germanyum ve silisyumdan yarı iletken olarak en çok kristal diyot ve transistör yapımında yararlanılır [6;7].

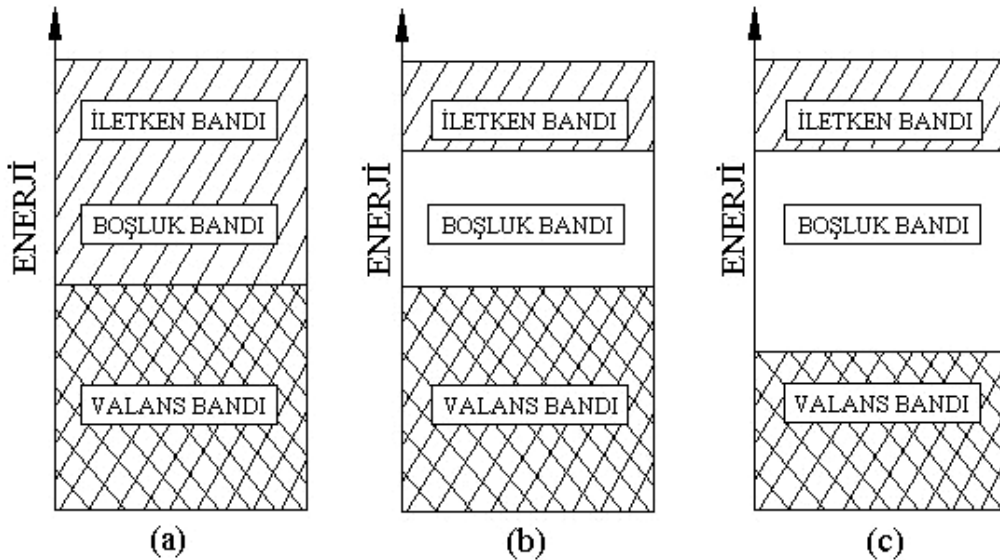
Yarı-iletkenler, 1940'ların sonlarına doğru yarı-iletken elektronik elemanlar olarak boy göstermeye başlamış ve daha sonraki yıllarda gelişerek elektronik sanayisinde büyük bir yer kaplamıştır. Yarı-iletken teknolojisinin gelişmesi, elektronik elemanların hem boyut olarak küçülmelerine neden olmuş, hem de çok yüksek performans kazanmalarını sağlamıştır [7].

Çizelge 2.1 Bazı iletkenlerin, yarı iletkenlerin ve yalıtkanların oda sıcaklığındaki özdirençleri (Hyde, 1965)

Maddenin Türü	Madde	Özdirenç: $\Omega\text{cm}$
İletkenler	Bakır	$3,6 \times 10^{-6}$
	Platin	$21,8 \times 10^{-6}$
	Civa	$287 \times 10^{-6}$
Yarı iletkenler	Germanyum	$\sim 50$
	Silisyum	$\sim 200000$
	Galyum arsenit	$> 10^7$
Yalıtkanlar	Elmas	$10^{12} - 10^{13}$
	Kuvars	$2 \times 10^{14}$
	Sülfür	$2 \times 10^{23}$

## 2.6 İletkenliğin Enerji Bantları ile Açıklanması

Cisimleri iletken hale geçirmek için, valans elektronlara, iletkenlik bandı enerjisi adı verilen bir seviyede enerji uygulanması gerekmektedir. Yalıtkanlarda ve yarı iletkenlerde bu enerji seviyesi ile valans bandı enerji seviyesi arasında boşluk bandı adı verilen bir enerji farkı bulunmaktadır ki bu fark cismin cinsine göre azalır çoğalmaktadır. Böyle bir cismi iletken hale getirebilmek için verilecek enerjinin valans bandı enerjisine ilaveten boşluk bandı enerjisini de karşılayacak bir seviyeye ulaşması gerekmektedir. İletkenlerde ise valans bandınıninkine eşdeğer seviyedeki enerji uygulaması yeterlidir (Hyde, 1965; Özkan, 1983).



Şekil 2.5 İletkenlik derecesine göre değişen bant enerjileri (a) iletken, (b) yarı iletken, (c) yalıtkan [8]

Elektronlara uygulanan enerjinin birimi elektron volt (eV)'dir. 1 eV; elektronun, aralarında 1 V'luk potansiyel farkı olan iki nokta arasına bırakılması halinde kazanacağı enerji olarak tarif

edilmiştir. Her cismin iletken hale gelmesi için elektronlarına uygulanması gereken eV değeri belirlidir. Örneğin saf germanyumun iletkenliği için 0,7 eV, silikon için 1,1 eV, elmas için 6-7 eV gereklidir. İleten bir cisimde ise 0,01 eV'luk enerji etkisi elektronları serbest hale geçirmeye yeterli gelmektedir.

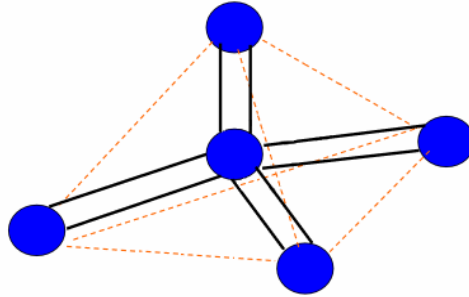
Bütün bu sınıflandırmaya ve tanımlara rağmen pratik hayatta maddeler, iletkenlik değerleriyle değil de daha çok iletkenliğin tersi olan direnç değerleriyle tanınmaktadır (Özkan, 1983).

### 3. GERMANYUM ve SİLİSYUMUN KRİSTAL YAPISI

Periyodik tablonun 14. ve 32. elemanı olan germanyum ve silisyum yarı iletkenleri tabiatta çoklu kristal (polikristal) halinde ve yabancı maddelerle karışmış olarak bulunur. Bunlardan yararlanabilmek için saflaştırılıp tekli kristal (monokristal) haline dönüştürülmeleri gerekmektedir (Özkan, 1983).

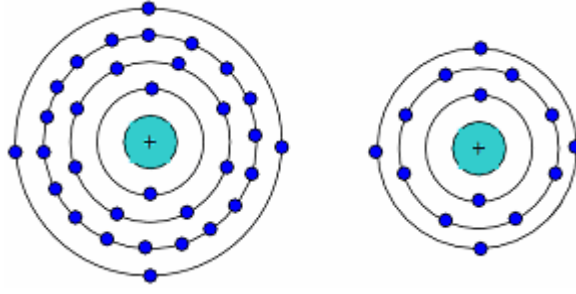
Germanyum (Ge) ve silisyum (Si) karakteristik yapı olarak birbirlerine benzemektedirler. Dolayısıyla silisyumun incelenmesi sırasında germanyum da analiz edilmiş olacaktır. Ayrıca her iki madde (Ge, Si) ısı ve ışıktan etkilenebilmektedir. Bu maddelere elektrik akımı uygulandığında bir takım değişimlerin oluşması yarı iletken kavramının yerleşmesine ve gelişmesine neden olmuştur.

Silisyumun atomik yapısı incelendiğinde kristalize bir yapıda olduğu görülür. İncelemeler sonucu; silisyumun atomik yapısının, periyodik olduğu (sürekli kendini tekrarlayan) saptanmıştır. Atomların bu yapısının tümüne kristal, periyodik düzenine de örgü denir. Şekil 3.1’de silisyum ve germanyuma ilişkin kristal yapı görülmektedir. Sürekli tekrarlanan, aynı tipte kristal yapılardan oluşan bu tip maddelere tek kristalli yapı denir [6].



Şekil 3.1 Silisyum ve germanyumun kristal yapısı [6]

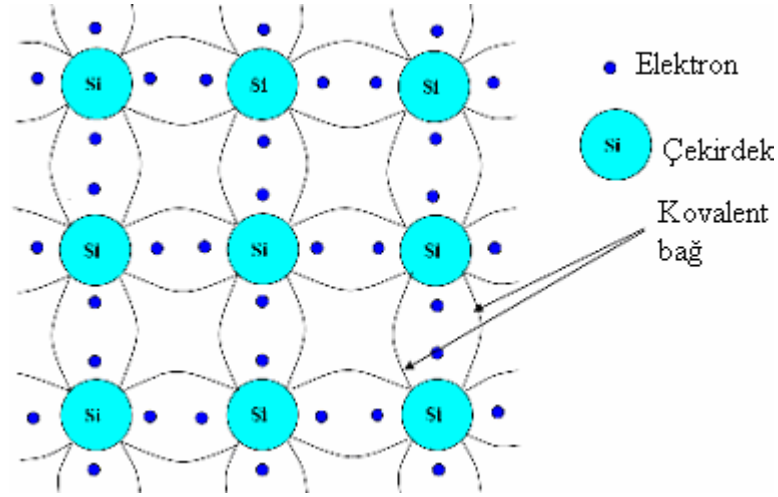
Şekil 3.2’de Ge ve Si’nin atomik yapısı görülmektedir. Germanyumun toplam 32, silisyumun ise 14 elektronu vardır. Son dış yörüngelerindeki (valans) elektron sayısı ise her ikisinde de dördür.



Şekil 3.2 (a) Germanyumun (b) silisyumun atomik yapısı [6]

Şekil 3.2’de görüldüğü gibi Ge atomunun toplam 32, Si atomunun ise 14 elektronu bulunmaktadır. Her iki atomun da en dış yörüngesinde dörder elektronu vardır. Bu 4 valans elektrondan herhangi birini uzaklaştırmak için gerekli olan potansiyel, yapıdaki herhangi başka bir elektronu uzaklaştırmak için gereken potansiyelden daha azdır. Şekil 3.3’de Si atomunun kovalent bağ yapısı görülmektedir. Her Si atomu diğer bir Si atomu ile kovalent bağ kurarak kristalize yapıyı oluşturur. Dış yörüngedeki bu bağ kendini sürekli tekrar eder. Her ne kadar bir atom dış ortama karşı nötr durumda olsa bile; son yörüngesindeki elektron dengelerini, yeterli miktarda kinetik enerji uygulamak koşulu ile değiştirmek mümkündür.

Kovalent bağdaki elektronların, bağdan koparak serbest duruma geçmesi için bir takım etkilerin olması gerekir. Bunlar; doğal nedenler, foton şeklindeki ışık enerjisi, ortamın ısı enerjisi gibi etkilerdir. Ortam sıcaklığı arttıkça kovalent bağları oluşturan serbest elektronlar, ısı enerjisi toplayarak serbest duruma geçer. Bundan dolayı serbest elektron sayısında bir artış gözlenir. Serbest elektron sayısındaki bu artış maddenin iletkenliğinin artmasına da neden olacaktır. Buna karşın maddenin elektrik direncinde azalma görülür. Bu durum iletkenler ile kıyaslandığında zıtlık gösterir. Bilindiği gibi ısı artışı olduğunda iletkenlerin direnci artmaktadır. Bu nedenle yarı iletkenler negatif sıcaklık katsayısına iletkenler ise pozitif sıcaklık katsayısına sahiptir. Bu da yarı iletkenleri iletkenlerden ayıran en önemli özelliklerden birisidir.



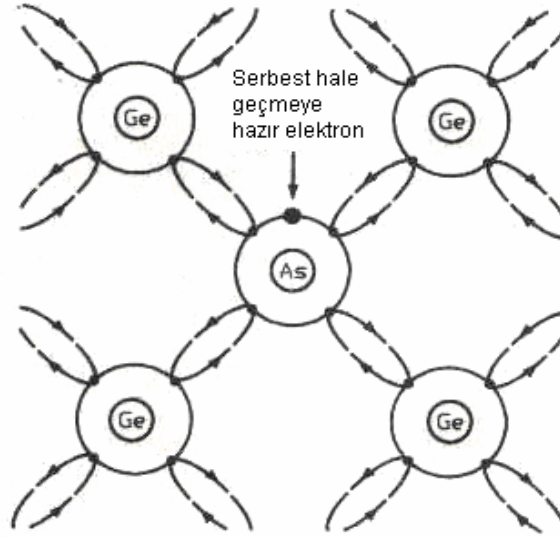
Şekil 3.3 Silisyum atomunun kovalent bağ yapısı [6]

### 3.1 Saf Germanyum ve Silisyumun İletkenliğinin Arttırılması

Saf bir silisyumdan ya da germanyumdan elektrik akımı geçirebilmek için öncelikle iletkenliğinin arttırılması gerekmektedir. Bunun gerçekleştirilebilmesi için silisyum veya germanyum maddesine katkı yapılması gerekir. Bu katkı malzemeleri antimon, arsenik, fosfor, gibi valans elektron sayısı 5 olan elementler olduğu gibi, valans elektron sayısı 3 olan galyum, indiyum gibi elementler de olabilir. Bu katkılar atom sayısı bazında çok düşük miktarlarda yapılmaktadır. Yarı iletken maddelere katkı yapılarak iki tip malzeme elde edilir. Bunlar; N tipi yarı iletken ve P tipi yarı iletkenlerdir [6].

#### 3.1.1 N Tipi Yarı İletkenin Oluşumu

N tipi yarı iletkenin oluşumu germanyum ya da silisyum tabanına belirli ölçüdeki beş valans elektronlu fosfor, arsenik, antimon gibi katkı malzemelerinin eklenmesi ile gerçekleştirilir. Şekil 3.4'de katkı maddesi olarak en çok kullanılan arseniğin germanyumun kristal yapısında yer alış şekli gösterilmiştir.

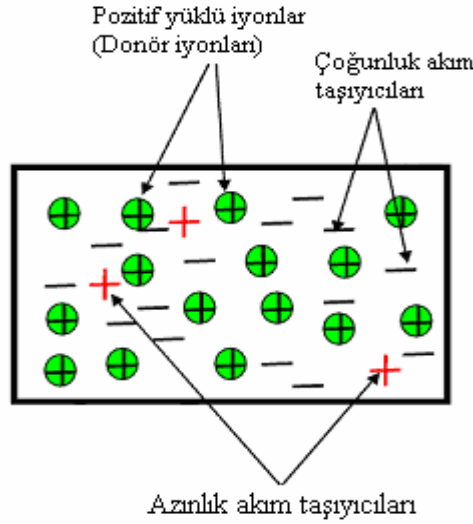


Şekil 3.4 Germanyum kristaline katkı maddesi olarak arsenik katılması halinde oluşan kovalent bağ (Özkan, 1983)

Arsenik 5 valans elektronlu olduğundan ancak 4 elektronu komşu germanyum atomlarıyla kovalent bağ oluşturmaktadır. 5'inci elektron ise çekirdeğin pozitif çekme kuvvetinin etkisi altında zayıf olarak atoma bağlı kalmakta ve en ufak bir enerji etkisi altında serbest hale geçmektedir. Hatta, bir kısmı henüz başlangıçta ısı ve ışık etkisi ile atomdan ayrılmaktadır. Böylece arsenik, germanyum kristali için bir elektron kaynağı olmaktadır. Bu şekilde atomları kolaylıkla elektron veren katkı maddelerine verici katkı maddesi (donör atom) ve verici atomları bulunan germanyum kristaline de N tipi kristal denmektedir. N harfi, kristal içerisinde elektriğin elektronlar tarafından iletildiğini ve negatif elektrik yükünün üstün bulunduğunu göstermektedir.

N tipi bir germanyum kristalinde ısı ve ışık emişi nedeniyle, saf germanyum kristalinde olduğu gibi kovalent bağlarını koparan elektronların ayrılmaları sonucu bir miktarda delik bulunmaktadır. Fakat asıl elektrik ileticileri elektronlar olup, delikler azınlıkta kaldığından bunlara da azınlık akım taşıyıcıları adı verilmektedir.

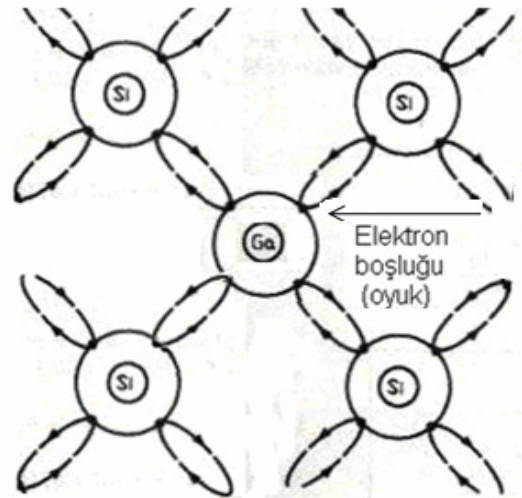
Çoğunlukta bulunan ve N tipi germanyum kristaline asıl özelliğini kazandıran, verici atomlarla (donör atomlarla) serbest elektronlar olduğundan şekillerde sadece bunlar gösterilmektedir (Şekil 3.5). Ancak pozitif iyon halindeki verici atomlarının kovalent bağlı olması nedeniyle akım taşıyıcı özelliği bulunmadığından daire içerisine alınmışlardır. Bunlar pozitif uzay yükü halinde kalacaktır. İletim elektronlar tarafından sağlanmaktadır (Özkan, 1983).



Şekil 3.5 N tipi germanyum kristali [6]

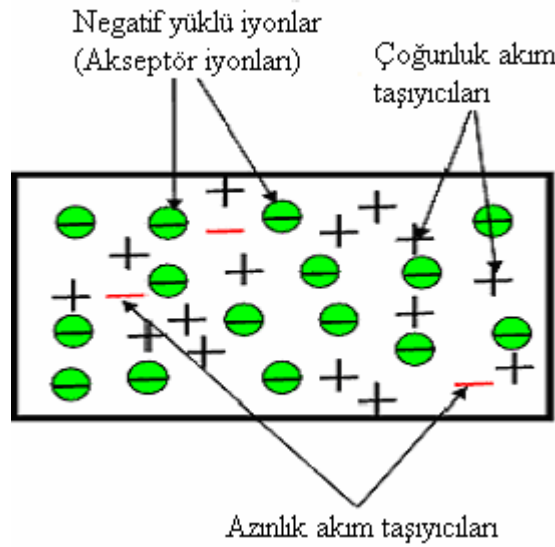
### 3.1.2 P Tipi Yarı İletkenin Oluşumu

P tipi yarı iletken saf silisyum veya germanyum kristaline, 3 valans elektrona sahip alüminyum, galyum, indiyum, bor gibi katkı atomları eklenerek oluşturulur. Şekil 3.6'ya bakıldığında yeni oluşturulan yapıda kovalent bağın tamamlanması için yeterli sayıda elektronun bulunmadığı görülecektir. Bunun nedeni galyum atomunun var olan 3 valans elektronu ile silisyum atomunun 4 valans elektronu arasında kurulan kovalent bağ yapısında 1 elektronun eksik kalmasıdır. Bu noktanın elektron almaya ihtiyacı bulunduğu boş kalmakta olup “+” imgesiyle ifade edilir. P tipi maddede oluşan bu boşluklara oyuk adı verilir. Burada oluşan yapı elektron eksikliği nedeniyle pozitif yükle yüklenir. Meydana gelen yeni silisyum yapısı elektron eksikliği nedeniyle dış ortamdaki elektron almaya meyillidir. Bu tür yapıya akseptör (alıcı) denir. Oluşan bu yeni örgüye P tipi yarı iletken adı verilir [6].



Şekil 3.6 Silisyum kristaline katkı maddesi olarak galyum katılması halinde oluşan kovalent bağ (Özkan, 1983)

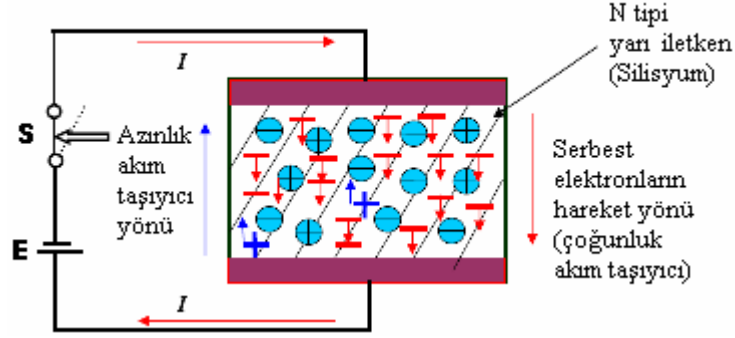
P tipi silisyumda ısı ve ışık emişi sonunda kopan kovalent bağlar dolayısıyla bir miktar serbest elektron da bulunmaktadır. Fakat çoğunlukta bulunan ve P tipi silisyuma asıl özelliğini kazandıran alıcı atomları ile delikler olduğundan şekillerde sadece bunlar gösterilmektedir (Şekil 3.7). Ancak alıcı atomlar negatif iyon halinde olmalarına rağmen, kovalent bağı bulunduğundan akım taşıyıcı özelliğine sahip değildirler. Negatif uzay yükü halinde kalacaklardır. Bu nedenle daire içerisine alınmışlardır. İletim oyukları tarafından sağlanmaktadır (Özkan, 1983).



Şekil 3.7 P tipi silisyum kristali [6]

### 3.1.3 N Tipi Yarı İletkende Akım Yönü ve Elektron Hareketi

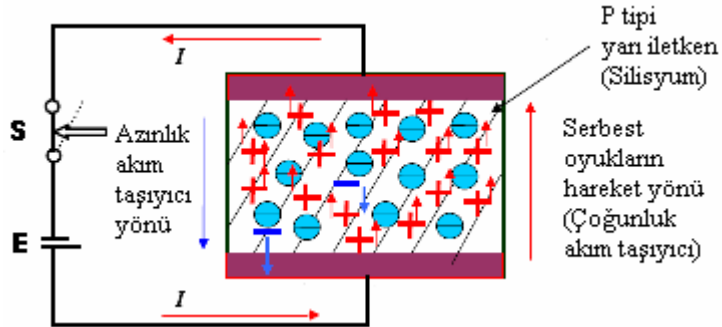
N tipi yarı iletkene bir gerilim uygulandığında, akım yönü gerilim kaynağının kutuplarına göre yön değiştirir. Bunun nedeni N tipi yarı iletkeninde mevcut olan negatif (-) yüklü çoğunluk akım taşıyıcılarının gerilim kaynağının negatif kutbuna göre hareket etmesidir. Şekil 3.8 dikkatle incelendiğinde; S anahtarı kapandığında, gerilim kaynağının negatif kutbu yarı iletken içerisindeki serbest elektronları pozitif kutba doğru iteceği görülecektir. Bu akım hareketi daha önce de açıklandığı gibi çoğunluk akım taşıyıcısı elektronların hareketidir. Ancak N tipi madde içerisinde çok az oranda pozitif yüklü oyukların olduğu hatırlanırsa; bu oyukların akım yönü de gerilim kaynağının bağlantı şekline göre elektron akış yönünün tam tersi olacaktır. Yani negatif yüklü elektronlar, kaynağın negatif kutbu tarafından itilerek pozitif kutup tarafından çekilecek; pozitif yüklü oyuklar ise pozitif kutup tarafından itilerek, negatif kutup tarafından çekilecektir.



Şekil 3.8 N tipi yarı iletkende akım geçişi [6]

### 3.1.4 P Tipi Yarı İletkende Akım Yönü ve Elektron Hareketi

P tipi yarı iletken bir gerilim uygulandığında, akım yönü N tipi yarı iletken olduğu gibi gerilim kaynağının kutuplarına göre yön değiştirir. Bunun nedeni P tipi yarı iletken mevcut olan pozitif yüklü çoğunluk akım taşıyıcılarının gerilim kaynağının negatif kutbuna göre hareket etmesidir. Şekil 3.9 dikkatle incelendiğinde; S anahtarı kapandığında, gerilim kaynağının negatif kutbunun yarı iletken içerisindeki serbest oyukları kendine çekeceği görülecektir. Bu akım hareketi çoğunluk akım taşıyıcısı oyukların hareketidir. Ancak N tipi madde içerisinde çok az oranda pozitif yüklü oyukların oluştuğu gibi; P tipi madde içerisinde de çok az oranda negatif yüklü elektron bulunabilir.

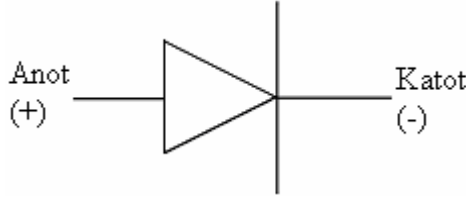


Şekil 3.9 P tipi yarı iletkende akım geçişi [6]

Dolayısıyla bu elektronların akım yönü de gerilim kaynağının bağlantı şekline göre oyuk akış yönünün tam tersi olacaktır. Yani pozitif yüklü oyuklar kaynağın negatif kutbu tarafından çekilerek pozitif kutbu tarafından itilecek; negatif yüklü elektronlar ise kaynağın negatif kutbu tarafından itilerek, pozitif kutbu tarafından çekilecektir [6].

## 4. DİYOT

Diyotlar, yalnızca bir yönde akım geçiren devre elemanlarıdır. Diğer bir deyimle, bir yöndeki dirençleri ihmal edilebilecek kadar küçük, öbür yöndeki dirençleri ise çok büyük olan elemanlardır. Direncin küçük olduğu yöne "doğru yön", büyük olduğu yöne "ters yön" denir. Diyot sembolü, aşağıda görüldüğü gibi, akım geçiş yönünü gösteren bir ok şeklindedir.



Şekil 4.1 Diyodun Sembolü

Ayrıca, diyodun uçları pozitif (+) ve negatif (-) işaretleri ile de belirlenir. "+" uca anot, "-" uca katot denir. Diyodun anoduna, gerilim kaynağının pozitif (+) kutbu, katoduna kaynağın negatif (-) kutbu gelecek şekilde gerilim uygulandığında diyot ilettime geçer [9].

### 4.1 Diyodun Kullanım Alanları

Diyotlardan, elektrik alanında redresör (doğrultucu), elektronikte ise; doğrultucu, detektör, anahtar olarak çeşitli amaçlar için yararlanılmaktadır. Bilgisayar, radyo, televizyon, cep telefonu, otomatik kapı, lazer güvenlik sistemleri, dokunmatik ekranlar ve barkod okuyucuları gibi pek çok alanda diyotlar kullanım alanı bulmaktadır.

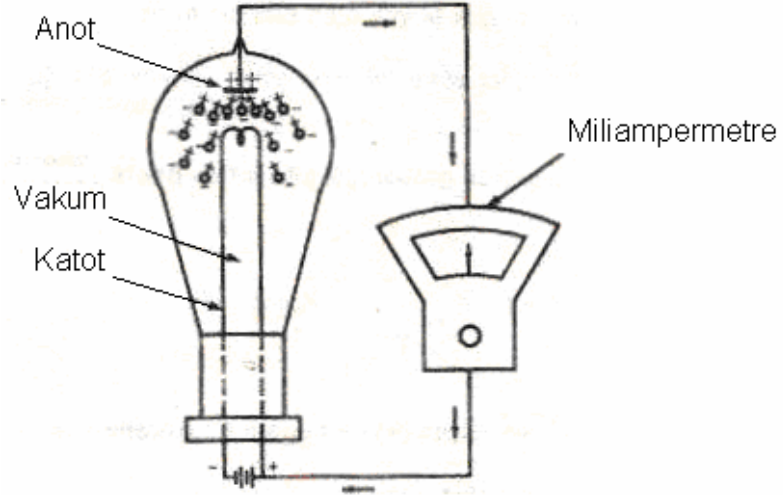
### 4.2 Diyotların Yapılarına Göre Ayırımı

Diyotlar başlıca üç ana gruba ayrılır:

- 1) Lamba diyotlar
- 2) Metal diyotlar
- 3) Yarı iletken diyotlar

#### 4.2.1 Lamba Diyotlar

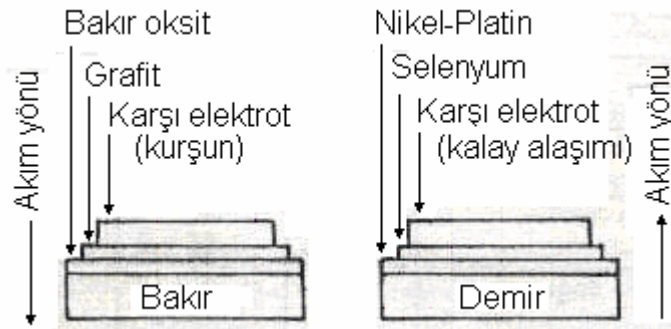
Lamba diyotlar en yaygın biçimde redresör ve detektör olarak kullanılmıştır. Şekil 4.2'de sıcak katotlu lamba diyodun iç görünüşü ve çalışma şekli verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi ısınan katottan fırlayan elektronlar atom tarafından çekilmekte ve devreden tek yönlü bir akım akışı sağlanmaktadır. Eskiden kalanların dışında bu tür diyotlar artık kullanılmamaktadır.



Şekil 4.2 Lamba diyodun çalışma şekli [9]

#### 4.2.2 Metal Diyotlar

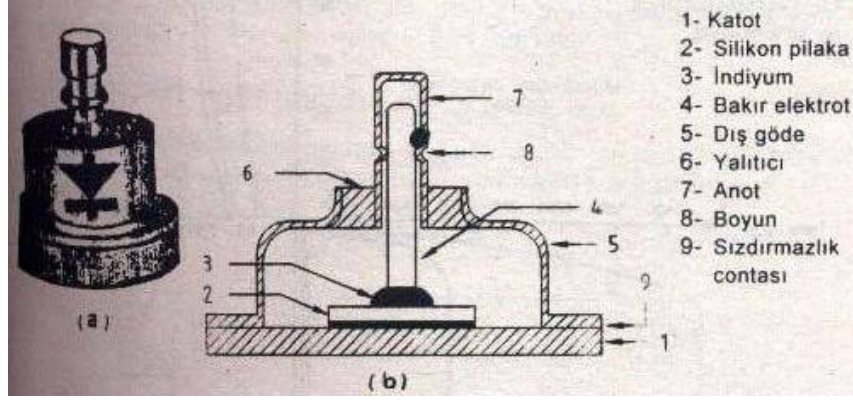
Bakır oksit ( $\text{CuO}$ ) ve selenyumlu diyotlar bu gruba girmektedir. Bakır oksitli diyotlar ölçü aletleri ve telekomünikasyon devreleri gibi küçük gerilim ve küçük güçle çalışan devrelerde, selenyum diyotlar ise birkaç kilowatt 'a kadar çıkan güçlü devrelerde kullanılır. Şekil 4.3'de metal diyotların kesiti gösterilmiştir.



Şekil 4.3 Metal diyotların kesiti a) bakır oksit b) selenyum [9]

#### 4.2.3 Yarı İletken Diyotlar

Yarı iletken diyotlar, P ve N tipi germanyum veya silikon yarı iletken kristallerinin bazı işlemler uygulanarak bir araya getirilmesiyle elde edilen diyotlardır. Hem elektrikte hem de elektronikte kullanılmaktadır. Şekil 4.4'te tipik bir örnek olarak kuvvetli akımda kullanılan bir silikon diyot verilmiştir.



Şekil 4.4 200 A'lik bir silikon diyot a) genel görünüşü, b) kesiti [9]

Çizelge 4.1'de metal ve yarı iletken diyotlara ait bazı değerler verilmektedir. Bu çizelge diyotların birbirlerine göre kıyaslanma olanağını vermektedir [9].

Çizelge 4.1 Bazı metal ve yarı iletken diyotlarının karakteristik değerleri

DİYOT KARAKTERİSTİKLERİ	Birimi	DİYOT CİNSİ		
		Selenyum	Germanyum	Silikon
Ters yöndeki dayanma gerilimi	V	40-60	500-800	1500-4000
Aktif yüzey akım yoğunluğu	A/cm <sup>2</sup>	0,89-0,9	100-300	100-300
Maksimum doğru yön akımı	A	400	200	1000
Gerilim düşümü	V	0,6-1	0,6	1,2
Maksimum dayanma sıcaklığı	°C	80 °C	65 °C	140 °C
Ters yön akımının doğru yön akımına oranı	IR/ID	0,1-0,03	0,0002	0,00001

### 4.3 Diyotlarda Çalışma Sıcaklığı

Her elektronik devre elemanında olduğu gibi diyotlarda da ortam sıcaklığı çok önemlidir. Yani, diyodun sıcaklığı arttıkça karakteristik özelliklerinde de değişimler olmaktadır. Bu nedenle, germanyumdan yapılmış diyotların sıcaklığı 90°C'yi, silisyum diyotların sıcaklığı ise 175°C'yi geçmemelidir [10].

Sıcaklık yükselmesi metal ve yarı iletken diyotlarda hem doğru hem de ters yöndeki dayanımı azaltmaktadır. Bu bakımdan büyük akımlı devrelerde özel soğutma tedbirleri almak gerekir.

Örnek olarak; soğutmasız en çok 200 A geçirebilen bir silikon diyodu daha büyük bir akımda kullanmak istersek soğutucu gerekmektedir (Özkan, 1983).

Diyotların gövde sıcaklığının yükselmesine, elemanın içinde doğan ısı neden olur. Diyotta oluşan ısı da, elemandan geçen akım ve eleman üzerine düşen gerilimle doğru orantılı olarak artar.

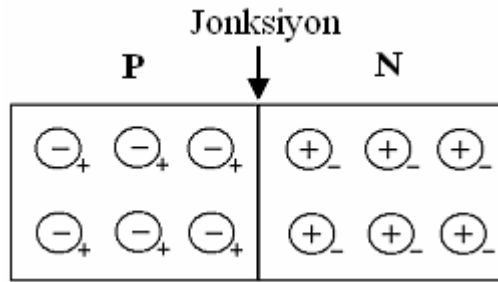
Bir diyot önerilen akım değerinde güvenli olarak çalışır. Yani, gövde sıcaklığının değeri tehlikeli düzeye çıkmaz. Diyottan yüksek akım geçirilirse, sıcaklık yükselir. Diyotlar alüminyum plaka, vantilatör, fan vb. ile soğutulursa, yüksek akımlardaki dayanıklılıkları artar [10].

## 5. YARI İLETKEN DİYOTLARIN YAPISI ve ÇALIŞMASI

Yarı iletken diyotlar, temel yapısı bakımından, yüzey birleşmeli (jonksiyon) diyotlar ve nokta temaslı diyotlar olmak üzere iki grup altında toplanabilir. Yarı iletken diyotlar, ilk olarak nokta temaslı kristal diyot halinde kullanıma girmiştir. Zamanla bunların yerini yüzey birleşmeli diyotlar almıştır [9].

### 5.1 Yüzey Birleşmeli Diyodun Yapısı ve Çalışması

Yüzey birleşmeli diyot, diğer adıyla jonksiyon diyot, yarı iletken diyotların büyük çoğunluğunun genel adıdır. P ve N tipi kristallerin, özel yöntemler ile, Şekil 5.1'de görüldüğü gibi, yüzeysel olarak birleştirilmesi yoluyla elde edilir. Kristallerin birleşme yüzeyine jonksiyon denilmektedir. Jonksiyon diyot deyimi de buradan gelmektedir.



Şekil 5.1 Jonksiyon diyot (⊖): alıcı atomlar , (+) : verici atomlar, - : serbest elektronlar , + : delikler (Özkan, 1983)

Diyodun P bölgesinden çıkarılan bağlantı ucuna anot ucu, N bölgesinden çıkarılan bağlantı ucuna da katot ucu denir. Anot (+), katot (-) ile gösterilir.

#### 5.1.1 Gerilim Uygulanmamış Diyodun Durumu

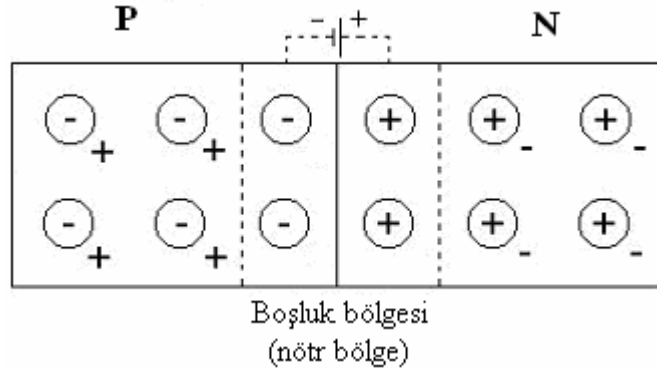
Gerilim uygulanmamış olan diyoda, “polarmasız diyot” denir. Şekil 5.2’ de olduğu gibi N tipi kristalin birleşme yüzeyine yakın kısmındaki serbest elektronlar, P tipi kristaldeki pozitif (+) elektrik yüklerinin, yani pozitif elektrik yüklü atomların, çekme kuvveti etkisiyle birleşme yüzeyini geçerek, bu yüzeye yakın atomlardaki elektron boşluklarını doldururlar ve kovalent bağ kurarak P kristali içerisinde nötr (etkimesiz) bir bölge oluştururlar.

N tipi kristalin belirli bir bölümündeki elektronların tamamı P tipi kristale geçtiğinden, N tarafında da nötr bir bölge oluşur. P kristali nötr bölgesinin gerisinde kalan pozitif elektrik yüklü atomların çekme kuvveti, N tipi kristalin nötr bölgesinin öbür tarafında kalmış olan elektronları çekmeye yetmeyeceğinden belirli bir geçişten sonra elektron akışı duracaktır.

Sonuçta, birleşme yüzeyinin (jonksiyonun) iki tarafında hareketli elektriksel yükü bulunmayan bir boşluk bölgesi oluşur [9].

### Boşluk bölgesinin pil ile tanımlanması:

Boşluk bölgesinin özelliğini daha iyi tanımlayabilmek için, Şekil 5.2'de görüldüğü gibi, pozitif kutbu N tipi kristale, yaklaşık 0,5 V 'luk bir pil bağlanmış gibi düşünülür. Pilin "+" kutbu, serbest elektronları çeker ve "-" kutbu da, "+" atomlara elektron vererek onları nötr hale getirir. Böylece boşluk bölgesi oluşur.



Şekil 5.2 Yüzey birleşmeli diyotta boşluk bölgesinin pil ile gösterilişi (Özkan, 1983)

### 5.1.2 Gerilim Uygulanan Diyodun Durumu

Gerilim uygulanmış olan diyoda, “polarmalı” diyot denir. Yapılan işleme de, diyodun polarılması denir. Polarmanın Türkçe karşılığı “kutuplandırma”dır. Yani, gerilim kaynağının "+" ve "-" kutuplarının bağlanmasıdır.

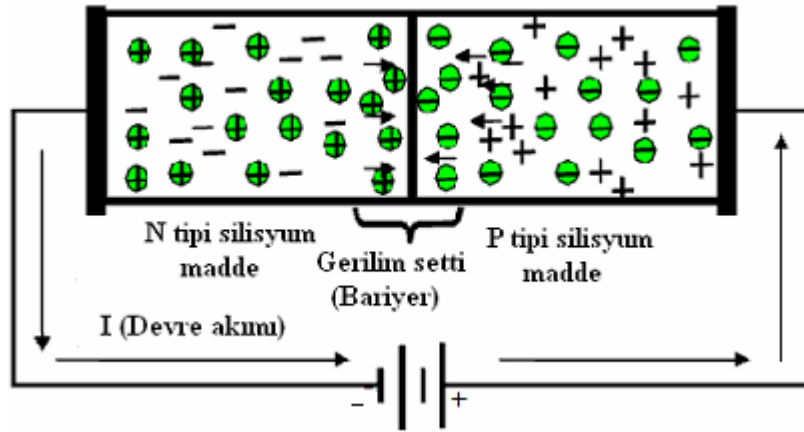
Gerilim kaynağının bağlanış şekline göre, polarma şu iki şekilde olur:

- 1) Doğru polarma
- 2) Ters polarma

#### 5.1.2.1 Doğru Polarma (Uyarma)

Diyot içerisinde sürekli akım akışı sağlayabilmek için, diyodun iki ucuna, kutupları uygun gelecek şekilde bir DC gerilim kaynağı bağlamak gerekir. Kaynağın negatif ucu N tipi kristale, pozitif ucu da P tipi kristale bağlandığında diyottan sürekli akım akacaktır. Gerilim kaynağının sürekli akım akıtacak yönde bağlanmasına, “doğru polarma” denir. Diyodun uçları arasındaki gerilim için de “polarma” veya “polarizasyon gerilimi” deyimleri kullanılır (Özkan, 1983).

Şekil 5.3'ten de anlaşılacağı gibi, doğru yönde polarılmış diyotta, N bölgesindeki serbest elektronlar, gerilim kaynağının negatif kutbu tarafından itilir, pozitif kutbu tarafından çekilir. Benzer şekilde, P bölgesi pozitif elektrik yükleri de kaynağın pozitif kutbu tarafından itilir, negatif kutbu tarafından çekilir. Bu sırada, pozitif elektrik yüklerinin tersi yönde hareket eden elektronlar da, P bölgesinden çıkarak kaynağın pozitif (+) kutbuna doğru akar. P bölgesinden kaynağa giden her elektrona karşılık, kaynağın negatif kutbundan çıkan bir elektron da N bölgesine gelir. Böylece devrede bir akım doğar [9].

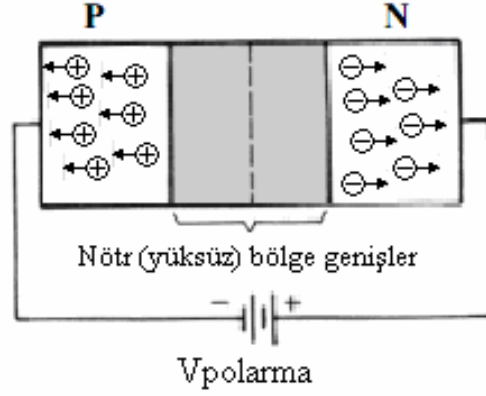


Şekil 5.3 Diyodun doğru polarmalı bağlantısı [6]

Bir diyottan geçirilebilecek olan akımın büyüklüğü diyot türüne ve yapısına göre değişir. Geçirilebilecek maksimum akım değeri diyot kataloglarında verilmiştir. Eğer akımın büyük değerlere ulaşmasına izin verilirse, meydana gelen sıcaklık diyodun yapısını etkiler ve diyot bozular. Böyle bir durumu önlemek için, diyoda seri bir R direncinin bağlanmasında yarar vardır. R direncinin seçimi diyodun akım kapasitesine ve gerilim kaynağının büyüklüğüne göre yapılır [9].

#### 5.1.2.2 Ters Polarma (Uyarma)

Diyoda yukarıda belirtilenin tersi yönünde, yani gerilim kaynağının negatif ucu P tipi kristale, pozitif ucu N tipi kristale gelecek şekilde bağlantı yapılırsa diyot çok büyük bir direnç gösterecek ve akım akışına engel olacaktır. Bu halde diyot ters uyarmalıdır (polarmalıdır) denir. Büyük direnç yönüne de diyodun ters yönü adı verilmektedir (Özkan, 1983).



Şekil 5.4 Diyodun ters polarmalı bağlantısı [9]

P bölgesindeki pozitif elektrik yükleri (oyuklar), kaynağın negatif kutbu tarafından, N bölgesindeki serbest elektronlar ise pozitif kutbu tarafından çekilecek ve jonksiyondan herhangi bir akım geçmeyecektir. Bu durumda, ortadaki boşluk bölgesi de büyümektedir [9].

## 5.2 Yüzey Birleşmeli Diyodun Gerilim - Akım Bağlantısı ve Direnç Değerleri

Doğru uyarma durumunda, germanyum diyot 0,2–0,3 V civarında, silikon diyot ise 0,6-0,8 V civarında iletme geçmektedir. İletime geçiş gerilimine eşik veya başlangıç gerilimi denir. Diyodun bu gerilim değerlerinden sonra hemen iletme geçmesinin nedeni birleşme yüzeyinin iki yanındaki nötr bölgedir. Elektronlar, ancak yukarıda belirtilen gerilimlerden sonra bu bölgeyi geçebilmektedir.

Ters uyarma durumunda ise, akım belirli bir gerilime kadar ancak mikroamper mertebesinde önemsenmeyecek kadar küçük olmakta, bu gerilimi aşınca ise birden büyümektedir. Ters akımın birden büyümesi haline, diyodun delinmesi (zener olayı), bu andaki gerilime de delinme (zener) gerilimi denmektedir.

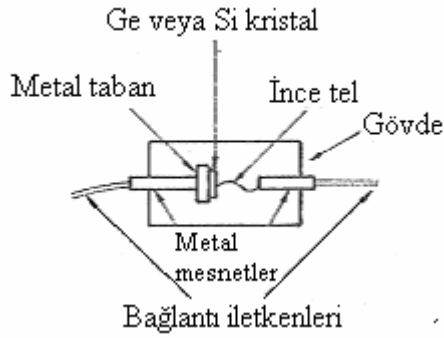
Ters uyarma halinde akan az miktardaki akım, daha önce anlatıldığı gibi azınlık taşıyıcıları olarak P bölgesinde bulunan serbest elektronlar ile N bölgesinde bulunan deliklerden oluşmaktadır.

Zener olayında ters akımın birden büyümesinin nedeni ise ; uygulanan gerilimin büyümesiyle valans elektronlara verilen enerji de arttığından, daha önceki bölümlerde anlatıldığı gibi, elektronlar valans bandından iletkenlik bandına atlamakta ve büyük bir akımın doğmasına yol açmaktadır.

Sonuç olarak, diyot doğru beslemede küçük dirençli, bir devre elemanı, ters beslenmede ise büyük dirençli bir devre elemanı niteliği göstermekte ve bu özelliği nedeniyle, akımın tek yönde akmasını sağlamaktadır.

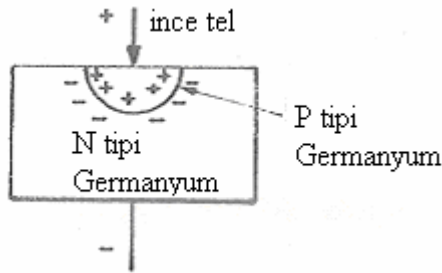
### 5.3 Nokta Temaslı Diyotlar

Bu gün nokta temaslı diyotların yerini her ne kadar jonksiyon diyotlar almış olmasına rağmen, yine de elektrotları arasındaki kapasitenin çok küçük olması nedeniyle bazı kullanılmayan alanları bulunmaktadır. Nokta temaslı germanyum veya silikon bir diyodun yapısı kabaca Şekil 5.5 'de görüldüğü gibidir. Ortalama uzunluğu 6-8 mm, çapı ise 2-2,5 mm civarındadır. N tipi kristali elde etmek için, katkı maddesi olarak genellikle germanyum için arsenik, silikon için fosforlu alüminyum kullanılmaktadır.



Şekil 5.5 Nokta temaslı diyot (Özkan, 1983)

Diyodun yapımı sırasındaki en önemli dönem fosfor bronz telden N tipi kristale büyük değerli bir akım akıtılmasıdır. Akımın etkisiyle telin kristale temas ettiği yerde çok küçük çapta bir P tipi kristal meydana gelmekte ve böylece PN diyodu elde edilmektedir.



Şekil 5.6 Nokta temaslı diyotta P bölgesinin oluşumu (Özkan, 1983)

Bu oluşum Şekil 5.6'da gösterilmiştir. Çalışma şekli PN jonksiyon diyodun aynısıdır. Kristal, gövde tele göre ne kadar negatif olursa iletkenlik o derecede büyüyecektir. N bölgesinde elektronlar, P bölgesinde ise delikler taşıyıcı görevini yapmaktadır. Kristal, gövde tele göre ne kadar negatif olursa iletkenlik o derecede büyüyecektir. N bölgesinde elektronlar, P bölgesinde ise delikler taşıyıcı görevini yapmaktadır.

Nokta temaslı silikon diyotlar en çok mikro dalga karıştırıcısında, televizyonda, germanyum diyotlar ise radyo frekans ölçü aletlerinde (voltmetre, dalgametre, vs.) kullanılır.

Nokta temaslı germanyum fosfor diyotların diğer bir özelliği de, doğru yönde küçük gerilim uygulamasıyla akım geçirmesidir (Özkan, 1983).

## 6. ZİRKONYUM

### 6.1 Zirkonyumun Tarihçesi

Alman kimyacı Martin Heinrich Klaproth, zirkon ( $ZrSiO_4$ ) mineralinin analizi sırasında yeni bir element olan zirkonyumu keşfetmiştir. Zirkonyum adının, Farsça'da altın gibi anlamında olan "zargün"den geldiğine inanılır. 1824 yılında ise İsveçli kimyacı Jons Jacob Berzelius tarafından zirkonyum metali tek başına elde edilmiştir fakat zirkonyumun tamamen saf halde elde edilmesi 1925 yılında Van de Arkel ve De Boer tarafından gerçekleştirilmiştir (Brown vd., 2005).

Zirkonyumun saf halde elde edilmesindeki en büyük zorluk, zirkonyum cevherlerinde her zaman safsızlık olarak bulunan hafniyumla benzer kimyasal özellikler göstermesidir (Brown vd., 2005). 1922'ye kadar zirkonyum ve bileşiklerinin az miktarda, atom numarası 72 olan hafniyum elementini içerdiği bilinmiyordu. Hafniyum elementinin varlığı, 1870 yılında D. I. Mendeleev tarafından öngörülmüştür. 1922'de Hevesy ve Coster, Norveç ve Grönland zirkonlarının X-ray Spektroskopisi araştırmaları sırasında atom numarası 72 olan hafniyum elementinin varlığını tespit etmişlerdir (Elinson ve Petrov, 1969; Brown vd., 2005).

En yaygın zirkonyum mineralleri, zirkon ( $ZrSiO_4$ ) ve baddeleyit ( $ZrO_2$ )'tir. Baddeleyit isminin, bu minerali 1892'de Sri Lanka'da keşfeden Joseph Baddeley'in isminden geldiği bilinmektedir [11].

Zirkonyum mineralleri doğada yaygın olarak bulunmaktadır. Yer kabuğunun %0,028'ini teşkil eder. Tabiatta bakır, nikel, çinko, kurşun ve yaygın olarak kullanılan çok sayıda metalden daha fazla bulunur. Zirkonyum içerdiği bilinen minerallerin sayısı otuzdan fazla olmasına rağmen bu minerallerden sadece baddeleyit ( $ZrO_2$ ) ve özellikle zirkon ( $ZrSiO_4$ ) günümüzde endüstriyel öneme sahiptir.

Saf zirkonyum, değerli pek çok fiziksel ve kimyasal özelliğe sahiptir. Örneğin zirkonyum düşük nötron yakalama tesir kesitine, iyi mekaniksel özelliklere sahiptir ve yüksek korozyon direnci gösterir. Bu nedenle zirkonyum, atom ve kimya mühendisliği başta olmak üzere metalurjide, seramik endüstrisinde, değerli taş yapımında, tıpta ve daha birçok alanda kullanılmaktadır (Elinson ve Petrov, 1969).

### 6.2 Zirkonyum Hakkında Genel Bilgi

Zirkonyum (Zr), periyodik tablonun 4B grubunda yer alan, titanyumun alt grubunda bulunan kimyasal bir elementtir. Bir geçiş elementi olan zirkonyumun atom numarası 40, atom ağırlığı

91,22'dir. Elektron düzeni  $[\text{Kr}]4d^25s^2$  şeklindedir. Paslanmaz çelik görünümünde gümüş gibi bir metaldir.

Zr ve Hf periyodik tablodaki homolog elementlerdendir. Kimyasal özellikleri benzerdir. Zr ve Hf'un birbirinden ayrılması çok zordur. Çöktürme, basit ekstraksiyon veya basit iyon değiştirme yöntemleri ile ayrılamazlar. Hf ve Zr elementlerinin bazı fiziksel özellikleri Çizelge 6.1'de gösterilmektedir (Seçilmiş, 2004).

Çizelge 6.1 Zirkonyum ve hafniyumun bazı fiziksel özellikleri (Elinson ve Petrov, 1969; Seçilmiş, 2004)

<b>Fiziksel Özellikleri</b>	<b>Zirkonyum</b>	<b>Hafniyum</b>
Atom numarası	40	72
Atom ağırlığı	91,22	178,49
Erime noktası, °C	1830 ± 40	2222 ± 30
Kaynama noktası, °C	2900	3100
Yoğunluk, g/cm <sup>3</sup>	6,49	13,01 – 13,09
Nötron tutma tesir kesiti, barn	0,18 ± 0,02	115 ± 5
25°C'de elektrik direnci, ohm.cm	40×10 <sup>-6</sup>	35×10 <sup>-6</sup>
Elektronik konfigürasyonu	$[\text{Kr}]4d^25s^2$	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^26s^2$

Atom ağırlığı 91,22 olan zirkonyum,  $\text{Zr}^{90}$  (%51,46),  $\text{Zr}^{91}$  (%11,23),  $\text{Zr}^{92}$  (%17,11),  $\text{Zr}^{94}$  (%17,40), ve  $\text{Zr}^{96}$  (%2,80) olmak üzere bu beş kararlı izotopun karışımıdır. Zirkonyumun 86, 87, 88, 89, 93, 95 ve 97 kütle numaralı kararsız izotopları yapay olarak üretilmektedir. En önemli radyoaktif zirkonyum izotopları  $\text{Zr}^{89}$  ve  $\text{Zr}^{95}$  (yarılanma ömürleri sırasıyla 3,34 ve 65 gündür)'tir.

Zirkonyum çekirdeğinin nötron tutma tesir kesiti, ( $\sigma = 0,18$  barn), demir ( $\sigma = 2,53$  barn), nikel ( $\sigma = 4,60$  barn) veya bakır ( $\sigma = 3,69$  barn) gibi metallerin nötron tutma tesir kesiti ile karşılaştırıldığında oldukça küçüktür. Hafniyumun nötron yakalama tesir kesiti ( $\sigma = 115$  barn), zirkonyumunkine göre çok daha büyüktür.

Zirkonyumun değeri 2, 3 veya 4 olabilmektedir. Bileşiklerinin kararlılığı yüksek değeri artmaktadır. 2 ve 3 değeri zirkonyum bileşikleri bilinmektedir fakat bu bileşikler kararsızdır ve güçlü indirgenme özelliğine sahiptir. Zirkonyumun karakteristik değeri +4'tür.

Zirkonyum korozyona karşı dirençlidir. Sudan, hidroklorik asit, nitrik asit, seyreltik sülfürik asit ve alkali çözeltilerden sıcakta bile etkilenmez. Florür asidinde, hidroklorik asit ve nitrik asidin karışımında çözünür. Yüksek sıcaklıklarda oksijen, azot, hidrojen, halojenler, kükürt, karbon, silikon ve bor ile güçlü bir şekilde bileşik oluşturur (Elinson ve Petrov, 1969).

### 6.3 Zirkonyumun Uygulama Alanları

Zirkonyum ve zirkonyum kimyasalları çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Tüketilen zirkonyumun %95'i zirkon ( $ZrSiO_4$ ), zirkonya ( $ZrO_2$ ) ve zirkonyum bileşikleri formunda kullanılmaktadır. Zirkonyum seramik endüstrisinde, döküm sanayinde, refrakter olarak, kimyasal işletmelerin inşasında, elektronik parçalarda, tıpta, diş hekimliğinde ve nükleer reaktörler gibi pek çok alanda kullanılmaktadır.

Zirkonyum bileşikleri ve özellikle zirkonya ( $ZrO_2$ ), üstün mekanik, termal, elektriksel, kimyasal ve optik özelliklerinden dolayı son zamanlarda endüstriyel ve bilimsel uygulamalar için ileri teknoloji malzemesi olarak dikkat çekmektedir.

#### 6.3.1 Zirkonyum Metali

Hafniyumdandan tamamen ayrılmış zirkonyum, az miktarda kalay ve niyobyum içeren alaşım uygulamalarında ve nükleer reaktörlerin yapısal parçalarında kullanılmak için üretilir. Nükleer reaktör uygulamalarında zirkonyum, 450°C'ye kadar dayanıklılık gösterir ve şekil verilebilme özelliğine sahiptir. Bu da zirkonyumun reaktör şartlarında zarar görmeyeceği anlamına gelir. Bu alaşımlar, saf sıcak su ve su buharına karşı çok iyi korozyon direnci gösterir. Zirkonyum metalinin diğer özelliği ise nötron tutma tesir kesitinin düşük olmasıdır. Bu özelliğinden dolayı zirkonyum, nükleer reaktörlerde uranyum dioksit yakıt peletlerinin muhafaza edildiği konteynır malzemesi olarak kullanılır.

Zirkonyum, yüksek korozyon direnci gerekli olduğunda, kimyasal reaktörlerin yapımında da kullanılmaktadır. Zirkonyum malzemeler, sıcak sülfürik asit içerisinde, asit konsantrasyonu %65 olana kadar kullanılabilir. Zirkonyum ayrıca hidrojen peroksit tesislerinin yapımında, akrilik filmlerde ve fiberlerde, metil metakrilat, bütıl alkol, asetik asit, formik asit ve nitrik asit soğutucu kondensatörlerde kullanılmaktadır (Manhique, 2003).

Zirkonyum folyo, fotoğraf makinesi flaş lambalarında kullanılmaktaydı. Bu uygulama, yeni fotoğraf makinelerinde farklı elektronik parçaların kullanımından dolayı artık kullanılamamaktadır. Zirkonyum tozunun nikel ile karışımı havai fişeklerde, savaş gereçlerinde ve patlayıcılarda ateşleyici olarak kullanılmaktadır (Hrovat vd., 2003).

Zirkonyum ve zirkonyumun demir, titanyum, alüminyum veya vanadyum ile olan alaşımları vakum tüplerinde, inert gaz tüplerinde ve yüksek saflık ortamı olarak yarı iletken endüstrisinde kullanılmaktadır. Isıtılmış zirkonyumun hidrojen, oksijen, azot, karbon monoksit, karbon dioksit ve geri dönüşümsüz olarak su kalıntılarını absorplama özelliği vardır. Bu gazlar absorplandığında, malzeme yığınının difüze olurlar. Böylece yeni absorpsiyon için temiz yüzeyi geride bırakmış olurlar.

Zirkonyum, yansıtıcı yüzey ajanı olarak uydularda, süper iletken mıknatıslarda, toz halinde (kurşun alaşımı) yakıcı olarak çakmak taşlarında kullanılmaktadır. Diğer bir taraftan da zirkonyum, patlayıcı karışımların bir bileşenidir.

Zirkonyum metal tozları, ateşleyici ve tutuşturucu parçalar için bir ısı kaynağıdır. Otomobillerde hava yastığının ani şişmesini sağlayan mekanizmada da zirkonyumdan yararlanılmaktadır (Hrovat vd., 2003).

Saf zirkonyum metali pek çok uygulama alanı bulmasına rağmen üretimi için kullanılan zirkonyum cevherleri, toplam cevher kullanımının sadece %4'üne karşılık gelmektedir. Amerika Birleşik Devletleri en büyük zirkonyum metali üreticisidir. A.B.D.'yi Fransa ve Ukrayna takip etmektedir.

### **6.3.2 Seramik Endüstrisinde Zirkonyum Kimyasalları**

Bu alandaki en önemli zirkonyum kimyasalları zirkon ( $ZrSiO_4$ ) ve zirkonya ( $ZrO_2$ )'dir. Zirkon, ateşe dayanıklı tuğla ve çimento üretiminde kullanılır. Yüksek kırılma indisine rağmen seramik endüstrisinde sırlamada ve emaye ile kaplamada opaklaştırıcı etkisinden yararlanır. Zirkonun yüksek kırılma indisi sırlara ve emaye kaplamalara beyaz, opak bir görüntü verir (Manhique, 2003).

Zirkon, pigmentlerin üretiminde kullanılmasından dolayı seramik endüstrisi için önemlidir. Az miktarda diğer elementlerin varlığında zirkonya ve silika, zirkonyum silikat elde etmek için yakılır. Bu elementler zirkon kafesine farklı renkler halinde girerler. Pigmentler seramik çinilerde, yemek takımlarında kullanılır. Bu pigmentler, zirkonyanın yüksek sıcaklığa karşı dayanıklı olmasından dolayı seramik uygulamaları için uygundur.

### 6.3.3 Cam Endüstrisinde Zirkonyum Kimyasalları

Cam endüstrisinde zirkonyum kimyasalları, optik camların kırılma indisinin artırılması uygulamalarında ve camın sertleştirilmesinde kullanılmaktadır. Bu amaçla zirkonya ve zirkonyum hidroksit kullanılır. Zirkonyum oksit ise camın parlatılmasında kullanılmaktadır.

Zirkonyum oksit ve zirkonyum silikat, zirkonyum içerikli ısıya dayanıklı (refrakter) malzeme olarak cam eritme fırınlarında kullanılmaktadır. Zirkonyum oksitin eklenmesi bu refrakterlerde ısıl şok direncini arttırmaktadır.

### 6.3.4 Elektronik Aletlerde Zirkonyum Kimyasalları

Zirkonyum hidroksit, zirkonyum asetat ve zirkonyum propiyonat elektro seramiklerde ve diğer özel seramiklerde kullanılmaktadır. Bu kimyasallar; sensör ve piezoelektrik malzemelerde izolasyon malzemesi olarak kullanılır. Ayrıca zirkonya da bu amaçla kullanılır.

Piezoelektrik malzemeler, mekanik enerjiyi elektrik akımına veya elektrik akımını mekanik enerjiye dönüştürür. Bu uygulamada zirkonya, kurşun zirkonat oluşturmak için kurşun ile karıştırılır. Diğer bir uygulamada ise zirkonya, seramik sensörlerde tersinir olarak oksijen absorplama kapasitesinden dolayı, oksijeni algılamada kullanılır (Manhique, 2003).

### 6.3.5 Dişçilikte Zirkonyum

Uzun yıllardır porselen uygulamalarında dayanıklılık için, porselen dişin altına metal bir alt yapı kullanılmaktaydı. Bu metal alt yapının diş etleri, diş dokusu, genel vücut sağlığı ve en önemlisi estetik yönünden mahsurları bilindiğinden, porselen alt yapısında metale alternatif bir malzeme arayışı yıllardır sürmekteydi.

Daha önce tıbbın diğer alanlarında başarıyla kullanılan zirkonyumun diş hekimliğinde porselen metalinin yerine uygulanması ile yeni bir devir açılmış oldu. Çünkü bu yeni zirkonyum alt yapı porselen kaplamalar, diş eti problemi, ve alerji yapmamasının yanında, ışık geçirme özelliği ile doğal dişlere yakın estetik ve fonksiyonun yakalanmasını sağlamıştır [11].

### 6.3.6 Nükleer Endüstrisinde Zirkonyum

Zirkonyumun en fazla kullanımı nükleer endüstrisindedir. Zirkonyum alaşımları su soğutmalı reaktörlerde nükleer (uranyum oksit) yakıt çubukları için zarf malzemesi olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Zirkonyum alaşımları paslanmaz çelik zarflardan daha avantajlıdır. Çünkü bu alaşımlar düşük nötron tutma tesir kesitine ve termal iletkenliğe sahiptir. Ayrıca

gösterdikleri mekanik direnç ve korozyon direnci çok yüksektir. Ancak nükleer endüstrisinde kullanılacak zirkonyumun hafniyumdan tamamen arındırılmış olması gerekir (Brown vd., 2005).

### **6.3.7 Diğer Alanlarda Zirkonyum Kimyasalları**

Zirkonyum oksiklorür, ve nitrat kimyasalları tekstil endüstrisinde kullanılır. Bu kimyasallar, kumaş yüzeyine su geçirmezlik ve yanmama özelliklerini vermek için eklenir.

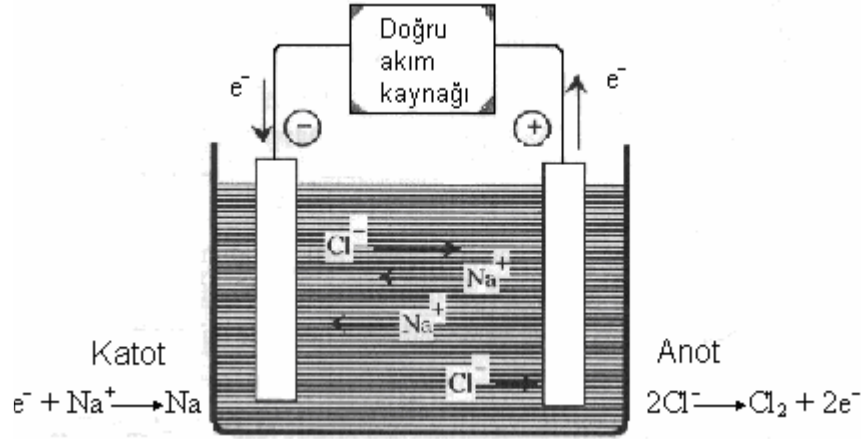
Kağıt endüstrisinde zirkonyum kimyasalları, kağıdı güçlendirmek ve suya karşı yüzey kaplamasının dayanıklılığını arttırmak için kullanılır.

Zirkonyum oksiklorür terlemeyi önleyici olarak kullanılmaktadır. Zirkonyum karbonat ve zirkonyum oksit ise deri iltihaplarını tedavi etmede kullanılmaktadır (Manhique, 2003).

## 7. ELEKTROLİTİK BAKIR KAPLAMA

### 7.1 Elektrolitik İletkenlik

Elektrik akımının yüklü iyonlar tarafından taşınması olgusuna elektrolitik iletkenlik adı verilir. Elektrolit içindeki iyonlar hareket etmedikçe elektrolitik iletkenlik gözlenmez. Elektrolitik iletkenlikten yararlanılarak erimiş tuzların ve elektrolit çözeltilerinin elektrolizi yapılır. Bu sistemlerin içerdiği yüklü taneciklere iyon, bu iyonlardan artı yüklü olanlara katyon, eksi yüklü olanlara ise anyon adı verilir. Şekil 7.1’de erimiş NaCl’ün iki inert elektrot arasındaki elektrolizi için hazırlanmış bir elektroliz hücresi şematik olarak görülmektedir (Erdik ve Sarıkaya, 2000).



Şekil 7.1 Erimiş sodyum klorürün elektrolizi ((Erdik ve Sarıkaya, 2000)

Doğru akım kaynağı elektronları soldaki elektroda pompaladığından bu elektrot eksi olarak yüklenir, sağdaki elektrottan ise elektronlar ayrıldığından bu elektrot artı olarak yüklenir. Eksi ve artı elektrotlar arasında doğan elektrik alanı etkisiyle artı yüklü Na<sup>+</sup> iyonları eksi elektroda, eksi yüklü Cl<sup>-</sup> iyonları ise artı elektroda doğru hareket ederler. Elektrolitik iletkenlikteki elektrik yükleri, katoda doğru hareket eden ve katyon adı verilen Na<sup>+</sup> iyonları ve anoda doğru hareket eden ve anyon adı verilen Cl<sup>-</sup> iyonları tarafından taşınır. İyon adı verilen bu yüklü tanecikler birbirine zıt yönlerde hareket ederler. Elektrolizde eksi elektrot katot, artı elektrot ise anot adını alır. İnert elektrotlar, elektrotlardaki tepkimelere girmezler. Elektrotlar, kimyasal dönüşümlerin olduğu katı-sıvı arayüzeyidir.

Kapalı bir devrede elektrotlardaki tepkimeler iyon hareketleri ile birlikte başlar. Katoda iyonlar (örneğin Na<sup>+</sup> iyonu) elektron alarak indirgenir, anotta ise iyonlar (Örneğin Cl<sup>-</sup> iyonu)

elektron vererek yükseltgenir. Buna göre eldeki sistem ne olursa olsun, indirgenmenin olduğu elektrot katot, yükseltgenmenin olduğu elektrot ise anottur (Erdik ve Sarıkaya, 2000).

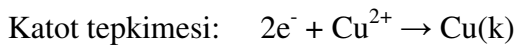
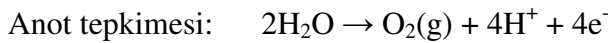
## 7.2 Elektroliz

Bir elektrolit çözelti içinden akım geçirildiğinde iyonlar elektrotlara doğru hareket eder. Elektrotlara ulaştıklarında elektron alır ya da verirler ve kimyasal bir değişim gerçekleşir. Bir elektrolit içinden akım geçirilerek oluşturulan kimyasal değişime elektroliz adı verilir. Bu alandaki ilk çalışmaların çoğu Michael Faraday tarafından gerçekleştirilmiştir. Faraday geçirilen elektrik miktarının tepkimenin ilerlemesi ile orantılı olduğunu göstermiş ve 96500 Coulomb'un çözültiden bir ekivalent gram madde (molekül ağırlığının ilgili iyonun değeri ile bölünmüş hali) ayrıştırdığını göstermiştir. 96500 Coulomb'luk elektrik miktarı Faraday (F) olarak ve yukarıda belirtilen iki sonuç Faraday'ın elektroliz yasası olarak bilinir. Elde edilen bu sonuçlara göre tüm iyonlar  $1,6 \times 10^{-19}$  Coulomb'luk elektrik (ana) birimi kadar bir elektrik taşırlar.

$$m = \frac{A}{n} \frac{Ixt}{96500} \quad (7.1)$$

Bu matematiksel ifadede m, t süresi boyunca I akımı geçirilmek suretiyle atomik ağırlığı M olan ve elektrotlarda ayrılan elementin kütesidir. Bu ifadedeki n ise reaksiyon sırasında alınan verilen elektron sayısıdır (Saraç, 1995).

Sulu bakır sülfat ( $\text{CuSO}_4$ ) çözeltisinin inert elektrotlar arasındaki elektrolizinde akım  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{SO}_4^{2-}$  iyonlarınca taşınır. Akım taşıyıcı katyot katotta indirgendiği halde, anyon anotta yükseltgenemez. Bu elektroliz sırasında anot ve katottaki yarı tepkime ve toplam tepkimeyi aşağıdaki şekilde yazabiliriz. Bu tepkimelere bakıldığında  $\text{SO}_4^{2-}$  iyonunun çözültide değişmeden kaldığı görülür.



Aynı elektroliz iki bakır elektrot arasında da yapılabilir. Sulu  $\text{CuSO}_4$  çözeltisinin bakır elektrotlar arasındaki elektrolizi Şekil 7.2'de görülmektedir. Katotta  $\text{Cu}^{2+}$  iyonları; ( $2\text{e}^- + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}$ ) denkleminde göre indirgenmesine rağmen, anotta olası üç ayrı yükseltgenme vardır. Bu yükseltgenmeleri şu şekilde sıralayabiliriz.



Bakır kaplama banyoları siyanür ve asit bazlı olarak 2 türlü hazırlanır.

### 7.3.1 Asitli Bakır Kaplama Banyoları

Asitli bakır banyoları, kısa zamanda kalın bakır tabakası kaplamak için kullanılır. Çünkü bu banyolar yüksek akım yoğunluğu ve hemen hemen teorik akım verimi değeriyle çalıştırılabilir. Bu banyolardan ayrılan bakır 2 değerlidir. Elektrotlar arasındaki mesafe düz eşyalarda en az 5cm, fazla girintili ve çıkıntılı parçalarda daha fazla olmalıdır. Yüksek akım verimi ile kaplamak ve iyi bir kaplama elde etmek için bakır sülfat çözeltisine bolca sülfürik asit katılmalıdır fakat normal çalışmalarda sülfürik asit miktarı 100g/l'den fazla olmamalıdır. Sülfürik asit iletkenliği artırır ve kaplamayı ince dokulu yapar.

Kullanılan akım şiddetine, elektrot aralığına ve kaplamadan istenilen iyiliğe göre, bakır sülfatın derişimi ve sülfürik asit miktarı değişebilir. Ancak, 100 litre su başına en az 15 kg bakır sülfat kullanmak gerektir. Akım yoğunluğu normal olarak 0,5-2 A/dm<sup>2</sup>, gerilim elektrot aralığına göre 0,5-1,5 V'tur.

Hareketsiz ve normal oda sıcaklığında çalışan banyolar için akım yoğunluğu 0,8-3 A/dm<sup>2</sup>, hareketli ve sıcak çalışan banyolar için 10 A/dm<sup>2</sup> alınır. Hareketli banyolarda akım yoğunluğu 20 A/dm<sup>2</sup>'ye bile çıkabilmektedir.

Bakırca fakir banyolar iri taneli kaplarlar. Yüksek derişimli banyolarda yüksek akım yoğunluğu ile çalışılırsa ince taneli kaplama elde edilir. Yüksek sıcaklıkta kaplama iri taneli olur. Fakat akım yoğunluğu ve sıcaklık beraberce yükselirse akım yoğunluğunun pozitif tesiri sıcaklık yükselişinin ters tepkisine üstün gelir.

Asit miktarı aynı kaldığı halde, bakır sülfat bakımından, banyo derişirse iletkenliği azalır. İnce dokulu kaplama sağlam ve sert olacağı için, akım yoğunluğunun yükselmesi kaplamayı sert ve dayanıklı yapar. Sıcaklığın yükselmesi kaplamanın bu özelliklerini azaltır. 45-50°C'den fazla sıcakta, kaplamalar bükülgenliklerinden kaybederler. En sert, dayanıklı kaplama 2-3 A/dm<sup>2</sup> akım yoğunluğu ile, en bükülgen sağlam kaplama ise 0,1-1 A/dm<sup>2</sup> akım yoğunluğuyla sağlanır (Develi, 1969).

### 7.3.2 Siyanürlü Bakır Kaplama Banyoları

Asitli banyolarının tersine siyanürlü banyolarda bakır (I) değerli olarak ayrılır. Siyanürlü banyoların ana maddesi sodyum bakır (I) siyanürdür (NaCN.CuCN ya da NaCu(CN)<sub>2</sub>). Bu banyolarda kullanılan bakır, sülfat asidi banyolarında kullanılan (II) değerli bakır yerine (I) değerlikli bakırdır. Bu çözeltilerin hazırlanmasında en uygun yol bakır siyanürün sodyum

siyanür çözeltilinde çözünmesidir. Çok zehirli bir madde olan katı sodyum siyanürün kullanımı sırasında ve özellikle asitle teması sonucu çok zehirli HCN'ün açığa çıkması nedeniyle gerekli özen gösterilmelidir.

Siyanür çözeltilindeki kaplama, asitli bakır çözeltilisinden daha az verimlidir ve siyanür çözeltilisindeki verim %80'den %50'ye kadar değişir. Düşük akım yoğunluğunun yanı sıra, siyanür çözeltilisinde bakırın birikimi, asitli bakır çözeltilisinden daha çok enerji gereksinimi gösterir. Siyanür çözeltilisinin gösterdiği direnç asidik olandan oldukça fazladır. Bu nedenle siyanür çözeltilisinde bakırın birikimi için gerekli enerji sülfat çözeltilisi için gerekli olandan çok daha fazladır.

Bakır siyanür çözeltilisi kullanılarak yapılan kaplama, çok gerekli olduğu zaman uygulanan bir yöntemdir. Genel olarak demir üzerine bakırın kaplanmasında kullanılır, nikel ve krom için de ön kaplama amacıyla tercih edilir. Aşağıda bazı siyanürlü bakır banyolarının bileşimleri verilmiştir.

Çizelge 7.1 Siyanürlü bakır banyosu bileşenleri ve çalışma şartları (Develi,1969)

Bakır siyanür, g/lt	69,6
Sodyum siyanür, g/lt	106,2
Sodyum karbonat, g/lt	78
Banyo sıcaklığı, °C	22
Akım yoğunluğu, A/dm <sup>2</sup>	2

Çizelge 7.2 İnce bakır kaplama için siyanürlü bakır banyosu bileşenleri ve çalışma şartları (Develi, 1969)

Bakır siyanür, g/lt	22,5
Sodyum siyanür, g/lt	30,0
Sodyum karbonat, g/lt	7,5
Sodyum bisülfid, g/lt	3,8
Banyo sıcaklığı, °C	32-49
Akım yoğunluğu, A/dm <sup>2</sup>	0,5-1,6
Gerilim(duran banyolarda), V	3-6
Gerilim (dönen banyolarda), V	6-12

## 7.4 Kaplamaya Etki Eden Faktörler

Kaplama sonucu oluşan metal kristal yapıdadır. Birikimin kristal yapısına etki eden faktörler; elektrolitin kimyasal bileşimi, akım yoğunluğu, hücrenin fiziksel özellikleridir (sıcaklık, karıştırma, elektrodun büyüklüğü, şekli ve birbirine uzaklığı) (Saraç, 1995).

### 7.4.1 Elektrolit

Elektrolit, normal olarak kaplanacak metali iyonik halde içeren sulu bir çözeltilidir. Bazı maddeler yüksek değerde negatif yük bırakma potansiyeline sahip olduklarından sulu çözeltileri kullanılarak kaplanamazlar. Alüminyum bu türün en göze çarpan metalidir. Alüminyum kaplama ergitilmiş tuz ya da sulu olmayan elektrolit kullanılarak gerçekleştirilir.

### 7.4.2 Katot

Kaplama banyolarında kaplanacak metal katot olarak bağlanır. Kaplamadan önce kaplanacak metale bir ön işlem uygulanması gerekir. Kaplanacak parça metalik değilse bunun önce iletken hale getirilmesi gerekir. Bu amaçla uygulanan teknik, parça üzerine uygun bir yapıştırıcı ile metal ya da grafit tozunun uygulanması, metalin kimyasal olarak ince bir film halinde çöktürülmesi, metal üzerine püskürtme gibi çeşitli işlemleri içerir. Bu işlemler cam, odun, seramik gibi çeşitli eşyalara uygulanabilir. En geniş uygulama plastik üzerinedir.

### 7.4.3 Anot

Genel olarak uygulamada kaplanacak metalin çözünebilen anodu kullanılır. Bu yolla metal iyonu derişimi sürekli olarak sabit tutulur. Elektrolitte sabit bir metal iyonu derişiminin sağlanması, anottaki akım veriminin katottakiyle aynı olmasına bağlıdır. Eğer böyle bir durum söz konusu değilse belirli aralıklarla derişimde düzeltme yapmak gerekir (Berkem, 1993).

Bazı kaplama işlemleri için çözünmeyen türden anot kullanılır. Bunlar için tanecik oluşumu söz konusu değildir. Ancak metal iyonu derişiminin başka bir kaynak tarafından beslenerek sabit tutulması gerekir (Saraç, 1995).

### 7.4.4 Konsantrasyon ve Karıştırma

Kaplamanın yapısı üzerine konsantrasyonun etkisi büyüktür. Katottaki fakirleşmeyi karşılamak amacıyla banyonun karıştırılması yararlıdır. Öte yandan karıştırma kaplamanın gücünü azalttığı gibi çamur ve safsızlıkların banyoda asılı kalmasına da neden olabilir. Dolayısıyla kaplamanın kalitesini bozar.

#### 7.4.5 Filtrasyon

Genellikle kaplama banyolarında filtrasyon işlemine gerek vardır. Endüstriyel sistemlerin çoğunda çözünmeyen taneciklerin elektrolitten sürekli olarak filtre edilmesi gerekir. Bazı hallerde istenmeyen sonuçları önlemek amacıyla filtrasyonun yanı sıra elektrolitin hazırlanması sırasında saflığın sağlanması yeterlidir. Fakat bazen elektrolitin sürekli sirküle edilmesi ve saflaştırılması gerekir. Özellikle elektrolitin karıştırıldığı ve dolayısıyla çözünmeyen maddelerin dipte çökmesine olanak verilmediği durumlarda toz ve metal tanecikleri gibi çözünmeyen safsızlıklar kaplamada çukur ve deliklerin oluşmasına neden olabilirler (Börklü, 2002).

#### 7.4.6 Akım Yoğunluğu

Burada elektrotların birim alanına isabet eden akım şiddeti yani akın yoğunluğu dikkate alınır. Akım yoğunluğu artışının kaplamanın yapısı bakımından iki etkisi vardır. Akım yoğunluğu artınca kristallerin oluşum hızı artar ve çöküntü ince yapılı olur. Akım yoğunluğu daha da artınca katot dolayında deşarj olan metal iyonları çözelti içinden gelenlerle yeterince karışlanamadığından katot dolayında bir fakirleşme meydana gelir ve bunun sonucunda kaplama homojen olmaz. Kötü kalitede oluşu gözlenir. Kaplama sırasında akım yoğunluğu devreye yerleştirilen bir ampermetre ile kontrol edilebilir.

#### 7.4.7 Sıcaklık

Kaplama banyosundaki sıcaklığın artması genellikle metal tuzunun çözünürlünü ve çözeltilinin iletkenliğini artırır. Uygulamada kaplama sıcaklıkları oda ısısından kaynama noktasına kadar değişken bir aralığı kapsar.

#### 7.4.8 pH

pH, kaplama banyolarında büyük önem taşır. Kaplama çözeltileri asidik, nötral ve alkali olmak üzere üçe ayrılır. Basit metal tuzlarının kullanımı halinde çözelti asidik olmalıdır. Aksi halde alkali çözeltilerde kaplama metali hidroksiti halinde çöker. Öte yandan siyanür banyoları bazik olmalıdır. Bunun nedeni kompleks iyonların çoğunun asidik çözeltide kararsız halde bulunmasıdır. Hidrojen ya da hidroksil iyonlarının çözeltide bulunması iletkenliği artırır ve bu amaçla bazen asidin aşırısı çözeltiye eklenir. Bazı kaplama banyolarında uygun pH değerini korumak için tampon çözeltiler kullanılabilir.

#### **7.4.9 Kaplama Tankı**

Aranan başlıca özellik kaplama banyosunun bulunduğu kabın elektrolit tarafından etkilenmeyen bir maddeden yapılmış olmasıdır. Çelik tanklar alkali elektrolitler için, kurşun kaplı çelik ya da tahta tanklar asit elektrolitler için kullanılır. Soğuk çalışılan küçük banyolar için camdan yapılmış kaplar kullanılır. Bu kaplamalar hem alkali hem de asidik banyolar için elverişlidir. Ancak cam kırılabilir olması nedeniyle en çok 10–15 litrelik banyolar için kullanılabilir (Börklü, 2002).

## **8. DENEYSEL KISIM**

Yeni bir metal-metal oksit-elektrolit diyot eldesi konulu tezimin deneysel kısmında, ilk önce 2cm×5cm boyutlarında kesilmiş zirkonyum plakadan diyot elde edilmeye çalışılmıştır. Daha sonra ise elde edilen zirkonyum diyot, performansının belirlenmesi amacıyla, CuSO<sub>4</sub> çözeltisinin elektrolizinde kullanılmıştır. Deneysel kısmın son aşamasında ise; CuSO<sub>4</sub> çözeltisinden belirli zaman aralıklarında alınan numunelerle, elektroliz olan bakır miktarı titrasyon yöntemiyle tayin edilmiştir. Diyodun performansı elektroliz olan bakır miktarına göre belirlenmiştir.

### **8.1 Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar**

Öncelikle deneysel çalışma için gerekli malzeme ve cihazlar seçilip, çalışılacak parametreler belirlenmiştir. Deneylerde kullanılan tüm malzeme ve cihazlar Çizelge 8.1’de verilmektedir. Kullanılan malzeme ve cihazların tümü Yıldız Teknik Üniversitesi tarafından temin edilmiştir.

Çizelge 8.1 Deneysel çalışmada kullanılan malzemeler ve cihazlar

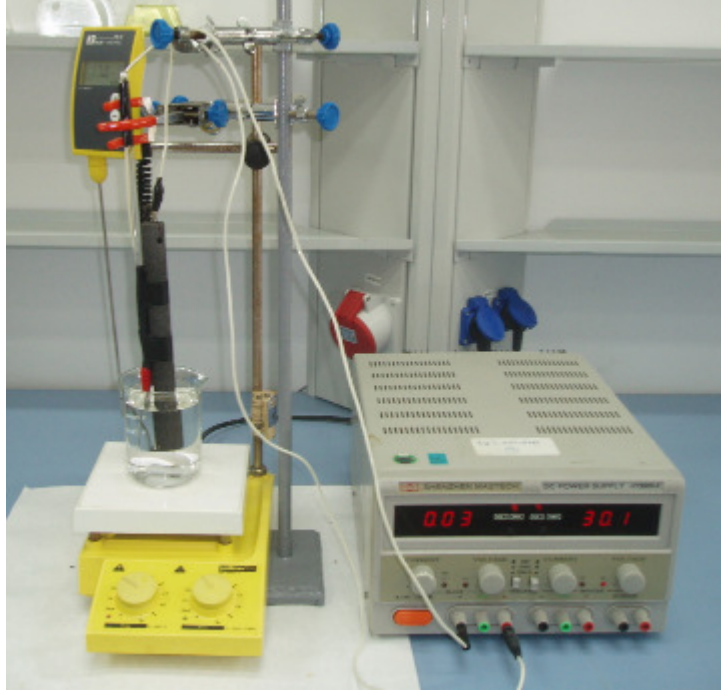
Cihaz veya Kimyasal Madde	Miktarı	Özellikleri
Manyetik Karıştırıcı	2	Yellow Line ve IKA® RH-KT/C
Düz Büret	1	Teknik Cam, 25±0,03 ml
Otomatik Pipet	2	RAININ, 1 ml ve 5 ml
Redresör	1	SHENZHEN MASTECH DC POWER SUPPLY HY3009-3
Transformatör	1	220 V'u yaklaşık 16 V'a düşürme
Sülfürik asit (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	1 L	EMBOY, %98,51, d=1,835g/cm <sup>3</sup> , M <sub>A</sub> =98 g/mol
Mangan sülfat (MnSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O)	1 kg	Merck, M <sub>A</sub> =169,02 g/mol
Bakır sülfat (CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O)	250 g	Merck, M <sub>A</sub> =249,68 g/mol
Sodyum tiosülfat (Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O)	500 g	Merck, M <sub>A</sub> =248,21 g/mol
Potasyum iyodür (KI)	1 kg	Merck, M <sub>A</sub> =166,00 g/mol
Fast Sulphon Black F	5g	ACROS ORGANICS, M <sub>A</sub> =774,63 g/mol
Zirkonyum (Zr)	1	Alfa Aesar, 0,711mm kalınlık, Saflık: %99.5
Grafit Elektrot	1	Karbon çubuk
Amonyak (NH <sub>3</sub> )	1 L	Teknik (%35 çöz.)

## 8.2 Deneyin Yapılışı

Yapılan deneysel çalışma, üç aşamadan oluşmaktadır.

### 1. Aşama

Zirkonyumdan diyot elde etmek için oluşturulan elektroliz sisteminde anot olarak zirkonyum, katot olarak da grafit kullanılmıştır. Elektroliz sistemi Şekil 8.1'de gösterilmektedir.



Şekil 8.1 Diyot görevi gören zirkonyum elektrodun elde edildiği deney düzeneği

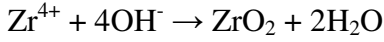
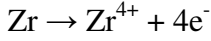
Diyot elde etmek için deneyin ilk aşamasında, zirkonyum plakasının yüzeyinde metal oksit bir tabaka oluşturulmaya çalışılmıştır. Bunun için öncelikle 200 ml'lik bir cam behere,  $MnSO_4$  ve  $H_2SO_4$ 'in belirli konsantrasyonlardaki sulu çözeltisi hazırlanmıştır. Elektroliz esnasında doğru akım kaynağı olarak kullanılan redresörün (+) ucuna zirkonyum plaka, (-) ucuna ise grafit çubuk bağlanmıştır. Zirkonyum plaka redresörün (+) ucuna bağlanmasından dolayı anot, grafit çubuk ise redresörün (-) ucuna bağlanmasından dolayı katot olarak görev yapmıştır. Elektrotların arasındaki mesafe 1,5 cm olacak şekilde ayarlanmıştır.

Elektroliz boyunca sürekli manyetik karıştırıcı ile karıştırılan elektroliz çözeltisinin sıcaklığı, istenen sıcaklık değerinde sabitlendikten sonra redresör açılarak gerilim 30 V'a ayarlanmıştır ve deney süresince de 30 V'ta sabit tutulmuştur. Deney süresi 1,5 saat olarak belirlenmiştir. Elektroliz süresince, devreye gerilim uygulanmasına rağmen devreden akım geçmediği gözlenmiştir.

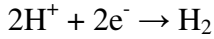
Elektroliz başlatıldıktan 1-2 dakika kadar sonra zirkonyum elektrot yüzeyinde menekşe moruna benzer bir renk değişimi gözlenmiştir. Deneyin ilerlemesiyle, zirkonyum yüzeyinde görülen menekşe moruna benzeyen renk, turkuaz-yeşil karışımı bir renge dönüşmüştür. Deneyin 1,5 saatlik süresi sona erdiğinde, redresör kapatılmış ve zirkonyum elektrot, elektroliz çözeltisinden çıkarılıp saf suyla yıkandıktan sonra kurutulmuştur.

Elektroliz, 30 V gibi yüksek bir gerilimde gerçekleştirilmiştir. Bunun nedeni düşük gerilimlerde devreden akımın geçmemesidir. Elektroliz sırasında gerçekleşen anot ve katot tepkimeleri ise aşağıda belirtilmiştir.

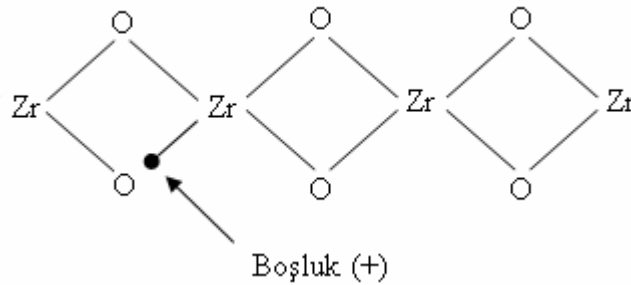
Anot tam tepkimesi:



Katot Tepkimesi:



Ancak yukarıda belirtildiği gibi, yapılan deneyde anot reaksiyonunda oluşan  $\text{ZrO}_2$  yerine  $\text{ZrO}_{(1+x)}$  oluşmuştur ve burada x'in değeri 1'den küçüktür. Bu durumda, oluşan  $\text{ZrO}_{(1+x)}$ 'in yapısında kovalent bağın tamamlanması için yeterli sayıda elektron bulunmamaktadır. Oluşan yapı elektron eksikliği nedeniyle pozitif yükü yüklenmiştir. Şekil 8.2'de görüldüğü gibi meydana gelen yapı, elektron eksikliği nedeniyle dış ortamdan elektron almaya meyillidir. Bu nedenle üzeri oksit ile kaplanmış Zr plaka P tipi yarı iletken davranışı göstermektedir.



Şekil 8.2  $\text{ZrO}_{(1+x)}$ 'in kristal yapısı

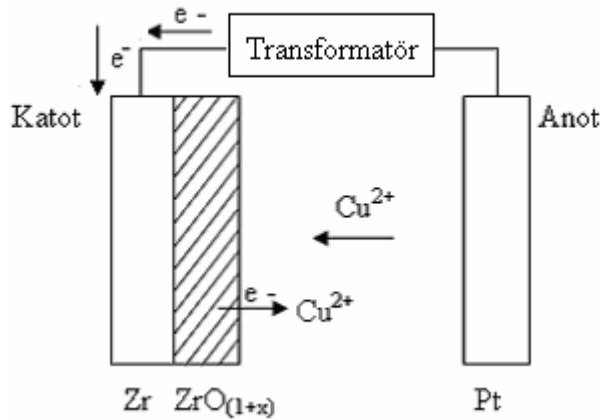
$\text{Zr}/\text{ZrO}_{(1+x)}$  elektrodunu oluşturma denemeleri, önce  $\text{MnSO}_4$  ve  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 'li ortamda yapılmıştır. Daha sonra yapılan deneylerde  $\text{MnSO}_4$ 'ün,  $\text{Zr}/\text{ZrO}_{(1+x)}$  elektrodun elde edilmesinde, pozitif bir etkisinin olmadığını anlaşılması üzerine diğer çalışmalarda yalnızca  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 'ün belli konsantrasyonlardaki sulu çözeltisi elektroliz çözeltisi olarak kullanılmıştır.

## 2. Aşama

1. aşamada zirkonyum plakanın üzerinin oksit ile kaplanmasıyla elde edilen, diyot görevi gören  $\text{Zr}/\text{ZrO}_{(1+x)}$  elektrodun performansının belirlenebilmesi amacı ile 2. aşamada sulu bakır sülfat ( $\text{CuSO}_4$ ) çözeltisinin alternatif akımla elektrolizi yapılmıştır.

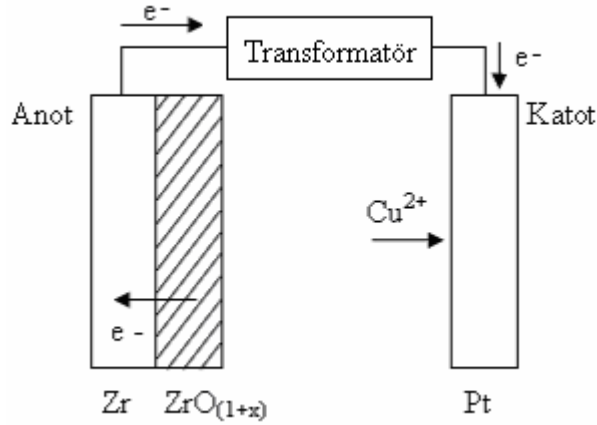
CuSO<sub>4</sub> çözeltisinin elektrolizi yapılırken, transformatörden alternatif akımın iletiildiği kablunun bir ucu Zr/ZrO<sub>(1+x)</sub> elektroda, bir ucu da platin elektroda bağlanmıştır. Transformatör alternatif akım kaynağı olup, 220 V'luk şehir elektriğini yaklaşık 16 V'a düşürmektedir. CuSO<sub>4</sub>'ın belirli konsantrasyonda sulu çözeltisi hazırlandıktan sonra elektrotların da alternatif akım kaynağına bağlanmasıyla, akım fazı açılarak CuSO<sub>4</sub> çözeltisinin elektrolizi başlatılmıştır. CuSO<sub>4</sub> elektrolizi sonunda, Zr/ZrO<sub>(1+x)</sub> elektrot üzerinde toplanan bakır miktarının platin elektrot üzerinde toplanan bakır miktarından daha fazla olduğu görülmüştür.

P tipi yarı iletken davranışı gösteren Zr/ZrO<sub>(1+x)</sub> elektroda alternatif akım verildiğinde dış devreden bu elektroda erişen elektronlar, elektrodun oksit tabakasındaki elektron eksikliğinden dolayı yapısında oluşmuş pozitif yüklü boşluğa geçmektedir. Böylece yapıdaki boşluklar vasıtasıyla, dış devreden gelen elektronlar her bir pozitif boşluktan diğer pozitif boşluğa geçer ve bu şekilde elektron akışı sağlanır. Çözelti ile Zr/ZrO<sub>(1+x)</sub> elektrot arasında bakırın indirgenme reaksiyonu ( $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}\downarrow$ ) gerçekleşir. Bu sebepten dolayı, Zr/ZrO<sub>(1+x)</sub> elektrotta toplanan bakır miktarının, platin elektrot üzerinde toplanan bakır miktarından daha fazla olduğu gözlenmiştir (Şekil 8.3). Bu durumda Zr/ZrO<sub>(1+x)</sub> elektrot katot, Pt ise anot olarak davranmaktadır. Pt üzerinde bakırın toplanmasının nedeni ise yüksek gerilimde diyotlarda kaçak akımın oluşmasıdır. Bu durum, zıt bir elektromotor kuvveti meydana getirir ve dış devreden platin üzerine gelen akım Pt üzerinde bakırın toplanmasına neden olur (Şekil 8.4).



Şekil 8.3 Cu<sup>2+</sup> iyonlarının Zr/ZrO<sub>(1+x)</sub> elektrot üzerinde indirgenmesi

Dış devreden elektronların Şekil 8.4'de gösterildiği gibi platin elektroda gelmesi durumunda ise bakır, platin elektrot üzerinde toplanmaktadır.



Şekil 8.4  $\text{Cu}^{2+}$  iyonlarının Pt elektrot üzerinde indirgenmesi

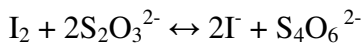
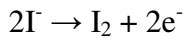
### 3. Aşama

Bakırın hem  $\text{Zr}/\text{ZrO}_{(1+x)}$  hem platin üzerinde toplanması, hem de elektroliz olan bakırın elektroliz çözeltisi içinde metalik bakır halinde çökmesi sebebiyle, elektrotlarda toplanan bakır miktarını ölçme yerine elektrolitte kalan  $\text{Cu}^{2+}$  miktarını tayin etme yoluna gidilmiştir.

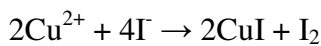
Bu aşamada; elektrolitte kalan  $\text{Cu}^{2+}$  miktarının tayini için iyodometri yöntemi kullanılmıştır. İyodometri; iyodun indirgen olarak etki ettiği ve tiyosülfat gibi indirgenlerin kullanıldığı yöntemdir ki buna da İyodometri denir. İyodometride ortama belli miktarda potasyum iyodür eklenir ve açığa çıkan iyot, tiyosülfat çözeltisi ile titre edilir.

Bu reaksiyonlarda açığa çıkan iyot  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (sodyum tiyosülfat) çözeltisi ile titre edilir (Alpdoğan vd., 2005).

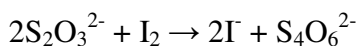
İyodometride, nişasta indikatörü ile suyla karışmayan fakat iyodu koyu renkle çözen kloroform ( $\text{CHCl}_3$ ), karbontetraklorür ( $\text{CCl}_4$ ) gibi organik çözücüler olmak üzere iki tür indikatör kullanılır. Duyarlılık bakımından birbirlerine yakın olmakla birlikte nişasta indikatörü daha çok kullanılır (Apak, 1997). Reaksiyon denklemleri şu şekildedir:



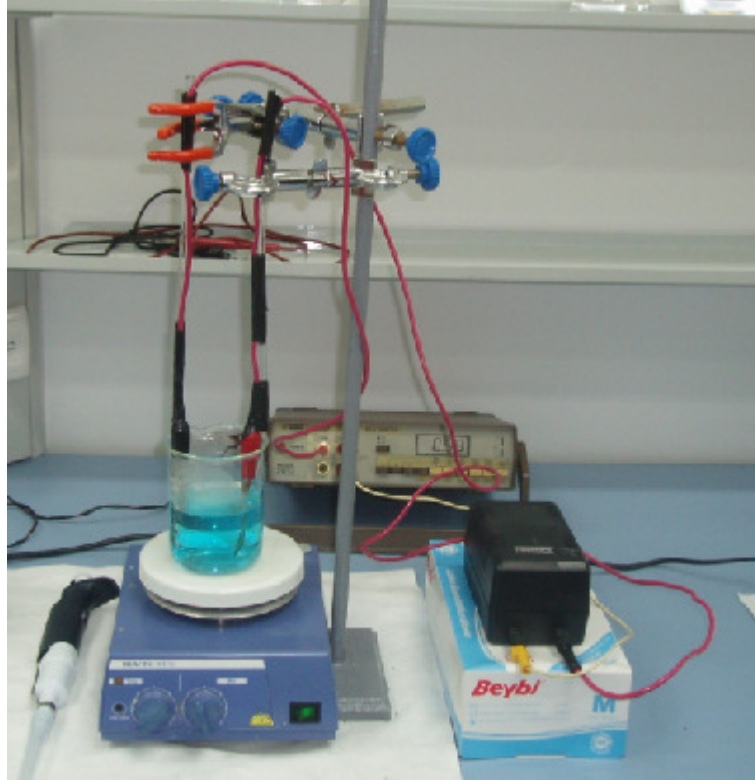
İyodometrik bakır (II) tayini aşağıdaki reaksiyona göre gerçekleşir:



Reaksiyon ürünü bakır (I) iyodür çöker ve açığa çıkan iyot, ayarlı tiyosülfat çözeltisi ile titre edilir. Reaksiyon asidik ortamda yapılır.



Yapılan çalışmada, elektrolizin yapıldığı beherdeki  $\text{CuSO}_4$  çözeltisinden, elektroliz süresince belli süreler sonunda 5 ml numune alınmıştır. Alınan 5 ml'lik örnek, distile suyla 25 ml'ye seyreltikten sonra 1 M'lık KI çözeltisinden, seyreltilmiş  $\text{CuSO}_4$  çözeltisine 5 ml eklenmiştir. Ortamın asidik olması için 1-2 damla  $\text{H}_2\text{SO}_4$  katıldıktan sonra nişasta çözeltisi de eklenerek 0,1 M sodyum tiosülfat ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) çözeltisi ile titre edilmiştir. laboratuvarında  $\text{CuSO}_4$  çözeltisinin elektrolizinin yapıldığı sistem Şekil 8.5'de gösterilmektedir.



Şekil 8.5 Laboratuvarında  $\text{CuSO}_4$  çözeltisinin elektrolizinin yapıldığı sistem

Titrasyon sonundaki sarfiyatlar kullanılarak, elektroliz olan bakır miktarı hesaplanmıştır. Elektroliz sonucu elde edilen metalik bakır miktarının hesaplanmasıyla, en iyi performansı gösteren (en fazla bakırı elektroliz eden)  $\text{Zr}/\text{ZrO}_{(1+X)}$  elektrodun hangi şartlarda elde edildiği belirlenmeye çalışılmıştır.

### 8.3 Deneysel Çalışma Sonuçları

Yapılan deneylerle, belli parametreler değiştirilerek en iyi performansı gösteren  $\text{Zr}/\text{ZrO}_{(1+X)}$  elektrodun, hangi şartlarda elde edildiği belirlenmiştir. Bu amaçla deneylerde sırası ile etkisi incelenen parametreler şunlardır:

1. Sülfürik asit ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) derişimi

2. Mangan sülfat ( $\text{MnSO}_4$ ) derişimi
3. Elektroliz çözeltilisinin sıcaklığı
4. Elektroliz süresi
5. Bakır sülfat ( $\text{CuSO}_4$ ) derişimi

### 1. Sülfürik asit ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) derişiminin etkisi

$\text{Zr}/\text{ZrO}_{(1+X)}$  elektrot elde edilirken,  $\text{MnSO}_4$  ve  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 'in belli konsantrasyonlardaki çözeltilisi hazırlanmıştır.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  derişiminin,  $\text{Zr}/\text{ZrO}_{(1+X)}$  elektrodun elde edilmesindeki etkisinin incelenmesi için;  $\text{MnSO}_4$  konsantrasyonu 0,1 M'da, elektroliz çözeltilisi sıcaklığı  $35^\circ\text{C}$ 'de, gerilim değeri ise 30 V'ta sabit tutularak, elektroliz çözeltilisine eklenen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  konsantrasyonu değiştirilmiştir.

$\text{H}_2\text{SO}_4$ 'in farklı altı konsantrasyon değeriyle elektroliz gerçekleştirilmiştir. Elde edilen altı farklı  $\text{Zr}/\text{ZrO}_{(1+X)}$  elektrot,  $\text{CuSO}_4$  çözeltilisinin elektrolizinde kullanılmış ve elektroliz olan bakır miktarı hesaplanarak,  $\text{Zr}/\text{ZrO}_{(1+X)}$  elektrotların performansı belirlenmeye çalışılmıştır.

#### • 1 no'lu elektrot

1 no'lu elektrot, 0,1 M  $\text{MnSO}_4$  ve 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  konsantrasyonlu 200ml'lik çözeltilide,  $35^\circ\text{C}$  sıcaklık ve 30 V'ta, 1,5 saat elektroliz yapılarak elde edilmiştir.

0,1 M  $\text{MnSO}_4$  çözeltilisi elde etmek için moleköl ağırlığı 168,94g/mol olan  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'dan 3,379 g alınarak 100 ml saf suda çözülmüştür.  $\text{MnSO}_4$  çözüldükten sonra üzerine saflığı %98,51, yoğunluğu  $1,835 \text{ g/cm}^3$  olan  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 'ten 5,42 ml eklenerek hacim saf su ile 200 ml'ye tamamlanmıştır. Çözelti sıcaklığı  $35^\circ\text{C}$  olunca da elektroliz başlatılmıştır. Böylece 0,1 M  $\text{MnSO}_4$  ve 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  konsantrasyonlu çözelti ile  $35^\circ\text{C}$  sabit sıcaklık ve 30 V sabit voltajda elektroliz gerçekleştirilmiştir.

Daha sonra elde edilen  $\text{Zr}/\text{ZrO}_{(1+X)}$  elektrot ile 0,1 M konsantrasyonlu  $\text{CuSO}_4$  çözeltilisinde elektrolitik bakır kaplama yapılmıştır. Bakır kaplama sırasında 30 dakika aralıklarla alınan 2 adet 5 ml'lik örnekteki  $\text{Cu}^{2+}$  miktarı iyodometri yöntemiyle belirlenmiştir (deney yapılışının 3. aşamasında belirtilen aşamalar izlenerek).

Çizelge 8.2 1 no'lu elektrotla yapılan elektrolitik bakır kaplama için  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  sarfiyatı

Elektroliz süresi (dakika)	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ Sarfiyatı (S) (ml)
0	5,10
30	5,00
60	4,77
90	4,80
120	4,65

Aşağıda yapılan hesaplamalar sonucunda elektroliz olan bakır miktarı bulunmuştur.

**t = 0 anında**

$$\begin{aligned} \text{mmol Cu}^{2+} &= (M_{\text{sodyum tiyosülfat}} \times S) / 5 \text{ ml} \times (\text{kalan CuSO}_4 \text{ çözeltisi hacmi}) \text{ ml} \\ &= (0,1 \times 5,1) \text{ mmol} / 5 \text{ ml} \times (200-10) \text{ ml} \\ &= 19,38 \text{ mmol Cu}^{2+} \end{aligned}$$

**t = 30. dakikada**

$$\begin{aligned} \text{mmol Cu}^{2+} &= (0,1 \times 5) \text{ mmol} / 5 \text{ ml} \times (200-10) \text{ ml} \\ &= 19 \text{ mmol Cu}^{2+} \end{aligned}$$

**t = 60. dakikada (başlangıçtaki)**

$$\begin{aligned} \text{mmol Cu}^{2+} &= (0,1 \times 5) \text{ mmol} / 5 \text{ ml} \times (200-20) \text{ ml} \\ &= 18 \text{ mmol Cu}^{2+} \end{aligned}$$

**t = 60. dakikada (bitimindeki)**

$$\begin{aligned} \text{mmol Cu}^{2+} &= (0,1 \times 4,77) \text{ mmol} / 5 \text{ ml} \times (200-20) \text{ ml} \\ &= 17,172 \text{ mmol Cu}^{2+} \end{aligned}$$

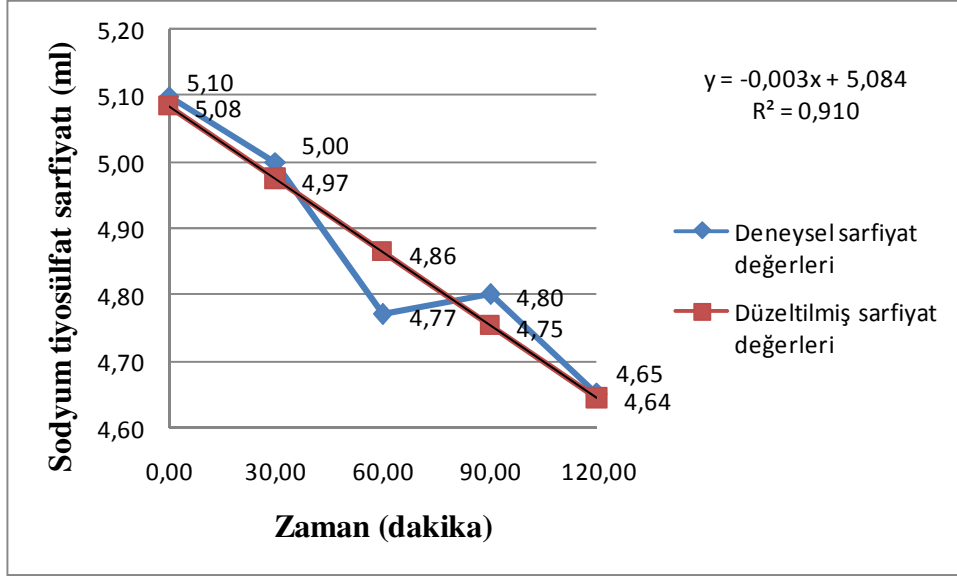
**t = 90. dakikada (başlangıçtaki)**

$$\begin{aligned} \text{mmol Cu}^{2+} &= (0,1 \times 4,77) \text{ mmol} / 5 \text{ ml} \times (200-30) \text{ ml} \\ &= 16,218 \text{ mmol Cu}^{2+} \end{aligned}$$

**t = 90. dakikada (bitimindeki)**

$$\begin{aligned} \text{mmol Cu}^{2+} &= (0,1 \times 4,75) \text{ mmol} / 5 \text{ ml} \times (200-30) \text{ ml} \\ &= 16,15 \text{ mmol Cu}^{2+} \end{aligned}$$

90. dakika sonundaki sarfiyat 4,77ml'den daha düşük olması gerekirken 4,8 ml olarak saptanmıştır. Bu nedenle lineer bir grafik çizilerek deneysel hatayı düzeltme yoluna gidilmiştir. 4,8 ml yerine grafikten bulunan 4,75 ml değeri alınarak hesaplamalar yapılmıştır.



Şekil 8.6 1 no'lu elektrotla yapılan elektrolitik bakır kaplamada zamanla  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  sarfiyatının değişimi

**t = 120. dakikada (başlangıctaki)**

$$\begin{aligned} \text{mmol Cu}^{2+} &= (0,1 \times 4,75) \text{ mmol} / 5\text{ml} \times (200-40) \text{ ml} \\ &= 15,2 \text{ mmol Cu}^{2+} \end{aligned}$$

**t = 120. dakikada (bitimindeki)**

$$\begin{aligned} \text{mmol Cu}^{2+} &= (0,1 \times 4,65) \text{ mmol} / 5\text{ml} \times (200-40) \text{ ml} \\ &= 14,88 \text{ mmol Cu}^{2+} \end{aligned}$$

$$0. \text{ dakikadaki bakır miktarı} = 19,38 \text{ mmol}$$

$$30. \text{ dakika sonunda ayrılan bakır miktarı} = 19,38 - 19 = 0,380 \text{ mmol}$$

$$60. \text{ dakika sonunda ayrılan bakır miktarı} = 18 - 17,172 = 0,828 \text{ mmol}$$

$$90. \text{ dakika sonunda ayrılan bakır miktarı} = 16,218 - 16,15 = 0,068 \text{ mmol}$$

$$60. \text{ dakika sonunda ayrılan bakır miktarı} = 15,2 - 14,88 = 0,320 \text{ mmol}$$

$$\begin{aligned} \text{Toplam ayrılan bakır miktarı} &= 0,38 + 0,828 + 0,068 + 0,32 = 1,596 \text{ mmol} \\ &= (1,596 \times 10^{-3}) \text{ mol} \times 63,5 \text{ g/mol} \\ &= 0,10135 \text{ g} \end{aligned}$$

Bir elektroliz hücresinde, 1 mol bakırın ayrışması için Faraday kanunlarına göre devreden 2 Faraday (F) elektrik geçirilmiş olması gerekir. 1 F'lık elektrik yükü 96500 Coulomb'a eşdeğerdir.

$$(1,596 \times 10^{-3} \text{ mol} / 1\text{mol}) \times 2 \text{ F} = 0,003192 \text{ F}$$

$$(0,003192 \text{ F} / 1 \text{ F}) \times 96500 \text{ C} = 308,03 \text{ C}$$

$$Q = I \times t \quad (8.1)$$

Denklem 8.1'deki formülde, Q elektrik yükünü, I akımı, t ise zamanı (saniye) temsil etmektedir.

$$308,03 = I \times (120 \times 60)$$

$$I = 0,043 \text{ A}$$

- **2 no'lu elektrot**

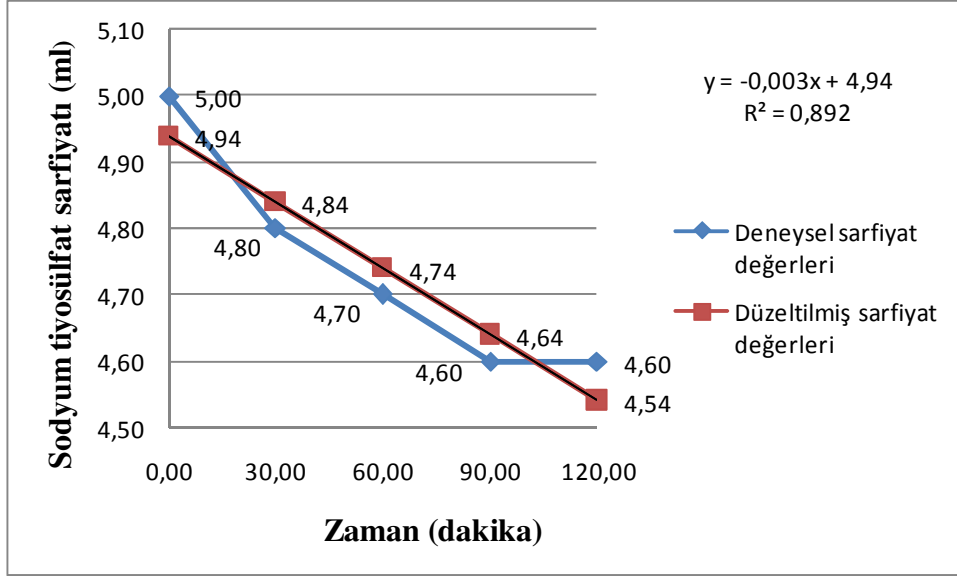
2 no'lu Zr/ZrO<sub>(1+X)</sub> elektrot, 0,1 M MnSO<sub>4</sub> ve 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonlu 200ml'lik çözeltide, 35°C sıcaklık ve 30 V'ta, 1,5 saat elektroliz yapılarak elde edilmiştir.

Daha sonra elde edilen Zr/ZrO<sub>(1+X)</sub> elektrot ile 0,1 M konsantrasyonlu CuSO<sub>4</sub> çözeltisinde elektrolitik bakır kaplama yapılmıştır. 2 no'lu elektrot ile yapılan elektrolitik bakır kaplama sonucunda elektroliz olan bakır miktarı 1 no'lu elektrotta olduğu gibi hesaplanmıştır.

Çizelge 8.3 2 no'lu elektrotla yapılan elektrolitik bakır kaplamada ayrılan bakır miktarı

Elektroliz süresi (dakika)	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Sarfiyatı (ml)	Ayrılan bakırın mol miktarı (mmol)
0	5,00	0
30	4,80	0,760
60	4,70	0,360
90	4,60	0,340
120	4,60	0,192

120. dakika sonundaki sarfiyat 4,6ml'den daha düşük olması gerekirken 4,6 ml olarak saptanmıştır. Bu nedenle lineer bir grafik çizilerek deneysel hatayı düzeltme yoluna gidilmiştir. 4,6 ml yerine grafikten bulunan 4,54 ml değeri alınarak hesaplamalar yapılmıştır.



Şekil 8.7 2 no'lu elektrotla yapılan elektrolitik bakır kaplamada zamanla  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  sarfiyatının değişimi

$$\begin{aligned} \text{Toplam ayrılan bakır miktarı} &= 0,76 + 0,36 + 0,34 + 0,192 = 1,652 \text{ mmol} \\ &= (1,652 \times 10^{-3}) \text{ mol} \times 63,5 \text{ g/mol} \\ &= 0,10490 \text{ g} \end{aligned}$$

Devreden geçen akım miktarını bulmak için:

$$\begin{aligned} (1,652 \times 10^{-3} \text{ mol} / 1 \text{ mol}) \times 2 F &= 0,003304 F \\ (0,003304 F / 1 F) \times 96500 C &= 318,836 C \end{aligned}$$

$$Q = I \times t$$

$$318,836 = I \times (120 \times 60)$$

$$I = 0,044 \text{ A}$$

- **3 no'lu elektrot**

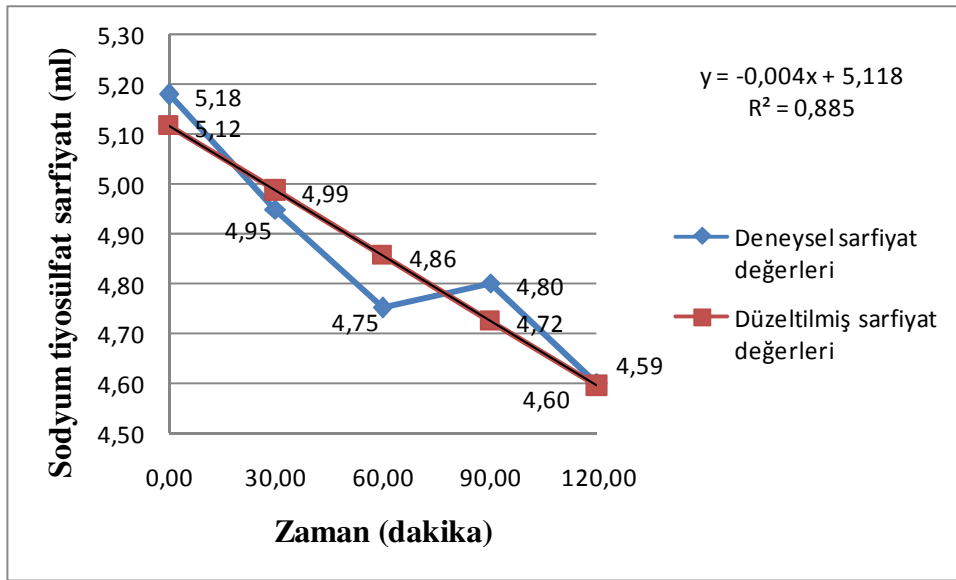
3 no'lu  $\text{Zr}/\text{ZrO}_{(1+x)}$  elektrot, 0,1 M  $\text{MnSO}_4$  ve 1,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  konsantrasyonlu 200ml'lik çözeltide, 35°C sıcaklık ve 30 V'ta, 1,5 saat elektroliz yapılarak elde edilmiştir.

3 no'lu elektrot ile yapılan elektrolitik bakır kaplama sonucunda elektroliz olan bakır miktarı, 1 no'lu elektrotta olduğu gibi hesaplanmıştır.

Çizelge 8.4 3 no'lu elektrotla yapılan elektrolitik bakır kaplamada ayrılan bakır miktarı

Elektroliz süresi (dakika)	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Sarfiyatı (ml)	Ayrılan bakırın mol miktarı (mmol)
0	5,18	0
30	4,95	0,874
60	4,75	0,720
90	4,80	0,070
120	4,60	0,384

90. dakika sonundaki sarfiyat 4,75ml'den daha düşük olması gerekirken 4,8 ml olarak saptanmıştır. Bu nedenle lineer bir grafik çizilerek deneysel hatayı düzeltme yoluna gidilmiştir. 4,8 ml yerine grafikten bulunan 4,72 ml değeri alınarak hesaplamalar yapılmıştır.

Şekil 8.8 3 no'lu elektrotla yapılan elektrolitik bakır kaplamada zamanla Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sarfiyatının değişimi

$$\begin{aligned}
 \text{Toplam ayrılan bakır miktarı} &= 0,874 + 0,72 + 0,07 + 0,384 = 2,048 \text{ mmol} \\
 &= (2,048 \times 10^{-3}) \text{ mol} \times 63,5 \text{ g/mol} \\
 &= 0,13005 \text{ g}
 \end{aligned}$$

Devreden geçen akım miktarını bulmak için:

$$(2,048 \times 10^{-3} \text{ mol} / 1 \text{ mol}) \times 2 F = 0,004096 F$$

$$(0,004096 F / 1 F) \times 96500 C = 395,264 C$$

$$Q = I \times t$$

$$395,264 = I \times (120 \times 60)$$

$$I = 0,055 \text{ A}$$

- **4 no'lu elektrot**

4 no'lu Zr/ZrO<sub>(1+X)</sub> elektrot, 0,1 M MnSO<sub>4</sub> ve 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonlu 200ml'lik çözeltilde, 35°C sıcaklık ve 30 V'ta, 1,5 saat elektroliz yapılarak elde edilmiştir.

4 no'lu elektrot ile yapılan elektrolitik bakır kaplama sonucunda elektroliz olan bakır miktarı, 1 no'lu elektrotta olduğu gibi hesaplanmıştır.

Çizelge 8.5 4 no'lu elektrotla yapılan elektrolitik bakır kaplamada ayrılan bakır miktarı

Elektroliz süresi (dakika)	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Sarfiyatı (ml)	Ayrılan bakırın mol miktarı (mmol)
0	5,30	0
30	5,20	0,38
60	5,05	0,54
90	4,95	0,34
120	4,80	0,48

$$\begin{aligned} \text{Toplam ayrılan bakır miktarı} &= 0,38 + 0,54 + 0,34 + 0,48 = 1,74 \text{ mmol} \\ &= (1,74 \times 10^{-3}) \text{ mol} \times 63,5 \text{ g/mol} \\ &= 0,11049 \text{ g} \end{aligned}$$

Devreden geçen akım miktarını bulmak için:

$$(1,74 \times 10^{-3} \text{ mol} / 1 \text{ mol}) \times 2 F = 0,00348 F$$

$$(0,00348 F / 1 F) \times 96500 C = 335,82 C$$

$$Q = I \times t$$

$$335,82 = I \times (120 \times 60)$$

$$I = 0,047 \text{ A}$$

- **5 no'lu elektrot**

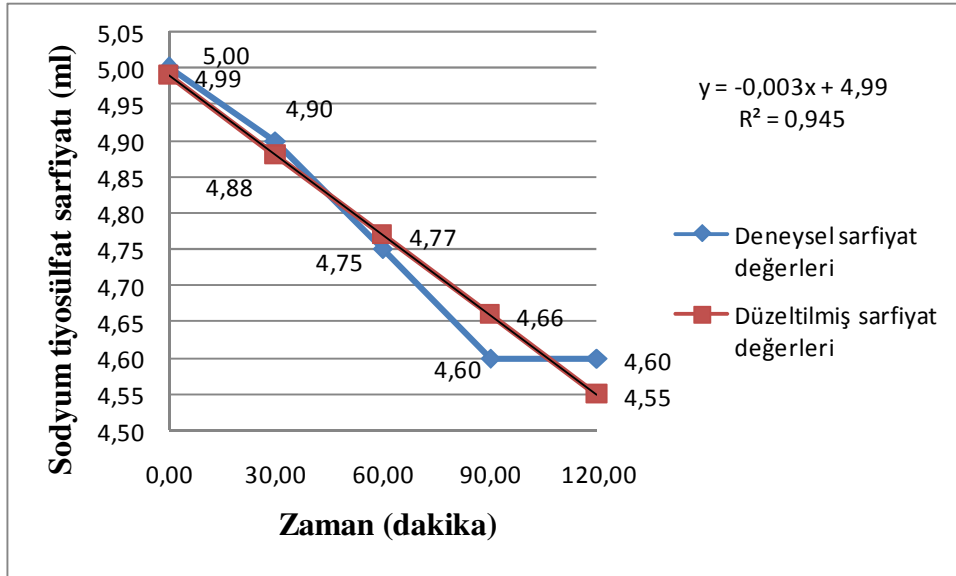
5 no'lu Zr/ZrO<sub>(1+X)</sub> elektrot, 0,1 M MnSO<sub>4</sub> ve 2,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonlu 200ml'lik çözeltilde, 35°C sıcaklık ve 30 V'ta, 1,5 saat elektroliz yapılarak elde edilmiştir.

5 no'lu elektrot ile yapılan elektrolitik bakır kaplama sonucunda elektroliz olan bakır miktarı, 1 no'lu elektrotta olduğu gibi hesaplanmıştır.

Çizelge 8.6 5 no'lu elektrotla yapılan elektrolitik bakır kaplamada ayrılan bakır miktarı

Elektroliz süresi (dakika)	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Sarfiyatı (ml)	Ayrılan bakırın mol miktarı (mmol)
0	5,00	0
30	4,90	0,38
60	4,75	0,54
90	4,60	0,51
120	4,60	0,16

120. dakika sonundaki sarfiyat 4,6ml'den daha düşük olması gerekirken 4,6 ml olarak saptanmıştır. Bu nedenle lineer bir grafik çizilerek deneysel hatayı düzeltme yoluna gidilmiştir. 4,6 ml yerine grafikten bulunan 4,55 ml değeri alınarak hesaplamalar yapılmıştır.

Şekil 8.9 5 no'lu elektrotla yapılan elektrolitik bakır kaplamada zamanla Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sarfiyatının değişimi

$$\begin{aligned}
 \text{Toplam ayrılan bakır miktarı} &= 0,38 + 0,54 + 0,51 + 0,16 = 1,59 \text{ mmol} \\
 &= (1,59 \times 10^{-3}) \text{ mol} \times 63,5 \text{ g/mol} \\
 &= 0,10097 \text{ g}
 \end{aligned}$$

Devreden geçen akım miktarını bulmak için:

$$(1,59 \times 10^{-3} \text{ mol} / 1 \text{ mol}) \times 2 F = 0,00318 F$$

$$(0,00318 F / 1 F) \times 96500 C = 306,87 C$$

$$Q = I \times t$$

$$306,87 = I \times (120 \times 60)$$

$$I = 0,043 \text{ A}$$

- **6 no'lu elektrot**

6 no'lu Zr/ZrO<sub>(1+X)</sub> elektrot, 0,1 M MnSO<sub>4</sub> ve 3 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonlu 200ml'lik çözeltilde, 35°C sıcaklık ve 30 V'ta, 1,5 saat elektroliz yapılarak elde edilmiştir.

6 no'lu elektrot ile yapılan elektrolitik bakır kaplama sonucunda elektroliz olan bakır miktarı, 1 no'lu elektrotta olduğu gibi hesaplanmıştır.

Çizelge 8.7 6 no'lu elektrotla yapılan elektrolitik bakır kaplamada ayrılan bakır miktarı

Elektroliz süresi (dakika)	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Sarfiyatı (ml)	Ayrılan bakırın mol miktarı (mmol)
0	5,00	0
30	4,80	0,76
60	4,70	0,36
90	4,60	0,34
120	4,55	0,16

$$\begin{aligned} \text{Toplam ayrılan bakır miktarı} &= 0,76 + 0,36 + 0,34 + 0,16 = 1,62 \text{ mmol} \\ &= (1,62 \times 10^{-3}) \text{ mol} \times 63,5 \text{ g/mol} \\ &= 0,10287 \text{ g} \end{aligned}$$

Devreden geçen akım miktarını bulmak için:

$$(1,62 \times 10^{-3} \text{ mol} / 1 \text{ mol}) \times 2 \text{ F} = 0,00324 \text{ F}$$

$$(0,00324 \text{ F} / 1 \text{ F}) \times 96500 \text{ C} = 312,66 \text{ C}$$

$$Q = I \times t$$

$$312,66 = I \times (120 \times 60)$$

$$I = 0,043 \text{ A}$$

Yapılan bu deneyler sonucunda en fazla bakırın 3 no'lu Zr/ZrO<sub>(1+X)</sub> elektrot kullanılarak ayrıldığı belirlenmiştir. Bu nedenle en iyi diyot görevi gören elektrodun 1,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimli çözeltilde elde edildiği sonucuna varılmıştır.

## 2. Mangan sülfat ( $MnSO_4$ ) derişiminin etkisi

$Zr/ZrO_{(1+X)}$  elektrot elde edilirken elektroliz çözeltileri olarak  $MnSO_4$  ve  $H_2SO_4$ 'in belli konsantrasyonlardaki çözeltileri hazırlanmıştır.  $MnSO_4$ 'ın,  $Zr/ZrO_{(1+X)}$  elektrodun elde edilmesindeki etkisinin incelenmesi için;  $H_2SO_4$  konsantrasyonu 0,5 M'da, elektroliz çözeltileri sıcaklığı da  $35^\circ C$ 'de sabit tutularak, elektroliz çözeltilerine eklenen  $MnSO_4$  konsantrasyonu değiştirilmiştir.  $MnSO_4$ 'ın etkisi incelenirken,  $H_2SO_4$ 'te olduğu gibi elektroliz 1,5 saat boyunca 30 V'ta yapılmıştır.

$MnSO_4$ 'ın üç farklı konsantrasyon değeriyle elektroliz yapılmıştır. Elde edilen üç farklı  $Zr/ZrO_{(1+X)}$  elektrot, 0,1 M  $CuSO_4$  çözeltilerinin elektrolizinde kullanılmış ve ayrılan bakır miktarları kıyaslanarak,  $MnSO_4$ 'ın  $Zr/ZrO_{(1+X)}$  elektrotların performansı üzerindeki etkisi belirlenmiştir.

- **7 no'lu elektrot**

7 no'lu elektrot, 0,3 M  $MnSO_4$  ve 0,5 M  $H_2SO_4$  konsantrasyonlu 200ml'lik çözeltilerde,  $35^\circ C$  sıcaklık ve 30 V'ta, 1,5 saat elektroliz yapılarak elde edilmiştir.

Çizelge 8.8 7 no'lu elektrotla yapılan elektrolitik bakır kaplama için  $Na_2S_2O_3$  sarfiyatı

Elektroliz süresi (dakika)	$Na_2S_2O_3$ Sarfiyatı (S) (ml)
0	5,15
30	5,10
60	5,05
90	5,05
120	5,05

- **8 no'lu elektrot**

8 no'lu elektrot, 0,4 M  $MnSO_4$  ve 0,5 M  $H_2SO_4$  konsantrasyonlu 200ml'lik çözeltilerde,  $35^\circ C$  sıcaklık ve 30 V'ta, 1,5 saat elektroliz yapılarak elde edilmiştir.

Çizelge 8.9 8 no'lu elektrotla yapılan elektrolitik bakır kaplama için  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  sarfiyatı

Elektroliz süresi (dakika)	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ Sarfiyatı (S) (ml)
0	5,15
30	5,05
60	5,05
90	5,05
120	5,05

- **9 no'lu elektrot**

9 no'lu elektrot, 0,5 M  $\text{MnSO}_4$  ve 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  konsantrasyonlu 200ml'lik çözeltilde, 35°C sıcaklık ve 30 V'ta, 1,5 saat elektroliz yapılarak elde edilmiştir.

Çizelge 8.10 8 no'lu elektrotla yapılan elektrolitik bakır kaplama için  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  sarfiyatı

Elektroliz süresi (dakika)	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ Sarfiyatı (S) (ml)
0	5,10
30	5,05
60	5,00
90	4,95
120	5,00

Çizelge 8.8, Çizelge 8.9 ve Çizelge 8.10'da belirtilen  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  sarfiyatlarının,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  konsantrasyonunun değişken olduğu deneylerdeki sarfiyatlarla kıyaslandığında daha düşük olduğu görülmüştür. Bu durum  $\text{MnSO}_4$ 'ın elektrot performansı üzerinde pozitif bir etkisinin olmadığını göstermiştir. Bu nedenle elektroliz olan bakır miktarını belirlemek için hesaplama yapmaya gerek duyulmamıştır.

$\text{MnSO}_4$ 'ın,  $\text{Zr}/\text{ZrO}_{(1+X)}$  elektrodun elde edilmesinde pozitif bir etkisinin olmadığını anlaşılması üzerine daha sonraki çalışmalarda,  $\text{Zr}/\text{ZrO}_{(1+X)}$  elektrot yalnızca sulu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltilinde elektroliz yapılarak elde edilmiştir.

### 3. Sıcaklığın etkisi

Elektrolizin yapıldığı çözelti sıcaklığının, elde edilen  $Zr/ZrO_{(1+X)}$  elektrodun performansını nasıl etkilediğini belirlemek için, asit derişiminin optimum olduğu 1,5 M  $H_2SO_4$  derişimli çözeltilerde 35°C, 50°C ve 65°C’de, 30 V’ta, 1,5 saat elektroliz yapılarak yeni  $Zr/ZrO_{(1+X)}$  elektrotlar elde edilmiştir.

35°C, 50°C ve 65°C’de, 1,5 M  $H_2SO_4$  derişimli çözeltilerde elektroliz yapılarak elde edilen  $Zr/ZrO_{(1+X)}$  elektrodun performansını belirlemek için, 0,1 M sulu  $CuSO_4$  çözeltilisinde elektrolitik bakır kaplama yapılmış ve elektroliz olan bakır miktarı hesaplanmıştır.

- **10 no’lu elektrot**

10 no’lu  $Zr/ZrO_{(1+X)}$  elektrot,  $H_2SO_4$  derişimi 1,5 M olan 200ml’lik çözeltilerde, 35°C sıcaklık ve 30 V’ta, 1,5 saat elektroliz yapılarak elde edilmiştir.

Çizelge 8.11 10 no’lu elektrotla yapılan elektrolitik bakır kaplamada ayrılan bakır miktarı

Elektroliz süresi (dakika)	$Na_2S_2O_3$ Sarfiyatı (ml)	Ayrılan bakırın mol miktarı (mmol)
0	5,15	0
30	4,95	0,76
60	4,75	0,72
90	4,70	0,17
120	4,60	0,32

$$\begin{aligned} \text{Toplam ayrılan bakır miktarı} &= 0,76 + 0,72 + 0,17 + 0,32 = 1,97 \text{ mmol} \\ &= (1,97 \times 10^{-3}) \text{ mol} \times 63,5 \text{ g/mol} \\ &= 0,12510 \text{ g} \end{aligned}$$

Devreden geçen akım miktarını bulmak için:

$$(1,97 \times 10^{-3} \text{ mol} / 1 \text{ mol}) \times 2 F = 0,00394 F$$

$$(0,00394 F / 1 F) \times 96500 C = 380,21 C$$

$$Q = I \times t$$

$$380,21 = I \times (120 \times 60)$$

$$I = 0,053 A$$

- **11 no'lu elektrot**

11 no'lu Zr/ZrO<sub>(1+X)</sub> elektrot, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimi 1,5 M olan 200ml'lik çözeltilde, 50°C sıcaklık ve 30 V'ta, 1,5 saat elektroliz yapılarak elde edilmiştir.

Çizelge 8.12 11 no'lu elektrotla yapılan elektrolitik bakır kaplamada ayrılan bakır miktarı

Elektroliz süresi (dakika)	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Sarfiyatı (ml)	Ayrılan bakırın mol miktarı (mmol)
0	5,00	0
30	4,90	0,38
60	4,80	0,36
90	4,70	0,34
120	4,65	0,16

$$\begin{aligned}
 \text{Toplam ayrılan bakır miktarı} &= 0,38 + 0,36 + 0,34 + 0,16 = 1,24 \text{ mmol} \\
 &= (1,24 \times 10^{-3}) \text{ mol} \times 63,5 \text{ g/mol} \\
 &= 0,07874 \text{ g}
 \end{aligned}$$

Devreden geçen akım miktarını bulmak için:

$$(1,24 \times 10^{-3} \text{ mol} / 1 \text{ mol}) \times 2 F = 0,00248 F$$

$$(0,00248 F / 1 F) \times 96500 C = 239,32 C$$

$$Q = I \times t$$

$$239,32 = I \times (120 \times 60)$$

$$I = 0,033 A$$

- **12 no'lu elektrot**

12 no'lu Zr/ZrO<sub>(1+X)</sub> elektrot, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimi 1,5 M olan 200ml'lik çözeltilde, 65°C sıcaklık ve 30 V'ta, 1,5 saat elektroliz yapılarak elde edilmiştir.

Çizelge 8.13 12 no'lu elektrotla yapılan elektrolitik bakır kaplamada ayrılan bakır miktarı

Elektroliz süresi (dakika)	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Sarfiyatı (ml)	Ayrılan bakırın mol miktarı (mmol)
0	5,00	0
30	4,90	0,38
60	4,80	0,36
90	4,70	0,34
120	4,60	0,32

$$\begin{aligned}
 \text{Toplam ayrılan bakır miktarı} &= 0,38 + 0,36 + 0,34 + 0,32 = 1,4 \text{ mmol} \\
 &= (1,4 \times 10^{-3}) \text{ mol} \times 63,5 \text{ g/mol} \\
 &= 0,0889 \text{ g}
 \end{aligned}$$

Devreden geçen akım miktarını bulmak için:

$$(1,4 \times 10^{-3} \text{ mol} / 1 \text{ mol}) \times 2 F = 0,0028 F$$

$$(0,0028 F / 1 F) \times 96500 C = 270,2 C$$

$$Q = I \times t$$

$$270,2 = I \times (120 \times 60)$$

$$I = 0,038 \text{ A}$$

En fazla bakır, 35°C'de gerçekleştirilen elektroliz sonucunda elde edilen Zr/ZrO<sub>(1+X)</sub> elektrot kullanılarak yapılan elektrolitik bakır kaplamada elde edilmiştir. 50 ve 65°C'de elde edilen Zr/ZrO<sub>(1+X)</sub> elektrotlar kullanılarak yapılan elektrolitik bakır kaplama sonucunda ayrılan bakır miktarı birbirine oldukça yakındır. Bu nedenle 35°C, Zr/ZrO<sub>(1+X)</sub> diyodun elde edilmesi için en uygun sıcaklık olarak belirlenmiştir.

#### 4. Elektroliz süresinin etkisi

Zr/ZrO<sub>(1+X)</sub> elektrotlar elde edilirken tüm deneyler, 1,5 saat boyunca 30 V'ta elektroliz yapılarak gerçekleştirilmiştir. Ancak elektroliz süresinin Zr/ZrO<sub>(1+X)</sub> elektrodun performansını etkileyip etkilemediğini belirlemek için, 1,5 M derişimli sülfürik asit çözeltisinde 30, 60 ve 90 dakika süreli yapılan elektrolizler sonunda elde edilen Zr/ZrO<sub>(1+X)</sub> elektrotlar ile 0,1 M konsantrasyonlu CuSO<sub>4</sub> çözeltisinde elektrolitik bakır kaplama yapılmıştır.

Bakır kaplama sırasında 30 dakika aralıklarla 2 adet 5 ml'lik örnek alınarak çözeltide kalan Cu<sup>2+</sup> miktarının belirlenmesi için Fast Sulphon Black F indikatörü kullanılmıştır.

Elektroliz devam ederken 30 dakika aralıklarla elektroliz çözeltisinden alınan 5 ml  $\text{Cu}^{2+}$  çözeltisi su ile 25 ml'ye seyreltilmiştir. Üzerine 5 ml derişik amonyak ( $\text{NH}_3$ ) çözeltisi ve 4-5 damla Fast Sulphon Black F indikatörünün %5'lik sulu çözeltisinden ilave edilmiştir. Çözeltinin rengi koyu maviden koyu yeşile dönünceye kadar 0,1 M EDTA ile titre edilmiştir.

- **13 no'lu elektrot**

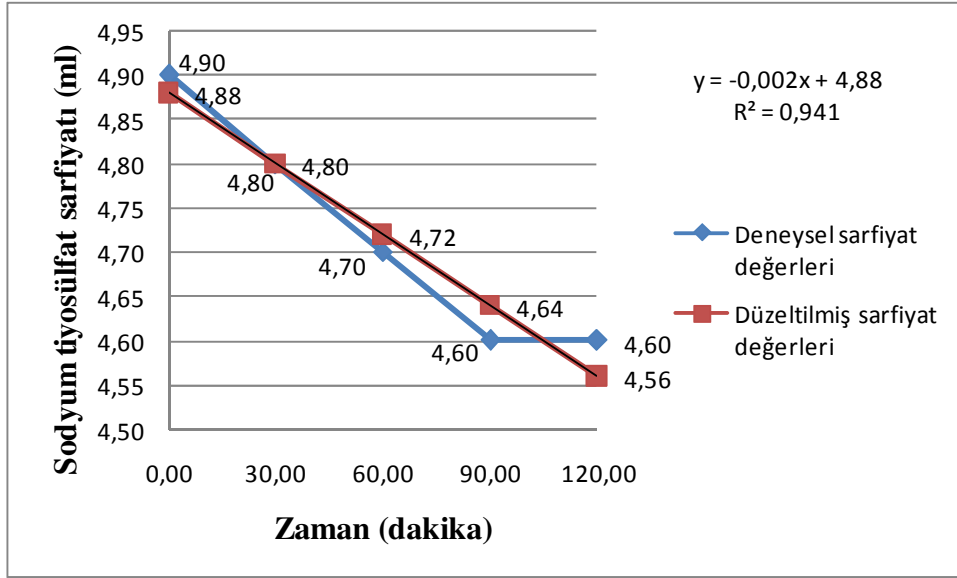
13 no'lu  $\text{Zr/ZrO}_{(1+x)}$  elektrot,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  derişimi 1,5 M olan 200ml'lik çözeltide,  $35^\circ\text{C}$  sıcaklık ve 30 V'ta, 30 dakika elektroliz yapılarak elde edilmiştir. Elde edilen bu elektrotla 0,1 M  $\text{CuSO}_4$  çözeltisinde elektrolitik bakır kaplama yapılmıştır.

$\text{CuSO}_4$  çözeltisinde kalan  $\text{Cu}^{2+}$  miktarının hesaplanması için, Fast Sulphon Black F indikatörü çözeltisinden yararlanılmıştır. Elektroliz olan bakır miktarı aynı iyodometrik yöntemde olduğu gibi hesaplanmıştır.

Çizelge 8.14 13 no'lu elektrotla yapılan elektrolitik bakır kaplamada ayrılan bakır miktarı

Elektroliz süresi (dakika)	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ Sarfiyatı (ml)	Ayrılan bakırın mol miktarı (mmol)
0	4,90	0
30	4,80	0,380
60	4,70	0,360
90	4,60	0,340
120	4,60	0,128

120. dakika sonundaki sarfiyat 4,6ml'den daha düşük olması gerekirken 4,6 ml olarak saptanmıştır. Bu nedenle lineer bir grafik çizilerek deneysel hatayı düzeltme yoluna gidilmiştir. 4,6 ml yerine grafikten bulunan 4,56 ml değeri alınarak hesaplamalar yapılmıştır.



Şekil 8.10 13 no'lu elektrotla yapılan elektrolitik bakır kaplamada zamanla  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  sarfiyatının değişimi

$$\begin{aligned} \text{Toplam ayrılan bakır miktarı} &= 0,38 + 0,36 + 0,34 + 0,128 = 1,208 \text{ mmol} \\ &= (1,208 \times 10^{-3}) \text{ mol} \times 63,5 \text{ g/mol} \\ &= 0,07671 \text{ g} \end{aligned}$$

Devreden geçen akım miktarını bulmak için:

$$(1,208 \times 10^{-3} \text{ mol} / 1 \text{ mol}) \times 2 F = 0,002416 F$$

$$(0,002416 F / 1 F) \times 96500 C = 233,144 C$$

$$Q = I \times t$$

$$233,144 = I \times (120 \times 60)$$

$$I = 0,032 \text{ A}$$

- **14 no'lu elektrot**

14 no'lu  $\text{Zr}/\text{ZrO}_{(1+X)}$  elektrot,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  derişimi 1,5 M olan 200ml'lik çözeltide, 35°C sıcaklık ve 30 V'ta, 60 dakika elektroliz yapılarak elde edilmiştir.

$\text{CuSO}_4$  çözeltisinde kalan  $\text{Cu}^{2+}$  miktarının bulunması için indikatör çözeltisinden yararlanılmıştır. Elektroliz olan bakır miktarı aynı iyodometrik yöntemde olduğu gibi hesaplanmıştır.

Çizelge 8.15 14 no'lu elektrotla yapılan elektrolitik bakır kaplamada ayrılan bakır miktarı

Elektroliz süresi (dakika)	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Sarfiyatı (ml)	Ayrılan bakırın mol miktarı (mmol)
0	5,00	0
30	4,90	0,38
60	4,80	0,36
90	4,60	0,68
120	4,50	0,32

$$\begin{aligned}
 \text{Toplam ayrılan bakır miktarı} &= 0,38 + 0,36 + 0,68 + 0,32 = 1,74 \text{ mmol} \\
 &= (1,74 \times 10^{-3}) \text{ mol} \times 63,5 \text{ g/mol} \\
 &= 0,11049 \text{ g}
 \end{aligned}$$

Devreden geçen akım miktarını bulmak için:

$$(1,74 \times 10^{-3} \text{ mol} / 1 \text{ mol}) \times 2 F = 0,00348 F$$

$$(0,00348 F / 1 F) \times 96500 C = 335,82 C$$

$$Q = I \times t$$

$$335,82 = I \times (120 \times 60)$$

$$I = 0,047 \text{ A}$$

- **15 no'lu elektrot**

15 no'lu Zr/ZrO<sub>(1+x)</sub> elektrot, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimi 1,5 M olan 200ml'lik çözeltide, 35°C sıcaklık ve 30 V'ta, 90 dakika elektroliz yapılarak elde edilmiştir.

Çizelge 8.16 15 no'lu elektrotla yapılan elektrolitik bakır kaplamada ayrılan bakır miktarı

Elektroliz süresi (dakika)	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Sarfiyatı (ml)	Ayrılan bakırın mol miktarı (mmol)
0	5,15	0
30	4,95	0,76
60	4,75	0,72
90	4,70	0,17
120	4,60	0,32

$$\begin{aligned}
\text{Toplam ayrılan bakır miktarı} &= 0,76 + 0,72 + 0,17 + 0,32 = 1,97 \text{ mmol} \\
&= (1,97 \times 10^{-3}) \text{ mol} \times 63,5 \text{ g/mol} \\
&= 0,12510 \text{ g}
\end{aligned}$$

Devreden geçen akım miktarını bulmak için:

$$(1,97 \times 10^{-3} \text{ mol} / 1 \text{ mol}) \times 2 F = 0,00394 F$$

$$(0,00394 F / 1 F) \times 96500 C = 380,21 C$$

$$Q = I \times t \text{ (elektroliz süresi)}$$

$$380,21 = I \times (120 \times 60)$$

$$I = 0,053 \text{ A}$$

Elektroliz süresinin Zr/ZrO<sub>(1+X)</sub> elektrodun performansı üzerine olan etkisine baktığımızda; en iyi diyot görevini, 90 dakika süreli elektroliz sonunda elde edilen Zr/ZrO<sub>(1+X)</sub> elektrodun gösterdiği belirlenmiştir.

### 5. Bakır sülfat (CuSO<sub>4</sub>) derişiminin etkisi

Elde edilen Zr/ZrO<sub>(1+X)</sub> elektrodun, diyot görevi görüp görmediğinin ve performansının belirlenmesi için CuSO<sub>4</sub> çözeltisinde elektrolitik bakır kaplama yapılarak, elektroliz olan bakır miktarı tayin edilmiştir. Elektroliz olan bakır miktarına göre Zr/ZrO<sub>(1+X)</sub> elektrodun performansı belirlenmiştir. Tez çalışmasında son olarak, CuSO<sub>4</sub> derişiminin elektroliz olan bakır miktarını etkileyip etkilemediği araştırılmıştır. Bunun için 1,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimli çözeltide, 35°C sıcaklık ve 30 V'ta, 1,5 saat elektroliz yapılarak elde edilen Zr/ZrO<sub>(1+X)</sub> elektrotlar, 0,1 M, 0,3 M, 0,5 M ve 0,7 M derişimli CuSO<sub>4</sub> çözeltisinin elektrolizinde kullanılmıştır.

#### • 16 no'lu elektrot

16 no'lu elektrot, 1,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimli çözeltide, 35°C sıcaklıkta ve 30 V'ta, 1,5 saat elektroliz yapılarak elde edilmiştir. Elde edilen Zr/ZrO<sub>(1+X)</sub> elektrot, 0,1 M derişimli CuSO<sub>4</sub> çözeltisinin elektrolizinde kullanılmıştır. Elektroliz olan bakır miktarı indikatör çözeltisi yardımıyla tayin edilmiştir.

CuSO<sub>4</sub> çözeltisinin elektrolizi devam ederken 30 dakika aralıklarla elektroliz çözeltisinden alınan 5 ml Cu<sup>2+</sup> çözeltisi, su ile 25 ml'ye seyreltilmiştir. Üzerine 5 ml derişik amonyak çözeltisi ve 4-5 damla Fast Sulphon Black F indikatörünün %5'lik sulu çözeltisinden ilave edilmiştir. Çözeltinin rengi koyu maviden koyu yeşile dönünceye kadar 0,1 M EDTA ile titre edilmiştir.

Çizelge 8.17 16 no'lu elektrotla yapılan elektrolitik bakır kaplamada ayrılan bakır miktarı

Elektroliz süresi (dakika)	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Sarfiyatı (ml)	Ayrılan bakırın mol miktarı (mmol)
0	5,15	0
30	4,95	0,76
60	4,75	0,72
90	4,70	0,17
120	4,60	0,32

$$\begin{aligned}
 \text{Toplam ayrılan bakır miktarı} &= 0,76 + 0,72 + 0,17 + 0,32 = 1,97 \text{ mmol} \\
 &= (1,97 \times 10^{-3}) \text{ mol} \times 63,5 \text{ g/mol} \\
 &= 0,12510 \text{ g}
 \end{aligned}$$

Devreden geçen akım miktarını bulmak için:

$$(1,97 \times 10^{-3} \text{ mol} / 1 \text{ mol}) \times 2 F = 0,00394 F$$

$$(0,00394 F / 1 F) \times 96500 C = 380,21 C$$

$$Q = I \times t$$

$$380,21 = I \times (120 \times 60)$$

$$I = 0,053 A$$

- **17 no'lu elektrot**

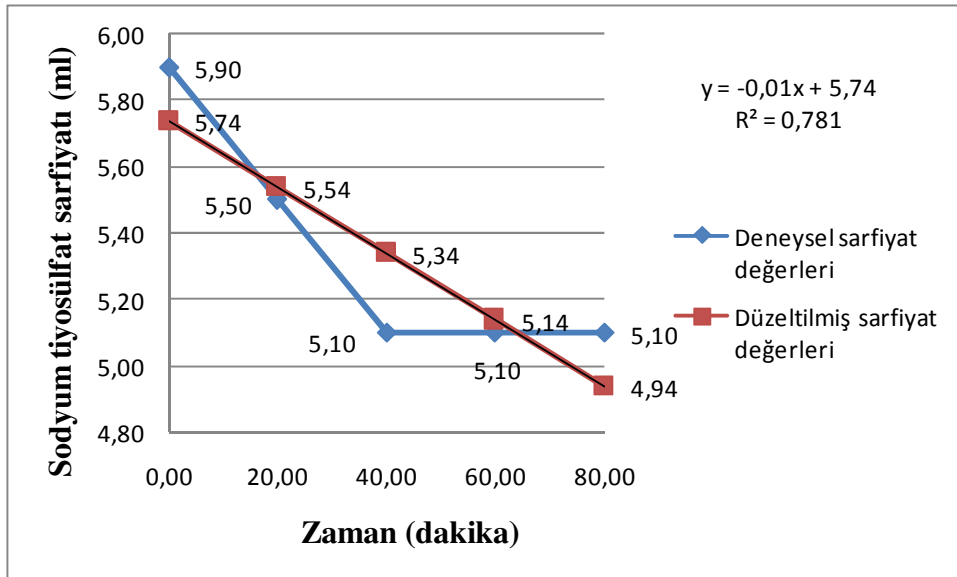
17 no'lu elektrot, 1,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimli çözeltilde, 35°C sıcaklıkta ve 30 V'ta, 1,5 saat elektroliz yapılarak elde edilmiştir. Elde edilen Zr/ZrO<sub>(1+x)</sub> elektrot, 0,3 M derişimli CuSO<sub>4</sub> çözeltilsinin elektrolizinde kullanılmıştır. Elektroliz olan bakır miktarı indikatör çözeltilsi yardımıyla tayin edilmiştir.

CuSO<sub>4</sub> çözeltilsinin elektrolizi devam ederken derişimin yüksek olmasından dolayı sıcaklığın yükselmesi sebebiyle, 20 dakika aralıklarla elektroliz çözeltilsinden alınan 2 ml Cu<sup>2+</sup> çözeltilsi su ile 25 ml'ye seyreltilmiştir. Cu<sup>2+</sup> çözeltilsinden 5 ml yerine 2 ml alınmasının sebebi ise derişimin yüksek olmasından dolayı artan EDTA sarfiyatını azaltmaktır. 25 ml'ye seyreltilen çözeltil üzerine 5 ml derişik amonyak çözeltilsi ve 4-5 damla Fast Sulphon Black F indikatörünün %5'lik sulu çözeltilsinden ilave edilmiştir. Çözeltilin rengi koyu maviden koyu yeşile dönünceye kadar 0,1 M EDTA ile titre edilmiştir.

Çizelge 8.18 17 no'lu elektrotla yapılan elektrolitik bakır kaplamada ayrılan bakır miktarı

Elektroliz süresi (dakika)	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Sarfiyatı (ml)	Ayrılan bakırın mol miktarı (mmol)
0	5,90	0
20	5,50	1,96
40	5,10	1,92
60	5,10	1,88
80	5,10	1,84

Bu deney için bulunan sarfiyat değerlerinde çok fazla sapma görüldüğü için grafikten lineer olarak hesaplanan sarfiyat değerleri kullanılmıştır.

Şekil 8.11 17 no'lu elektrotla yapılan elektrolitik bakır kaplamada zamanla Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sarfiyatının değişimi

$$\begin{aligned}
 \text{Toplam ayrılan bakır miktarı} &= 1,96 + 1,92 + 1,88 + 1,84 = 7,6 \text{ mmol} \\
 &= (7,6 \times 10^{-3}) \text{ mol} \times 63,5 \text{ g/mol} \\
 &= 0,4826 \text{ g}
 \end{aligned}$$

Devreden geçen akım miktarını bulmak için:

$$(7,6 \times 10^{-3} \text{ mol} / 1 \text{ mol}) \times 2 F = 0,0152 F$$

$$(0,0152 F / 1 F) \times 96500 C = 1466,8 C$$

$$Q = I \times t \text{ (elektroliz süresi)}$$

$$1466,8 = I \times (80 \times 60)$$

$$I = 0,306 \text{ A}$$

- **18 no'lu elektrot**

18 no'lu elektrot, 1,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimli çözeltilde, 35°C sıcaklıkta ve 30 V'ta, 1,5 saat elektroliz yapılarak elde edilmiştir. Elde edilen Zr/ZrO<sub>(1+X)</sub> elektrot, 0,5 M derişimli CuSO<sub>4</sub> çözeltilsinin elektrolizinde kullanılmıştır. Elektroliz olan bakır miktarı indikatör çözeltilsi yardımıyla tayin edilmiştir.

Çizelge 8.19 18 no'lu elektrotla yapılan elektrolitik bakır kaplamada ayrılan bakır miktarı

Elektroliz süresi (dakika)	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Sarfiyatı (ml)	Ayrılan bakırın mol miktarı (mmol)
0	9,90	0
20	9,70	1,96
40	9,50	1,92
60	9,40	0,94
80	9,20	1,84

$$\begin{aligned} \text{Toplam ayrılan bakır miktarı} &= 1,96 + 1,92 + 0,94 + 1,84 = 6,66 \text{ mmol} \\ &= (6,66 \times 10^{-3}) \text{ mol} \times 63,5 \text{ g/mol} \\ &= 0,42291 \text{ g} \end{aligned}$$

Devreden geçen akım miktarını bulmak için:

$$(6,66 \times 10^{-3} \text{ mol} / 1 \text{ mol}) \times 2 F = 0,01332 F$$

$$(0,01332 F / 1 F) \times 96500 C = 1285,38 C$$

$$Q = I \times t$$

$$1285,38 = I \times (80 \times 60)$$

$$I = 0,268 \text{ A}$$

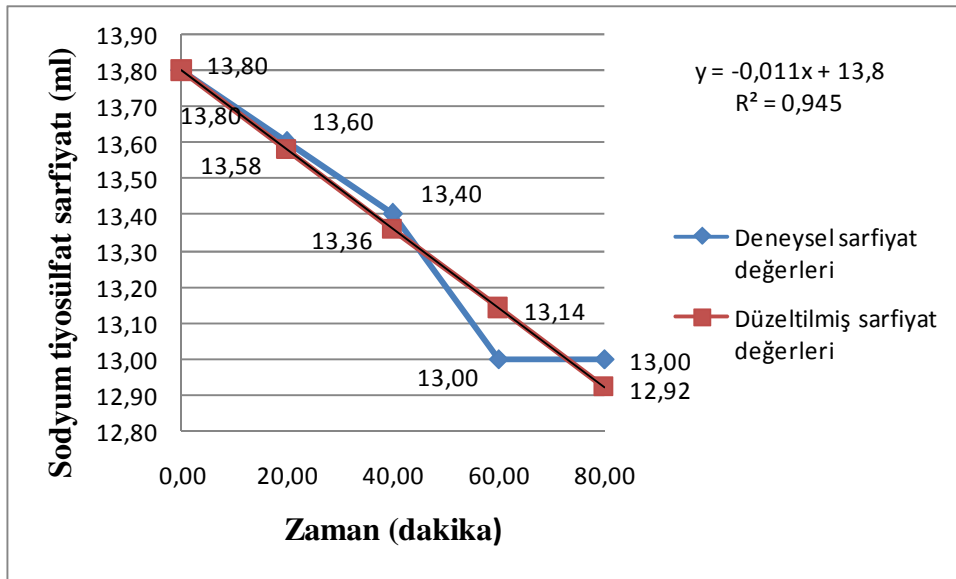
- **19 no'lu elektrot**

19 no'lu elektrot, 1,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimli çözeltilde, 35°C sıcaklıkta ve 30 V'ta, 1,5 saat elektroliz yapılarak elde edilmiştir. Elde edilen Zr/ZrO<sub>(1+X)</sub> elektrot, 0,7 M derişimli CuSO<sub>4</sub> çözeltilsinin elektrolizinde kullanılmıştır. Elektroliz olan bakır miktarı indikatör çözeltilsi yardımıyla tayin edilmiştir.

Çizelge 8.20 19 no'lu elektrotla yapılan elektrolitik bakır kaplamada ayrılan bakır miktarı

Elektroliz süresi (dakika)	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Sarfiyatı (ml)	Ayrılan bakırın mol miktarı (mmol)
0	13,80	0
20	13,60	1,960
40	13,40	1,920
60	13,00	3,760
80	13,00	0,736

80. dakika sonundaki sarfiyat 13 ml'den daha düşük olması gerekirken 13 ml olarak saptanmıştır. Bu nedenle lineer bir grafik çizilerek deneysel hatayı düzeltme yoluna gidilmiştir. 13 ml yerine grafikten bulunan 12,92 ml değeri alınarak hesaplamalar yapılmıştır.

Şekil 8.12 19 no'lu elektrotla yapılan elektrolitik bakır kaplamada zamanla Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sarfiyatının değişimi

$$\begin{aligned}
 \text{Toplam ayrılan bakır miktarı} &= 1,96 + 1,92 + 3,76 + 0,736 = 8,376 \text{ mmol} \\
 &= (8,376 \times 10^{-3}) \text{ mol} \times 63,5 \text{ g/mol} \\
 &= 0,53188 \text{ g}
 \end{aligned}$$

Devreden geçen akım miktarını bulmak için:

$$(8,376 \times 10^{-3} \text{ mol} / 1 \text{ mol}) \times 2 F = 0,016752 F$$

$$(0,016752 F / 1 F) \times 96500 C = 1616,568 C$$

$$Q = I \times t$$

$$1616,568 = I \times (80 \times 60)$$

$$I = 0,337 \text{ A}$$

Genel olarak,  $\text{CuSO}_4$  çözeltilisinin derişiminin artması, elektroliz olan bakır miktarının artmasına sebep olmaktadır. Elektroliz olan bakır miktarının artması da  $\text{Zr/ZrO}_{(1+X)}$  elektrodun performansını arttırmaktadır.

## 9. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Seramik endüstrisinde, döküm sanayinde, refrakter olarak, kimyasal işletmelerin inşasında, elektronik parçalarda, tıpta, diş hekimliğinde ve nükleer reaktörler gibi pek çok alanda kullanılan zirkonyum ve zirkonyum bileşikleri, son zamanlarda; üstün mekanik, termal, elektriksel, kimyasal özelliklerinden dolayı endüstriyel ve bilimsel uygulamalar için ileri teknoloji malzemesi olarak dikkat çekmektedir.

Bu çalışmada, zirkonyum metali kullanılarak yarı iletken diyot görevi gören elektrot elde edilmiştir. Zirkonyumun anot olarak kullanıldığı elektroliz sistemine gerilim uygulandığında, sistemden akım geçmemesine rağmen elektroliz devam etmiştir. Akım geçmemesine rağmen elektrolizin devam etmesi burada yarı iletken bir diyodun elde edildiğinin kanıtıdır. Elektroliz esnasında, zirkonyum elektrot yüzeyinde metal oksit ( $ZrO_{(1+x)}$ ) bir tabaka oluşmaktadır. Zirkonyum elektrot yüzeyinde oluşan oksit tabakası, elektrodun yarı iletken diyot görevi görmesini sağlamaktadır.

Elde edilen  $Zr/ZrO_{(1+x)}$  elektrodun (yarı iletken diyodun) performansını saptayabilmek için bu elektrotla  $CuSO_4$  çözeltisinin elektrolizi gerçekleştirilmiştir.  $CuSO_4$  çözeltisinin elektrolizi sonunda, elektroliz olan bakır miktarı  $Zr/ZrO_{(1+x)}$  elektrodun performansının belirlenmesinde kullanılmıştır.  $CuSO_4$  çözeltisinin elektrolizinde alternatif akım kullanılmasına rağmen elektrolizin gerçekleşmesinin nedeni, P tipi yarı iletken davranışı gösteren  $Zr/ZrO_{(1+x)}$  elektrodun diyot (doğrultmaç) görevi görmesidir.

$Zr/ZrO_{(1+x)}$  elektrot elde edilirken, elektrodun performansı üzerinde  $H_2SO_4$  ve  $MnSO_4$  derişiminin, elektrolizin yapıldığı çözelti sıcaklığının ve elektroliz süresinin etkisi araştırılmıştır. Yapılan deneyler sonunda; 1,5 M  $H_2SO_4$  derişimli çözeltide, 35 °C sıcaklık ve 30 V'ta, 1,5 saat süresince gerçekleştirilen elektroliz sonunda elde edilen  $Zr/ZrO_{(1+x)}$  elektrodun en iyi performansı gösterdiği belirlenmiştir. Diğer bir ifadeyle bu şartlarda elde edilen P tipi yarı iletken elektrot, en iyi diyot görevi gören elektrottur diyebiliriz.  $MnSO_4$  derişiminin ise elektrodun performansı üzerinde pozitif bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir.  $Zr/ZrO_{(1+x)}$  elektrodun performansının belirlenmesinde kullanılan  $CuSO_4$  çözeltisinin derişiminin artması ise genel olarak, elektroliz olan bakır miktarının artmasına sebep olmaktadır.

## KAYNAKLAR

- Alpdoğan, G., Koyuncu, İ., Turak, F., Aksu, Ö., Aşçı, B., (2005), Analitik Kimya Kantitatif Analiz laboratuvarı Deneysel Föyü, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Apak, R., (1997), Temel Analitik Kimya, İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları, İstanbul.
- Bayrakçı, H.E., (1998), Elektrik – Elektronik Mühendisliğinin Temelleri, Uludağ Üniversitesi Basımevi, Bursa.
- Berkem, A.R., (1993), Elektrokimya, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- Börklü, T., (2002), Bakır Kaplama Banyolarının İyileştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Brown, P.L., Curti, E. ve Grambow, B., (2005), Chemical Thermodynamics of Zirconium, Elsevier, Amsterdam.
- Develi, S., (1969), Galvanoteknik, Milli Eğitim Basımevi, İstanbul.
- Elinson, S.V., ve Petrov, K.I., (1969), Analytical Chemistry of Zirconium and Hafnium, (Çev., N. Kaner), Ann Arbor, London.
- Erdik, E. ve Sarıkaya, Y., (2000), Temel Üniversite Kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Hrovat, M., Belavič, D., Benčan, A. ve Holc, J., (2003), “Thick-Film Resistors on Zirconia Substrates for Possible Strain Gauge Applications”, Journal of the European Ceramic Society, 23:1441-1448.
- Hyde, F. J., (1965), Semiconductors, Macdonald, London.
- Manhique, A., (2003), Optimization of Alkali-Fusion Process for Zircon: A Kinetic Study of the Process, Master of Science Thesis, University of Pretoria.
- Özkan, T., (1983), Pratik Elektronik – 1, Burkut Ofset, İstanbul.
- Saraç, A.S., (1995), Metal Kaplama ve Elektrokimyasal Teknolojiler, Çağlayan Kitabevi, İstanbul.
- Seçilmiş, H., (2004), Zirkonyumun 2-(5-Brom-2-Pridilazo)-5-Dietilaminofenol ve Florür ile Verdiği Kompleksin Ters-Faz Sıvı Kromatografik Davranışının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

**İNTERNET KAYNAKLARI**

- [1] <http://en.wikipedia.org/wiki/Atom#Nucleus>
- [2] <http://tr.wikipedia.org/wiki/Atom>
- [3] [http://www.obitet.gazi.edu.tr/MEGEP\\_files/Elektrigin%20Temel%20Esaslari.pdf](http://www.obitet.gazi.edu.tr/MEGEP_files/Elektrigin%20Temel%20Esaslari.pdf)
- [4] <http://www.aof.anadolu.edu.tr/kitap/EHSM//1222/unite02.pdf>
- [5] [http://www.gazi.edu.tr/~ozkaraca/elektronik/bolum\\_3.pdf](http://www.gazi.edu.tr/~ozkaraca/elektronik/bolum_3.pdf)
- [6] [www.iku.edu.tr/~oyildirim/Analog/YARI-ILET.doc](http://www.iku.edu.tr/~oyildirim/Analog/YARI-ILET.doc)
- [7] <http://www.balikesir.edu.tr/~kahveci/dersler/te-04.pdf>
- [8] <http://www.balikesir.edu.tr/~kahveci/dersler/te-05.pdf>
- [9] <http://eng.harran.edu.tr/~nbesli/SEG/03.%20Diyotlar.pdf>
- [10] <http://www.istanbulimplantoloji.com/zirkonyum.html>
- [11] <http://www.dentalts.com/kuronkopruprotez.html>

**ÖZGEÇMİŞ**

Doğum tarihi 15.02.1985

Doğum yeri İSTANBUL

Lise 2000-2003 Gebze Anadolu Lisesi

Lisans 2003-2008 Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Metalurji  
Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü

Yüksek Lisans 2008-2010 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

**Çalıştığı kurum**

2010-Devam ediyor Bilim İlaç San. ve Tic. A.Ş.