



T.C.
OSMANIYE KORKUT ATA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bulut HÜNER

**ALÜMİNYUM, BAKIR KATKILI
ÇİNKO OKSİT YARI İLETKEN
SENTEZİ**

**ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

OSMANIYE – 2017

**T.C.
OSMANIYE KORKUT ATA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**ALÜMİNYUM, BAKIR KATKILI ÇİNKO OKSİT YARI
İLETKEN SENTEZİ**

Bulut HÜNER

**ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

**OSMANIYE
EKİM – 2017**

TEZ ONAYI

ALÜMİNYUM, BAKIR KATKILI ÇİNKO OKSİT YARI İLETKEN SENTEZİ

Bulut HÜNER tarafından Yrd. Doç. Dr. Esra TELLİ danışmanlığında Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Enerji Sistemleri Mühendisliği** Anabilim Dalı'nda hazırlanan bu çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından oy birliği/çokluğu ile **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Esra TELLİ
Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı, OKÜ

Üye: Doç. Dr. Coşkun ÖZALP
Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı, OKÜ

Üye: Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ
Fizikokimya Anabilim Dalı, ÇÜ

Yukarıdaki jüri kararı Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../..... tarih ve /..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Doç. Dr. Coşkun ÖZALP
Enstitü Müdürü, **Fen Bilimleri Enstitüsü**

Bu Çalışma OKÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.

Proje No: OKÜBAP-2015-PT2-004

Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, çizelge ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, bu çalışma sonucunda elde edilmeyen her türlü bilgi ve ifade için ilgili kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını ve bu tezin Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlandığını bildiririm.

Bulut Hüner



ÖZET

ALÜMİNYUM, BAKIR KATKILI ÇİNKO OKSİT YARI İLETKEN SENTEZİ

Bulut HÜNER

Yüksek Lisans, Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Yrd. Doç. Dr. Esra TELLİ

Ekim 2017, 74 sayfa

Fotovoltaik hücreler, yüzeylerine gelen güneş ışığını doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren yarı iletken malzemelerdir. Fotovoltaik hücreler yarı iletken teknolojisi ile üretilmiş silikon tabanlı sistemlerdir. Silikon tabanlı sistemlerin yüksek maliyetli olması ince film teknolojisini ortaya çıkarmıştır. İnce film teknolojisinde elektriksel iletkenlik için saydam iletken oksitler kullanılmaktadır. Bunlardan en çok tercih edileni ise ZnO'dur. Çinko oksit (ZnO) band aralığı 3,1 ile 3,4 eV arasında değişen yüksek geçirgenliğe sahip olan malzemedir. ZnO'ya yapılan katkılarla elektriksel özelliklerin değişmesi yeni uygulama alanlarının ortaya çıkmasını sağlamaktadır.

Bu çalışmada, indiyum kalay oksit (ITO) üzerine biriktirilen katkısız ZnO, Al katkılı ZnO, Cu katkılı ZnO ve Al-Cu katkılı ZnO ince filmleri sol-jel yöntemi ile hazırlanmıştır. Hazırlanan ZnO ince filmler 500 °C sıcaklıkta 1 saat tavlandıktan sonra yapısal ve elektriksel özellikleri araştırılmıştır. ZnO ince filmlerinin Nyquist diyagramlarından elde edilen sonuçlara göre, direnç değerinin ikili katkılarla azaldığı, direnç değerinin ise 0,01M Al ve 0,1M Cu içeren ZnO-Al-Cu katkılı ince filmde en düşük olduğu görülmüştür. ZnO ince filmlerde katodik potansiyellere gidildikçe katkısız ZnO'nun katodik akım değerinin en düşük olduğu görülmektedir. Yapılan katkılarda sadece Al veya Cu katkılanmasının ikili katkılara göre daha az katodik akım gösterdiği tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: ZnO, Sol-Jel, Alüminyum, Bakır, Katkılama.

ABSTRACT

ALUMINUM, COPPER DOPED ZINC OXIDE SEMICONDUCTOR SYNTHESIS

Bulut HUNER

M.Sc., Department of Energy Systems Engineering

Supervisor: Assist.Prof.Dr. Esra TELLI

October 2017, 74 pages

Photovoltaic cells are semiconducting materials that directly convert the sunlight coming to their surfaces into electrical energy. Photovoltaic cells are silicon-based systems produced by semiconductor technology. The high cost of silicon-based systems reveals thin film technology. Transparent conductive oxides are used for electrical conductivity in thin film technology. The most preferred one is ZnO. The zinc oxide (ZnO) band gap is a material with high permeability ranging from 3.1 to 3.4 eV. The change of electrical properties with the doping made to ZnO ensures the emergence of new application areas.

In this study, the sol-gel method of ZnO, Al-doped ZnO, Cu-doped ZnO and Al-Cu doped ZnO thin films deposited on indium tin oxide (ITO) were prepared. The prepared ZnO thin films were investigated for their structural and electrical properties after annealing at 500 °C for 1 hour. According to the results obtained from the Nyquist diagrams of the ZnO thin films, the resistance value was found to decrease with binary doping and the resistance value was found to be lowest in ZnO-Al-Cu doped thin film containing 0,01M Al and 0,1M Cu. As ZnO thin films go to cathodic potentials, it is seen that the cathodic current value of ZnO with undoped is the lowest. It has been found that only Al and Cu doping showed less cathodic current than double doping.

Key Words: ZnO, Sol-Gel, Aluminum, Copper, Doping.



Çok kıymetli aileme...

TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans tez konumun belirlenerek tez çalışmamın yürütülmesini üstlenen, çalışmalarım süresince hem akademik hem de sosyal hayatta bilgi, beceri ve tecrübeleriyle katkılarını esirgemeyen başta danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Esra TELLİ olmak üzere değerli hocam II. danışmanım Yrd. Doç. Dr. Murat FARSAK'a teőekkürlerimi sunarım.

Çalışma boyunca desteklerini esirgemeyen Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Merkez Laboratuvarı çalışanlarına ve Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkür ederim. Desteklerinden ötürü Çukurova niversitesine ve değerli hocam Sayın Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ'a sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bölümdeki çalışmalarım süresince beni destekleyen diğer bölüm hocalarıma ve kıymetli dostlarım Denizhan ZER ile Recep Uğur ÖZCAN'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAYI	
TEZ BİLDİRİMİ	
ÖZET	i
ABSTRACT.....	ii
İTHAF SAYFASI	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
İÇİNDEKİLER	v
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xi
1. GİRİŞ	1
1.1 Hidrojen Enerjisinin Avantajları Ve Dezavantajları	2
1.1.1 Avantajları	2
1.1.2 Dezavantajları	2
1.2 Hidrojenin Yakıt Olarak Kullanılması	3
1.2.1 Hidrojenin Kimyasal Özellikleri	4
1.2.2 Hidrojenin Fiziksel Özellikleri	4
1.2.3 Hidrojenin Yakıt Özellikleri.....	5
1.2.4 Hidrojenin Yanıcılık Özellikleri	6
1.2.5 Hidrojenin Enerji İçeriği.....	6
1.2.6 Hidrojenin Alevlenme Limiti, Alev Hızı Ve Adyabatik Alev Sıcaklığı.....	7
1.3 Hidrojen Üretim Yöntemleri	7
1.3.1 Doğalgaz Reformasyonundan Hidrojen Üretimi	7
1.3.2 Su Termolizinden Hidrojen Üretimi	8
1.3.3 Hidrojenin Sanayide Ve Laboratuvarında Üretimi	9
1.3.4 Fosil Yakıtlardan Hidrojen Üretimi	10
1.3.5 Yenilenebilir Enerji Kaynaklarından Hidrojen Üretimi	10
1.3.5.1 Güneş Enerjisinden Hidrojen Üretimi	11
1.3.5.2 Rüzgâr Enerjisinden Hidrojen Üretimi.....	12
1.3.5.3 Nükleer Enerji Kaynaklı Termokimyasal Hidrojen Üretimi	13
1.3.5.4 Bor Mineralinden Hidrojen Üretimi	13
1.3.6 Yakıt Pili.....	14
1.4 Elektroliz	15
1.4.1 Elektrolitik Hücreler Yoluyla Elektroliz	16

1.4.2	Elektrolizörler	17
1.4.2.1	PEM Elektrolizi	18
1.4.2.2	Alkali Suyun Elektrolizi	19
1.4.3	Yüksek Sıcaklıkta Elektroliz	20
1.5	Yarı iletkenler	20
1.5.1	Çinko Oksit (ZnO)	21
1.5.1.1	Çinko Oksitin Kimyasal Özellikleri	22
1.5.1.2	Çinko Oksitin Fiziksel Özellikleri	23
1.5.1.3	Çinko Oksitin Elektriksel Özellikleri	23
1.5.2	Yarı İletkenlerin Enerji Bant Aralığı	24
1.5.3	Yarı İletkenlerde Sıcaklığın Etkisi	25
1.5.3.1	Mutlak Sıfırda	25
1.5.3.2	Mutlak Sıfırın Üzerinde	25
1.5.4	Katkısız (Saf) Yarı İletkenler	26
1.5.5	Katkılı Yarı İletkenler	27
1.5.5.1	n Tipi Yarı İletkenler	27
1.5.5.2	p Tipi Yarı İletkenler	29
1.6	İnce Film Uygulamaları Ve İnce Film Biriktirme (Kaplama) Yöntemleri	30
1.6.1	Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi	31
1.6.1.1	Termal Buharlaştırma Yöntemi	32
1.6.1.2	Elektron Demeti İle Buharlaştırma Yöntemi	33
1.6.1.3	Magnetron Sputter (Sıçratma) Yöntemi	34
1.6.1.4	Doğru Akım (DC) Diyot Sıçratma Yöntemi	34
1.6.1.5	Radyo Frekanslı (RF) İle Sıçratma Yöntemi	36
1.6.2	Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi	37
1.6.2.1	Termal Olarak Aktive Edilmiş Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi	38
1.6.2.2	Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi	39
1.6.2.3	Foto (Işık) Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi	39
1.6.2.4	Metal Organik Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi	40
1.6.3	Sol – Jel Yöntemi	41
1.6.3.1	Daldırılarak Kaplama Yöntemi (Dip Coating)	42
1.6.3.2	Döndürülerek Kaplama Yöntemi (Spin Coating)	42
2.	ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	44
3.	MALZEME VE YÖNTEM	50
3.1	Malzeme	50
3.1.1	Kullanılan Kimyasal Maddeler	50
3.1.2	Kullanılan Elektrotların Tanımları	50
3.1.3	Kullanılan Cihazlar	51

3.2	Yöntem.....	51
3.2.1	ITO'ların Temizlenme Aşaması.....	51
3.2.2	Katkılı ZnO Çözeltisinin Hazırlanması.....	52
3.2.3	ITO'ların Kaplanması.....	53
3.2.4	Kaplanan ITO'ların Yapısal Ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi.....	53
4.	BULGULAR VE TARTIŞMA.....	55
4.1	Katkılı ZnO İnce Filmlerin Elektrokimyasal Özelliklerinin Analizi.....	55
4.1.1	Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS).....	55
4.1.1.1	EIS Analizi İle Yapılan Elektrotların Direnç Değerleri Ve Etkinlikleri.....	57
4.1.2	Doğrusal Taramalı Voltametri (LSV).....	58
4.1.2.1	LSV Analizi İle Yapılan Elektrotların Katodik Akım Değerleri Ve Etkinlikleri.....	60
4.1.3	Mott Schottky.....	60
4.2	Katkılı ZnO İnce Filmlerin Yapısal Özelliklerinin Analizi.....	62
4.2.1	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	62
4.2.2	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR).....	64
5.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	65
	KAYNAKLAR.....	66
	ÖZGEÇMİŞ.....	74

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Hidrojenin özellikleri.....	5
Çizelge 1.2. Hidrojenin diğer yakıtlarla karşılaştırılması	6
Çizelge 1.3. 25 °C ve 1 atm de hidrojenin ve yaygın fosil yakıtların daha yüksek ve düşük ısıtma değerleri	10
Çizelge 1.4. Alkali suyun elektrolizi ve PEM elektrolizin temel özellikleri	18
Çizelge 1.5. Çinko oksitin fiziksel özellikleri.....	23
Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasal maddelerin formülleri ve adları	50
Çizelge 3.2. Kullanılan elektrotların tanımları.....	50
Çizelge 3.3. Kullanılan cihazların isimleri ve markaları	51
Çizelge 4.1. Elektrotların direnç değerleri ve etkinlik (%) değerleri.....	57
Çizelge 4.2. Elektrotların katodik akım değerleri ve etkinlik (%) değerleri.....	60

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Doğal gazlardan buharlaştırma ile H ₂ elde edilmesi.....	8
Şekil 1.2. Hidrojen üretim sistemi için bir PV ünitesinin şeması	11
Şekil 1.3. Güneş enerjisinden hidrojen üretim yöntemleri	12
Şekil 1.4. Rüzgâr–hidrojen hibrit sistemi	12
Şekil 1.5. Tipik termokimyasal döngünün şeması	13
Şekil 1.6. Yakıt pilinin temel yapısı.....	15
Şekil 1.7. Elektroliz sistemi	16
Şekil 1.8. Alkali suyun elektrolizi ve PEM elektrolizin çalışma sistemleri.....	17
Şekil 1.9. Ana bileşenleri ile birlikte HTSE sürecinin akış şeması	20
Şekil 1.10. ZnO'nun kristal yapısı: a) Hekzagonal wurtzite yapı, b) Hekzagonal wurtzite yapının üç boyutlu gösterimi	22
Şekil 1.11. Germanyum ve silikonun enerji bant aralığı	24
Şekil 1.12. Katkısız yarı iletkenlerde enerji bant diyagramı.....	26
Şekil 1.13. n tipi yarı iletken oluşumu	28
Şekil 1.14. p tipi yarı iletken oluşumu	29
Şekil 1.15. PVD yönteminde temel süreç	31
Şekil 1.16. Termal buharlaştırma yöntemi.....	33
Şekil 1.17. DC diyot sıçratma yöntemi	35
Şekil 1.18. Radyo frekansı (RF) ile sıçratma	36
Şekil 1.19. CVD yönteminde temel süreçler	37
Şekil 1.20. PCVD yöntemi.....	40
Şekil 1.21. Daldırılarak kaplama yöntemi	42
Şekil 1.22. Döndürülerek kaplama yöntemi	43
Şekil 3.1. ITO'ların temizlenme aşamaları	52
Şekil 3.2. Sol–jel tekniği ile hazırlanan ZnO filmlerin akış şeması.....	53
Şekil 4.1. Karanlık ortamda analiz edilen katkısız ZnO, Al katkılı ZnO, Cu katkılı ZnO ve Al–Cu katkılı ZnO'nun (a) Nyquist diyagramı ve (b) Bode diyagramı	56

Şekil 4.2. 100 Watt ışık altında analiz edilen katkısız ZnO, Al katkılı ZnO, Cu katkılı ZnO ve Al-Cu katkılı ZnO'nun (a) Nyquist diyagramı ve (b) Bode diyagramı	57
Şekil 4.3. Karanlık ortamda analiz edilen katkısız ZnO, Al katkılı ZnO, Cu katkılı ZnO ve Al-Cu katkılı ZnO'nun LSV diyagramı	58
Şekil 4.4. 100 Watt ışık altında analiz edilen katkısız ZnO, Al katkılı ZnO, Cu katkılı ZnO ve Al-Cu katkılı ZnO'nun LSV diyagramı.....	59
Şekil 4.5. 100 Watt ışık altında ve karanlık ortamda analiz edilen 0,01M Al ve 0,1M Cu katkılı ZnO'nun LSV diyagramı	59
Şekil 4.6. Karanlık ortamda analiz edilen katkısız ZnO, Al katkılı ZnO, Cu katkılı ZnO ve Al-Cu katkılı ZnO'nun Mott Schottky diyagramı	61
Şekil 4.7. 100 Watt ışık altında analiz edilen katkısız ZnO, Al katkılı ZnO, Cu katkılı ZnO ve Al-Cu katkılı ZnO'nun Mott Schottky diyagramı.....	61
Şekil 4.8. (a) Katkısız ZnO, (b) Al katkılı ZnO'nun SEM görüntüleri.....	62
Şekil 4.9. (c) Cu katkılı ZnO, (d) 0,01M Al ve 0,1M Cu içeren Al-Cu katkılı ZnO'nun SEM görüntüleri	63
Şekil 4.10. (e) 0,02M Al ve 0,1M Cu içeren Al-Cu katkılı ZnO, (f) 0,05M Al ve 0,1M Cu içeren Al-Cu katkılı ZnO'nun SEM görüntüleri.....	63
Şekil 4.11. Katkısız ZnO, Al katkılı ZnO, Cu katkılı ZnO, 0,05M, 0,02M ve 0,01M Al-Cu katkılı ZnO'nun FTIR analizi.....	64

SİMGELER ve KISALTMALAR

CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme
DC	Doğru Akım
EIS	Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
HTSE	Yüksek Sıcaklıkta Buhar Elektrolizi
MOCVD	Metal Organik Kimyasal Buhar Biriktirme
LSV	Doğrusal Taramalı Voltametri
PCVD	Foto (Işık) Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme
PECVD	Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme
PEM	Polimer Elektrolit Membran
PVD	Fiziksel Buhar Biriktirme
RF	Radyo Frekansı
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu

1. GİRİŞ

Hidrojen ilk olarak 1776 yılında Henry Cavendish tarafından keşfedilmiştir. Hidrojen ismi ise Antoine Lavoisier tarafından verilmiştir. Yıldızlardan yayılan ışıkların analizi sonucunda yıldızların yapısında, güneş sisteminin %90'ında hidrojen olduğu düşünülmektedir. Hidrojen kokusuz, renksiz, tatsız ve saydam bir yapıya sahip olup doğadaki en hafif kimyasal elementtir. Sıvı hidrojenin birim kütesinin ısı değeri 141,9 MJ/kg olup, petrolden 3,2 kat daha fazla ısı bir değere sahiptir. Sıvı hidrojenin birim hacminin ısı değeri ise 10,2 MJ/m³ olup petrolün ısı değerinin %28'ine eşdeğerdir. Gaz hidrojenin birim kütesinin ısı değeri sıvı hidrojenle aynı değere sahip olup, doğalgazın 2,8 katı kadardır ve birim hacminin ısı değeri 0,013 MJ/m³ olup doğal gazın %32,5'ine eşdeğerdir. Metal hidrürlerin kütesel enerji içeriği yaklaşık 2,0 MJ/kg ile sıvı hidrojene göre çok küçük olup, hidrürlerin hacimsel enerji içeriği 12,6–14,3 MJ/m³ arasında değişen gaz ve sıvı olan hidrojenen büyüktür [1].

Dünyanın giderek artan enerji gereksinimini çevreyi kirletmeden ve sürdürülebilir olarak sağlayabilecek en ileri teknolojinin hidrojen enerji sistemi olduğu bugün bütün bilim adamlarınca kabul edilmektedir. Hidrojen enerjisinin insan ve çevre sağlığını tehdit edecek bir etkisi yoktur. Kömür, doğalgaz gibi fosil kaynakların yanı sıra sudan ve biokütleden de elde edilen hidrojen, enerji kaynağından çok bir enerji taşıyıcısı olarak düşünülmektedir. Elektriğe 20. yüzyılın enerji taşıyıcısı, hidrojene ise 21. yüzyılın enerji taşıyıcısı diyen çevreler vardır. Hidrojen yerel olarak üretimi mümkün, kolayca ve güvenli olarak her yere taşınabilen, taşınması sırasında az enerji kaybı olan, ulaşım araçlarından ısınmaya, sanayiden mutfaklarımıza kadar her alanda yararlanacağımız bir enerji sistemidir [1]. Hidrojen birincil enerji kaynağı ve enerji üretimini kolaylaştırma eğiliminde doğrudan enerji üretebilme yeteneği olarak düşünülür. Çünkü hidrojen enerjisi gelecek kullanımı için depolanabilir ve bu yüzden yenilenemez kaynakların tüketiminden kaynaklanan sorunları azaltır [2]. Yenilenemeyen enerji kaynaklarının kullanımı asit yağmuru, ozon tabakasının delinmesi, yerel kirlilikler, küresel ısınma gibi ekonomik ve politik krizleri beraberinde getiren ekonomik ve çevresel sorunlar yaratır. Dünyanın enerji kullanımı sorunları için hidrojen önemli bir çözüm olabilir ve çevre sorunlarına karşı olası bir çözüm olarak düşünülür [3].

1.1 Hidrojen Enerjisinin Avantajları Ve Dezavantajları

1.1.1 Avantajları

Hidrojen aşağıda sıralandığı gibi çeşitli avantajlara sahip olan ideal bir enerji taşıyıcısıdır.

- Hidrojen, yenilenebilir enerji kaynakları dahil enerji kaynağı olarak üretilir.
- Hidrojen boru hatları veya tankerler ile büyük mesafelere taşınabilir.
- Elektrik enerjisi kullanılarak hidrojen üretilir ve yüksek verimle de tekrar elektrik enerjisine dönüştürülebilir.
- Hidrojen fosil yakıtlara göre %39 daha verimlidir.
- Hidrojen gaz, sıvı veya metal hidrit halde depolanabilir.
- Hidrojen diğer yakıtlardan farklı güvenlik ekipmanı ve prosedürü gerektirse de onlardan daha fazla tehlikeli değildir. Hidrojen güvenlik sıralamasında propan ve metanın (doğal gaz) arasındadır. Yangın tehlikesi ve zehirlilik dikkate alındığında hidrojen en güvenilir yakıttır.
- Hidrojen elektrikten veya güneş enerjisinden üretilirken çevreye zararlı herhangi bir etkisi yoktur. Hidrojenin yanması sonucu son ürün olarak sadece su üretilir.
- Çevresel hasarlar ve yüksek kullanma verimi dikkate alındığında solar hidrojen enerji sistemleri en düşük etkin maliyete sahiptir [4].

1.1.2 Dezavantajları

Hidrojen enerjisinin temel dezavantajları da bulunmaktadır. Bunlar;

- Doğada bileşikleri şeklinde son derece bol olmasına karşın enerji üretiminde kullanılan hidrojen gazının bileşiklerinden üretilmesi gerekir. Üretim işlemi maliyeti artıran en önemli süreçtir.

- Hidrojen petrole göre 4 kat fazla hacim kaplar ve hidrojenin kapladığı hacmi küçültmek içinde hidrojenin sıvı halde depolaması gerekmektedir. Bu işlem içinde yüksek basınç ve soğutma işlemine ihtiyaç vardır.
- Petrol istasyonlarında yakıt hücreleri için hidrojen, yani yakıt malzemesi bulmak bir sorun olabilir. Bu tip sorunların çözümü de belli bir ekonomik maliyet ve zaman gerektirir.
- Petrol ile çalışan motorlar içten yanmalı motorlardır. Bu motorların yakıt hücresi ile çalışmalarında çeşitli zorluklar vardır. Dolayısıyla yakıt hücresi ile uyumlu çalışacak motorların geliştirilmesi zorunluluğu vardır [4].

1.2 Hidrojenin Yakıt Olarak Kullanılması

Hidrojenin en önemli özelliği sıvı ve gaz olarak kullanılabilmesidir. Gaz halindeki hidrojen, aynı hacimdeki havadan yaklaşık 14 kez daha hafiftir. İçten yanmalı motorlarda kullanılmakta olan yakıtlarla karşılaştırıldığında ise, sıvı hidrojenin sıvı hidrokarbon yakıtlara oranla yaklaşık 10 kez daha hafif, gaz halindeki hidrojenin ise metan, doğal gaz vb. gaz halindeki yakıtlardan yine 10 kez daha hafif olduğu görülmüştür [5].

Artan dünya nüfusunun, yüksek yaşam standartlarına ve daha temiz havaya taleplerin etkisiyle, geleceğin enerji sistemlerine talebin ciddi oranda artması beklenmektedir. Şu anda, ulaşım ve ısıtma için gerekli enerjilerin çoğu (birincil enerjinin 2/3'ü) petrol veya doğal gazlardan elde edilmektedir. Bu iki yakıt türü genel olarak gaz veya sıvı yakıtın ulaşımdaki kolaylığı nedeniyle tercih edilmektedir. Maalesef hidrokarbon yakıtların ısıtma ve ulaşımda kullanılması, tüm sera gazı yayılımının yarısından fazlasına ve havayı kirleten maddelerin yüksek oranda yayılmasına neden olmaktadır. Çeşitli alternatifler arasında, hidrojen yakıtının kaynağının çeşitli olması, kirletici madde ve sera gazı yayılımını azaltması bakımından en yüksek potansiyele sahip yakıttır. Geçtiğimiz 40 yıl boyunca, bazı endüstriyel kuruluşlar ve çevreciler hidrojen yakıtını hava kirliliği ve küresel ısınma gibi problemlere bir çözüm olarak sunmuşlardır. Elektrik enerjisine benzer şekilde hidrojen kullanım amacına göre yüksek verimliliğe sahip sıfır veya sıfıra yakın yayılım yapan yüksek kalitede bir enerji taşıyıcısı olduğu düşünülmektedir [6].

Hidrojenin ulaştırmada, ısıtmada ve güç üretiminde kullanılabileceği ve günümüz yakıtlarının yerini alabileceği teknik olarak kanıtlanmıştır. Hidrojen, yenilenebilen veya yenilenemeyen enerji kaynaklarından elde edilmiş çeşitli başlangıç malzemelerinin farklı birçok işlemden geçmesiyle üretilebilir. Günümüzde ise hidrojen üretimi için genel olarak iki temel uygulama teknolojisi olan doğal gazların reformasyonu ve suyun elektrolizi kullanılmaktadır [6].

1.2.1 Hidrojenin Kimyasal Özellikleri

Hidrojen, etkinleştirilmiş biçimleri dışında soğukta pek etkili değildir. Hidrojen sıcakta ya da katalizörler eşliğinde pek çok tepkimeye girer. Değerli bir element olması nedeniyle hidrojen çok belirgin elektropozitif bir özellik taşır. Hidrojen orta kuvvette bir indirgen olup alkali metal oksitler Al_2O_3 gibi çok kararlı bileşikleri indirgeyemez. Bununla birlikte NiO, CuO, vb. gibi pek çok metal oksidi indirger. Bu yolla katalizör olarak kullanılan çok ufaltılmış metaller ile elde edilir [7].

Hidrojen alkali ve toprak alkali metallerde olduğu gibi ametallerin çoğuyla da doğrudan birleşir. Halojenlerin dördüyle de tepkimeye girerek hidrasitleri verir, flordan iyoda doğru gittikçe hem tepkime hızında hem de açığa çıkan ısı miktarında azalma görülür. Oksijenle kızıl derecede ya da düşük sıcaklıkta bir katalizör eşliğinde birleşerek su verir. Mavi bir alevle yanar, oksijenle karışımı oksi-hidrojen hamlacında kullanılır. Kükürtle 250 °C'de birleşir. Azotla yüksek basınçta, bir katalizör eşliğinde birleşerek amonyak elde edilmesini sağlar [7].

1.2.2 Hidrojenin Fiziksel Özellikleri

Hidrojen atomu sadece bir proton ve bir elektrondan oluşan en yaygın izotop ve en hafif elementtir. Hidrojen atomları diğer moleküllerin çoğu ile karşılaştırıldığında daha küçük olan H_2 moleküllerini kolayca oluştururlar [6].

Çizelge 1.1. Hidrojenin özellikleri [6]

Özellik	Değer
Moleküler Ağırlık	2,01594
1 atm Basınçta Gazın Yoğunluğu	0,08987 kg/m ³
-259 °C'de Katı Yoğunluğu	858 kg/m ³
-253 °C'de Sıvı Yoğunluğu	708 kg/m ³
Erime Sıcaklığı	-259 °C
1 atm'de Kaynama Sıcaklığı	-253 °C
Kritik Sıcaklık	-240 °C
Kritik Basınç	12,8 atm
Kritik Yoğunluk	31,2 kg/m ³
-259 °C'de Füzyon Isısı	58 kJ/kg
-253 °C'de Buharlaştırma Isısı	447 kJ/kg
25 °C'de Isıl İletkenlik	0,019 kJ/ms °C
25 °C'de Viskozite	0,00892 centipoise
25 °C'de Gazın Isı Kapasitesi	14,3 kJ/(kg °C)
-256 °C'de Sıvının Isı Kapasitesi	8,1 kJ/(kg °C)
-259,8 °C'de Katının Isı Kapasitesi	2,63 kJ/(kg °C)

1.2.3 Hidrojenin Yakıt Özellikleri

Hidrojen, birçok farklı sıcaklık ve yoğunluklarda son derece yanıcıdır. Yanma verimi gerçekten olağanüstü olmasına rağmen ve geleceğin seçimi için bir yakıt olarak karşılamasına rağmen üretim, depolama ve ulaşımdaki güvenliği gibi birkaç önemli olmayan teknolojik zorlukları kaçınılmaz bir şekilde ortaya çıkarmaktadır. Oksijen ile reaksiyona giren hidrojen yanıcı motorlarda patlayarak enerji yayar ya da sessiz bir şekilde yakıt pillerinde sadece yan ürün olarak su üretir. Kömür ya da hidrokarbonların yakıt olarak kullanılmasının aksine dünya da hidrojen mevcut değildir. Fakat oksijen ve karbonun kimyasal bir bileşikleri olarak ulaşılabilir [6].

1.2.4 Hidrojenin Yanıcılık Özellikleri

Yüksek yayılma, düşük viskozite ve eşsiz kimyasal doğa nedeniyle, hidrojenin yanıcılığı diğer yakıtlardan farklıdır [6]. Hidrojenin diğer yakıtlarla karşılaştırılması Çizelge 1.2.'de gösterilmiştir.

Çizelge 1.2. Hidrojenin diğer yakıtlarla karşılaştırılması [6]

Yakıt	LHV (MJ/kg)	HHV (MJ/kg)	Stokiyometrik Hava/Yakıt Oranı (kg)	Alev Sıcaklığı (°C)	Min. Ateşlenme Enerjisi (MJ)	Tutuşma Sıcaklığı (°C)
Metan	50,0	55,5	17,2	1914	0,30	540 – 630
Propan	45,6	50,3	15,6	1925	0,30	450
Oktan	47,9	51,1	0,31	1980	0,26	415
Metanol	18,0	22,7	6,5	1870	0,14	460
Hidrojen	119,9	141,6	34,3	2207	0,017	585
Benzin	44,5	47,3	14,6	2307	0,29	260 – 460
Dizel	42,5	44,8	14,5	2327		180 – 320

1.2.5 Hidrojenin Enerji İçeriği

Hidrojen birim kütle başına diğer tüm yakıtlardan daha fazla enerji içeriğine sahiptir. Örneğin, kütle tabanında, hidrojen benzinden 3 kat daha fazla enerji içeriğine sahiptir (140,4 MJ/kg'a 48,6 MJ/kg). Ancak, hacim tabanında ise durum tam tersidir: sıvı hidrojen 8,491 MJ/m³ olup buna karşılık benzinde 31,150 MJ/m³'tür. Hidrojenin düşük hacimsel yoğunluğu özellikle otomotiv uygulamalarında depolama sorununa neden olmaktadır. Yeterli sürüş mesafesi sağlamak için geniş bir kabın yeterli hidrojeni tutabilmesi gereklidir. Hidrojenin enerji yoğunluğu yakıtın fiziksel doğasından da etkilenmektedir [6].

1.2.6 Hidrojenin Alevlenme Limiti, Alev Hızı Ve Adyabatik Alev Sıcaklığı

298 K'de alevlenme limiti; hava içerisinde hacimsel yakıt oranı bazında, hidrojen için %4–75, benzin için ise %1–7,6'dır. İçten yanmalı motorlar da ϕ (yakıt–hava oranı) açısından alevlenme limiti çok önemlidir. Hidrojen için alevlenme sınırı $0,1 \leq \phi \leq 7,1$ benzin için ise yaklaşık $0,7 \leq \phi \leq 4$ aralığındadır. Hidrojenin içten yanmalı motorlarda yüksek karışım şartlarında sabit çalışmaya uygun olmasından dolayı alevlenme sınırı yakıt/hava oranı (ϕ) açısından yeniden tanımlanabilir. Bu durum, yakıt ölçümü ve emisyon miktarının azaltılması için motor çalışması üzerinde daha fazla kontrol imkânı sağlar. Hidrojenin laminer alev hızı normal basınç ve sıcaklıkta 1,9 m/s'dir. Bu değer çoğu hidrokarbon yakıtının laminer alevlenme hızı olan 0,4 m/s değerinin yaklaşık beş katıdır. Hidrojenin laminer alev hızı, gaz fazındaki hidrokarbon yakıtlardan büyük, alevlenme limiti ise düşüktür. Ayrıca, hidrojen çok yüksek yayılma gücüne sahiptir. Diferansiyel yayılmanın bir sonucu olarak ısı transferi oranı, termal yayılma kararsızlığı yoluyla yanma oranı ve türbülanslı alev hızı gibi genel yanma karakteristikleri değişim gösterir [8].

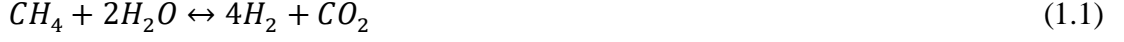
1.3 Hidrojen Üretim Yöntemleri

Avrupa ve Kuzey Amerika, büyük ölçekli hidrojen üretimi için önemli bir sanayi alt yapısına sahiptir. Mevcut hidrojen üretimi büyük ölçüde buhar metan reformundan oluşmaktadır. Fakat gelecekte sıfır karbonlu elektrik kullanılması ve hidrojenin sudan elektroliz edilmesine de büyük ilgi vardır [9]. Hidrojen termal, elektrolitik veya fotolitik işlemler aracılığıyla su, kömür, doğal gaz, biyokütle, hidrojen sülfür, bor hidritler ve diğerleri gibi birçok farklı hammaddeden üretilir [10].

1.3.1 Doğalgaz Reformasyonundan Hidrojen Üretimi

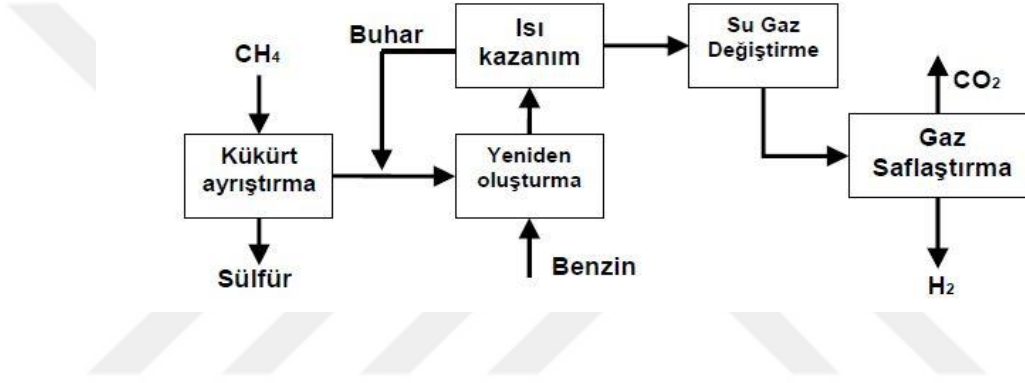
Elementel hidrojenin büyük miktarları; petrolün hidrejenasyonu, dizel yakıtların desülfürizasyonu ve ileri teknoloji üretim süreçlerinin çoğu için hammadde olarak kullanılmak amacıyla petrokimya endüstrisi yoluyla üretilmiştir.

Doğal gaz reformasyonundan hidrojen üretimi:



Doğalgaz reformasyonundan hidrojen üretiminin dezavantajları:

1. Petrokimya kaynaklarının tüketimini hızlandırması
2. Üretim süresince CO₂ salınımı
3. Doğalgazla ısıtmalı işlemlerde daha fazla CO₂ çıkışı



Şekil 1.1. Doğal gazlardan buharlaştırma ile H₂ elde edilmesi [11]

Basit olmasına rağmen ticari uygulanabilirlik açısından doğalgazdan hidrojen üretimi tam bir çözüm olarak kabul edilemez. Petrokimya kaynaklı kriz süresince kömür gazifikasyonu hidrojen için seri üretim amaçlı araştırılmış ve dünyanın birçok yakıt rezervi keşfedilmiştir. Fakat CO₂ çıkışından dolayı bu süreç çevreci değildir [12].

1.3.2 Su Termolizinden Hidrojen Üretimi

Su termolizi ayrıca suyun tek adımlı termal ayrışması olarak da bilinir. Tepkimesi şu şekilde yazılır:



Makul derecede bir ayrışmayı gerçekleştirmek için reaksiyon, 2500 K'nin üzerindeki sıcaklıkları sağlayabilecek bir ısı kaynağı gerekir. Bu üretim yöntemlerinin zorluklarından biri H₂ ve O₂'nin ayrışmasıdır. Mevcut yarı geçirgen membranlar 2500 K sıcaklığına kadar kullanılabilir. Bu yüzden karışımı ayrıştırma işlemine gönderilmeden önce soğutulması gerekir [13].

1.3.3 Hidrojenin Sanayide Ve Laboratuvarda Üretimi

Bilindiği gibi hidrojen ister laboratuvarda ister sanayide çeşitli yöntemlerle üretilir. Aşağıda hidrojenin laboratuvar koşullarında üretim yöntemleri özetlenmiştir;

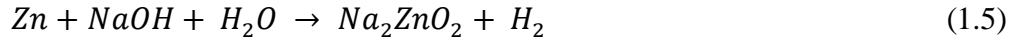
1. Alkali ve toprak alkali metallerinin su ile reaksiyonundan oluşur:



2. Aktif metallerin (alkali, toprak-alkali ve metallerin aktiflik dizilim sırasında hidrojenden sonra yerleşen bütün metallerin) mineral asitlerle reaksiyonundan oluşur:



3. Bazı metallerin (Zn, Al) alkali çözeltiler ile reaksiyonundan da hidrojen oluşmaktadır:



4. Alkali ve alkali metal hidrürlerinin su ile reaksiyonundan (hidrolizinden) hidrojen oluşmaktadır:



Doğru akım kullanılarak sudan elektroliz yöntemi ile hem laboratuvar de sanayide, büyük hacimde hidrojen üretilmektedir.

Sanayide daha ucuz olması nedeniyle hidrojenin yaygın şekilde CH₄, C, CO gibi bileşiklerden H₂O, CO₂, O₂ ile tepkimelerine dayanarak üretilmektedir. Bu reaksiyonların büyük çoğunluğu önemli ölçüde enerji ve özel katalizörler de gerçekleşmektedir [14].

1.3.4 Fosil Yakıtlardan Hidrojen Üretimi

Fosil yakıtlardan hidrojen üreten çeşitli teknolojiler vardır. Bunlardan başlıca olanları hidrokarbon reformu ve pirolizdir. Bu yöntemler hemen hemen tüm hidrojen talebini karşılayan en gelişmiş ve en yaygın kullanılan yöntemlerdir. Özellikle bugüne kadar hidrojenin %48'i doğal gazdan, %30'u yoğun yağlar ve naftadan ve %18'inde kömürden üretilmektedir. Günümüzde, fosil yakıtlar dünya hidrojen kaynağındaki baskın rolünü korumaktadır. Çünkü üretim maliyetleri halen kabul edilebilir seviyede tutulan yakıt fiyatlarıyla ilişkilidir. Kimyasal ve biyokimyasal endüstrilerin birçok alanında olduğu gibi, membran reaktörleri de konvansiyonel yakıtlardan hidrojen üretimi için yeni planlar oluşturmaktadır [15].

Çizelge 1.3. 25 °C ve 1 atm de hidrojenin ve yaygın fosil yakıtların daha yüksek ve düşük ısıtma değerleri [13]

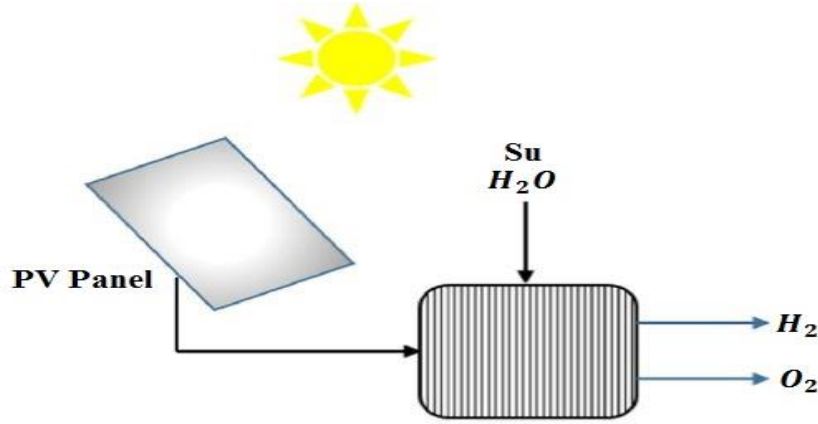
Yakıt	HHV (kJ/kg)	LHV (kJ/kg)
Hidrojen	141,9	119,9
Metan	55,5	50,0
Gazolin	47,5	44,5
Dizel	44,8	42,5
Metanol	20,0	18,1

1.3.5 Yenilenebilir Enerji Kaynaklarından Hidrojen Üretimi

Hidrokarbonlar hidrojen üretimi için kullanılan ana hammadde olmasına rağmen, yenilenebilir enerji teknolojilerinin entegrasyonunu artırma ihtiyacı kaçınılmaz hale gelecektir. Fosil yakıtlar azaldıkça ve sera gazının etkisi daha fazla dikkat çektiğçe, yenilenebilir enerji teknolojilerin payı yakın gelecekte artacaktır [15].

1.3.5.1 Güneş Enerjisinden Hidrojen Üretimi

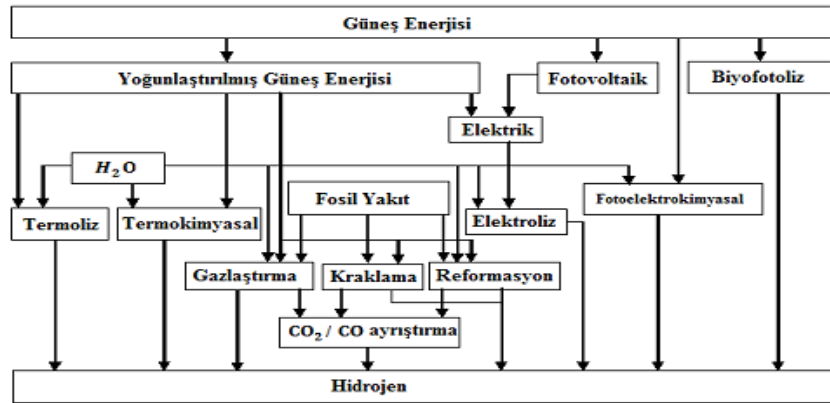
Hidrojen ekonomisini uygulamak için fosil yakıtlar, nükleer enerji ve yenilenebilir enerji olmak üzere 3 farklı enerji kaynağı sistemi vardır. Yeni teknolojik kavramlara ulaşılmasından ve yeni solar termodinamik durumların yaratılmasından dolayı hidrojen üretimi etkinlik ve olgunluk halini almıştır. Günümüzde, hidrojen genellikle amonyak üretimi (gübre endüstrisi) için ham bir kimyasal madde olarak ve petrol rafinealarında kullanılır. Bu miktarın yaklaşık %97'si tutucu ya da iç üretim tarafından temsil edilir ve sadece yaklaşık %3'ü ticaret kaynaklarından sağlanır. Hidrojenin yaklaşık %99'u fosil yakıtlar ve doğalgazdan üretilir. Dünya çapında küresel enerji talebinin %2'sini temsil eden hidrojenin yıllık üretim oranı yaklaşık olarak 50 milyon tondur [3].



Şekil 1.2. Hidrojen üretim sistemi için bir PV ünitesinin şeması [3]

Güneş enerjisine dayalı hidrojen üretimi dört ana tipe sınıflandırılır; (i) fotovoltaik, (ii) güneş enerjisi, (iii) foto–elektroliz ve (iv) biyo–fotolizdir. Güneş enerjisi yoğunlaşmış güneş enerjisi olarak adlandırılan düşük sıcaklık ve yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılır. Güneş enerjisinin bu tipi elektroliz yoluyla hidrojen üretmek için kullanılabilen buhar ve elektriği üretmek için de kullanılabilir. Güneş enerji teknolojileri 200 °C ve 2000 °C arasındaki bir sıcaklığa kadar güneş ışıklarını dönüştürebilir. Başlıca bu ısı daha sonra hidrojen enerjisine dönüştürülür [3].

Güneş enerjisinden hidrojen üretim yöntemleri Şekil 1.3.'de gösterilmiştir.

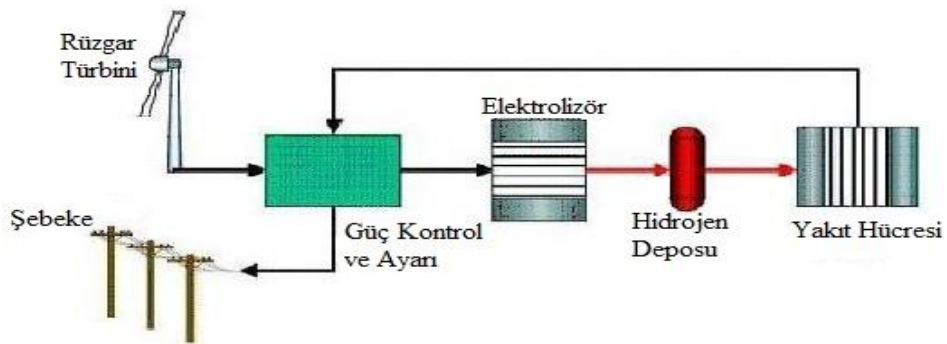


Şekil 1.3. Güneş enerjisinden hidrojen üretim yöntemleri [3]

1.3.5.2 Rüzgâr Enerjisinden Hidrojen Üretimi

Rüzgâr türbinlerinden elde edilen elektrik elektroliz yöntemiyle hidrojene çevrilebilir [16]. Rüzgâr–hidrojen hibrit sistemleri şu bölümlerden oluşmaktadır:

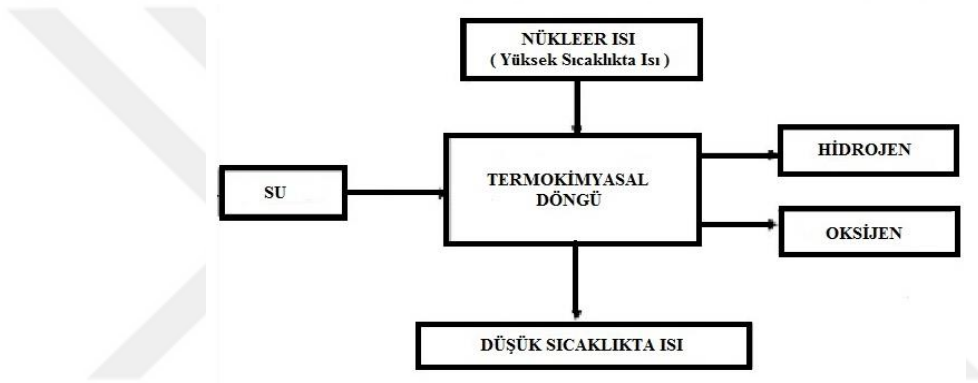
- Rüzgâr türbini
- Güç kontrol ve ayarları
- Elektrolizör
- Hidrojen deposu
- Yakıt hücresi



Şekil 1.4. Rüzgâr–hidrojen hibrit sistemi [16]

1.3.5.3 Nükleer Enerji Kaynaklı Termokimyasal Hidrojen Üretimi

Termokimyasal yöntemlerle hidrojen üretimi, yüksek sıcaklık kaynağından doğrudan ısıyı alarak elde edilir. Aynı zamanda da elektroliz yapmada önemli bir etkiye sahiptir. Elektroliz sistemlerinde, gerekli buharlaştırma işlemleri için birincil enerji kaynağından yararlanılarak alınan ısıya ihtiyaç vardır. Bu birincil enerjiyi %40 verimle elektrik enerjisine dönüştürebiliriz. Ama hidrojen üretiminde elektrolizi, buharlaştırma işleminde kullanılırsa verim %90'na kadar çıkabilir. Bu durum hidrojen üretimi için gerekli olan ısı enerjisi kaynaklarının verimini %36'ya kadar çıkarır. Tipik bir termokimyasal döngünün şeması Şekil 1.5.'te verilmiştir [17].



Şekil 1.5. Tipik termokimyasal döngünün şeması [17]

1.3.5.4 Bor Mineralinden Hidrojen Üretimi

Ülkemiz, bor minerali rezervlerinin büyük bir çoğunluğuna sahiptir. Bu miktar doğru kullanılabildiği takdirde çok büyük bir potansiyele sahiptir. Bor minerali endüstride çok fazla alanda kullanılmaktadır. Bor, uzun yıllardan bu yana üzerinde en çok araştırma yapılan minerallerden biridir [18].

Bu noktada bor mineralinin 3 özelliği üzerinde durulabilir.

- Hidrojen taşıyıcısı olarak bor kullanımı
- Hidrojenden daha iyi bir enerji hammaddesi olması
- Füzyon reaktörlerinde yakıt olarak kullanımı

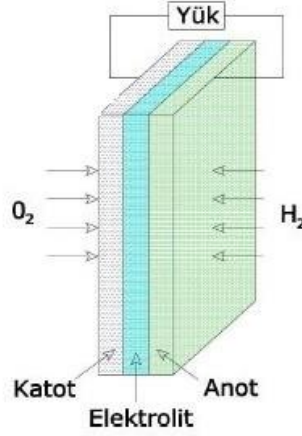
Bor üzerinde yapılan araştırmalardan birinde geliştirilen bir teknolojiye enerji elde etmek için kullanılan hammaddeler saf su ve sodyum borhidrürdür. Sodyum borhidrür sodyumlu bor tuzunun rafinasyonu sonucu elde edilen ve deterjan sanayinde de kullanılan bir üründür. Geliştirilen bu teknoloji taşımacılığın yanı sıra taşınabilir enerji sağlayıcı piller için de uygulanabilir olan teknoloji olmuştur. Yakıt pillerinde sodyum borhidrür kullanımı fosil yakıtlardan daha pahalı olan ve depolanmasında nakli zor olan hidrojenin de dezavantajını ortadan kaldırmıştır [18].



Su içerisinde çözünen sodyum borhidrür bir karışım olarak depolanmakta olup enerji üretmek için hidrojene ihtiyaç duyduğunda bu karışım içine tatbik edilen katalizör vasıtasıyla kimyasal reaksiyon başlatılmaktadır. Reaksiyon sonucunda gaz halinde kalan hidrojen ya yakıt pili vasıtasıyla elektriğe dönüştürülmekte ya da doğrudan içten yanmalı motorlarda yakıt olarak kullanılmaktadır [18].

1.3.6 Yakıt Pili

Yakıt pili veya hücresi, elektrik enerjisi üreten bir makinadır. Temel olarak su türbinleri, rüzgâr türbinleri ve ısı makinalarının yaptığı gibi elektrik enerjisi elde etmek içinde kullanılırlar. Diğerlerinden tek farkı ise kullanılan enerji kaynağıdır. Enerji kaynağı olarak, hidroelektrik santrallerindeki türbinler suyu, rüzgâr türbinleri rüzgârı, ısı makinaları ise ısıyı kullanırlar. Yakıt pillerinde enerji kaynağı ise kimyasal enerjidir. Yakıt pilindeki diğer önemli fark ise doğrudan elektrik enerjisi üretmesidir. Türbinlerde ve ısı makinalarındaki su, rüzgâr ve ısı enerjisi doğrudan elektrik elde etmek için kullanılmazlar. Bu enerjiler öncelikle hareket enerjisine daha sonra ise elektrik enerjisine dönüştürülebilir. Yakıt pillerinde ise kimyasal enerji hareket enerjisine dönüştürülmeden doğrudan elektrik enerjisine dönüştürülebilmektedir. Bu nedenle diğer makinalara göre verimleri daha yüksek olabilmektedir. Oldukça basit bir çalışma prensibine sahip yakıt pilleri, suyun elektrolizinin tersi bir elektrokimyasal reaksiyonla çalışırlar. Şekil 1.6.'da yakıt pilin temel yapısı gösterilmiştir [19].



Şekil 1.6. Yakıt pilinin temel yapısı [19]

Yakıt pilinin anodunda hidrojen gazı iyonize olarak H^+ iyonları ve elektronlar e^- oluşur.



Elektronlar dış bir devreden dolaşarak akım oluştururlar ve elektrolitten geçen H^+ iyonları ve katottaki oksijen ile birleşerek suyu (H_2O) oluştururlar.



Burada önemli olan membranın sadece H^+ iyonlarının geçişine izin vermesidir. Elektronlar membrandan geçmeyerek akım oluşturmalı ve kullanılan membran buna uygun olmalıdır [19].

1.4 Elektroliz

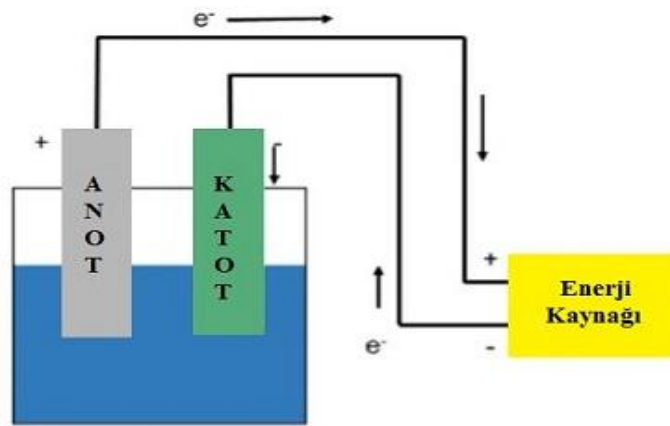
Yakıt veya elektroliz hücreleri tipik olarak elektrolit boyunca akımı taşıyan iyon türünü ve elektrot reaksiyonunu belirleyen elektrolit ve yakıt türlerine göre sınıflandırılır. Teorik olarak kimyasal oksidasyona elverişli olan herhangi bir madde yakıt hücresinin galvanik ile anodunda yakıt olarak yakılabilir. Aynı zamanda, oksidasyon katotta sürekli olarak tedarik edilmelidir [20].

Hidrojen sadece ısı kullanarak elektrik veya termokimyasal su ayırma işlemini kullanarak elektroliz yoluyla sudan üretebilen anot reaksiyonları için yüksek reaktiviteye sahiptir. En yaygın oksidasyon ise oksijendir ve havadan kolaylıkla temin edilebilir [20].

1.4.1 Elektrolitik Hücreler Yoluyla Elektroliz

Suyun elektrolizi basitlik, düşük bakım ihtiyacı ve kullanımından dolayı umut vadeden bir teknoloji olarak düşünülür. Kelly'e göre, bu prosedür oksijen gazı ile ayrılmış olan hidrojen gazının oksidasyon ve indirgeme reaksiyonlarını birleştirir. Fakat, sürdürülebilir olsa bile sadece yüksek saflıkta hidrojen elde etmek için kullanılır. Hidrojen ve fosil yakıt kaynaklarına bir alternatif olmayan kaynak olarak enerjinin üretimi; amonyak, metanol, farmasötik vb. gibi çeşitli yerlerde olabilir. Stefanelliye göre, elektrolitik hücreler iki elektrottan oluşur ve bunlar her birinde bulunan elektrolit türüne göre belirlenir. Elektrolizörler tek kutuplu ve iki kutuplu olarak sınıflandırılır [2].

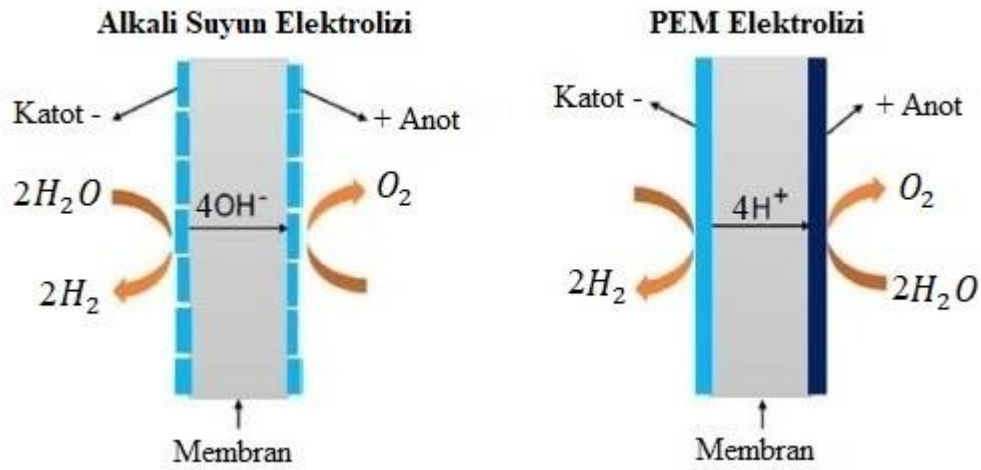
Elektroliz işleminin verimliliğini arttırmannın bir yolu, bileşimini değiştirmek ve elektrot yüzey alanını arttırmaktır. Elektrotlar arasında, elektron blokları denilen bir elektrolit membranları vardır. Bu elektrolitler oksijenin ayrışmasından sorumludur. Elektroliz iyonik bir maddenin çözülmesi için gerekli olan güç kaynağında meydana gelir (Şekil 1.7.), ancak bu ilgili reaksiyonlara katılmaz [2].



Şekil 1.7. Elektroliz sistemi [2]

1.4.2 Elektrolizörler

Günümüzde saf hidrojen üretimi için en temel endüstriyel süreç suyun elektrolizi olup gelecekte de öneminin artması beklenmektedir. Suyun elektrolizi harici bir devre tarafından desteklenen elektronların hareketine dayanmaktadır [13]. En yaygın kullanılan elektroliz sistemi alkali suyun elektrolizi ve PEM elektrolizine dayalıdır. Alkali suyun elektrolizi en gelişmiş teknolojilerden biridir ve elektrolitlerin basit bir karaktere sahip olduğu basit bir yöntem olarak düşünülür. Alternatif olarak elektroliz, yüksek verimlilikte ve saflıkta sağlanan suyun ayrıştırılması için en umut vadeden teknolojilerden biri olan polimer elektrolit membran (PEM) olarak adlandırılan bir yöntemle gerçekleştirilebilir [2]. Şekil 1.8.'de verilen sırayla Alkali suyun elektrolizi ve PEM elektrolizin çalışma sistemleri gösterilmiştir.



Şekil 1.8. Alkali suyun elektrolizi ve PEM elektrolizin çalışma sistemleri [2]

PEM elektrolizörünün kalınlığı yaklaşık 20–300 μm arasında yüksek proton iletkenliği sağlar ve PEM elektrolizörü yüksek basınç altında çalışır. Bu avantajlara ilaveten elektrolit alkalinden daha ince olup elektrolizin çalışma maliyetlerinden daha küçüktür. Çünkü PEM diğerleri arasında yüksek saflıkta, yüksek voltaj etkisinde ve yüksek enerji yoğunluğunda çalışabilmektedir [2].

Çizelge 1.4. Alkali suyun elektrolizi ve PEM elektrolizin temel özellikleri [2]

Özellik	Alkali Suyun Elektrolizi	PEM elektrolizi
Sıcaklık (°C)	40 – 90	20 – 100
Basınç (bar)	< 30	< 30
Voltaj (V)	1,8 – 2,4	1,8 – 2,2
Verimlilik (%)	62–82	67 – 82
H ₂ üretimi (Nm ³ h ⁻¹)	< 760	< 14
Çürüme oranı (mVh ⁻¹)	< 3	< 10
Güç tüketimi (kWh Nm ³)	4,5 – 7,0	4,5 – 7,5

1.4.2.1 PEM Elektrolizi

Günümüzde birkaç 1000 m³/h'a kadar kapasitelerde kullanılan elektrolizörlerin çoğu (KOH) alkalın elektrolite dayanmaktadır. Bir diğer seçenek elektrolit olarak bir proton değişim membranı kullanmaktır. Bu perflorosülfonik asit polimeri (ayrıca Nafion olarak bilinen) klor alkali elektrolizinde ve ayrıca yakıt hücrelerinde kullanılmıştır. PEM elektrolizi bir PEM yakıt hücresinin tam tersi bir süreçtir. Su, bir termonötral voltajından (1,482V) daha yüksek bir DC voltaj uygulayarak elektrot: oksijen, proton ve elektronlara ayrılır. Protonlar elektrolit membrandan geçer ve katotta hidrojen oluşturmak için elektronlarla birleşir. Membran boyunca protonların geçişi (elektrostatik sürüklenme) suyun taşınması ile olur [21].

Bir PEM elektrolizinde suyun ayrışmasının temel reaksiyonları (1.10) – (1.12) eşitliklerinde verilmiştir [22].



Bir PEM elektrolizör hücresi bir PEM yakıt hücresine benzerdir. Fakat malzemeler tipik olarak PEM yakıt hücresi malzemesinden farklıdır. Yakıt hücrelerinde yaygın olarak kullanılan katalizör desteği, gözenekli elektrot yapıları (karbon fiber kâğıdı ya da karbon bezi) ve iki kutuplu plakalar gibi karbon malzemeleri korozyondan dolayı bir PEM elektrolizörün oksijen tarafında kullanılmaz.

PEM elektrolizörler başlıca metalik bileşenlerde (gözenekli yapılar, akış alanları ve ayırıcı plakalar) kullanılır. Katalizör tipik olarak platin veya platinyum alaşımlarından oluşur. Yakıt hücrelerine benzer olarak makul bir yığın voltajında çıktıyı elde etmek için bireysel elektrolizör hücreleri yığın halde depolanırlar. Hücre yığına ilaveten bir elektrolizör, güvenlik özellikleri dahil kontrol ve enstrümantasyon, ısı eşanjörü, hidrojen ve oksijen (isteğe bağlı olarak) için su-gaz ayırıcıları, su döngüsü pompası, su takviye sistemi ve bir güç kaynağı/voltaj regülatörüne sahip olunmalıdır [21].

1.4.2.2 Alkali Suyun Elektrolizi

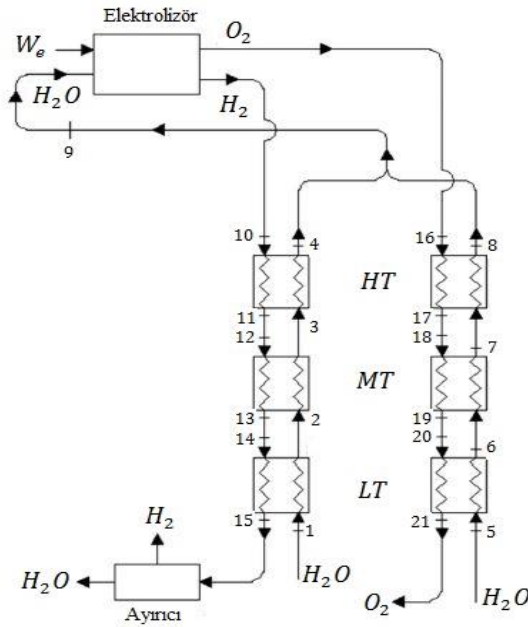
Bir alkali suyun elektroliz hücresi 4 ana bileşenden oluşur; elektrot genellikle yüksek yoğunlukta potasyum hidroksit (KOH), katot, anot ve katı bir bariyer (diyafram) ile oluşur. Katı bariyer rekombinasyonu önlemek için üretilen gazları ayırabilir ve ayrıca hidroksit iyonlarına ve suya geçirgen olması gerekmektedir; tüm alkali suyun elektroliz hücrelerinde (konvansiyonel, sıfır boşluklu, daldırılmış hücreler ya da gaz difüzyonu elektrot tipi alkalın elektrolizörler) kullanılır. Hidrojen oluşumu, elektronların suyun ayrışmasını sağlayan katotta gerçekleşir. Hidroksit iyonları oksijen ile suyun oluşumu altında meydana gelen anotta ayrılır. Bir alkali suyun elektrolizinde suyun ayrışmasının temel reaksiyonları (1.13) – (1.15) eşitliklerinde verilmiştir [23].



Belli bir oranda hidrojen ve oksijen üretmek için uygulanan hücre voltajı elektro katalizör malzemesi ve içyapı gibi birkaç diğer faktörlere ilaveten çalışma sıcaklığına ve basınca bağlıdır. Ayrıca elektrotların belirli bir sıcaklık ve belirli bir yüzey alanı doğru elektrot derişim seçimi için önemli faktörlerdir [23].

1.4.3 Yüksek Sıcaklıkta Elektroliz

Yüksek sıcaklıkta buhar elektrolizi (HTSE) hala erken bir gelişme evresi olarak düşünülür. HTSE yüksek verimli hidrojen üretimi için umut vadeden bir yöntem sunmaktadır. Suyun ayrışması termodinamik açıdan yüksek sıcaklıkta (800 °C – 1000 °C) suyun elektroliz edilmesi daha avantajlıdır, çünkü enerji elektrik ve ısının karışık formundan sağlanır. Ana bileşenleri ile birlikte HTSE sürecinin akış şeması Şekil 1.9.'da gösterilmektedir. Konvansiyonel suyun elektrolizi ile karşılaştırıldığında, yüksek sıcaklıkta çalışması elektroliz ve verimlilik artışı içinde gerekli olan elektrik enerjisini azaltır [24].



Şekil 1.9. Ana bileşenleri ile birlikte HTSE sürecinin akış şeması [24]

1.5 Yarı İletkenler

Elektriğin keşfi sonucunda, ametallerin zayıf iletken olmasına rağmen metallerin iyi iletken olduğu ortaya çıktı. Daha sonra yalıtkan olarak adlandırıldı. Metal iletkenler genellikle 10^6 ve 10^4 ($\Omega \text{ cm}$)⁻¹ arasında iken tipik yalıtkanlar 10^{-10} ($\Omega \text{ cm}$)⁻¹ dan daha az iletkenliğe sahiptir. 10^4 ile 10^{-10} ($\Omega \text{ cm}$)⁻¹ arasında iletkenlik gösteren bazı katılar yarıiletken olarak sınıflandırılır [25].

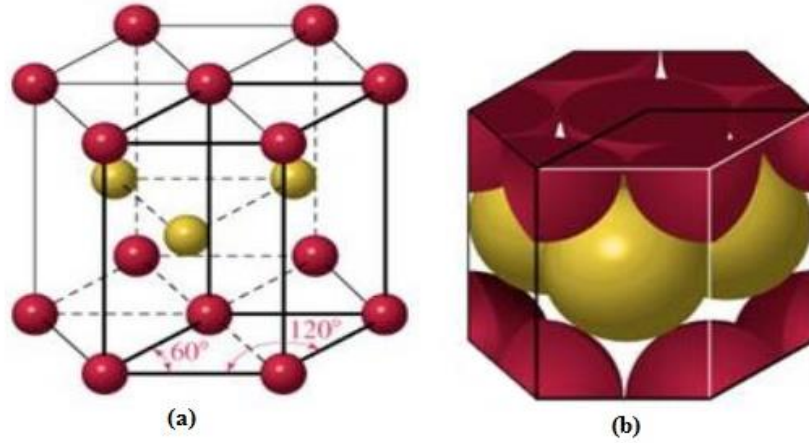
Saf olmayan yarı iletkenler az ya da çok metalik bir davranış gösterirler. Yarı iletkenler ve yalıtkanlar arasında geçiş çok kademeli bir süreçtir. Çok saf yarıiletkenlerin sıcaklığı mutlak sıfıra yaklaştığı zaman yalıtkan olabilir. Element olarak tipik yarı iletkenler germanyum ve silisyumdur. Periyodik tablo incelendiğinde bu maddeler dördüncü gruba aittir. Dördüncü gruptaki diğer yarıiletken elementler karbonun modifikasyonu olan elmadır. Dördüncü gruptaki yarıiletkenlerin tümü, komşu atomların tetra-hedral simetride düzenlendiği elmas yapısı olarak bilinen bir yapıda kristalleşir. Üçüncü grupta en hafif element olan bor ile altıncı grupta en ağır element olan selenyum ve tellür da yarı iletkenler [25].

Yarı iletkenler periyodik cetvelde geçiş metallerinin III. ve V. gruba girerler. Son yörüngelerinde elektron alıcılığı iletkenlerden fazla yalıtkanlardan daha azdır. İletkenlik bakımından iletkenler ile yalıtkanlar arasında yer alırlar. Normal halde yalıtkanlardır, ancak ısı, ışık ve manyetik etki altında bırakıldığında veya gerilim uygulandığında bir miktar valans elektronu serbest hale geçer, yani iletkenlik özelliği kazanır. Bu şekilde iletkenlik özelliği kazanması geçici olup, dış etki kalkınca elektronlar tekrar atomlarına dönerler [26]. Periyodik cetvelde II-VI grubunda olan bileşik yarıiletkenler hegzagonal wurtzite kristal yapısına sahiptirler. Wurtzite kristal yapısının birim hücresinde dört atom olup bunların ikisi anyon, diğer ikisi de katyondur. Bu yarı iletkenler genellikle geniş bant aralığına sahip olan ZnO, CdO, ZnS, CdS, ZnSe, CdSe, ZnTe ve CdTe vb. yarı iletkenlerdir [27].

1.5.1 Çinko Oksit (ZnO)

Çinko oksit (ZnO) inorganik bir bileşiktir. Toz hali, çok sayıda malzeme ve plastik, seramik, cam, çimento, lastik (örneğin araba tekeri), yağ, merhem, yapışkanlar, deri sızdırmazlık malzemeleri, boya maddesi, yiyecekler (Zn besin maddesi kaynağı), piller, ferritler, alevlenmeyi geciktiriciler, vb. ürünlere bir katkı maddesi olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. ZnO yer kabuğunda mineral çinko taşı olarak bulunmaktadır. Buna rağmen, ticari olarak kullanılan ZnO'nun çoğu sentetik bir biçimde üretilmektedir [28].

Saydam iletken oksit grubuna ait olan çinko oksit (ZnO) filmleri, görünür bölgede yüksek optiksel geçirgenliğe ($\sim\%80-90$) ve yüksek elektriksel iletkenliğe $10^{-1} - 10^{-4} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ sahiptirler. II–VI grubu yarı iletken bileşiği olan ZnO, oda sıcaklığında geniş bir bant aralığına sahip n–tipi bir yarıiletkenidir. ZnO bileşiğinin bant aralığı 3,1–3,4 eV arasında değişmektedir [28]. Çinko oksit (ZnO) doğada “mineral zinkit” olarak bulunur. ZnO gibi II–VI grup yarıiletken bileşikler genellikle hekzagonal wurtzite kristal yapısına sahip bileşiklerdir. Şekil 1.10’da hekzagonal wurtzite yapı verilmektedir. Hekzagonal yapıda her Zn atomu, dört O atomu ve on iki Zn atomu ile çevrilmiştir ve bu yapı için örgü sabitleri $a=3,24982 \text{ \AA}$, $c=5,20661 \text{ \AA}$ ’dur. Ayrıca hekzagonal wurtzite yapıdaki ZnO filmlerinin c–ekseni boyunca (002) tercihli yönelime sahip oldukları bilinmektedir [29].



Şekil 1.10. ZnO'nun kristal yapısı: a) Hekzagonal wurtzite yapı, b) Hekzagonal wurtzite yapının üç boyutlu gösterimi [29]

1.5.1.1 Çinko Oksitin Kimyasal Özellikleri

Çinko oksit (ZnO); 81,408 g/mol molekül ağırlığında olup yoğunluğu $5,606 \text{ g/cm}^3$ olan beyaz, kokusuz gevşek yapılı bir oksittir. ZnO geniş enerji bant aralığına (3,1 – 3,3 eV) sahip n–tipi yarıiletken olup, erime noktası $1975 \text{ }^\circ\text{C}$ ve kaynama noktası ise $2360 \text{ }^\circ\text{C}$ 'dir [30].

Saf ZnO oda sıcaklığında beyaz renkte olup ısıtıldığında sarı rengi alır (yaklaşık 300 °C). Kristal ZnO termokromatik olup, farklı sıcaklıklarda ısıtıldığında başta kırmızı olmak üzere sarı, yeşil, kahverengi gibi farklı renkler alabilir. Bu renk değişiminin nedeni ZnO'nun stokiyometrik olmayan özelliğinden, yani yapısındaki oksijen boşluklarından kaynaklanır [30]. Çinko oksit, kırmızı çinko madeni de denilen doğal çinko mineralinden meydana gelmektedir. ZnO'nun büyük bir kısmı su içinde çözünmez, fakat asitler ve alkali maddeler içerisinde çözünebilirler. Çinko oksit parlak ve ışığa duyarlı bir malzeme olmasının yanında, ince film formu piezoelektrik karakter göstermektedir [30].

1.5.1.2 Çinko Oksitin Fiziksel Özellikleri

Çizelge 1.5. Çinko oksitin fiziksel özellikleri [28]

Moleküler Formülü	ZnO
Yoğunluk	5,606 g/cm ³
Erime Noktası	1975 °C
Kaynama Noktası	2360 °C
Bant Aralığı	3,34 eV
Kırılma İndisi	2,0041
Kristal Yapısı	Hekzagonal
300 K'deki Örgü Parametreleri	
a_o	0,32495 nm
c_o	0,52069 nm
a_o/c_o	1,602
Statik Dielektrik Sabiti	8,656

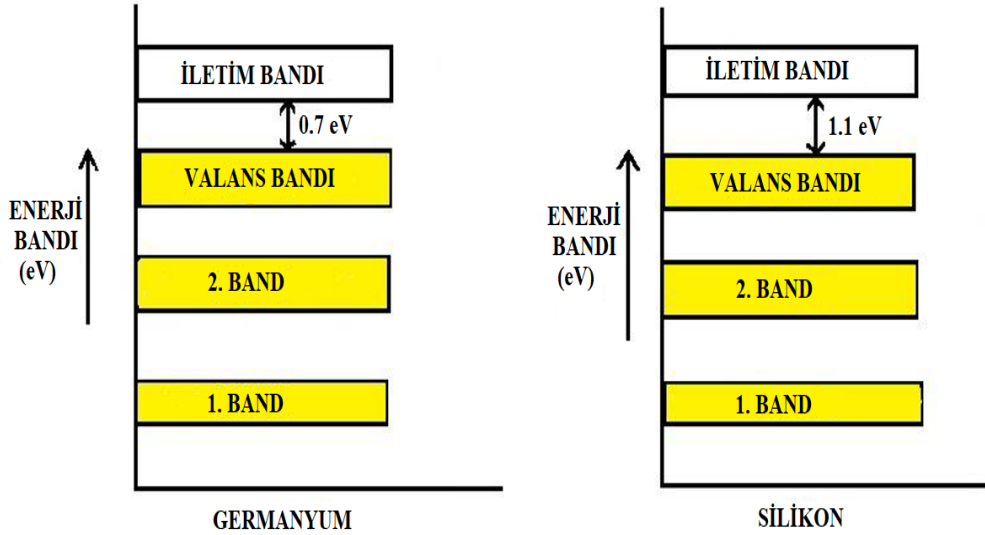
1.5.1.3 Çinko Oksitin Elektriksel Özellikleri

Çinko oksit (ZnO) oda sıcaklığında geniş bant aralığına (3,3 eV) sahip bir malzeme olup, saf ZnO renksiz ve geçirgendir. Yüksek bant aralığıyla ilgili avantajlar, daha yüksek kırılma voltajı, büyük elektrik alanlara dayanma kabiliyeti, daha düşük elektronik gürültü, yüksek sıcaklık ve yüksek güç etkinliklerini içerir [28].

ZnO'nun bant aralığı, magnezyum oksit ve kadmiyum oksit ile alaşım yapılarak bir başka değere ($\sim 3-4$ eV) ayarlanabilir. ZnO, bilinçli bir şekilde katkılanmadan genellikle n-tipi karaktere sahiptir. Bu konuda yapılan teorik hesaplamalar sonucunda, istenmeyen hidrojen safsızlıklarının sorumlu olduğu bir öneri olarak ileri sürülmüştür. Kontrol edilebilir katkılama, Zn ile Al, Ga, In gibi III. Grup elementlerinin yer değiştirmesi veya oksijen ile VII. grup elementleri klor veya iyodun yer değiştirmesi kolayca başarılabilir. Çinko oksit güvenilir bir şekilde p-tipi katkılama işlemi zor olarak sürmektedir. Bu problem, p-tipi katkılayıcıların düşük çözünürlüğünden ve çok miktardaki n-tipi safsızlıklarla kompanse edilmesinden kaynaklanmaktadır [28].

1.5.2 Yarı İletkenlerin Enerji Bant Aralığı

Bir yarı iletken direnci iletkenler ve izolatörler arasında bulunan bir maddedir. Yarıiletkenler öz direnci 10^{-4} – $0,5$ ohm metre arasında olan ve hemen hemen değerlik (valans) bandını dolduran maddelerdir. Yarı iletkenlerin yasak enerji aralığı çok küçük olduğu görülebilir; Silikon için bu aralık 1.1 eV ve Germanyum için 0,7 eV'tur [31].



Şekil 1.11. Germanyum ve silikonun enerji bant aralığı [31]

Bu yüzden değerlik elektronları tarafından iletim bandına geçmek için nispeten küçük bir enerjiye ihtiyaç duyulmaktadır. Oda sıcaklığında bile değerlik elektronlarından bazıları iletim bandına girmek için yeterli enerji kazanabilir ve böylece serbest elektron oluşturabilir. Fakat bu sıcaklıkta mevcut serbest elektronların sayısı çok azdır. Bu yüzden oda sıcaklığında bir parça germanyum veya silikon ne iyi bir iletken ne de yalıtkandır. Bu sebeple öyle maddeler yarı iletken olarak adlandırılır [31].

1.5.3 Yarı İletkenlerde Sıcaklığın Etkisi

Bir yarı iletkenin elektriksel iletkenliği sıcaklık değişimleriyle kayda değer bir şekilde değişir. Yarı iletkenlerde sıcaklığın etkisi iki şekilde olmaktadır.

1. Mutlak sıfırda
2. Mutlak sıfırın üzerinde

1.5.3.1 Mutlak Sıfırda

Mutlak sıfır sıcaklıkta, tüm elektronlar yarı iletken atomlar tarafından sıkıca tutulur. Değerlik elektronları kovalent bağlarıyla bağlanmasına rağmen iç yörünge elektronlarına bağlıdır. Bu sıcaklıkta kovalent bağları çok güçlüdür ve serbest elektronları yoktur. Bu yüzden, yarı iletken kristali mükemmel bir izolatör olarak davranır. Enerji bandı tanımına göre, valans bandı doludur ve valans bandı ile iletim bandı arasında büyük bir enerji boşluğu vardır. Bu yüzden hiçbir valans elektronu serbest elektron olmak için iletim bandına ulaşamaz [31].

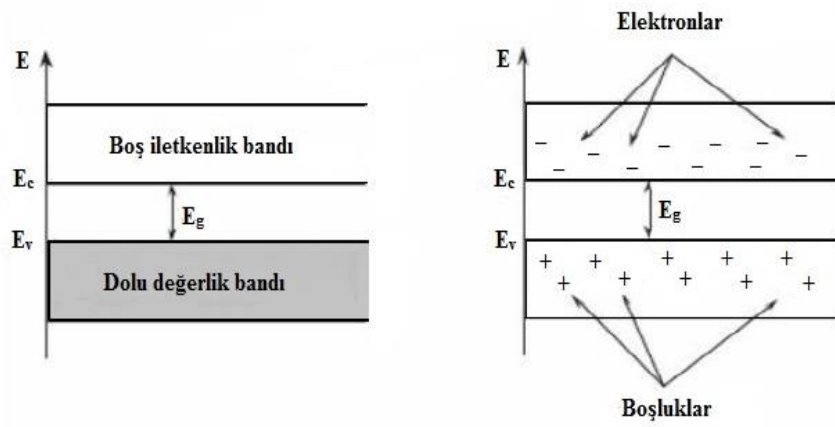
1.5.3.2 Mutlak Sıfırın Üzerinde

Sıcaklık arttığı zaman, yarıiletkenlerde kovalent bağların bazıları termal enerji kaynağından dolayı kopar. Bağların kopması, bu bağların oluşumuna giren elektronları serbest bırakır. Sonuç olarak yarı iletkenler birkaç serbest elektron bulunmaktadır. Eğer potansiyel farklılık yarı iletken kristali boyunca uygulanırsa, bu serbest elektronlar küçük bir elektrik akımı oluşturabilir [31].

Sıcaklık arttığında valans elektronların bazıları iletim bandına girmek için yeterli enerji kazanır ve bu yüzden serbest elektronlar oluşur. Elektrik alanının etkisi altında bu serbest elektronlar elektrik akımını oluşturacaktır. Bir valans elektronunun iletim bandına girdiğinde ve bir delik (hole) valence bandında oluştuğunda dikkat edilmelidir [31].

1.5.4 Katkısız (Saf) Yarı İletkenler

Safsızlık veya örgü kusuru içermeyen bir yarıiletken malzeme katkısız (saf) yarıiletken olarak tanımlanır. Böyle bir malzeme de mutlak sıfırda serbest yük taşıyıcıları bulunmamaktadır, yani valans bandı elektronlarla tam olarak doldurulmuştur ve iletim bandında serbest elektronlar bulunmamaktadır. Sıcaklık arttıkça kırılmış valans bağların sayısı artar ve bu nedenle serbest elektronların ve boşlukların konsantrasyonu artar. Katkısız yarı iletkenlerde iletimlik bandındaki elektronların yoğunluğu, değerlik bandındaki elektronların yoğunluğuna eşittir. Çünkü bir elektron termal uyarma sonucu geride bir boşluk bırakarak iletim bandına geçer. Bu malzemelerde elektrik alan ve termal enerji etkisiyle uyarılan elektronlar yasak enerji aralığını atlayarak iletim bandına geçerler ve böylelikle iletimi sağlarlar. Katkısız yarıiletkenlere örnek olarak Germanyum (Ge) ve Silisyum (Si) verilebilir [32].



Şekil 1.12. Katkısız yarı iletkenlerde enerji bant diyagramı [32]

1.5.5 Katkılı Yarı İletkenler

Yarı iletkenlerin çoğunluğunda oda sıcaklığında iletkenlik katkı atomlarının etkisiyle değişir. İletkenliği katkılarla belirlenen yarı iletkenlere katkı yarı iletken denir. Yüksek sıcaklıklarda katkıyla belirlenen iletkenlik saf iletkenliğe geçebilir. Silisyum yarı iletkeninde katkı iletkenliğin meydana gelme mekanizmasını göz önüne alalım. Silisyum örgüsünün bir düğümüne beşinci grup atomu olan fosforun P yerleştiğini kabul edelim. Elektronların fosfor atomunun kabuklarında dağılımı $15P (1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3)$ şeklindedir ve dış (valans) kabuğunda beş elektron ($3s^2 3p^3$) durumunda yerleşmektedir. Fosfor atomu silisyum örgüsünün bir düğümünü işgal ettiğinde, fosforun dört valans elektronu komşu dört silisyum atomlarıyla kovalent bağlar oluşturmaktadır. Fosforun beşinci elektronunun kovalent bağ kurmaya imkân yoktur. Çünkü komşu silisyum atomlarının tüm elektronları bağlara yerleşmektedir. Bu nedenle beşinci elektron fosfora zayıf bağlıdır, zira bu elektron komşu pozitif yüklü silisyum iyonlarının etkisi altındadır. Düşük sıcaklıklarda beşinci elektron fosfor atomunun etrafında bulunmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda ise bu elektron fosforun etkisinden ayrılabilir ve sonra kristalde serbest hareket edebilir. Fosforun iyonlaşma süreci nedeniyle, fosfor atomu pozitif yüklü iyonla çevrilir [33].

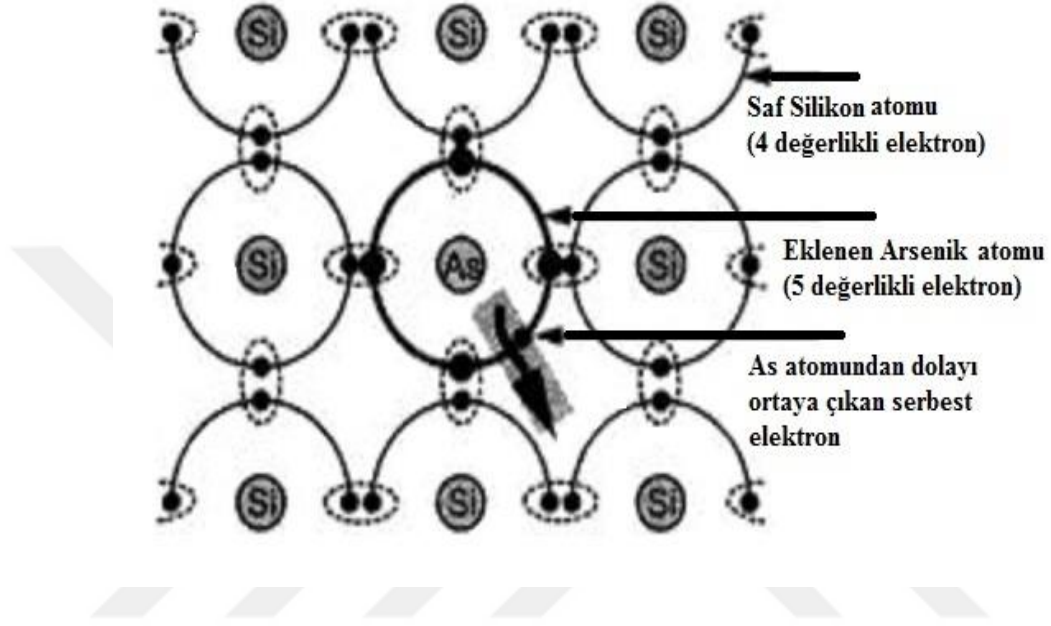
Katkılı yarı iletkenler ikiye ayrılır.

- 1) n tipi yarı iletken
- 2) p tipi yarı iletken

1.5.5.1 n Tipi Yarı İletken

Saf yarıiletken olan silisyum ve germanyum kristalleri katkılандığında özellikleri değişir. Silisyum ve germanyum elmas yapısında kristalleşen IV. grup elementleridir. Bu elementlerde, her atom komşu dört atomla kovalent bağlı olup değerlilikleri dördür. Beş değerliliğe sahip olan fosfor, arsenik veya antimon gibi katkı elementi, örgüde bulunan normal bir atomla yer değiştirirse, dört kovalent bağ tamamlandıktan sonra boşta bir valans elektronu kalır. Bu şekilde bir katkı maddesi örgüyü en az bozacak şekilde yerleşmiş olur [34].

Kristal içerisinde, arsenik atomunun beş değerlik elektronundan dört tanesi, silisyum atomunun dört değerlik elektronu ile kovalent bağ yapar. Arsenik atomunun beşinci elektronu ise arsenik atomuna zayıf bir kuvvetle bağlıdır. Zayıf kuvvetle arsenik atomuna bağlı olan bu elektron, ısı enerjisi ile kolayca iyonlaşabilir ve fazladan bir iletim elektronu ortaya çıkar [34].

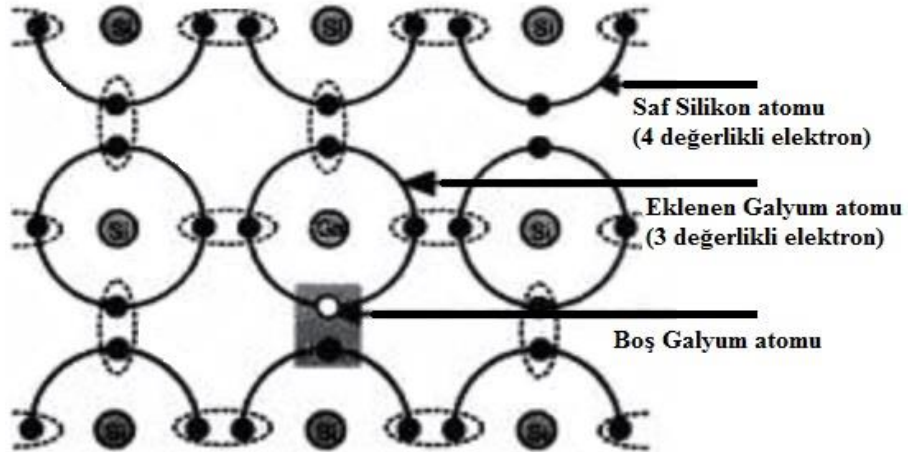


Şekil 1.13. n tipi yarı iletken oluşumu [34]

Arsenik atomu, dört komşu silisyum atomu tarafından kuvvetli bir bağla bağlı olduğu için hareketsizdir. Bir yarı iletkende elektron yoğunluğu, hole yoğunluğundan fazla ise buna n-tipi yarı iletken adı verilir. Katkılanan atomlara elektron verici anlamına gelen donör ve katkılanan atomların bulunduğu enerji seviyesine de donör enerji seviyesi denir. Donör enerji seviyesini hesaplamak için Bohr atom modeli kullanılır. n-tipi yarı iletkenlerde donör atomunun iyonlaşması sonucu donör enerji seviyesinden iletim bandına geçen elektrona karşılık valans bandında hole oluşmaz. Donör yoğunluğuna bağlı olarak n-tipi yarı iletkenlerde elektron yoğunluğu, hole yoğunluğundan büyük olduğundan, elektriksel iletkenliğe elektronların katkısı hollerden daha fazla olur. Bu sebepten n-tipi yarı iletkenlerde elektronlara çoğunluk taşıyıcıları, hollere ise azınlık taşıyıcıları adı verilir [34].

1.5.5.2 p Tipi Yarı İletkenler

Periyodik tablonun dördüncü grubunda bulunan silisyum ve germanyum elementlerine, üçüncü grupta yer alan bor, alüminyum, galyum ve indiyum gibi bir element katılabilir. Bor atomunda üç adet değerlik elektronu bulunur ve silisyum ile katıldığında bor ile silisyum arasındaki bağlardan biri boş kalır. Bu boşluğun yükü elektronun yükü büyüklüğünde fakat pozitif işaretlidir. Bu duruma hole denir. Hole bir diğer bağlanmadan gelen bir elektronla doldurulabilir ve bu elektronun yerini alır. Bu şekilde hole kristal içerisinde hareket etmiş olur. B, Al, Ga ve In gibi üç değerliğe sahip katkı atomları, komşu atomlarla kovalent bağları oluşturabilmek için valans bandından elektron alıp geride bir boşluk bıraktıklarından dolayı alıcı anlamına gelen akseptör adını alırlar ve buldukları enerji seviyesine de akseptör enerji seviyesi denir [34].



Şekil 1.14. p tipi yarıiletken oluşumu [34]

İletim ve valans bantları arasındaki yasak enerji aralığı içinde valans bandına yakın seviyede akseptör enerji seviyesi bulunur. Mutlak sıfır sıcaklıkta akseptör seviyesi tamamen boştur veya bu seviye hollerle doludur da denir. Yarı iletkenin sıcaklığı arttırıldıkça valans bandında bulunan elektronlar boş akseptör seviyelerine geçmeye başlarlar [34].

1.6 İnce Film Uygulamaları Ve İnce Film Biriktirme (Kaplama) Yöntemleri

1940'lı yıllardan itibaren ince film teknolojisine ilgi artmıştır. Teknolojik ve bilimsel araştırmalarda önemli bir yer tutan ince filmler, şu ana kadar en çok çalışılan konulardan bir tanesidir. İnce filmler, farklı üretim teknikleri kullanılarak kaplanacak malzemenin atomlarının ya da moleküllerinin, filmin oluşumuna yardımcı olan bir taban üzerine dizilmesi ile ince bir tabaka halinde olan ve kalınlıkları genel olarak 1 μm altında olan malzemelerdir. İnce film formatındaki nanokristal materyaller, malzeme ve araçların optik, mekanik ve elektriksel gibi temel karakteristik özelliklerinin artırılmasına imkân sunmaktadır. Bu malzemelerde, materyali oluşturan parçacık sayısının artmasından dolayı katı yapıdan moleküler yapıya doğru aşamalı bir geçiş gözlenmektedir. Ayrıca bir ince filmin nanokristal büyüklüğü, malzemenin bant yapısını etkilediği için malzemeyi oluşturan parçacıkların yeterince küçük olması yük taşıyıcılarının kuantum sınırında bulunmasını ve bant yapılarının kesikli enerji seviyelerine ayrışmasına neden olmaktadır [35].

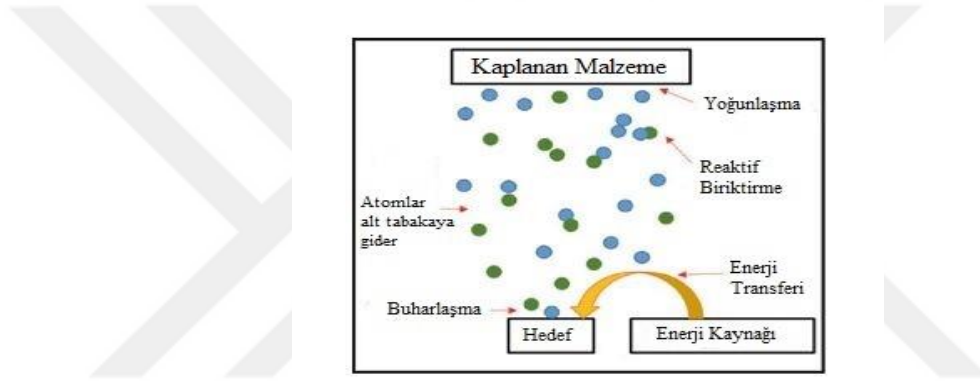
Günümüzde teknolojik gelişmelerin temelini oluşturan ince film teknolojisi, kişisel bilgisayar ve donanımlardan, haberleşme sistemlerine kadar birçok elektronik aracın içinde bulunmaktadır. İnce filmler çeşitli özellikleri dikkate alınarak farklı teknolojik uygulamalarda kullanılırlar. Elektriksel özellikleri sayesinde yarıiletken cihazlarda, yalıtım ve iletim kaplamalarında, devre elemanı yapımında, optiksel özelliklerinden dolayı yansıtıcı ve yansıtıcı olmayan kaplamalarda, girişim filtrelerinde, optiksel disklerde, manyetik özelliklerinden dolayı hafıza disklerinde, kimyasal özelliklerinden dolayı oksidasyon veya korozyona karşı korumada, sensörlerde ve bunlar gibi daha birçok uygulamada ince filmler kullanılmaktadır [35].

İnce film teknikleri, fiziksel buhar biriktirme (PVD), kimyasal buhar biriktirme (CVD) ve sol-jel yöntemine göre sınıflandırılırlar. Genellikle PVD tekniğinde biriktirme (kaplama) ya ısı ya da sıcaklığa bağlı bir işlemle buharlaştırılarak gerçekleştirilir. Isıl işlemde hedef materyal, ısıl enerjinin kaynağı sayesinde buharlaşmaya ya da süblimleşmeye maruz bırakılır.

Oysa sıcaklığa maruz kalma işleminde fiziksel olarak buharlaşma, hedef materyal üzerine gaz moleküllerini iyonize ederek gerçekleştirilir. CVD tekniğinde, hedef materyalin gaz/sıvı fazını biriktirme (kaplama) sürecinde kimyasal bir süreç geçerir.

1.6.1 Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi

Fiziksel buhar biriktirme (PVD) yöntemi 1800'lü yıllardan beri bilinen bir yöntemdir. Fakat PVD yöntemi son 50 yıldır kendisine sanayide bir yer bulamamış bir ince film kaplama yöntemidir. PVD kaplama yöntemi katı haldeki ham maddenin yüksek enerji ile hedef materyalin kaplanma üzerine biriktirilmesi için kullanılır [36].



Şekil 1.15. PVD yönteminde temel süreç [36]

PVD'de biriktirme süreci çeşitli aşamalarda meydana gelir. Birinci aşamada hedef materyal üzerine elektron/iyon bombardmanı ya da ısıtma yoluyla hedef materyale yüksek enerji transferi sayesinde olur. İkinci aşamada hedef materyali yüksek vakum ya da düşük basınç koşulları altında fiziksel sıçratma, buharlaştırma ya da süblimleşme yoluyla enerji transferi şeklinde olur. Üçüncü aşamada buharlaşmış hedef materyalin taşınması kaplama yüzeyine doğru ilerler. Dördüncü aşamada iletim sırasında hazinede bulunan gaz ile buharlaşan hedef materyal arasındaki reaksiyonu içerir. Dördüncü aşama sadece son kaplamadaki hedef materyalin kimyasından farklı olduğu için nitür, oksit, karbür gibi özelleşmiş kaplamalarda uygulanabilir. Beşinci aşamada ise kaplama yüzeyine iletilen buharlaştırılmış materyal yoğunlaşma sürecine girer ve ince filmlerin biriktirilmesini (kaplanmasını) başlatır [36].

Avantajları;

- Kaplanan ince filmin bileşimi hedef materyalin seçimi kontrol edilebilir.
- Farklı bileşikler ya da alaşımların oluşumu PVD tekniğinde bir reaktif veya birlikte çöktürme işlemi ile mümkündür.
- Hemen hemen tüm inorganik maddeler ve bazı organik maddeler PVD de ince film olarak biriktirilebilir.
- PVD tekniğinde biriktirme işleminin çoğu, yüksek vakum ve düşük kirlilik altında gerçekleşir.
- Düşük sıcaklıkta bile kaplama yapılabilir [36].

Dezavantajları;

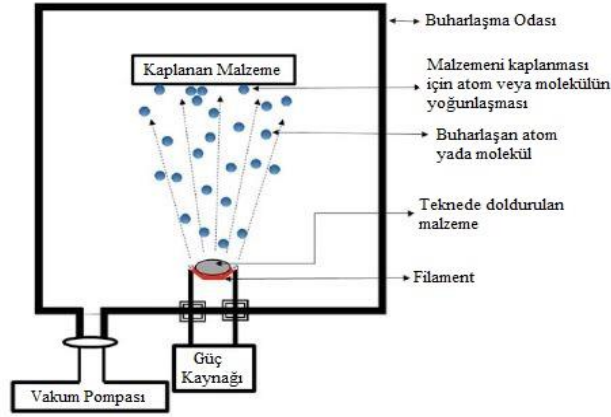
- Filamentler, vakum pompaları ve vakum haznesi gibi yüksek derecede gelişmiş araçlar genelde PVD tekniği için başlangıç maliyetlerini arttırır.
- Merkezden kenarlara doğru hareket etmede kalınlık değişimi olur.
- PVD de zayıf kaplama ve gölgelenme meydana gelebilir [36].

1.6.1.1 Termal Buharlaştırma Yöntemi

PVD kaplama yöntemleri arasında en basit olan bir yöntemdir. Kaplanacak malzeme, ısı etkisi ile buharlaştırılır ve buharlaşan atomlar, kaplanan malzeme üzerinde giderek yoğunlaşırlar [37]. Kaplan malzemeyi buharlaştırmak için çeşitli teknikler vardır. Bunlar;

- Rezistans ile buharlaştırma,
- Endüktif ile buharlaştırma,
- Bir elektron tabancası ile elektron ışını bombardımanı ile buharlaştırma,
- Elektrik ark yöntemi ile buharlaştırma,
- Lazer uygulayarak buharlaştırma.

Bu yöntemlerden rezistans ile buharlaştırma lazer uygulayarak buharlaştırma ve elektrik ark yöntemi ile buharlaştırma en önemlileri arasındadır. Buharlaştırıcı potaları refrakter metallere oksitlerden veya grafitten yapılır. 1700 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda, su soğutmalı bakır potalarda kullanılabilir [37].



Şekil 1.16. Termal buharlaştırma yöntemi [36]

Termal buharlaştırma işlemi sırasında kaplanan malzeme, kaynağa en yakın bölümünün daha kalın olma durumu kaplanan malzemenin dönme hareketi verilmesiyle önlenir. Bu yöntem ile çok düzgün bir kaplama elde edilebilir. Termal buhar kaplama işlemi, buharlaşan atomların kinetik enerjileri düşük olduğu için, kaplamaların ana malzemeye yapışma yetenekleri düşüktür. Bunun yanında, sistemin oldukça basit olması ve buhar veriminin yüksek, kaplama malzemesi seçiminde geniş olanaklar sunması, termal buharlaştırma tekniğinin avantajlarıdır [37].

1.6.1.2 Elektron Demeti İle Buharlaştırma Yöntemi

Elektron demeti buharlaştırma yönteminde ısınan filamentten (telden) açığa çıkan elektronlar odaklanarak bir demet oluştururlar. Oluşan bu demet manyetik alan etkisi ile bükülerek kaynak malzemesinin olduğu yere yönlendirilir. Lokal olarak malzemeyi çok yüksek sıcaklıklara çıkaran elektron demeti ile buharlaştırma işlemi gerçekleşir. Bu işlemler yüksek vakumda olmaktadır. Bu yöntem sayesinde yaygın olarak metal kaplama yapılır.

1.6.1.3 Magnetron Sputter (Sıçratma) Yöntemi

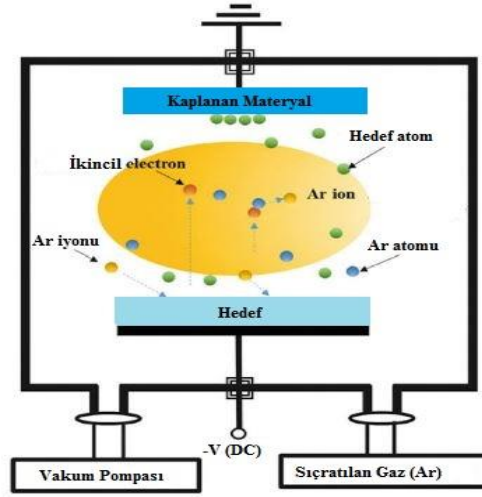
Magnetron sıçratma yönteminde, katot plakanın önünde bulunan bir plazma içerisinde oluşturulan enerjik iyonlar, bu hedefi bombardıman etmektedir. Böylece, bombardıman işlemi ile hedef atomları kopartılmakta veya sıçratılmaktadır. Daha sonra bu atomlar ince bir film olarak bir kaplama yüzeyi üzerinde birikmektedir. İyon bombardımanının bir sonucu olarak ayrıca ikincil elektronlar hedef yüzeyinden yayılmaktadır ve bu elektronlar, plazmanın sürdürülmesinde önemli bir rol oynamaktadır [38].

Magnetron sıçratma yönteminde temel olarak, hedef yüzeyine paralel olarak düzenlenmiş bir manyetik alan tarafından, ikincil elektron hareketi etrafına doğru zorlanmaktadır. Miknatısların bir kutbu hedefin merkezine yerleştirilmiş, ikinci kutbu ise, bir miknatıslar halkası oluşturacak şekilde hedefin dış kenarı etrafında dizilmişlerdir. Bu şekilde elektronlar tuzağa düşürülerek, iyonlaşma için elektron-atom çarpışması olayının olasılığı büyük ölçüde artırılmaktadır. Bir magnetronun iyonlaşma verimliliği arttığında, hedef bölgesinde sonuç olarak yoğun bir plazma oluşmaktadır. Böylece, daha yüksek sıçratma oranları ile hedefin iyon bombardımanı artmakta ve bu yüzden kaplama üzerinde daha yüksek biriktirme oranlarının elde edilmesi sağlanmaktadır. Ayrıca, magnetron sıçratma ile elde edilen artan iyonlaşma verimliliği, daha düşük çalışma basınçlarında ve daha düşük çalışma voltajlarında deşarjın sürdürülmesine müsaade etmektedir [38].

1.6.1.4 Doğru Akım (DC) Diyot Sıçratma Yöntemi

DC diyot sıçratma yöntemi, sıçratılan gazı iyonize etmek için anot ve katot arasında oluşan yüksek DC potansiyelini uygulayarak plazmanın oluşturduğu en basit sistemdir. Argon gazı inert özelliği, yüksek kütlesi ve düşük maliyetlerinden dolayı sıçratma gazı olarak tercih edilir. Sıçratma haznesindeki basınç ince filmdeki katkı seviyesini en aza indirmek için 10^{-7} mbar'dan daha iyi olmalıdır. Sıçratma gazı biriktirme işlemi sırasında hazne içine bırakılmalıdır. Sıçratma gazının kısmi basıncı 10^{-3} ve 10^{-2} mbar arasında olmalıdır [36].

Sıçratma gazını istenilen kısmi basıncına ulaştırdıktan sonra, katotta (sıçratma) yüksek voltajlı negatif DC sapması uygulanır. Fakat anot (kaplanan materyal) genellikle katoda göre topraklanır. Katottaki yüksek potansiyel katot yüzeyine yakın plazmada üretilir. Katot yakınındaki yüksek voltaj, gaz molekülünün iyonlaşma sürecinde, sıçratma gaz atomunun dışında çarpışarak anoda doğru elektronlarını hızlandırır [36].

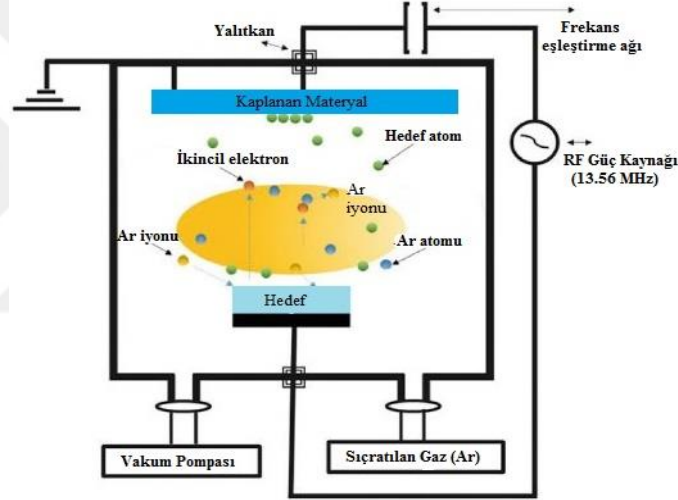


Şekil 1.17. DC diyot sıçratma yöntemi [36]

Bu pozitif iyon katyonları (sıçratılan gaz atomu) yüksek enerjide negatif katoda (hedef) doğru sıçratma hedefiyle yüklü türlerin çarpışmasına sebep olur. Bu yüklü türlerin çarpışması plazmayı hızlandırır ve daha iyonize olmuş türleri oluşturması için sıçratma gazı ile çarpışma sürecini arttıran sıçratma hedefi, ikincil elektronlara atlar. Bu ikincil elektronlar plazmayı sabit bir durumda tutan ve plazmaya yol açan iyonların üretiminde çok önemli bir rol oynar. Bu sürekli plazma iyonize olmuş gazların çarpışma sürecini artırır ve dolayısıyla kaplanan materyale doğru hedef atomu atar. İyonize gazın çarpışmasıyla yüzeyden atılan hedef atomun sayısı sıçratma verimini vermektedir. Sıçratma verimi hızlandırılmış iyonların enerjisine, hedef materyalin üzerinde iyon bombardımanı ile ilgili bir açıya ve hedef atomdaki bağlanma enerjisine bağlıdır. Bu yüzden ince filmde istenilen kalite sıçratma gazının niteliği, çalışma basıncı, hedefe uygulanan voltaj değeri, kaplanan materyalin sıcaklığı ve biriktirme hızı gibi değişkenleri ayarlayarak elde edilebilir [36].

1.6.1.5 Radyo Frekansı (RF) İle Sıçratma Yöntemi

DC sıçratma da sadece iletken malzeme hedef sıçratma olarak kullanılır. Bu iletken hedef materyali iyonize olan sıçratılmış gazın çarpılması sonucu indüklenen yüklerden dağılır. Fakat DC kaynakta hedef materyalin yalıtımı ya da yalıtkan madde kullanımı hedefin üzerinde birikmeye neden olur. Bir süre boyunca yüklenen türler birikimdeki sıçramayı engelleyerek, iyonların daha fazla çarpılmasını engelleyen hedef yüzeyinde birikir. Fakat yalıtkan maddeyi (dielektrik) ya da yalıtkan olan hedef materyali sıçratmak için radyo frekansı (RF) sıçratma tekniği kullanılır. RF sıçratmada ticari RF güç kaynağı biriktirme için 13,56 MHz'lik frekansta kullanılır [36].



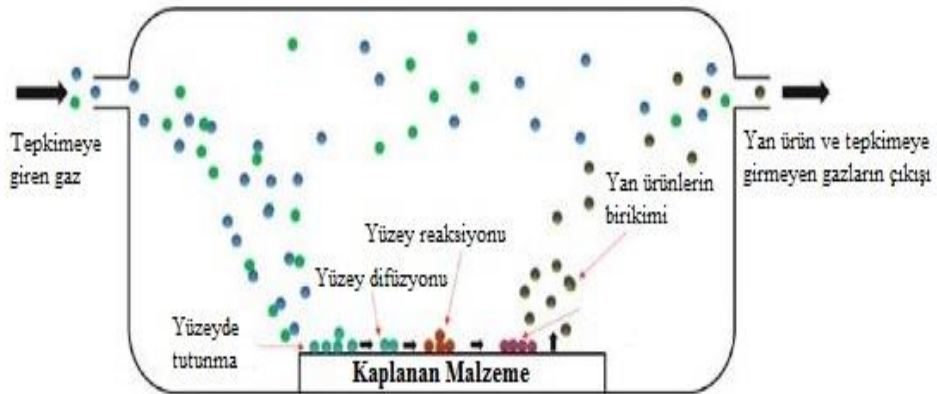
Şekil 1.18. Radyo frekansı (RF) ile sıçratma [36]

Elektronun daha yüksekte salınması, iyonlaşma sürecini artırır ve sıçratma gazıyla elektron sürecinin çarpışmasını artırır. Bu yüzden artan iyonlaşma süreci iki elektrot arasındaki plazma üretimini sürdürür. 50 Hz altındaki düşük frekanslarda, hem elektron hem de iyonlar uygulanan voltaja göre birbirinin karşısında titreşirler. Fakat 50 Hz üzerindeki frekanslar doğadaki ağırlıklarından dolayı elektronlarla karşılaştırıldığında iyonların hareketliliğini azaltırlar [36].

Elektron ve iyon arasındaki hareket farklılığı hedef sıçratma üzerine negatif bir eğilim oluşturur. Bu hedefteki negatif eğilim, anot (kaplanan materyal) ve katot (hedef) arasında oluşan doğal bir asimetrik yapıyı korur. Genellikle, kaplanan materyalin topraklanması kaplanan materyalin yüzeyi üzerine verilen alanda yükün dağılımını arttırmak için hazneye bağlanır. Fakat küçük boyutlu sıçratma hedefi, geniş bir kaplama materyali ile karşılaştırıldığında kullanılır. Bu yüzden belli bir alanda yük yoğunluğu, kaplama materyalinin yüzeyi ile karşılaştırıldığında sıçratma hedefinde daha yüksektir. Hedef iyonize olmuş gazın çarpışmasıyla kaplama materyalin üzerinde birikir ve ince filmin oluşmasıyla sonuçlanır [36].

1.6.2 Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi

Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi bir aktivasyon enerjisinden faydalanarak gaz halindeki kimyasalların tepkimesiyle üretilen ve kaplama materyali üzerinde dengeli bir film oluşturması anlamına gelir. CVD yöntemi kullanılarak ince film biriktirme ekipmanları genel olarak aşağıdaki üniteleri içerir: gaz veya uçucu sıvı kaynağı, gaz dağıtımı ve karıştırma sistemi, reaksiyon odası, reaksiyon için ve kaplama materyalini ısıtmak için aktivasyon enerjisini sağlayan bir sistem ve kirli (egzoz) gazlar için nötrleştirme sistemi. Ekipman tasarımı aktivasyon enerjisine, kaynakların ilk toplanma durumuna, reaktör çalışma prensibine, kaplanan materyalin ısınma türüne ve hazne duvarının sıcaklığına bağlıdır [39].



Şekil 1.19. CVD yönteminde temel süreçler [36]

Avantajları;

- Hem organik hem de inorganik madde olarak CVD yöntemiyle ince film üretilir.
- Yüksek basınçlı ve yoğun kaplama ile CVD yönteminden elde edilebilir.
- Düşük sıcaklıkta biriktirme işlemi yapılabilir.
- Başlangıç maliyeti PVD'ye göre daha düşüktür [39].

Dezavantajları;

- Tepkime haznesi için yayılan yan ürünlerin çoğu doğada toksin ve aşındırıcı olarak bulunup çevre kirliliğine neden olur.
- Genellikle reaksiyon tamamlanamaz.
- Reaksiyon gaz fazı ve kaplama malzemesi arasında heterojen olmalıdır. Fakat gaz fazında istenmeyen homojen reaksiyon kaplanan filmin kirlenmesi ile sonuçlanır.
- CVD işlemi sırasında, hazne duvarı birikmeye yatkındır. Bu yüzden reaktant haznesinin periyodik olarak temizlenmesi gereklidir [39].

1.6.2.1 Termal Olarak Aktive Edilmiş Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi

Termal olarak aktive edilmiş kimyasal buhar biriktirme yöntemi, kaplama materyali üzerinde bir ince film oluşturmasıyla sonuçlanan gaz fazlı kimyasal bir reaksiyon oluşturmak için termal enerjiyi kullanır. Termal olarak aktive edilmiş kimyasal buhar biriktirme yönteminde farklı termal enerji (radyasyon, direnç ya da endüktif) kaynağı kullanır. Reaksiyon ortamındaki basıncın değerine bağlı olarak, termal olarak aktive edilmiş kimyasal buhar biriktirme yöntemi iki temel sınıfa ayrılır. Bunlar, atmosfer basınçlı CVD ve düşük basınçlı CVD'dir. Hem atmosfer basınçlı CVD hem de düşük basınçlı CVD, eğer kaplanan materyalin sıcaklığı 500 °C'den daha yüksek veya daha düşük ise yüksek sıcaklıklı CVD ve düşük sıcaklıklı CVD'ye bölünebilir. Kaplama materyali aynı zamanda reaktantlardan biri olan ince filmin reaksiyonuna kimyasal buhar aracılığıyla kaplama materyalinin dönüşümüne katılan CVD sürecinin özel bir türü olarak düşünülebilir [39].

1.6.2.2 Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi

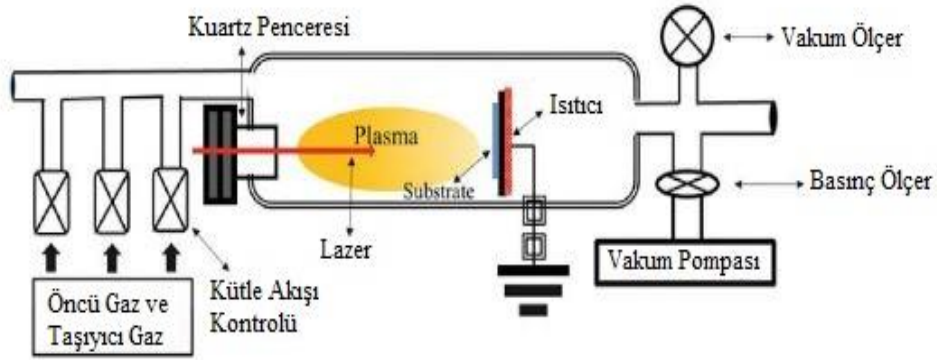
PECVD bir ince tabaka üzerine ince film biriktirmek için uygulanan bir yöntemdir. Genellikle SiO_2 , Si_3N_4 , $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ ve amorf silisyum PECVD'de biriktirme işleminde kullanılır. CVD'nin bu yönteminde plazma kaplama materyali üzerinde istenilen katı yüzeyi elde etmek için reaktif gazları biriktirme haznesine ekler. Plazma, serbest elektron içeri yüksek (yaklaşık %50) ve kısmen iyonize olan bir gazdır. Plazmalar iki gruba ayrılır; termal ve termal olmayan. Termal plazmalarda gazdaki elektronlar ve parçacıklar aynı sıcaklıktadır. Fakat termal olmayan plazmalarda elektronlar nötr parçacıklar ve iyonlardan çok daha yüksek bir sıcaklığa sahiptir. Bu yüzden termal olmayan plazmalar sadece basıncı değiştirilerek elektronların enerjisini kullanabilirler. Bu durum PECVD sisteminin düşük sıcaklıklarda (100 °C ve 400 °C arasında) çalışmasına olanak sağlar. Termal olmayan plazmalarda elektronlardan gelen enerji PECVD'de kullanılır. Ortalama serbest yol büyük olduğunda ve sistem boyutu küçük olduğunda, serbest elektronlar dışarıdaki diğer maddelerle çarpışmadan önce iyonlarla enerji değişikliği yapmazlar. Elektronların enerjisi daha sonra kaplama materyali üzerine katı filmi oluşturmak için reaktif gazı ayırmak için kullanılır [40].

Elektrik akımını oluşturmak için voltaj plazmaya uygulanmalıdır. Voltaj genellikle iki elektrot arasında RF sinyali kullanılarak uygulanır. PECVD sistemi bir haznede plazma gazı ve reaktif gazı olan iki elektrotu içermelidir. PECVD sürecini başlatmak için bir ince tabaka elektrotta yerleştirilir ve biriktirme elementleri ile reaktif gaz hazne içine gönderilir. Daha sonra plazma iki elektrot arasında hazneye gönderilir ve plazmayı uyararak için voltaj uygulanır. Uyarılan plazma reaktif gazı bombardıman eder ve ayrılmaya sebep olur. Bu ayrılma ince tabaka üzerinde istenilen elementi biriktirir [40].

1.6.2.3 Foto (Işık) Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi

Kabul edilebilir birikme oranını elde etmek için PCVD, termal CVD ile karşılaştırıldığında kaplama materyali düşük sıcaklıkta kullanılır.

PVCD yönteminde temel olarak yer alan ilke, fototermal enerji vasıtasıyla kaplama materyali üzerindeki biriktirme sürecini tetiklemektedir. Foto destekli CVD yöntemi, foto enerji kaynağı olarak darbeli veya tarayıcı lazer kullanır. Foto enerji kaynağı, sıcaklığı arttırmak için kaplama materyalinin üzerine yoğunlaştı dolayısıyla öncü gaz molekülünün kaplama materyali üzerinde kimyasal reaksiyonuna neden oldu ve ince filmlerin büyümesine yol açtı. PECVD'nin aksine PCVD işlemi ya atmosferik ya da düşük basınç altında biriktirme işlemini gerçekleştirme esnekliğine sahiptir [36].



Şekil 1.20. PCVD yöntemi [36]

1.6.2.4 Metal Organik Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi

Genellikle metal organik kimyasal buhar birikimi (MOCVD) olarak bilinen çeşitli organometalik bileşiklerin ve hidrürlerin birleşiminin pirolizi tarafından yarıiletken materyallerin ince tabakalarının büyümesi, birçok farklı optoelektronik ve yüksek hızlı elektronik cihazların üretiminde teknolojik bir öneme sahiptir. Lazerler, güneş pilleri, fototransistörler, fotokatotlar, alan etkili transistörler ve modülasyon katkılı alan etkili transistörler dahil birçok farklı cihaz kategorisinde sergilendi. Ayrıca, bu teknik tüm alaşımlar ile III-V ve II-VI grubundaki yarıiletken bileşikleri biriktirmek için kullanılmıştır. MOCVD'de kullanılan hem büyük film bileşenleri hem de katkı maddelerinin kaynakları organometalik bileşikler ve hidritlerin birleşiminden oluşur. III-V ile II-VI bileşikleri ve alaşımları genellikle (Grup II ya da Grup III) metal kaynağı olarak dimetil kadmiyum $[(CH_3)_2Cd]$ veya trimetil galyum $[(CH_3)_3Ga]$ gibi yoğun düşük molekül ağırlıklı metal alkil kullanılarak birikme işlemi yapılır.

Metal olmayan (Grup V veya Grup VI) kaynaklar ya AsH_3 , PH_3 , H_2Se , H_2S gibi hidrür ya da trimetil antimon veya dimetil tellür gibi bir organometaliktir. Kaynaklar buhar fazı bileşenleri olarak yaklaşık oda sıcaklığında olan bir reaksiyon haznesine gönderilir ve reaksiyon haznesinde istenilen filmi elde etmek için katkı materyali yüksek sıcaklıklarda termal olarak ayrışır. Hazne duvarları kasıtlı olarak ısıtılmaz ve doğrudan haznede meydana gelen kimyasal reaksiyonu etkilemez [41].

1.6.3 Sol – Jel Yöntemi

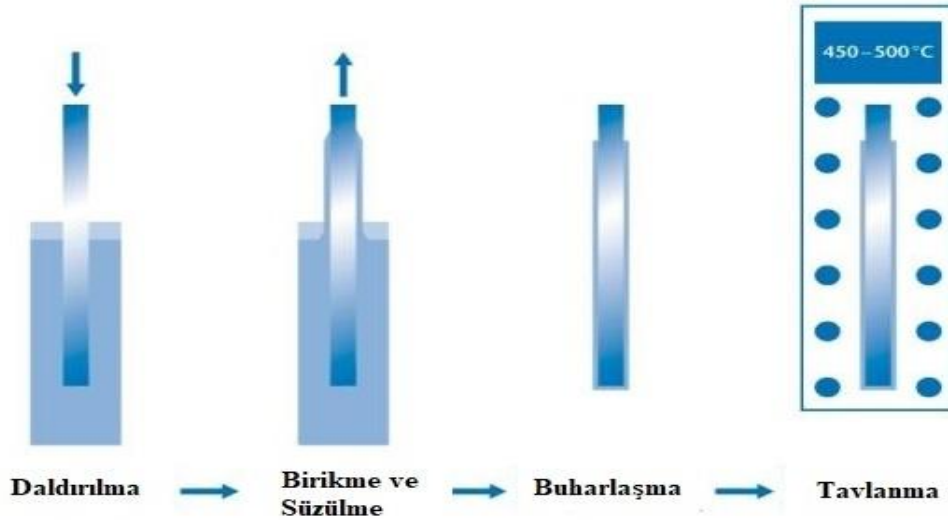
Sol ve jel uzun bir süredir doğal olarak var olduğu bilinen maddenin iki formudur ve birçok bilimsel farklılıkları ortaya koymuştur. Sol, bir sıvı içerisindeki kolloidal katı parçacıkların süspansiyonudur. Bir laboratuvarında hazırlanan en eski sol 1853 yılında Faraday tarafından altın ile sentezlenmiştir. Jel, sıvı bir ortam boyunca sabit bir şekilde genişleyen, 3 boyutlu olarak birbirine bağlı olan ve sadece kabın ebadı ile sınırlı olan bir katı ağıdır. Jeller 19'uncu yüzyıldan beri doğal olarak var olan bazı silika jellerin senteziyle gerçekleşmiştir. 1846 yılında Ebelmen ilk silika jelini üretmiştir. Cossa ise 1870 yılında ilk alümin jelini sentezlemiştir [42].

Sol-jel yönteminin birçok tanımları vardır. Örneğin; Dislich, sol-jel yöntemini sadece atomik seviyede homojen olan çok bileşenli oksitleri göz önünde bulundurmıştır. Bu yüzden bu tanım yüksek sıcaklıkta reaksiyonlar homojen olduğu için hidroksitler ve oksihidratların kolloidal çökeltisini içermez. Aslında burada sol-jel terimi alkoksitlerden sentezlenen jeller ile sınırlandırılmıştır. Diğerlerinin aksine Segal, sol-jel yöntemini ya kolloidal ayrılmadan ya da metal alkoksitlerden inorganik oksitlerin üretimi olarak tanımlar [42].

Sol-jel yönteminin ilk ticari uygulamaları ise ince film teknolojisidir. İnce film teknolojisinde Daldırılarak Kaplama Yöntemi ve Döndürülerek Kaplama Yöntemi olmak üzere iki gruba ayrılır.

1.6.3.1 Daldırılarak Kaplama Yöntemi (Dip Coating)

Daldırılarak kaplama yöntemi kaplanacak materyal bir sıvının içerisine daldırıldığı ve daha sonra kontrollü bir sıcaklıkta ve atmosferik koşullar altında iyi tanımlanmış olan bir geri çekme hızıyla geri çekilen bir süreçtir. Kaplanan materyalin yüzeyinin pürüzsüz olduğu ve çok düzgün bir şekilde hareket edilerek daldırma işleminin yapıldığı bir sistemdir. Doğru ve düzgün bir kaplama kalınlığı hassas hız kontrolü ile akışkan yüzeyi ve kaplanan materyalin minimum titreşime bağlıdır. Kaplama kalınlığı başlıca olarak geri çekilme hızı, katının içeriği ve sıvının viskozitesi ile tanımlanabilir. Daldırılarak kaplama yöntemi optik kaplamalar içinde kullanılır. Daldırılarak kaplama yönteminin ilginç olan kısmı uygun bir viskozite seçerek kaplama kalınlığı yüksek optik kalitesini korurken 20 nm'den 50 µm'ye kadar yüksek bir hassasiyetle değiştirilebilir olmasıdır [43].



Şekil 1.21. Daldırılarak kaplama yöntemi [43]

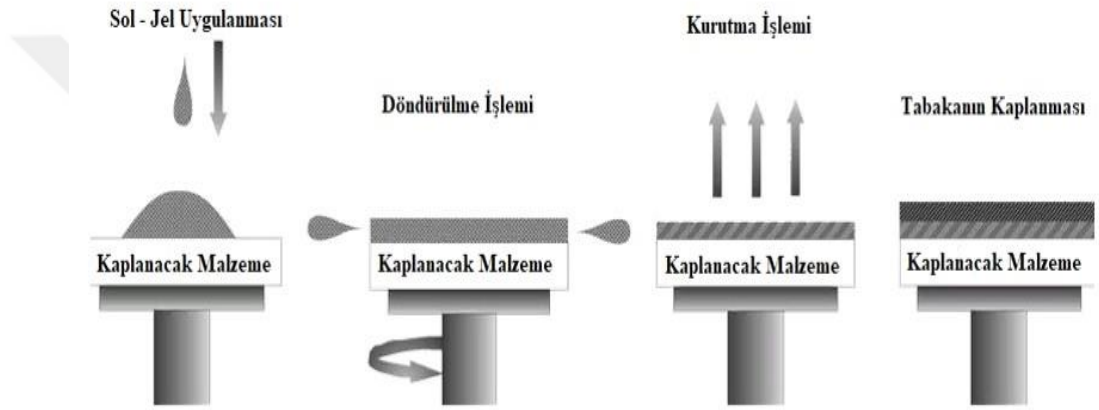
1.6.3.2 Döndürülerek Kaplama Yöntemi (Spin Coating)

Döndürülerek kaplama yöntemi nispeten düz yüzeylerin veya nesnelerin ince tabakalarla kaplandığı birçok uygulama için kullanılır. Örneğin; birkaç katot ışım tüpü (CRT) üreticisi parlaklığı önlemek ya da yansımaları önlemek için yapılan kaplamalarda döndürülerek kaplama yöntemi kullanılır [44].

Döndürülerek kaplama yönteminde kaplama yapılacak materyal bir çözücü içerisinde çözülür ve daha sonra bu kaplama çözeltisi yüzey üzerinde biriktirilir [44].

Döndürülerek kaplama yönteminde 4 temel süreç vardır;

1. Kaplama sıvısının kaplama materyali üzerine birikmesi,
2. Dönme hareketiyle kaplama yüzeyinden sıvının dışarı çıkarılması,
3. Kademeli olarak akışkanın incilmesi,
4. Çözücünün buharlaşmasıyla kaplamanın incilmesi.



Şekil 1.22. Döndürülerek kaplama yöntemi [44]

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Jin–Hong ve ark. (2003), Al katkılı ZnO ince filmlerini ultrasonik sprey proliz yöntemini kullanarak silika cam katkı materyali üzerine hazırlamışlardır. Al katkılamanın etkilerini ve ZnO ince filmlerinin elektriksel ve optik özellikleri üzerine tavlama etkilerini araştırmışlardır. Sonuç olarak Al katkılı filmlerin katkısız filmlerden daha düşük bir dirence sahip olduğunu incelemişlerdir [45].

Shan ve ark. (2003), Saf ve Al katkılı ZnO ince filmleri excimer lazer tarafından üretilen plazma ile ürettiler ve saf ZnO ve Al katkılı ZnO ince filmlerin optik özelliklerini XRD, spektrofotometre ve elipsometre gibi yöntemlerle incelemişlerdir. 300 °C'den daha yüksek bir sıcaklıkta ince filmlerin kristalinin iyi olduğunu rapor etmişlerdir. Enerji bant aralığı saf ZnO ve Al katkılı ZnO ince filmlerin üretim sıcaklığına bağımlılıklarının farklı olduğunu göstermişlerdir. Sıcaklık artışı saf ZnO ince filmlerinde gözlemediğini, fakat Al katkılı ZnO ince filmlerinde ise sıcaklık ile üstel bozunma eğiliminin olduğunu ortaya koymuşlardır [46].

György ve ark. (2005), Al katkılı ZnO ince filmlerini biriktirmek için senkronize edilmiş iki lazer sistemi yardımıyla katkılama işlemini yapmışlardır. Tercih edilen yöntem, katkılama koşullarının basit bir şekilde değiştirilmesine ve böylece ince filmlerin biriktirilme işlemi sırasında katkı maddesinin derinlik profilinin uyarlanmasına izin verir. Bulguları Al yoğunluğunun kontrollü bir şekilde değiştirilmesinin hedef Al katkı materyali üzerine lazer etkiyi doğru bir şekilde ayarlanmasıyla sağlanabileceğini göstermiştir. Ayrıca katkılanan ince filmlerin kristallendiği ve c–eksenine doğru yönelimi gösterdiği sonuçlandırmışlardır [47].

Banu ve ark. (2006), Hem katkılı hem katkısız (Cu veya Mn) çinko oksit ince filmlerini sol–jel yöntemini kullanarak cam katkı materyali üzerine biriktirme yapmışlardır. Çinko asetatı, bakır asetatı ve mangan nitratı metal kaynağı olarak kullanmışlardır. Tüm filmler c–eksenine doğru yönelimi tercih ettiğini göstermiş ve hem Mn hem de Cu katkılama yönlendirmenin boyutunu azaltmıştır. Mn katkılı filmlerin boyutu hafifçe azalırken Cu katkılı filmlerin boyutunun arttığını gözlemlemişlerdir [48].

Shukla ve ark. (2006), Alüminyum katkılı çinko oksit ince filmlerini yüksek optik geçirgenliğine ve düşük elektrik direncine sahip darbeli lazer biriktirme yöntemi ile gerçekleştirmişlerdir. Filmlerin boyutu 25 nm'den 38 nm ye kadar değiştiğini ortaya çıkarmışlardır ve filmlerde Al yoğunluğunu arttırdıkça ZnO'nun emme kenarında bir kayma meydana geldiği gözlemlemişlerdir [49].

Kadi Allah ve ark. (2007), Al veya Sn katkılı ZnO ince filmlerini sulu çözeltiyi kullanarak sprey proliz yöntemiyle biriktirmişlerdir. Öncü olarak ZnCl₂ kullanılarak 250 °C sıcaklıkta katkı materyali üzerine biriktirme işlemini yapmışlardır. ITO polikristaliyle kaplandığında, ZnO filmlerinin kristalleşmesinin geliştirildiğini göstermişlerdir. Filmlerin özellikleri vakumda 400 °C'de 4 saat tavlama işlemi yapılmadan önce ve yapıldıktan sonra incelemiştir. ZnO filmlerinin yapısal özellikleri kararlıysa, filmlerin optik geçişi ve elektrik özellikleri ısı süreciyle değiştirilebileceğini ortaya koymuşlardır. Filmler Al ya da Sn ile katkılayarak en iyi elektrik iletkenliğinin Sn ile elde edildiğini ortaya koymuşlardır [50].

Kim ve ark. (2008), ZnO kristalinde Cu'nun elektronik ve kimyasal etkisini belirlemek için Hall ölçümü, X-Ray fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve düşük sıcaklı fotoluminesans (PL) analizini kullanmışlardır. Cu atomları oksijen gaz basıncının bir fonksiyonu olarak ZnO matrisinde farklı davranışlar sergilediğini ortaya koymuşlardır. Çünkü bu durum oksijenin gaz basıncına bağlı olarak Cu katkılı ZnO filmlerin elektriksel özelliklerinin değişimini XPS ve PL analiziyle doğrulayan ZnO kristalindeki Cu katkı maddelerinin kimyasal durumlarıyla yakından ilişki olup bu ince filmin iletkenliği ise p-tipi bir iletken olduğunu ortaya koymuşlardır [51].

Oliveira ve ark. (2009), Al katkılı ZnO filmleri DC ve DC magnetron sıçratma yöntemiyle cam ve elektroaktif polimer katkı maddeleri üzerine biriktirme işlemi uygulamışlardır. Numuneler, diğer işlem süreçleri optimize edildikten sonra argon püskürtme basıncını oda sıcaklığında hazırlamışlardır. Artan çalışma basıncıyla cam üzerinde biriken AZOY filmlerin kristalografik kalitesinin arttığını incelemiştir. Bu gelişim kalite yapısını elektriksel direncin bir azalmaya sebep olacağını ortaya koymuşlardır [52].

Yaoming ve ark. (2010), ZnO ince filmleri sol-jel yöntemiyle hazırlayarak, filmlerin yapısal ve optik özellikleri üzerine ZnO çözeltisinin yaşlanma (eskime) etkilerini çalışmışlardır. Numunelerin yapısal özellikleri X-Ray difraktometre ve atomik kuvvet mikroskopu tarafından analizini yapmışlardır. Sonuçlar sentezlenen ZnO çözeltisi tarafından hazırlanan ZnO ince filmlerin nispeten zayıf kristal yapıya, görülebilir bir oranda düşük optik geçirgenliği ve zayıf ultraviyole emisyon performansı olduğunu ortaya çıkarmışlardır [53].

Hyun ve ark. (2010), ITO ince filmlerini sol-jel kaplama yöntemini kullanarak hazırlamışlar ve 450 °C ile 600 °C'de değişen sıcaklıkta tavlamışlardır. İnce filmlerin XRD şekillerinin (2 2 2) düzleminin en üst noktasında olduğunu göstermişlerdir ve tavlama sıcaklığındaki bir artışla daha yüksek bir kristallik derecesi olduğunu saptamışlardır [54].

Sharul ve ark. (2010), Son derece şeffaf ZnO ince filmleri düşük maliyetli olan sol-jel döndürülerek kaplama yöntemini kullanarak sentezlemişlerdir. Öncü çözeltinin konsantrasyon durumunun etkisi ZnO filmi üzerine etkilerini aydınlatmak için araştırılmışlardır. AFM sonuçları nanogranüler bir yapı sergilediğini gösterdiğini tespit etmişlerdir. Optik spektrometri araştırılması tüm numuneler için transmisyon spektrumlarının görünür bir bölgede oluştuğunu ve filmlerin yüksek öncü yoğunlukta en şeffaf olduğunu incelemişlerdir [55].

Chien ve ark. (2012), Kaplanmamış Ga, In, Zr ve Sn katkılı ZnO yarıiletken ince filmlerini serbest alkali sol-jel yöntemiyle biriktirmişlerdir. ZnO ince filmlerin yapısal, optik ve elektriksel özellikleri üzerine olan farklı etkileri inceleyen yazarlar XRD sonuçları ile tavlanan tüm ZnO tabanlı ince filmlerin altgen bir yapıya sahip olduğunu ortaya çıkarmışlardır [56].

Jianzi ve ark. (2012), %0,5 mol Al³⁺ ile katkılı şeffaf iletken ZnO filmleri sol-jel yöntemiyle daldırma kaplama yapılarak kaplama materyalinde biriktirmişlerdir. AZO filmlerin yapısal, optik ve elektriksel özellikleri ile vakumla tavlama işleminin etkileri XRD, TEM ve SEM ile incelendiğini ortaya koymuşlardır [57].

Shahzad ve ark. (2012), Al katkılı çinko oksit (Al:ZnO) ince filmlerinde katkılayıcı olarak 0,2 M Zn^{+2} , 0,75 oranında Zn^{+2} 'ye monoetonalamin ve %1 ile %2 arasında alüminyum ekleyerek sol-jel yöntemi olan döndürülerek kaplama yöntemi kullanmışlardır. İnce filmler 1 saat 500 °C'de tavlandıktan sonra yapısal, elektriksel ve optik özellikleri araştırmışlardır. ZnO ince filmler daha sonra SEM, HRTEM ve AFM'de filmlerin 30 nm boyutunda kristalize özelliklerini ve kalınlıkları incelemişlerdir [58].

Schellens ve ark. (2012), ZnO:Al ince filmlerini daha yaygın olarak kullanılan fakat toksik olan 2 metoksi etanol için bir alternatif olan 2 butoksi etanol kullanarak kimyasal çözelti biriktirme yoluyla hazırlamışlardır. Öncü çözeltiyi döndürülerek kaplama yöntemiyle biriktirmişlerdir. Biriktirilen filmlerin faz, morfolojisi, elektriksel ve optik özelliklerini XRD ve SEM ile araştırmışlardır. XRD ölçümlerinin sonuçları son derece öncelikli olan c eksenini yönünü göstermişlerdir [59].

Amit ve ark. (2012), Ardışık darbeli lazer biriktirme yöntemiyle %0,02 den %2 aralığında değişen çeşitli yoğunluklarda seyretilmiş Al katkılı ZnO ince filmlerini yüksek kalitede geliştirmişlerdir ve SMT'lerini detaylı olarak incelemişlerdir. SMT Al yoğunluğunun %0,50 altında olan numunelerde direncin sıcaklığa bağımlı olduğu gözlemlenmiştir. AZO filmlerinde SMT geçiş sıcaklığı Al yoğunluğunu arttırdıkça azaldığını görmüşlerdir [60].

Ian Yi-Yu Bu (2014), ZnO:Cu:Al ince filmlerin sol-jel ile biriktirme yöntemi, farklı Cu:Al oranı ile katkılamıştır. Sonuçlanan filmlerin optoelektronik ve yapısal özellikleri elektron mikroskobu, X Ray, UV-VIS spektroskopisi kullanılarak değerlendirilmiştir [61].

Sunil ve ark. (2015), Çinko oksit ince filmleri Ardışık iyonik tabaka emilimi ve reaksiyon tekniği (SILAR) ile hazırlamışlardır. Alüminyumu %3'ten %12'ye kadar değişen çeşitli evrelerde katkılamışlardır. SILAR yöntemi ile hazırlanan ince filmlerindeki bant aralığı geçiş metalinin katkılama yoğunluklarının artmasıyla azalabileceğini göstermişlerdir. Ayrıca bant aralığındaki bir azalmanın iletkenliğin artmasına neden olduğunu ortaya koymuşlardır [62].

Dawit ve ark. (2015), Sol-jel yöntemiyle türetilen çok katmanlı ZnO filmleri farklı sentetik koşullardan döndürülerek kaplama yöntemiyle hazırladıkları ZnO filmleri için külleme ve tavlama koşullarını incelemişlerdir [63].

Manjeet ve ark. (2016), Al katkılı ZnO ince filmlerin gaz algılama özelliklerini, nanokristal yapının ZnO tabanlı ince filmlerinde basit ve ucuz olan kimyasal spreylendirme yöntemiyle biriktirme işlemini yapmışlardır. Al katkılı ZnO ince filmlerin yüzey pürüzlüğü, yapısı ve morfolojisi çeşitli tekniklerle incelemişlerdir. Yazarlar, sensör tepkisini ve CO gazına yönelik seçiciliğini düşük sıcaklıkta Al katkılama yaparak geliştiğini gözlemlemişlerdir [64].

Dhamodharan ve ark. (2017), Al katkılı ZnO ince filmler (ZnO:Al) kullanılarak güneş pillerinin hassaslaştırılmış boyanın fotovoltaik performansını hassaslaştırıcı olarak doğal boya ve fotoanot olarak ITO katkı maddelerini çalışmışlardır. Bu filmlerin yapısal, mikroyapısal, optik ve elektriksel özelliklerini araştırmışlardır. Yüksek derecede geçirgen ve iletken olan alüminyum katkılı çinko oksit (ZnO:Al) ince filmleri, 350 °C'de püskürtme piroliz yöntemiyle ITO katkı malzemesine başarıyla biriktirmişlerdir. X-ışınımı kırınım analizi tüm filmlerin c-ekseni boyunca tercih edilen yönlendirmeye ve altgen wurtzite tipi yapısıyla doğasında polikristal yapıda olduğunu açıklamışlardır. FESEM görüntüleri sırasıyla saf ve AZO filmleri için son derece yönlendirilmiş altgen ve nanoset morfolojilerini göstermişlerdir [65].

Susanta Kumar ve ark. (2017), Düşük enerjili (100 keV) proton ışınlamasıyla alüminyum katkılı çinko oksidin elektriksel davranışındaki değişimini ve yapısal modifikasyonunu incelemişlerdir. Al katkılı çinko oksit filmler DC magnetron sıçratma yöntemini kullanarak biriktirmişler ve daha sonra ışınlamadan önce 600 °C'de kısa bir süre tavlama yapmışlardır. Filmlerin yapısal özellikleri XRD ve Raman spektroskopisi kullanılarak gerçekleştirmişlerdir. Tavlama yapılmış Al katkılı ZnO ince filmlerde yüksek akışkanlardaki düşük enerjili proton ışınlamalarıyla partiküllerin aktivasyon enerjisindeki artışı gözlemlemişlerdir [66].

Sandeep ve ark. (2017), ZnO ve Al katkı ZnO ince filmleri sol-jel döndürülerek kaplama tekniği kullanarak hazırlamışlardır. Yapısal analizler ZnO kafesindeki Al³⁺ iyonlarıyla kaplı interstisyel yerinden dolayı AZO'da artan basıncı göstermişlerdir. Bant aralığının daralması dağılım parametrelili ve Urbach enerji parametreleri teyit edilen gelişmiş kusurlardan dolayı Al katkı ZnO filminde bulunduğu açıklamışlardır [67].



3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1 Malzeme

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu tez çalışmasında, çözeltilerinin hazırlanması ve elektrokimyasal yöntemlerle elde edilen kaplamaların analizleri sırasında kullanılan kimyasal maddelerin formülleri ve adları Çizelge 3.1.'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasal maddelerin formülleri ve adları

Kullanılan Kimyasal Maddelerin Formülleri ve Adları	
$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	Çinko Asetat Dihidrat
$AlCl_3 \cdot 6H_2O$	Alüminyum Klorür Hekzahidrat
$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	Bakır II Klorür Dihidrat
CH_3OH	Metil Alkol
C_3H_8O	İzopropil Alkol
$C_2H_7NO - C_3H_6O$	Ethanolamin – Aseton
$NH_3 - KCl$	Amonyak – Potasyum Klorür

3.1.2. Kullanılan Elektrotların Tanımları

Kullanılan elektrotların tanımları aşağıdaki Çizelge 3.2.'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Kullanılan elektrotların tanımları

	ZnO	Al	Cu
Katkısız ZnO	0,1 M	---	---
Al Katkılı ZnO	0,1 M	0,1 M	---
Cu Katkılı ZnO	0,1 M	---	0,1 M
0,05 M Al ve Cu Katkılı ZnO	0,1 M	0,05 M	0,1 M
0,02 M Al ve Cu Katkılı ZnO	0,1 M	0,02 M	0,1 M
0,01 M Al ve Cu Katkılı ZnO	0,1 M	0,01 M	0,1 M

3.1.3. Kullanılan Cihazlar

Tez çalışmasında, sentez kısmı Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Merkez Laboratuvarında (OKÜMERLAB) gerçekleştirilmiştir. Sentez çalışmaları için, OKÜMERLAB'da mevcut olan etüv ve ısıtıcı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Sentezi gerçekleştirilecek olan maddelerin karakterizasyonu için ve akım–potansiyel karakteristikleri için yine OKÜMERLAB'da mevcut olan potansiyostat–galvanostat cihazı kullanılmıştır. Kullanılan cihazların isimleri ve markaları Çizelge 3.3.'te verilmiştir.

Çizelge 3.3. Kullanılan cihazların isimleri ve markaları

Cihazların İsimleri	Cihazların Markası
Isıtıcı Manyetik Karıştırıcı	IKA RCT basic
Etüv	Memmert
Analitik Terazı	KERN Analitik Terazı
Ultrasonik Banyo	ELMA S60 model
Distile Su Cihazı	GFL Marka 2004 model
EIS, LSV Analizi	Gamry Interface 1000
FTIR Analizi	Spectrum 65
SEM Analizi	FEI Quanta 650 Field Emission

3.2 Yöntem

3.2.1 ITO'ların Temizlenme Aşaması

Kaplama yapılacak malzeme ticari olarak satın alınmış olan $10 \mu\Omega$ 'luk dirence sahip indiyum kalay oksit (ITO) olarak belirlenmiştir. Kaplama yapılacak olan ITO'ların homojen, düzgün ve temiz olması ince filmlerin yapısı ve özellikleri açısından çok önemlidir. ITO'lar ilk olarak bir beher içerisine saf su ve iki damla deterjan konularak ultrasonik su banyosunda 5 dakika bekletilip olası lekelerden temizlenmiştir. Deterjanla temizlenen ITO'lar içerisinde bir miktar aseton olan behere konularak tekrar 5 dakika daha ultrasonik su banyosunda bekletilmiştir.

Asetonla temizlenen ITO'lar tekrardan beher içerisine konulup bu seferde izopropil alkol ile ultrasonik su banyosunda 5 dakika daha bekletilmiştir. Temizleme işlemi bittikten sonra ITO'lar kurutulmaya bırakılmıştır.



Deterjanlı Su

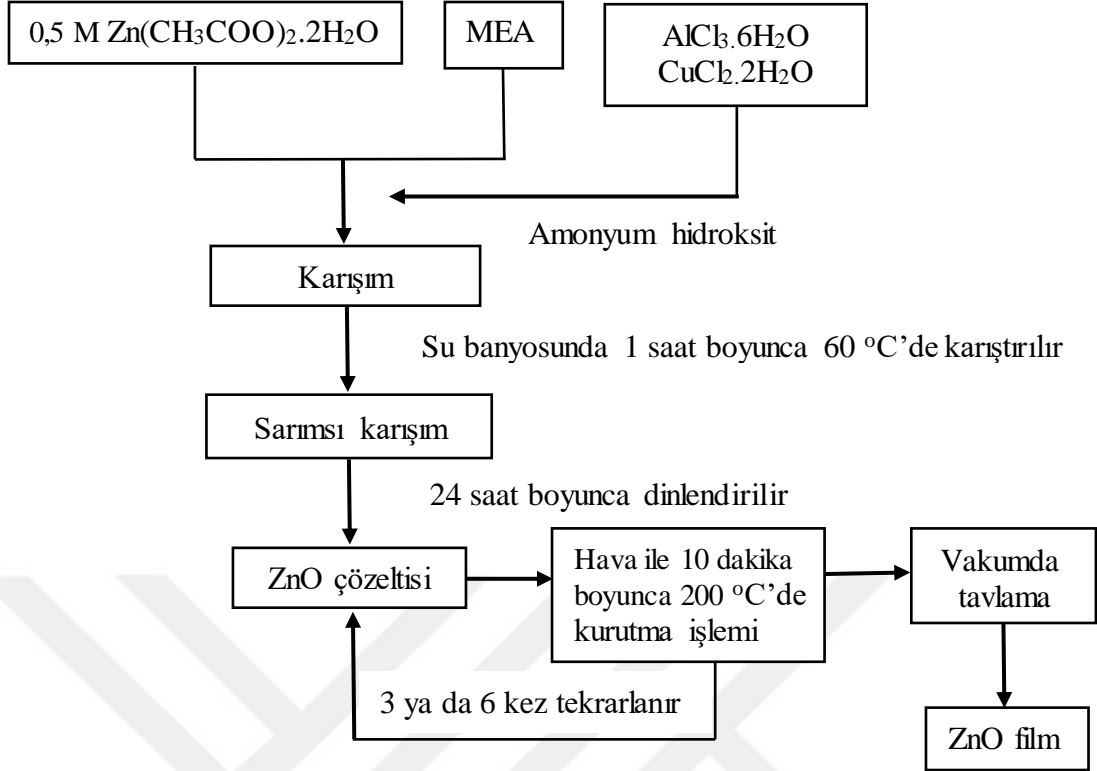
Aseton

İzopropil Alkol

Şekil 3.1. ITO'ların temizlenme aşamaları

3.2.2 Katkılı ZnO Çözeltisinin Hazırlanması

Başlangıç materyali ve katkı maddesi kaynağı olarak çinko asetat dihidrat [$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$], alüminyum klorür heksahidrat [$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] ve bakır (II) klorür dihidrat [$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] kullanılmıştır. Çözeltinin hazırlanması süresince ilk önce 0,5M çinko asetatın 20 mL'lik sulu çözeltisi hazırlanmıştır. Daha sonra 50 mL monoethanolamine (MEA) içerisine 10 mL ethanol içerisinde çözülmüş olan 0,1M $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve 0,1M $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dengeleyici olarak eklenmiştir ve çözelti 60 °C'de 1 saat boyunca su banyosunda karıştırılmıştır. Karışan çözeltiliye 6 mL amonyum hidroksit eklenerek 60 °C'de 10 dakika boyunca karıştırılmıştır ve daha sonra 10 mL saf su eklenmiştir. Elde edilen açık sarımsı karışım daha sonra statik olarak 24 saat boyunca oda sıcaklığında dinlendirilmiştir. Şekil 3.2. sol-jel tekniği ile hazırlanan ZnO filmlerin akış şeması gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Sol-jel tekniği ile hazırlanan ZnO filmlerin akış şeması

3.2.3 ITO'ların Kaplanması

Hazırlanan ZnO çözeltisinden bir miktar (2 ya da 3 damla) alınarak önceden temizlenen ITO üzerine damlatılmıştır ve döndürülerek kaplama yöntemi ile 600 rpm döndürme hızında 30 saniye boyunca ITO'ların kaplanması sağlanmıştır. Daha sonra kaplanan ITO'lar hava ile 200 °C'de 10 dakika kurutulmuştur. Bu işlem 3 ya da 6 kez tekrar edilmiştir. Ön kurutma işleminden sonra hazırlanan ITO'lar 500 °C'de 1 saat boyunca vakumda tavlannmıştır.

3.2.4 Kaplanan ITO'ların Yapısal Ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi

ZnO ince filmlerinin elektrokimyasal özellikleri, doğrusal tarama voltametri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi teknikleri kullanılarak analiz edilmiştir. ZnO ince filmler karanlık ortamda ve 100 Watt ışık altında incelenerek analiz edilmiştir.

LSV ölçümleri 5 mV/s tarama hızında incelenmiştir. EIS ölçümleri 5mV genliğinde, 100 kHz'den 0,01 Hz'e kadar değişen frekans aralığında analiz edilmiştir. Elektrokimyasal karakterizasyon teknikleri üç elektrot tekniği ile potentiostat-galvanostat (Gamry Interface 1000) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Referans ve karşı elektrot olarak Platin (Pt) kullanılmış, EIS ve LSV ölçümleri 0,1M KCl çözeltisi içerisinde analiz edilmiştir. Referans elektrot olarak kullanılan Platin elektrot Ag/AgCl referans elektrota göre düzenlenmiştir. Elde edilen filmlerin yapısal özellikleri, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) kullanılarak araştırılmıştır.

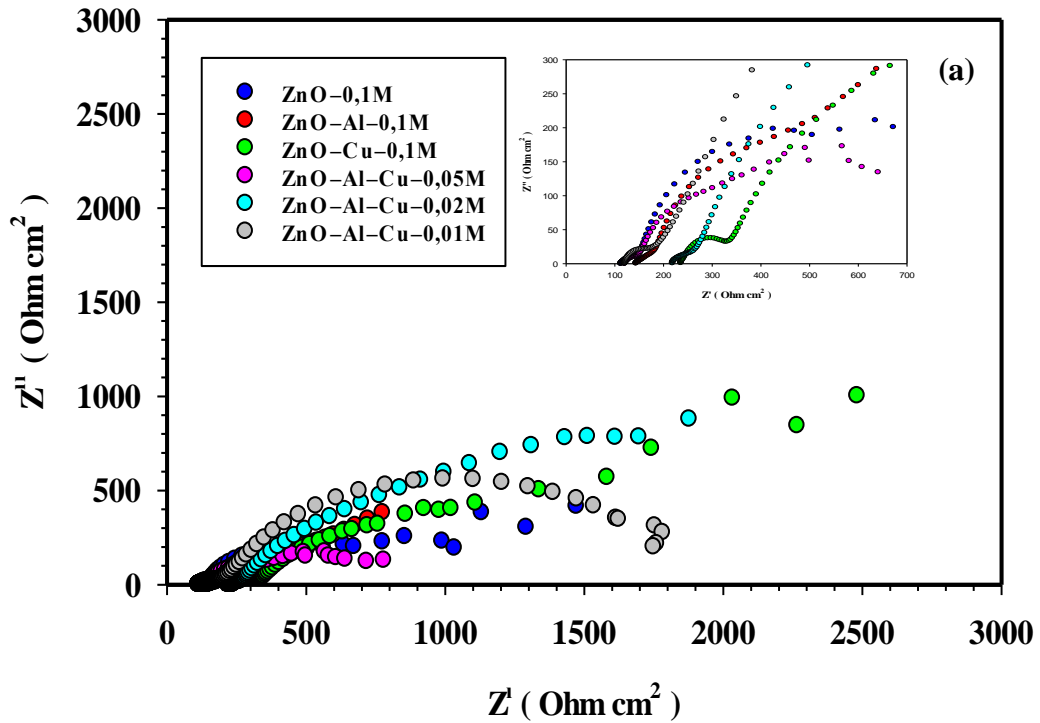


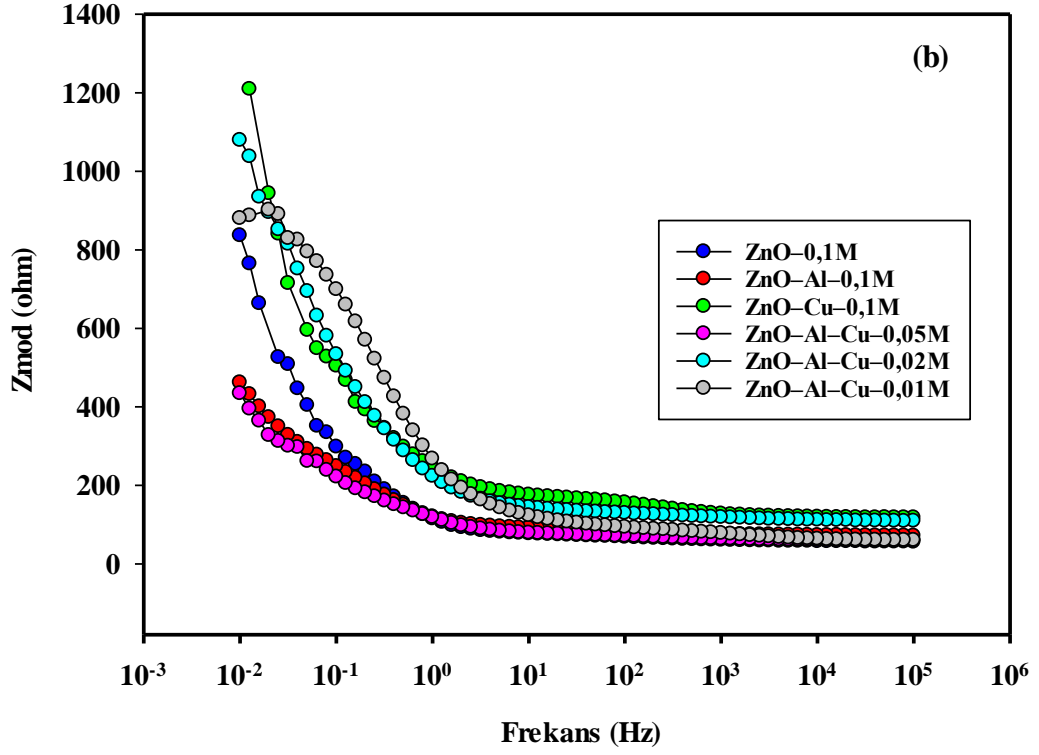
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Katkılı ZnO İnce Filmlerin Elektrokimyasal Özelliklerinin Analizi

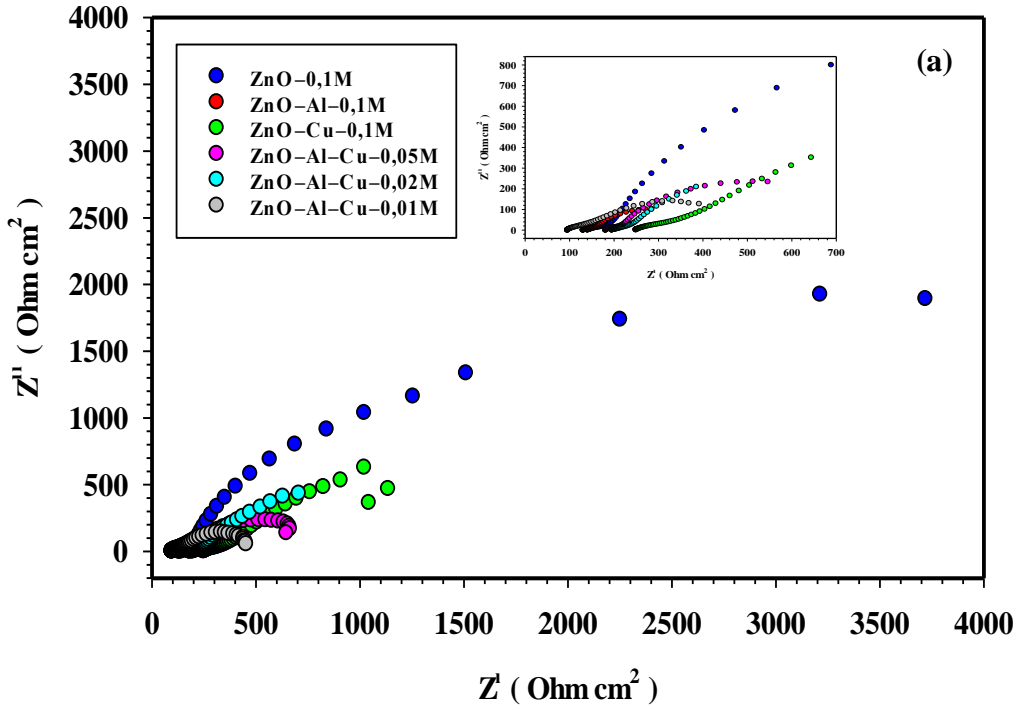
4.1.1 Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS)

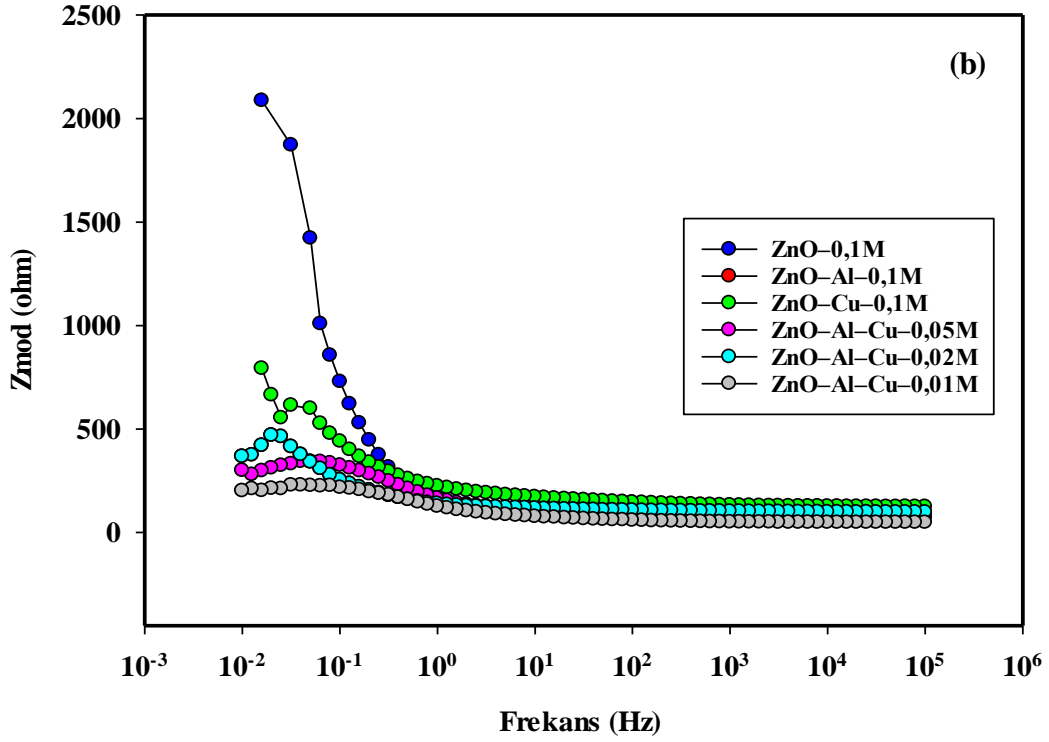
EIS ölçümleri karanlık ortamda ve 100 Watt ışık altında analiz edilmiştir. Şekil 4.1. ve Şekil 4.2.'de 0,1M katkısız ZnO, 0,1M Al içeren katkılı ZnO ve 0,1M Cu içeren katkılı ZnO ince filmlerin Nyquist diyagramı ve Bode diyagramı görülmektedir. Şekil 4.1. ve Şekil 4.2.'de görüldüğü gibi ZnO ince film hazırlanması esnasında Al ve Cu katkılar yapılmış ve Nyquist diyagramıyla analiz edilmiştir. Karanlık ortamda analiz edilen ince filmlerde en yüksek dirence (2500 ohm cm^2) sahip olan ince filmin 0,1M Cu içeren katkılı ZnO ince filmine ait olduğu görülmektedir. 100 Watt ışık altında analiz edilen katkısız ZnO ince filminde ise direnç en yüksek değerde iken (4000 ohm cm^2) ZnO'ya yapılan katkılarla bu direnç değerinin azaldığını görmekteyiz. Sadece Al ve Cu katkılı olduğunda ise direnç bir miktar azalmakta iken 0,01M Al ve 0,1M Cu içeren ikili katkılı ZnO da en düşük direnç değerini göstermektedir.





Şekil 4.1. Karanlık ortamda analiz edilen katkısız ZnO, Al katkılı ZnO, Cu katkılı ZnO ve Al-Cu katkılı ZnO'nun (a) Nyquist diyagramı ve (b) Bode diyagramı





Şekil 4.2. 100 Watt ışık altında analiz edilen katkısız ZnO, Al katkılı ZnO, Cu katkılı ZnO ve Al-Cu katkılı ZnO'nun (a) Nyquist diyagramı ve (b) Bode diyagramı

4.1.1.1 EIS Analizi İle Yapılan Elektrotların Direnç Değerleri Ve Etkinlikleri

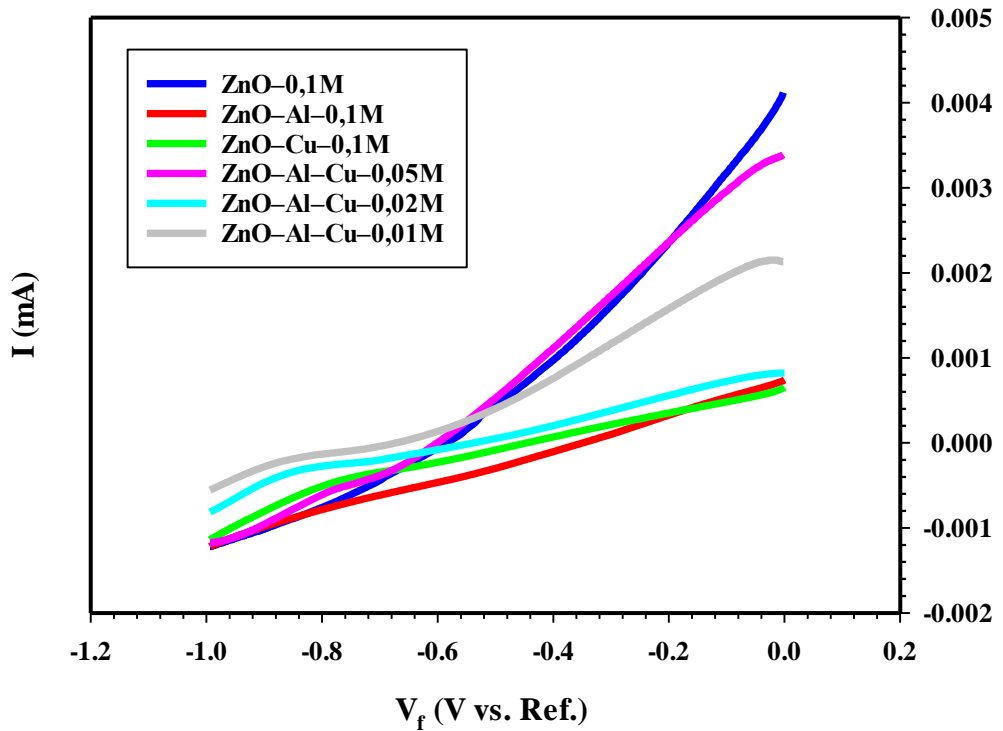
Çizelge 4.1.'de 100 Watt ışık altında ve karanlık ortamda yapılan EIS analizi sonucunda oluşan direnç değerleri ve etkinlikleri yüzde (%) olarak verilmiştir.

Çizelge 4.1. Elektrotların direnç değerleri ve etkinlik (%) değerleri

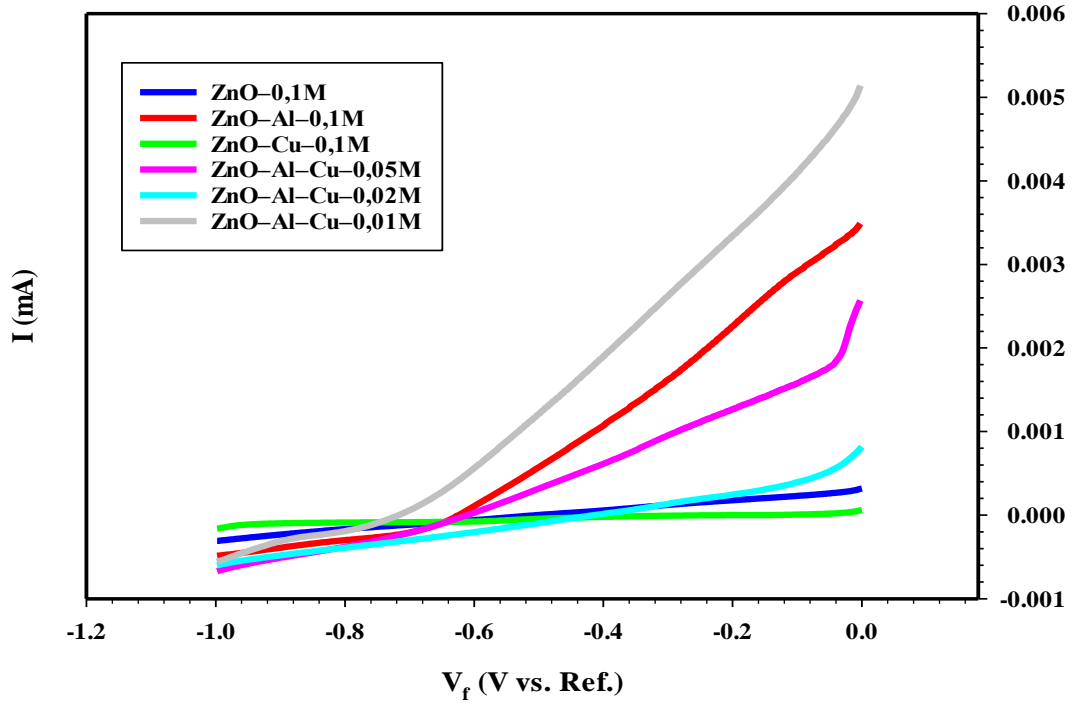
Elektrotların Adı	Karanlık Ortamda	Etkinlik (%)	100 Watt Işık Altında	Etkinlik (%)
Katkısız ZnO	789,73 Ω	---	2016,95 Ω	---
Al Katkılı ZnO	390,99 Ω	50,5	192,11 Ω	91,5
Cu Katkılı ZnO	1091,5 Ω	-38,3	667,6 Ω	67
0,05M Al ve 0,1M Cu Katkılı ZnO	367,89 Ω	54,5	205,3 Ω	89,9
0,02M Al ve 0,1M Cu Katkılı ZnO	960,0 Ω	-21,2	272,36 Ω	86,5
0,01M Al ve 0,1M Cu Katkılı ZnO	834,21 Ω	-5,7	152,68 Ω	92,4

4.1.2 Doğrusal Taramalı Voltametri (LSV)

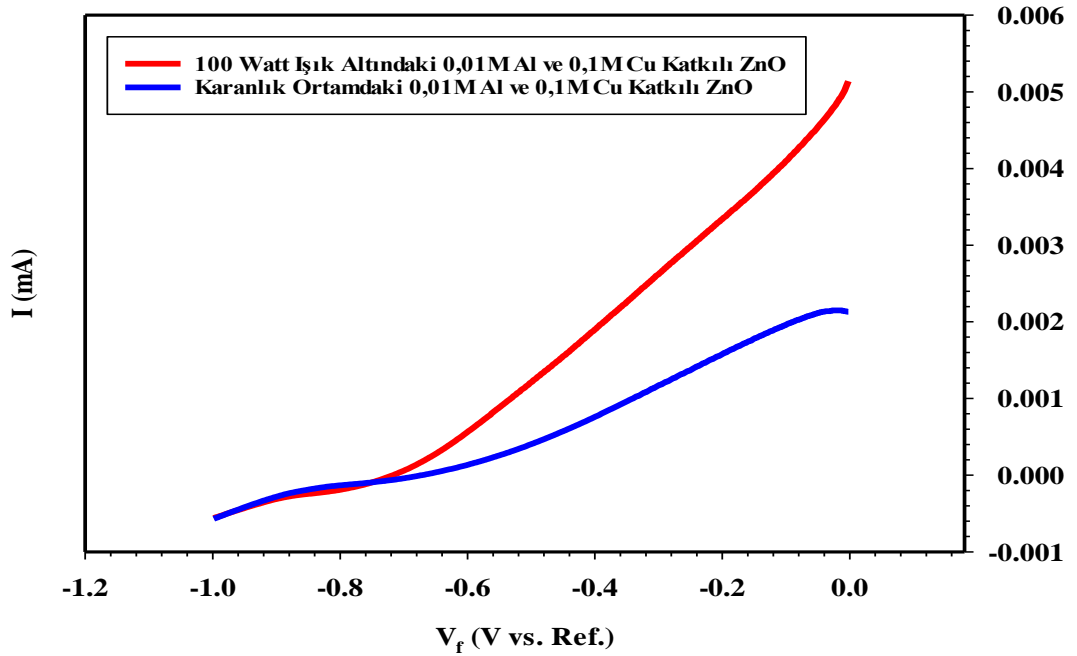
LSV tekniği ile katkısız ZnO, Al katkılı ZnO, Cu katkılı ZnO, farklı derişimler hazırlanan Al-Cu katkılı ZnO ince filmlerinin akım potansiyel eğrileri karanlık ortamda ve 100 Watt ışık altında incelenerek Şekil 4.3. ve Şekil 4.4.'te gösterilmiştir. Karanlık ortamda yapılan LSV analizinde en yüksek katodik akım değerinin katkısız ZnO'ya ait olduğu görülmektedir. 100 Watt ışık altında yapılan LSV analizinde katodik potansiyellere gittikçe katkısız ZnO'nun katodik akım değerinin en düşük olduğu görülmektedir. ZnO'ya Al ve Cu katkılama yapılarak katodik akım değerinde bir artış olduğu gözlenmektedir. Yapılan katkılamalarda sadece Al ve Cu katkılamasının ikili katkılamalara göre daha az katodik akım gösterdiği tespit edilmiştir. İkili katkılamalarda ise en yüksek katodik akım değeri 0,01M Al ve 0,1M Cu içeren ZnO-Al-Cu katkılı ince filmine aittir. Buradan da anlaşılmaktadır ki ZnO-Al-Cu katkılı ince film hidrojen üretimi için en etkin elektrot olduğu görülmektedir.



Şekil 4.3. Karanlık ortamda analiz edilen katkısız ZnO, Al katkılı ZnO, Cu katkılı ZnO ve Al-Cu katkılı ZnO'nun LSV diyaqramı



Şekil 4.4. 100 Watt ışık altında analiz edilen katkısız ZnO, Al katkılı ZnO, Cu katkılı ZnO ve Al-Cu katkılı ZnO'nun LSV diyagramı



Şekil 4.5. 100 Watt ışık altında ve karanlık ortamda analiz edilen 0,01M Al ve 0,1M Cu katkılı ZnO'nun LSV diyagramı

Şekil 4.5.'te 100 Watt ışık altında ve karanlık ortamda yapılan LSV analizi sonucunda elde edilen en iyi elektrotun 0,01M Al ve 0,1M Cu katkılı ZnO ince filmine ait olduğu görülmüştür. 100 Watt ışık altında elektrot en yüksek katodik akım değerine sahipken karanlık ortamda bu değerinin en düşük olduğu görülmektedir.

4.1.2.1 LSV Analizi İle Yapılan Elektrotların Katodik Akım Değerleri Ve Etkinlikleri

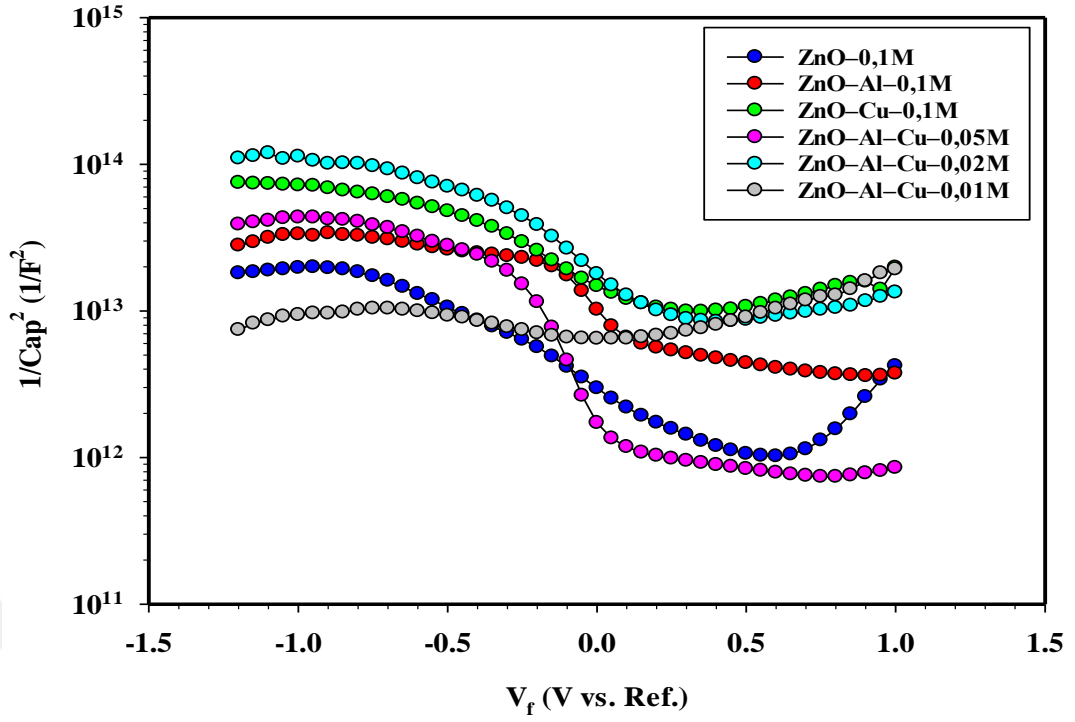
Çizelge 4.2.'de 100 Watt ışık altında ve karanlık ortamda yapılan LSV analizi sonucunda oluşan katodik akım değerleri ve etkinlikleri yüzde (%) olarak verilmiştir.

Çizelge 4.2. Elektrotların katodik akım değerleri ve etkinlik (%) değerleri

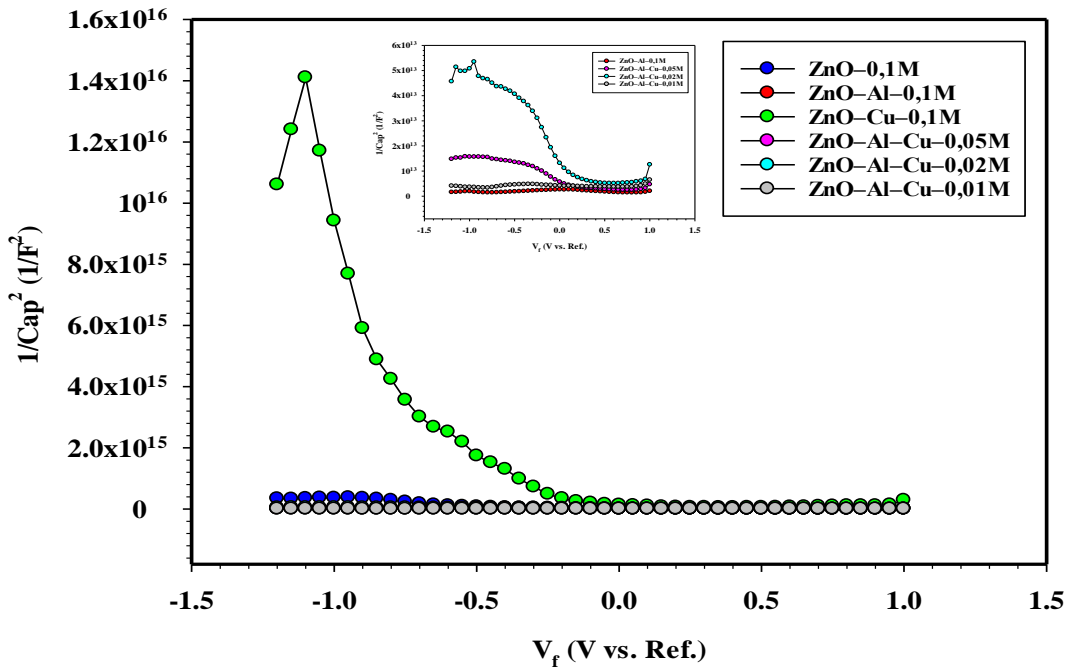
Elektrotların Adı	Karanlık Ortamda	100 Watt Işık Altında	Etkinlik (%)
Katkısız ZnO	1,234mA	0,308 mA	---
Al Katkılı ZnO	1,226mA	0,485 mA	36
Cu Katkılı ZnO	1,160mA	0,162 mA	-0,47
0,05M Al ve 0,1M Cu Katkılı ZnO	1,179mA	0,674 mA	54
0,02M Al ve 0,1M Cu Katkılı ZnO	0,829 mA	0,601 mA	48
0,01M Al ve 0,1M Cu Katkılı ZnO	0,568 mA	0,558 mA	45

4.1.3 Mott Schottky

Mott Schottky ölçümleri karanlık ortamda ve 100 Watt ışık altında analiz edilmiş ve Şekil 4.6. ve Şekil 4.7'de gösterilmiştir. Elde edilen ZnO ince filmlerin Mott Schottky ölçümlerinde elektrotların negatif eğimli olduğu görülmektedir. Negatif eğim, elektrotların p tipi yarı iletken olduğunu göstermektedir. Elektrotların p tipi yarı iletken özelliğine sahip olması hidrojen eldesi için istenilen bir durumdur.



Şekil 4.6. Karanlık ortamda analiz edilen katkısız ZnO, Al katkılı ZnO, Cu katkılı ZnO ve Al-Cu katkılı ZnO'nun Mott Schottky diyagramı

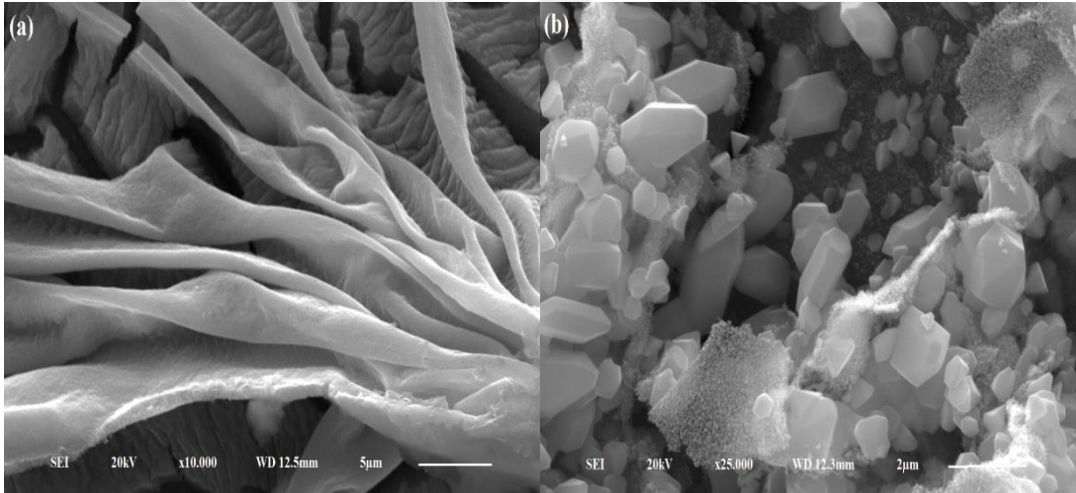


Şekil 4.7. 100 Watt ışık altında analiz edilen katkısız ZnO, Al katkılı ZnO, Cu katkılı ZnO ve Al-Cu katkılı ZnO'nun Mott Schottky diyagramı

4.2 Katkılı ZnO İnce Filmlerin Yapısal Özelliklerinin Analizi

4.2.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

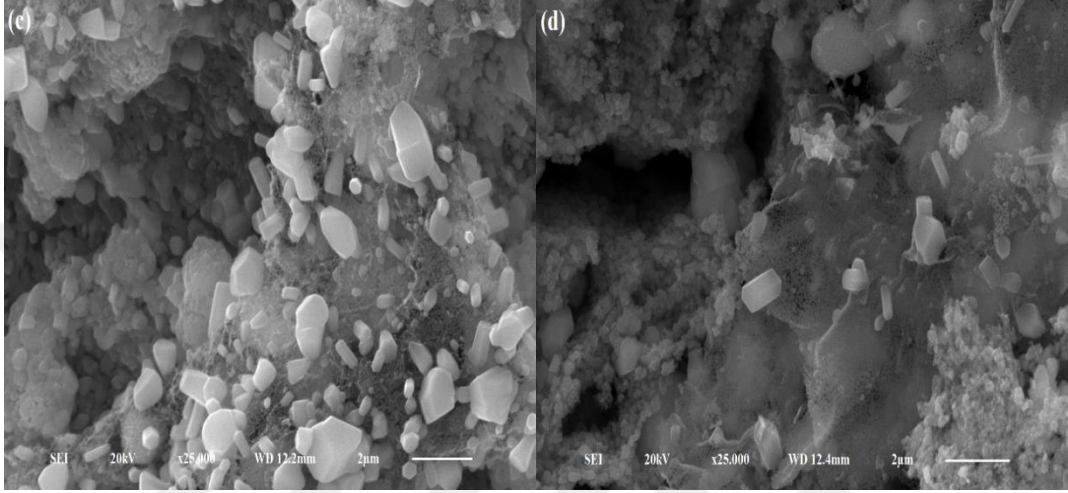
ZnO ince filmlerin SEM görüntülerinden elde edilen sonuçlar aşağıda (Şekil 4.8.–4.9.) gösterilmiştir. Elde edilen yapıları ortaya çıkarmak için SEM görüntüleri farklı çözme güçlerinde alınmışlardır (2–5 μ m). Katkısız ZnO ve Al katkılı ZnO ince filmlerin yüzey morfolojileri üzerindeki etkileri Şekil 4.8.'de gösterilmiştir. Şekil 4.8. (a)'da katkısız ZnO ince filminin SEM görüntüsü şerit benzeri katmanlı net bir görüntünün oluştuğu göstermektedir. Şekil 4.8. (b)'de ise Al katkılı ZnO ince filminin SEM görüntüsünde ZnO taneciklerinin altıgen bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Al katkılama sonrasında şerit yapının altıgen bir yapıya dönüştüğü gözlenmektedir.



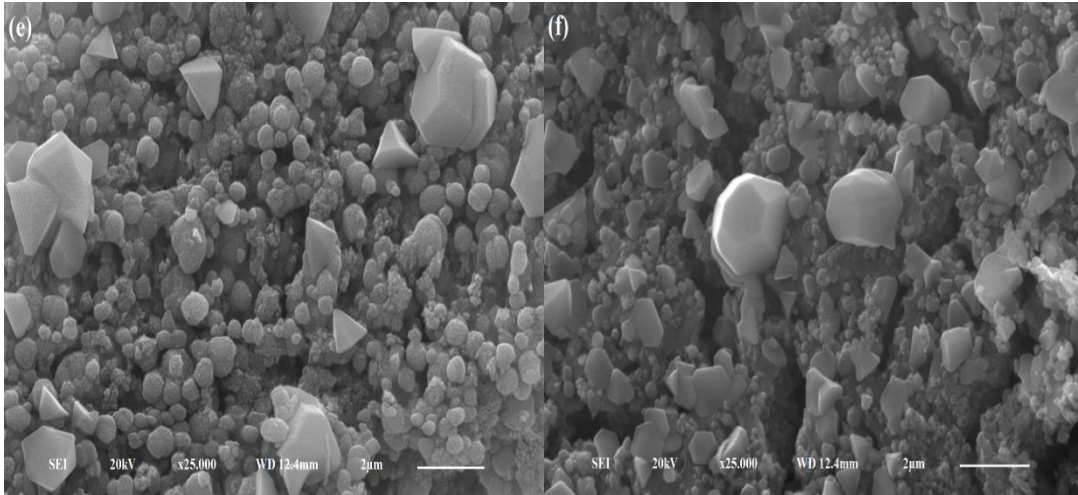
Şekil 4.8. (a) Katkısız ZnO, (b) Al katkılı ZnO'nun SEM görüntüleri

Şekil 4.9. (c)'de Cu katkılı ZnO ince filminin SEM görüntüsü katkılamanın ardından altıgen bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Şekil 4.9. (d)'de 0,01M Al ve 0,1M Cu içeren Al-Cu katkılı ZnO ince filminin SEM görüntüsünü göstermektedir. Şekil 4.9 (d)'de görüldüğü gibi 0,01M Al ve 0,1M Cu içeren Al-Cu katkılı ZnO ince filmi diğer ikili katkılamalara göre (bkz. Şekil 4.10. (e)–(f)) daha küçük gözeneklere sahip olduğu net bir şekilde görülmektedir. Bilindiği üzere yüzey alanı katalitik etkiyle doğru orantılıdır.

0,1M Al katkıli ZnO ince filminde tanecik boyutu 686,5 nm iken 0,01M Al ve 0,1M Cu içeren katkıli ZnO ince filminde bu oran 456,6 nm'dir. Gözenek boyutunun düşmesi gözenek sayısını arttırmaktadır. Böylece yüzey alanı da artmaktadır. Yüzey alanının artmasıyla hidrojen moleküllerinin tutunabileceği aktif merkezlerin sayısını arttırmaktadır. Buda 0,01M Al ve 0,1M Cu içeren Al-Cu katkıli ZnO ince filminin neden katalitik olarak daha etkin olduğunu açıklamaktadır.



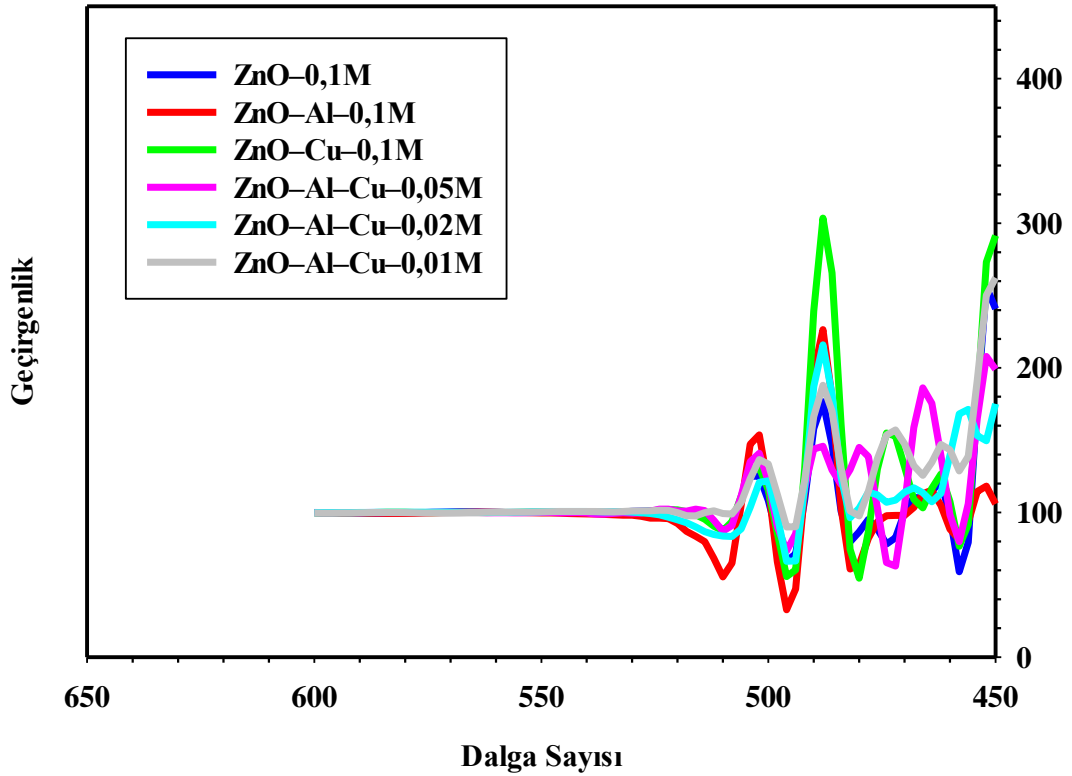
Şekil 4.9. (c) Cu katkıli ZnO, (d) 0,01M Al ve 0,1M Cu içeren Al-Cu katkıli ZnO'nun SEM görüntüleri



Şekil 4.10. (e) 0,02M Al ve 0,1M Cu içeren Al-Cu katkıli ZnO, (f) 0,05M Al ve 0,1M Cu içeren Al-Cu katkıli ZnO'nun SEM görüntüleri

4.2.2 Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

Şekil 4.11.'de katkısız ZnO, Al katkılı ZnO, Cu katkılı ZnO, 0,05M, 0,02M ve 0,01M Al-Cu katkılı ZnO'nun FTIR analiz sonucunu göstermektedir. ITO üzerine ince film olarak hazırlanmış ZnO, Al ve Cu katkılı ZnO yarı iletkenlerinin FTIR spektrofotometresi ile geçirgenlik analizi yapılmış 450 ile 600 cm^{-1} frekans aralığında Al ve Cu katkılanmış ZnO'ların geçirgenliklerinin ZnO'ya göre daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Kızılötesinin 450 ile 600 arasındaki frekans değerleri metaller için ayırt edici bölgedir. Bu bölgede elektrotların kızılötesi görüntülerini incelediğimiz zaman her bir katkılamanın bir değerine göre farklılık oluşturduğunu görmekteyiz.



Şekil 4.11. Katkısız ZnO, Al katkılı ZnO, Cu katkılı ZnO, 0,05M, 0,02M ve 0,01M Al-Cu katkılı ZnO'nun FTIR analizi

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında katkılı ve katkısız çinko oksit (ZnO) ince filmler hazırlanmıştır. Katkısız ZnO, Al katkılı ZnO, Cu katkılı ZnO, 0,05M, 0,02M ve 0,01M Al, Cu katkılı ZnO ince filmleri sol-jel yöntemi ile ITO üzerine kaplanmıştır. Hazırlanan ince filmler 500 °C sıcaklıkta 1 saat tavlandıktan sonra elektriksel özellikleri incelenmiştir. Katkısız ZnO ve katkılı ZnO ince filmlerin 500 °C'de tavlama yapıldığında elde edilen nanoyapıların geometrik şekillerinin değiştiği gözlemlenmiştir.

ZnO ince filmler karanlık ortamda ve 100 Watt ışık altında incelenerek analiz edilmiştir. Katkılı ZnO ince filmler hazırlanması esnasında Al ve Cu katkılamalar yapılarak elektriksel özellikleri Nyquist diyagramıyla analiz edilmiştir. Nyquist diyagramlarından elde edilen sonuçlara göre ikili katkılamalar ile direnç değerinin azaldığı 0,01M Al ve 0,1M Cu içeren ZnO–Al–Cu ince filmde direnç değerinin en düşük olduğu ortaya çıkmıştır.

LSV analizinde ikili katkılamalarda en yüksek katodik akım değeri 0,01M Al ve 0,1M Cu içeren ZnO–Al–Cu katkılı ince filmine ait olduğu ortaya çıkmıştır. Bu durumda bize 0,01M Al ve 0,1M Cu içeren ZnO–Al–Cu katkılı ince filminin hidrojen üretimi için en etkin elektrot olduğu görülmektedir. Katkılı ve katkısız ZnO ince filmlerinin SEM morfolojileri incelendiğinde katkılama yapıldıktan sonra şerit yapıların hekzagonal yapıya dönüştüğü gözlemlenmiştir. İkili katkılamalarda 0,01M Al ve 0,1M Cu içeren ZnO–Al–Cu katkılı ince filminin diğer katkılamalara göre daha küçük gözeneklere sahip olduğu net bir şekilde görülmüştür. Gözenek boyutunun düşmesi gözenek sayısını arttırmaktadır. Böylece yüzey alanı da artmaktadır. Yüzey alanının artmasıyla hidrojen moleküllerinin tutunabileceği aktif merkezlerin sayısını arttırmaktadır. Bu durumda 0,01M Al ve 0,1M Cu içeren ZnO–Al–Cu katkılı ince filminin neden katalitik olarak daha etkin olduğunu açıklamaktadır.

KAYNAKLAR

[1] Hidrojen Gazı Eldesi İçin Katalitik Yüzeyle Elektrot Geliştirilmesi, Erişim adresi:

http://uvf.ulakbim.gov.tr/uvf/index.php?cwid=9&vtadi=TPRJ%2CTTAR%2CTTIP%2CTMUH%2CTSOS%2CTHUK&ano=102111_f91aa368347aaa7c9a2e6bcb6f36eed, Erişim tarihi: 14.02.2017.

[2] Santos, K. G., Eckert, C. T., Rossi, E., Bariccatti, R. A., Frigo, E. P., Lindino, C. A., Alves, H. J., Hydrogen production in the electrolysis of water in Brazil, a review, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 68(2017), 563–571, 2017.

[3] Yılmaz, F., Balta, M., Selbaş, R., A review of solar based hydrogen production methods, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 56(2016), 171–178, 2015.

[4] Şenaktaş, B., Hidrojen enerjisi, üretimi ve uygulamaları, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Denizli, 178, 2005.

[5] Kahraman, N., Akansu, S. O., Albayrak, B., İçten yanmalı motorlarda alternatif yakıt olarak hidrojen kullanılması, Mühendis ve Makine, 48(569), 9–15, 2007.

[6] Gupta, B.R., Hydrogen fuel, production, transport and storage, CRC Press, New York, 2009.

[7] Köseoğlu, E., Suyun elektrolizinden hidrojen gazı üretimi için yeni bir yöntem geliştirilmesi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 59, 2013.

[8] Hidrojen Yakıtlı Buji Ateşlemeli Bir Motorda, Motor Performansına Etkileyen Yanma Parametrelerinin Belirlenmesi ve Hidrojen Motorunda Yanma Optimizasyonu, Erişim adresi:

http://uvt.ulakbim.gov.tr/uvt/index.php?cwid=9&vtadi=TPRJ%2CTTAR%2CTTIP%2CTMUH%2CTSOS%2CTHUK&ano=131547_86f9eb835877b6384d32311364326a3c, Erişim tarihi: 13.02.2017.

[9] Dodds, P., E., Staffell, I., Hawkes, D., A., Li, F., Grunewald, P., McDowall, W., Ekins, P., Hydrogen and fuel cell Technologies for heating: A review, 40(2015), 2065–2038, 2015.

[10] Zhang, F., Zhao, P., Niu, M., Maddy, J., The survey of key Technologies in hydrogen energy storage, 41(2016), 14535–14552, 2016.

[11] Oğuz, A.E., Hidrojen yakıt pilleri ve PEM yakıt pilinin analizi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 85, 2006.

[12] Akyüz, D., Elektrokatalitik hidrojen üretimi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 107, 2015.

[13] Dinçer, İ., Acar, C., Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability, International Journal of Hydrogen Energy, 40(2015), 11094–11111, 2015.

[14] İbrahimoğlu, B., Hidrojen enerji ureteçleri, Nobel Yayın, Ankara 2008.

[15] Nikolaidis, P., Poullikkas, A., A comparative overview of hydrogen production processes, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 67(2017), 597–611, 2016.

[16] Jeotermal enerjinin hidrojen üretimi ve sıvılaştırılmasında kullanımının termodinamik ve ekonomik analizi, Erişim adresi:

http://uvt.ulakbim.gov.tr/uvt/index.php?cwid=9&vtadi=TPRJ%2CTTAR%2CTTIP%2CTMUH%2CTSOS%2CTHUK&ano=131970_ccae0078f0b4a288d91c9df80d8dff3, Erişim tarihi: 14.02.2017.

- [17] Polat, T., Yalçın, A.H., Şahin, H.M., Hidrojenin nükleer enerji ile üretim yollarının incelenmesi, *Politeknik Dergisi*, 15(2), 49–69, 2012.
- [18] Doğu, İ., Güneş enerjisi destekli PEM elektrolizlerinde hidrojen üretiminin deneysel incelenmesi, *Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 66, 2014.
- [19] Çalışır, O., Termoelektrik jeneratörlerde atık ısı kullanımına bir uygulama: PEM yakıt pili atık ısısının değerlendirilmesi, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 61, 2014.
- [20] Zhang, X., Chan, S.H., Ho, H.K., Tan, S.C., Li, M., Li, G., Li, J., Feng, Z., Towards a smart energy network: The roles of fuel/electrolysis cells and technological perspectives, *International Journal Of Hydrogen Energy*, 40, 6866–6919, 2015.
- [21] Barbir, F., PEM electrolysis for production of hydrogen from renewable energy sources, *Solar Energy*, 78(2005), 661–669, 2004.
- [22] Carmo, M., Fritz, D.L., Mergel, J., Stolten, D., A comprehensive review on PEM water electrolysis, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(2013), 4901–4934, 2013.
- [23] Allebrod, F., Chatzichristodoulou, C., Mogensen, M.B., Alkaline electrolysis cell at high temperature and pressure of 250°C and 42 bar, *Journal of Power Sources*, 229(2013), 22–31, 2012.
- [24] Dinçer, I., Naterer, G.F., Overview of hydrohen production research in the Clean Energy Research Laboratory (CERL) at UOIT, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 20592–20613, 2014.
- [25] Seeger, K., *Semiconductor physics*, Springer, Germany, 2004.

[26] Tozlu, N., ZnO Tabanlı Yarıiletkenlerin Metal Kontak Özelliklerinin Araştırılması, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Adana, 88, 2011.

[27] Aktürk, C., ZnO Nano Sistemlerin Sentezlenmesi Ve Manyetik Özelliklerinin Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) Spektroskopisi İle İncelenmesi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 140, 2013.

[28] Yazal, A., Sol-Jel Metodu İle Hazırlanan Dy/Al-Katkılı ZnO Filmlerin Spin Coating (Döndürmeli Kaplama) İle Kaplanması, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir, 61, 2014.

[29] Gençyılmaz, O., ZnO Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri Üzerine Co Katkısının Etkisi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Eskişehir, 140, 2013.

[30] Demirselçuk, B., ZnO İnce Filmleri: Co Katkısının Etkisi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale, 87, 2010.

[31] Mehta, V. K., Mehta, R., Principles of electrons, S.Chand & Company Limited, Ram Nagar, New Delhi, 2008.

[32] Yazıcı, D., Fosfin metal komplekslerinin fiziksel özellikleri, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Adana, 55, 2007.

[33] Kırmızıgül, F., CdO İnce filmlerin püskürtme yöntemi ile hazırlanması, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Adana, 97, 2008.

[34] Demirci, Y., Döndürerek kaplama yöntemi ile CuO yarıiletken filmlerin elde edilmesi, optik ve yapısal özelliklerinin incelenmesi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir, 63, 2012.

[35] Sönmezoğlu, S., Koç, M., Akın, S., İnce film üretim teknikleri, Erciyes Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü Dergisi, 28(5), 389–401, 2012.

[36] Moorthy, S.B.K., Thin film structures in energy applications, (Editörler: Arankumar, P., Kuanr, S.K., Babu, K.S.), Springer international publishing, Switzerland, 1–23, 2015.

[37] Wikipedia Erişim Adresi:
https://tr.wikipedia.org/wiki/İnce_film_kaplama_teknikleri Erişim Tarihi:
28.02.2017.

[38] Çalışkan, H., Kurbanoğlu, C., Çolak, O., Yüksek güç darbeleri magnetron sıçratma ile kaplama üretimi ve kesici takımlar üzerinde uygulamaları, Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi, 7(4), 57–71, 2010.

[39] Morosanu, C.E., Thin films by chemical vapour deposition, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, 1990.

[40] Low–pressure CVD and Plasma–Enhanced CVD, Erişim adresi:
<http://www.ece.umd.edu/class/enee416/GroupActivities/LPCVD-PECVD.pdf>,
Erişim tarihi: 02.03.2017.

[41] Seshan, K., Handbook of thin–film deposition processes and techniques, (Editörler: Zilko, J.L.), Noyes Publications / William Andrew Publishing, USA, 151–159, 2002.

[42] Pierre, A.C., Introduction to sol–gel processing, Kluwer Academic Publishers, Boston / Dordrecht / London, 1998.

[43] Wet coating Technologies for glass, Erişim adresi:
<http://www.solgel.com/articles/nov00/mennig.htm>, Erişim tarihi: 03.03.2017.

- [44] Advances in sol-gel technology, Erişim adresi: http://chemat.com/chematscientific/docs/Sol-Gel_Spin_Coater_Processes_and_Equipment.pdf, Erişim tarihi: 03.03.2017.
- [45] Lee, J., Park, B., Characteristics of Al-doped ZnO thin films obtained by ultrasonic spray pyrolysis: effects of Al doping and an annealing treatment, *106(2004)*, 242–245, 2003.
- [46] Shan, F.K., Yu, Y.S., Optical properties of pure and Al doped ZnO thin films fabricated with plasma produced by excimer laser, *Thin Solid Films*, 435(2003), 174–178, 2003.
- [47] György, E., Santiso, J., Giannoudakos, A., Kompitsas, M., Mihailescu, I.N., Pantelica, D., Growth of Al doped ZnO thin films by a synchronized two laser system, *Applied Surface Science*, 248(2005), 147–150, 2005.
- [48] Bahşi, Z.B., Oral, A.Y., Effects of Mn and Cu doping on the microstructures and optical properties of sol-gel derived ZnO thin films, *Optical Materials*, 29(2007), 672–678, 2006.
- [49] Shukla, R.K., Srivastava, A., Srivastava, A., Dubey, K.C., Growth of transparent conducting nanocrystalline Al doped ZnO thin films by pulsed laser deposition, *Journal of Crystal Growth*, 294(2006), 427–431, 2006.
- [50] Kadi Allah, F., Abe, S.Y., Nunez, C.M., Khelil, A., Cattin, L., Morsli, M., Bernede, J.C., Bougrine, A., Valle, M.A., Diaz, F.R., Characterisation of porous doped ZnO thin films deposited by spray pyrolysis technique, *Applied Surface Science*, 253(2007), 9241–9247, 2007.
- [51] Kim, G.H., Kim, D.L., Du Ahn, B., Lee, S.Y., Kim, H.J., Investigation on doping behavior of copper in ZnO thin film, *Microelectronics Journal*, 40(2009), 272–275, 2008.

- [52] Oliveira, C., Rebouta, L., De Lacerda–Arosa, T., Lanceros–Mendez, S., Viseu, T., Tavares, C.J., Tovar, J., Ferdov S., Alves, E., Structural and electrical properties of Al doped ZnO thin films deposited at room temperature on poly (vinilidene fluoride) substrates, *Thin Solid Films*, 517(2009), 6290–6293, 2009.
- [53] Li, Y., Xu, L., Li, X., Shen, X., Wang, A., Effect of aging time of ZnO sol on the structural and optical properties of ZnO thin films prepared by sol–gel method, *Applied Surface Science*, 256(2010), 4543–4547, 2010.
- [54] Cho, H., Yun, Y.H., Characterization of indium tin oxide (ITO) thin films prepared by a sol–gel spin coating process, *Ceramics International*, 37(2011), 615–619, 2010.
- [55] Kamaruddin, S.A., Chan, K.Y., Yow, H.K., Sahdan, M.Z., Saim, H., Knipp, D., Zinc oxide films prepared by sol–gel spin coating technique, *Applied Physics A*, 104(2011), 263–268, 2010.
- [56] Tsay, C.Y., Lee, W.C., Effect of dopants on the structural, optical and electrical properties of sol–gel derived ZnO semiconductor thin films, 13(2013), 60–65, 2012.
- [57] Li, J., Xu, J., Xu, Q., Fang, G., Preparation and characterization of Al doped ZnO thin films by sol–gel process, *Journal of Alloys and Compounds*, 542(2012), 151–156, 2012.
- [58] Salam, S., Islam, M., Akram, A., Sol–gel synthesis of intrinsic and aluminum-doped zinc oxide thin films as transparent conducting oxides for thin film solar cells, *Thin Solids Films*, 529(2013), 242–247, 2012.
- [59] Schellens, K., Capon, B., De Dobbelaere, C., Detavernier, C., Hardy, A., Van Beal, M.K., Solution derived ZnO:Al films with low resistivity, *Thin Solid Films*, 524(2012), 81–85, 2012.

- [60] Das, A.K., Misra, P., Ajimsha, R.S., Bose, A., Joshi, S.C., Phase, D.M., Kukreja, L.M., Studies on temperature dependent semiconductor to metal transitions in ZnO thin films sparsely doped with Al, *Journal of Applied Physics*, 103706(2012), 1–6, 2012.
- [61] Bu, I.Y.Y., Sol–gel production of Cu/Al co-doped zinc oxide: Effect of Al co-doping concentration on its structure and optoelectronic properties, *Superlattices and Microstructures*, 76(2014), 115–124, 2014.
- [62] Vattappalam, S.C., Thomas, D., Mathew T, R., Augustine, S., Mathew, S., Band gap and conductivity variations of ZnO thin films by doping with Aluminium, *International Conference on Materials Science and Technology*, 73(2015), 1–4, 2015.
- [63] Ayana, D.G., Ceccato, R., Collini, C., Lorenzelli, L., Prusakova, V., Dire, S., Sol–gel derived oriented multilayer ZnO thin films with memristive response, *Thin Solid Films*, 615(2016), 427–436, 2016.
- [64] Kumar, M., Singh, B., Yadav, P., Bhatt, V., Kumar, M., Sing, K., Abhyankar, A.C., Kumar, A., Yun, J., Effect of structural defects, surface roughness on sensing properties of Al doped ZnO thin films deposited by chemical spray pyrolysis technique, *Ceramics International*, 43(2017), 3562–3568, 2017.
- [65] Dhamodharan, P., Manoharan, C., Bououdina, M., Venkadachalopathy, R., Ramalingam, S., Al–doped ZnO thin films grown onto ITO substrates as photoanode in dye sensitized solar cell, *Solar Energy*, 141(2017), 127–144, 2017.
- [66] Sahoo, S.K., Mangal, S., Mishra, D.K., Kumar, P., Singh, U.P., Effect of low energy proton beam irradiation on structural and electrical properties of ZnO:Al thin films, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 63(2017), 76–82, 2017.
- [67] Sandeep, K.M., Bhat, S., Dharmaprakash, S.M., Structural, optical, and LED characteristics of ZnO and Al doped ZnO thin films, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 104(2017), 36–44, 2017.

ÖZGEÇMİŞ

1. **Adı Soyadı** : Bulut HÜNER
2. **Doğum Tarihi** : 21/10/1990
3. **Öğrenim Durumu** :

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Bitirme Yılı
Lisans	Enerji Sistemleri Müh.	Osmaniye Korkut Ata Üni.	2014
Lisans	Elektrik–Elektronik Müh. (ÇAP)	Osmaniye Korkut Ata Üni.	2015

4. Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında basılan bildiriler:

- 1) **Bulut HÜNER**, Esra TELLİ, Murat FARSAK, Hydrogen Production by Aluminum, Copper Doped Zinc Oxide Semiconductor Synthesis, The Second International Hydrogen Technologies Congress, 15–18 March 2017, Adana, Turkey.
- 2) **Bulut HÜNER**, Murat FARSAK, Esra TELLİ, Investigation of Electrical and Optical Properties of Al, Cu Doped ZnO Thin Films Prepared by Sol–Gel, 2nd International Mediterranean Science and Engineering Congress, 25–27 October 2017, Adana, Turkey.

5. Bilimsel Kuruluşlara Üyelikler:

- 1) Enerji Sistemleri Mühendisliği Derneği (Denetim Kurulu Üyesi)
- 2) Hidrojen Teknolojileri Derneği