

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN ELEKTRİK VE
ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

116635

Fahrettin YAKUPHANOĞLU

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

DOKTORA TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

116635

2002
ELAZIĞ

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

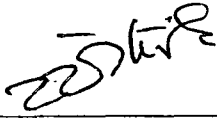
GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN ELEKTRİK VE ELEKTRONİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Fahrettin YAKUPHANOĞLU

DOKTORA TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

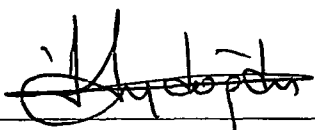
Bu tez 17.05.2002 Tarihinde, Aşağıda Belirtilen Jüri Tarafından Oy birliği / Oy çokluğu ile Başarılı / Başarısız Olarak Değerlendirilmiştir.


Prof. Dr. Z. Ziya ÖZTÜRK


Prof. Dr. Osman ÖZCAN


Doç. Dr. Memet ŞEKERCİ


Doç. Dr. A. Kadir YILDIZ


Doç. Dr. Yıldırım AYDOĞDU
Danışman

ÖZET**Doktora Tezi****GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN ELEKTRİK VE ELEKTRONİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ****Fahrettin YAKUPHANOĞLU****Fırat Üniversitesi****Fen Bilimleri Enstitüsü****Fizik Anabilim Dalı****2002 , Sayfa : 119**

Farklı ligandlar içeren Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) ve Hg(II) komplekslerinin elektriksel iletkenliği, kristal yapısı, mikroyapısı, manyetik ve optik özellikleri araştırıldı. Numunelerin kristal yapıları, yüzey morfolojisi ve optik özellikleri, sırasıyla, toz X-ışını difraksiyonu (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve UV+Görünür bölge spektrometresi ile incelendi. Ayrıca, numunelerin manyetik özellikleri elektron spin rezonans (ESR) ve Gouy terazisi metodu (GBM) ile incelendi. Numunelerin kristal yapısı ve tane büyüklüğü XRD ile belirlendi. Numunelerde meydana gelen iletkenlik mekanizmaları araştırıldı. Yasak enerji aralıkları ve Urbach enerjileri soğurma spektrumlarından belirlendi. Sonuç olarak, hesaplanan elektronik ve optik parametreler numunelerin yarıiletken özelliğe sahip olduklarını gösterirler.

Anahtar kelimeler: Geçiş Metalleri, Kompleks, Ligand, Yarıiletken, Aktivasyon enerjisi, Urbach enerjisi

ABSTRACT
Ph.D. THESIS

**THE INVESTIGATION OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC PROPERTIES
OF TRANSITION METAL COMPLEXES**

Fahrettin YAKUPHANOĞLU

Fırat University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics

2002, Page: 119

The electrical conductivity, crystal structure, microstructure, magnetic, and optical properties of the complexes Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Hg(II) including different ligands were investigated. The crystal structures, surface morphology, and optical properties of the samples were investigated by powder X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), UV+VIS spectrometer, respectively. The magnetic properties of samples were also investigated by electron spin resonance (ESR) and Gouy balance method (GBM). The crystal structure of samples and grain size were determined by virtue of XRD. The conduction mechanisms occurring in samples were determined. The forbidden band gaps and Urbach energies were calculated by means of optical absorption spectra. As a result, the calculated electronic and optic parameters indicate that the samples have semiconducting property.

Keywords: Transition metals, Complex, Ligand, Semiconductor, Activation energy, Urbach energy.

TEŞEKKÜR

“Geçiş Metal Komplekslerinin Elektrik ve Elektronik Özelliklerinin İncelenmesi” adlı doktora tezimin hazırlanmasında maddi ve manevi her türlü yardımlarını esirgemeyen saygıdeğer hocam Doç.Dr.Yıldırım AYDOĞDU' ya,

Çalışmalarım esnasında yardımlarını esirgemeyen ve numuneleri sentezleyen Kimya bölümü öğretim üyelerinden sayın Doç. Dr. Memet Şekerci'ye, Prof.Dr.Cihan Alkan ve Mesut Gömleksiz'e, Gazi Üniversitesi öğretim üyelerinden Doç.Dr. Nurcan Karacan ve Dr. Ümmühan Özdemir'e,

SEM'de çalışma imkanı sağlayan Kırıkkale Üniversitesi Rektörü Prof.Dr.Tahsin Nuri DURLU'ya ve yardımlarından dolayı Prof.Dr.İlhan AKSOY ile Dr. Sedat AĞAN'a,

ESR ölçümleri imkanı sağlayan TAEK Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi Müdürü Sayın Doç.Dr.İsmail Ercan'a ve ölçümlerde yardımlarını esirgemeyen Dr.Mahmut Eken'e saygı ve şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmalarına FÜNAF-526 nolu proje kapsamında maddi destek sağlayan Fırat Üniversitesi Araştırma Fonu'na teşekkür ederim.

Fahrettin YAKUPHANOĞLU

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR	III
İÇİNDEKİLER	IV
ŞEKİLLER LİSTESİ	VII
TABLolar LİSTESİ	XI
SİMGELER LİSTESİ	XII
1. GİRİŞ.....	1
2. YARIİLETKENLER	3
2.1. Yarıiletken Malzemeler	3
2.1.1. Katkısız yarıiletkenler	3
2.1.2. Katkılı yarıiletkenler	3
2.1.3. Organik yarıiletkenler	4
2.1.3.1. Polimer yarıiletkenler	5
2.1.4. İnorganik yarıiletkenler	5
2.1.4.1. Bileşik yarıiletkenler	6
2.1.4.2. Alaşım yarıiletkenler	6
2.1.4.3. Oksit yarıiletkenler	6
2.1.4.4. Kompleks yarıiletkenler	6
2.2. Yarıiletkenlerin Elektrik ve Elektronik Özellikleri	7
2.2.1. Katkısız yarıiletkenlerde taşıyıcı konsantrasyonu	7
2.2.2. Katkılı yarıiletkenlerde taşıyıcı konsantrasyonu	8
2.2.3. Elektriksel iletkenlik	9
2.2.4. Kristal yarıiletkenlerde iletkenlik	11
2.2.5. Amorf yarıiletkenlerde iletkenlik	13
2.2.6. Amorf yarıiletkenlerde değişken aralıklı sıçrama iletkenliği	14
2.2.7. Termal iletkenlik	15
2.3. Yarıiletkenlerin Optik Özellikleri	17
2.3.1. Temel soğurma	17
2.3.2. Doğrudan geçişler	17

2.3.2.1. İzinli doğrudan geçişler	17
2.3.2.2. Yasaklanmış doğrudan geçişler	18
2.3.3. Dolaylı geçişler	19
2.3.4. Band kuyukları arasındaki geçişler (Urbach Kuralı)	20
2.4. Manyetik Özellikler	21
2.4.1. Elektron spin rezonans	21
2.4.2. Gouy terazisi metodu	22
2.5. Geçiş Metal Kompleksleri	23
2.5.1. Geçiş elementlerinin genel özellikleri	23
2.5.2. Geçiş metallerinin bileşikleri	23
2.5.3. Kompleks iyon	24
2.5.4. Merkez iyonları	24
2.5.5. Ligandlar	25
2.5.6. Metal komplekslerin koordinasyon sayısı	25
2.5.7. Komplekslerin geometrisi	26
2.5.8. Moleküler orbital teorisi ve kompleks bileşiklerin yapısı	27
3. MATERYAL VE METOT	30
3.1. Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezlenmesi	30
3.1.1. $[\text{Cu}(\text{L}_1)\text{Cl}_2] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin (F1) sentezi	30
3.1.2. $[\text{Cu}(\text{L}_2)\text{Cl}_2] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin (F2) sentezi	30
3.1.3. $[\text{Co}(\text{L}_2)\text{SO}_4] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin (F3) sentezi	31
3.1.4 $[\text{Co}_2(\text{L}_2)\text{L}_2' (1,4\text{-dioksan})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot (\text{NO}_3)_2$ kompleksinin (F4) sentezi	32
3.1.5. $[\text{Cu}(\text{L}_3)_2] \text{Cl}_2$ kompleksinin (F5) sentezi	33
3.1.6. $[\text{Ni}(\text{L}_3)] \text{Cl}_2$ kompleksinin (F6) sentezi	34
3.1.7. $[\text{Co}(\text{L}_3)] \text{Cl}_2$ kompleksinin (F7) sentezi	34
3.1.8. $\text{Zn}(\text{L}_4)_2\text{Cl}_2$ kompleksinin (F8) sentezi	36
3.1.9. $\text{Cd}(\text{L}_4)_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin (F9) sentezi	36
3.1.10. $\text{Hg}(\text{L}_4)_2\text{Cl}_2$ kompleksinin (F10) sentezi	38
3.2. X-Işını Difraksiyon Ölçümleri	38
3.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Gözlemleri	38
3.4. İletkenlik-Sıcaklık Ölçümleri	38
3.5. Optik Soğurma Ölçümleri	40

3.6. Manyetik Özellikleri Belirleme Ölçümleri.....	40
4. ÖLÇÜM SONUÇLARI.....	41
4.1. Numunelerin Kristal Yapılarının Belirlenmesi	41
4.2. Numunelerin Yüzey Analizleri.....	49
4.3. Elektrik ve Elektronik Özellikler.....	59
4.3.1. Numunelerin iletkenlik mekanizmalarının belirlenmesi	59
4.3.2. Numunelerin elektriksel dirençlerinin sıcaklığa bağlılığı	73
4.3.3. Termal iletkenlik	79
4.4. Optik Soğurma Özellikleri	85
4.5. Manyetik Özellikler.....	92
4.6. Elektriksel İletkenlik Tipinin Belirlenmesi	95
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	96
6. KAYNAKLAR.....	102

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1 σ (sigma) ve π (pi) orbitallerin yapısı (Kao ve Whang, 1981).....	4
Şekil 2.2 Tetrahedral bir yarıiletkenin band yapısı (Elliott, 1990).....	5
Şekil 2.3 Katkısız bir yarıiletkende durum yoğunluğu a) $m_p^*=m_n^*$ için b) $m_p^*>m_n^*$ için (McKelvey,1966).....	8
Şekil 2.4 Katkılı bir yarıiletkende durum yoğunluğu a) n-tipi b)p-tipi (McKelvey, 1966).	9
Şekil 2.5 Amorf bir yarıiletkende durum yoğunluğunun enerjiye bağlılığı (Mott ve Davis, 1979)	13
Şekil 2.6 a) Yarıiletken malzemede doğrudan geçiş b) Yarıiletken malzemede dolaylı geçişlerin oluşumu.....	19
Şekil 2.7 $\ln\alpha$ nın $h\nu$ ye karşı değişimi.....	20
Şekil 2.8 $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ kompleks bileşiğinin cis ve trans izomerleri a) Cis yapı b) Trans yapı.....	27
Şekil 2.9 Basit bir koordinasyon bileşiğinde metal ligand etkileşimi a) Kristal alan teorisinde b) Molekül orbital teorisinde.	29
Şekil 2.10 Molekül orbital teorisi ile kristal alan teorisi arasındaki ilişki.....	29
Şekil 3.1 F1 kompleksinin kimyasal yapısı.....	30
Şekil 3.2 F2 kompleksinin kimyasal yapısı.....	31
Şekil 3.3 F3 kompleksinin kimyasal yapısı.....	32
Şekil 3.4 F4 kompleksinin kimyasal yapısı.....	33
Şekil 3.5 F5 kompleksinin kimyasal yapısı.....	34
Şekil 3.6 F6 kompleksinin kimyasal yapısı.....	35
Şekil 3.7 F7 kompleksinin kimyasal yapısı.....	35
Şekil 3.8 F8 kompleksinin kimyasal yapısı.....	36
Şekil 3.9 F9 kompleksinin kimyasal yapısı.....	37
Şekil 3.10 F10 kompleksinin kimyasal yapısı.....	37
Şekil 3.11 Elektriksel iletkenlik ve öz direnç ölçüm sisteminin blok diyagramı.	39
Şekil 3.12 İki nokta uç ölçüm tekniği için hazırlanan numunenin şekli.	39
Şekil 4.1 F1, F2 ve F3 numunelerinin X-ışını toz difraktogramları.....	41
Şekil 4.2 F4 numunesinin X-ışını toz difraktogramı.....	42
Şekil 4.3 F5 numunesinin X-ışını toz difraktogramı.....	43

Şekil 4.4 F6 numunesinin X-ışını toz difraktogramı.	44
Şekil 4.5. F7 numunesinin X-ışını toz difraktogramı.	45
Şekil 4.6 F8 numunesinin X-ışını toz difraktogramı.	46
Şekil 4.7 F9 numunesinin X-ışını toz difraktogramı.	47
Şekil 4.8 F10 numunesinin X-ışını toz difraktogramı.	48
Şekil 4.9 F1 numunesinin SEM mikrografları.	49
Şekil 4.10 F2 numunesinin SEM mikrografları.	50
Şekil 4.11 F3 numunesinin SEM mikrografları.	51
Şekil 4.12 F4 numunesinin SEM mikrografları.	52
Şekil 4.13 F5 numunesinin SEM mikrografları.	53
Şekil 4.14 F6 numunesinin SEM mikrografları.	54
Şekil 4.15 F7 numunesinin SEM mikrografları.	55
Şekil 4.16 F8 numunesinin SEM mikrografları.	56
Şekil 4.17 F9 numunesinin SEM mikrografları.	57
Şekil 4.18 F10 numunesinin SEM mikrografları.	58
Şekil 4.19 F1 numunesine ait $\ln\sigma$ -1000/T grafiği	62
Şekil 4.20 F2 numunesine ait $\ln\sigma$ -1000/T grafiği	62
Şekil 4.21 F3 numunesine ait $\ln\sigma$ -1000/T grafiği	63
Şekil 4.22 F3 numunesine ait $\ln\sigma$ - $T^{1/2}$ grafiği	63
Şekil 4.23 F4 numunesine ait $\ln\sigma$ -1000/T grafiği	64
Şekil 4.24 F4 numunesine ait $\ln\sigma T^{1/2}$ -1000/T grafiği	64
Şekil 4.25 F4 numunesine ait $\ln\sigma$ - $T^{-1/4}$ grafiği	65
Şekil 4.26 F5 numunesine ait $\ln\sigma$ -1000/T grafiği	65
Şekil 4.27 F5 numunesine ait $\ln\sigma T^{1/2}$ -1000/T grafiği	66
Şekil 4.28 F5 numunesinin $\ln\sigma$ - $T^{-1/4}$ grafiği.	66
Şekil 4.29 F6 numunesine ait $\ln\sigma$ -1000/T grafiği	67
Şekil 4.30 F6 numunesine ait $\ln\sigma T^{1/2}$ -1000/T grafiği	67
Şekil 4.31 F6 numunesine ait $\ln\sigma$ - $T^{-1/4}$ grafiği	68
Şekil 4.32 F7 numunesine ait $\ln\sigma$ -1000/T grafiği	68
Şekil 4.33 F7 numunesine ait $\ln\sigma T^{1/2}$ -1000/T grafiği	69
Şekil 4.34 F7 numunesine ait $\ln\sigma$ - $T^{-1/4}$ grafiği	69

Şekil 4.35 F8 numunesine ait $\ln\sigma-1000/T$ grafiği	70
Şekil 4.36 F8 numunesine ait $\ln\sigma T^{1/2}-1000/T$ grafiği	70
Şekil 4.37 F9 numunesine ait $\ln\sigma-1000/T$ grafiği	71
Şekil 4.38 F9 numunesine ait $\ln\sigma T^{1/2}-1000/T$ grafiği	71
Şekil 4.39 F10 numunesine ait $\ln\sigma-1000/T$ grafiği	72
Şekil 4.40 F10 numunesine ait $\ln\sigma T^{1/2}-1000/T$ grafiği	72
Şekil 4.41 F1 numunesine ait direnç-sıcaklık değişimi.....	74
Şekil 4.42 F2 numunesine ait direnç-sıcaklık değişimi.....	74
Şekil 4.43 F3 numunesine ait direnç-sıcaklık değişimi.....	75
Şekil 4.44 F4 numunesine ait direnç-sıcaklık değişimi.....	75
Şekil 4.45 F5 numunesine ait direnç-sıcaklık değişimi.....	76
Şekil 4.46 F6 numunesine ait direnç-sıcaklık değişimi.....	76
Şekil 4.47 F7 numunesine ait direnç-sıcaklık değişimi.....	77
Şekil 4.48 F8 numunesine ait direnç-sıcaklık değişimi.....	77
Şekil 4.49 F9 numunesine ait direnç-sıcaklık değişimi.....	78
Şekil 4.50 F10 numunesine ait direnç-sıcaklık değişimi.....	78
Şekil 4.51 F1 numunesine ait termal iletkenlik-sıcaklık değişimi	80
Şekil 4.52 F2 numunesine ait termal iletkenlik-sıcaklık değişimi	80
Şekil 4.53 F3 numunesine ait termal iletkenlik-sıcaklık değişimi	81
Şekil 4.54 F4 numunesine ait termal iletkenlik-sıcaklık değişimi	81
Şekil 4.55 F5 numunesine ait termal iletkenlik-sıcaklık değişimi	82
Şekil 4.56 F6 numunesine ait termal iletkenlik-sıcaklık değişimi	82
Şekil 4.57 F7 numunesine ait termal iletkenlik-sıcaklık değişimi	83
Şekil 4.58 F8 numunesine ait termal iletkenlik-sıcaklık değişimi	83
Şekil 4.59 F9 numunesine ait termal iletkenlik-sıcaklık değişimi	84
Şekil 4.60 F10 numunesine ait termal iletkenlik-sıcaklık değişimi	84
Şekil 4.61 F1 numunesine ait soğurma spektrumu.....	86
Şekil 4.62 F2 numunesine ait soğurma spektrumu.....	86
Şekil 4.63 F3 numunesine ait soğurma spektrumu.....	87
Şekil 4.64 F5 numunesine ait soğurma spektrumu.....	87
Şekil 4.65 F6 numunesine ait soğurma spektrumu.....	88
Şekil 4.66 F7 numunesine ait soğurma spektrumu.....	88

Şekil 4.67 F8 numunesine ait soğurma spektrumu.....	89
Şekil 4.68 F9 numunesine ait soğurma spektrumu.....	89
Şekil 4.69 F10 numunesine ait soğurma spektrumu.....	90
Şekil 4.70 F1 numunesine ait $\ln\alpha$ -hv değişimi.....	90
Şekil 4.71 F2 numunesine ait $\ln\alpha$ -hv değişimi.....	91
Şekil 4.72 F3 numunesine ait $\ln\alpha$ -hv değişimi.....	91
Şekil 4.73 F1 numunesine ait ESR spektrumu.	93
Şekil 4.74 F2 numunesine ait ESR spektrumu.	93
Şekil 4.75 F3 numunesine ait ESR spektrumu.	94
Şekil 4.76 F5 numunesine ait ESR spektrumu.	94
Şekil 4.77 F7 numunesine ait ESR spektrumu.	95



TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 4.1 F4 numunesi için gözlenen ve hesaplanan X-ışını difraksiyon dataları.....	42
Tablo 4.2 F5 numunesi için gözlenen ve hesaplanan X-ışını difraksiyon dataları.....	43
Tablo 4.3 F6 numunesi için gözlenen ve hesaplanan X-ışını difraksiyon dataları.....	44
Tablo 4.4 F7 numunesi için gözlenen ve hesaplanan X-ışını difraksiyon dataları.....	45
Tablo 4.5 F8 numunesi için gözlenen ve hesaplanan X-ışını difraksiyon dataları.....	46
Tablo 4.6 F9 numunesi için gözlenen ve hesaplanan X-ışını difraksiyon dataları.....	47
Tablo 4.7 F10 numunesi için gözlenen ve hesaplanan X-ışını difraksiyon dataları.....	48
Tablo 4.8 Numunelerin VRIH iletkenlik mekanizmasının elektronik parametreleri.	60
Tablo 4.9 Numunelerin elektronik parametreleri.	61
Tablo 4.10 Numunelerin ESR spektrumlarının parametreleri.....	92



SİMGELER LİSTESİ

<u>Simge</u>	<u>Birim</u>
σ : elektriksel iletkenlik	(S/cm)
ρ : elektriksel öz direnç	(ohm-cm)
J : akım yoğunluğu	(A/cm ²)
μ : hareketlilik (mobilite)	(cm ² /V.s)
ΔE : aktivasyon enerjisi	(eV)
E_g : yasak enerji aralığı	(eV)
E_c : iletim bandı minimum enerji seviyesi	(eV)
E_v : valans bandı maksimum enerji seviyesi	(eV)
n : elektron konsantrasyonu	(cm ⁻³)
p : boşluk konsantrasyonu	(cm ⁻³)
g_e : elektron durum yoğunluğu	(cm ⁻³)
g_h : boşluk durum yoğunluğu	(cm ⁻³)
E_F : Fermi enerjisi	(eV)
N_a : alıcı atomların konsantrasyonu	(cm ⁻³)
N_d : verici atomların konsantrasyonu	(cm ⁻³)
E_B : tane sınırı engel yüksekliği enerjisi	(eV)
N_t : tuzak seviyesinin durum yoğunluğu	(cm ⁻²)
$N(E_F)$: Fermi seviyesindeki durum yoğunluğu	(eV ⁻¹ .cm ⁻³)
R : sıçrama mesafesi	(Å)
L_{loc} : tuzaklanma uzunluğu	(Å)
α : soğurma katsayısı	(cm ⁻¹)
χ : manyetik alınganlık	(emu)
T : mutlak sıcaklık	(K)
m^* : etkin kütle	(g)

1. GİRİŞ

Yarıiletkenler, elektronik devre teknolojisinin temelini oluşturmaktadırlar. Bundan dolayı yeni tür yarıiletkenlerin elde edilmesi, fiziksel ve elektriksel özelliklerinin araştırılması ve devre teknolojisinde kullanılır hale getirilmesi büyük önem taşımaktadır. Bu amaçla yıllardır çeşitli yapı elemanlarından oluşan yarıiletken kristallerin elektronik özelliklerinin belirlenmesi için araştırmalar yapılmaktadır. Araştırmaların bir bölümü bu kristallerin fiziksel özelliklerini belirlemek için yapılırken, diğer bir bölümü de fiziksel özelliklerinden yararlanarak yeni elektronik devre elemanları geliştirmeyi amaçlar (Warschauer, 1959; Sze, 1981; Nicollian, ve Brews, 1982; Schroder, 1990; Balasubramanian, 1990; Summan, 1999; El-Shekeil ve diğ., 1999; Singh ve Gupta, 1999a; Singh ve Gupta, 1999b; Aggour ve diğ., 2000; Natsuaki ve diğ., 2000; Singh ve Singh, 2000; El-Shekeil ve diğ., 2001). Yeni devre elemanı teknolojisi, yapı tabanı olarak genellikle silisyum kristalini kullanmakta, ancak ilerleyen teknoloji farklı nitelikli devre elemanlarına ihtiyaç duymaktadır. Silisyum kristalinde yük taşıyıcı hızlarının düşük olması ve band yapısının doğrudan geçişlere uygun olmaması teknolojik gelişmeleri karşılayamamaktadır. Bu nedenle isteklere cevap verebilecek yeni tip yarıiletkenler elde edilmeye çalışılmaktadır. Yarıiletken özellikte olan polimerler ve düşük dirençli yük geçiş kompleksleri sentezlenerek, bunların elektronik özellikleri araştırılmıştır. Bu tip araştırmaların amacı, moleküler katılardaki yük geçiş mekanizmasını anlamak ve bu mekanizmaları katıların fizikokimyasal özellikleriyle ilişkilendirerek, yeni tür yarıiletken, iletken, süperiletken malzemeler elde etmektir. Yeni tür yarıiletkenler elde etmenin, elektronik teknolojisine önemli katkılar sağlayacağı aşikardır. Bu tür yeni yarıiletken malzemeleri, organik ve inorganik bileşiklerin kullanılmasıyla elde etmek mümkündür. (Masoud ve Khalil, 1986; Martinez ve diğ., 1989; Masoud ve diğ., 1991; Amany, 1992; Berges ve diğ., 1992; Moharram, ve diğ., 1997; Farges, 1994; Aydoğdu ve diğ., 1999a; Aydoğdu ve diğ., 1999b; Summan, 1999; El-Shekeil ve diğ., 1999; Singh ve Gupta, 1999a; Singh ve Gupta, 1999b; Aggour ve diğ., 2000; Natsuaki ve diğ., 2000; Singh ve Singh, 2000; Aydoğdu ve diğ., 2001a; Aydoğdu ve diğ., 2001b; El-Shekeil ve diğ., 2001).

Yapılan çalışmalarda, yeni tür geçiş metal kompleksleri sentezlenmiş ve bunların iletkenlik özellikleri araştırılmış, sonuçta bunların yarıiletken özellik gösterdikleri tespit edilmiştir. Ayrıca yapılan çalışmalarda sentezlenen numunelerin

kristal yapıları, elektronik iletkenlikleri, termal iletkenlikleri, optik özellikleri, iletkenlik mekanizmaları, injeksiyon akımları araştırılmıştır (Masoud ve Khalil, 1986; Martinez ve diğ., 1989; Masoud ve diğ., 1991; Amany, 1992; Berges ve diğ., 1992; Moharram, ve diğ., 1997; Aydoğdu ve diğ., 1999a; Aydoğdu ve diğ., 1999b; El-Shekeil ve diğ., 1999; Singh ve Gupta, 1999a; Singh ve Gupta, 1999b; Aggour ve diğ., 2000; Natsuaki ve diğ., 2000; Singh ve Singh, 2000; Aydoğdu ve diğ., 2001a; Aydoğdu ve diğ., 2001b; Summan, 1999; El-Shekeil ve diğ., 2001, Aydoğdu ve diğ., 2002a, Aydoğdu ve diğ., 2002b).

Bu çalışmada, yeni sentezlenen farklı geçiş metal komplekslerinin elektrik ve elektronik özellikleri araştırıldı. Numunelerin kristal yapıları, X-ışını difraksiyonu (XRD) metodu ile belirlendi. Yüzey görüntüleri ise, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelendi. Sıcaklığa bağlı olarak iletkenlik ve direnç ölçümleri yapılarak, malzemelerin iletkenlik tipi, taşıyıcı konsantrasyonu, taşıyıcı hareketlilikleri (mobiliteleri) ve iletkenlik mekanizmaları belirlendi. Termal iletkenlik ölçümleri ile numunelerin termal iletkenlik özellikleri incelendi. Manyetik özellikleri belirlemede Gouy terazisi ve elektron spin rezonans (ESR) metotları kullanıldı. Numunelerin oda sıcaklığındaki soğurma spektrumları alınarak, malzemelerin yasak enerji aralıkları hesaplandı ve soğurma kenarında uzun dalga boylu kuyruk (tail) oluşumu Urbach kuralı ile incelendi.

2. YARIİLETKENLER

2.1. Yarıiletken Malzemeler

2.1.1. Katkısız yarıiletkenler

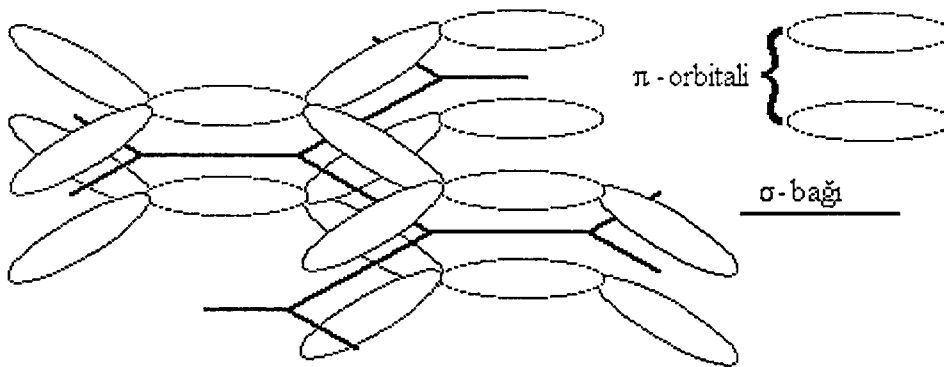
Katkısız bir yarıiletken, hiçbir safsızlık ve kusur içermeyen bir malzemedir. Katkısız yarıiletkende elektronlar termal uyarılmayla valans bandından iletim bandına geçerler ve geride boşluklar bırakırlar. Bu durumda oluşan elektronlar ve boşluklar katkısız (intrinsic) taşıyıcı olarak adlandırılırlar. Bunların oluşturduğu iletkenliğe katkısız iletkenlik denir. Katkısız yarıiletkenlerde, boşlukların sayısı daima elektronların sayısına eşittir. Çünkü bir elektron termal uyarma sonucu daima geride bir boşluk bırakarak iletim bandına geçer. Bu malzemelerde, yasak enerji aralığı küçük olduğundan elektriksel alan ve termal enerji etkisiyle uyarılan elektronlar yasak enerji aralığını atlayarak iletim bandına geçerler ve böylelikle iletimi sağlarlar. Katkısız yarıiletkenlere örnek olarak saf Silisyum (Si) ve Germanyum (Ge) verilebilir. (Smith, 1978; Dikici, 1993).

2.1.2. Katkılı yarıiletkenler

Katkısız bir yarıiletken safsızlık atomlarıyla katkılандırıldığında, malzemenin mevcut elektronik durumları değişir ve yarıiletkenin özelliğinde önemli değişiklikler oluşur. Bu özellikler safsızlıklara bağlı olduğundan, malzeme katkılı (extrinsic) yarıiletken olarak adlandırılır. Safsızlık atomlarıyla meydana gelen iletkenliğe de katkılı iletkenlik denir. Örneğin, silisyum (Si), V grup element olan arsenik (As) atomu ile katkılандırıldığında, As atomunun en dış yörüngesinde bulunan 5 elektrondan 4 tanesi, Si'daki boş bağlara bağlanır. Geride kalan bir elektron ise zayıf bağlı olarak kalır. Pozitif safsızlık iyonu serbest elektron vermek suretiyle akıma dolaylı olarak katkı sağlar. Bu durumda çoğunluk taşıyıcıları elektronlar olduğundan bu tip yarıiletkenlere, n-tipi yarıiletken malzemeler denir. Eğer, Si kristali, III. grup safsızlık elementi olan Bor (Br) atomu ile katkılanırsa, Br atomunun en dış yörüngesinde bulunan 3 elektron, Si kristalinin dört serbest elektronun üçü ile bağ yapar ve silisyum kristalinde bir bağ boşta kalarak geride bir boşluk oluşur, bu boş bağ pozitif yük taşır ve iletim boşluklarla sağlanmış olur. Bu durumda, çoğunluk taşıyıcıları boşluklar olduğundan bu tür malzemelere p-tipi yarıiletkenler denir (Smith, 1978; Dikici, 1993; McKelvey, 1966).

2.1.3. Organik yarıiletkenler

Organik yarıiletkenler konjuge olmuş ve π (pi) elektronuna sahip yarıiletkenler olup, bunlar ya küçük moleküllü yada polimerik malzemelerdir. Bu tür malzemeler amorf veya kristal yapıya sahiptirler. Elektronik yapıları farklı enerjili tuzaklanmış elektronik durumların dağılımından meydana gelir. Tuzaklanan atomik yerler, bir polimer zincirinin bireysel molekülüleri veya ayrılmış konjuge kısımlarıdır. Elektrik iletimi ise komşu atomik yerler arasındaki sıçrayışla olur. Çoğu organik yarıiletkenlerde karbon atomları üç komşu atomla bağ yaparak, trigonal düzlem yapı görünümünü alır. Karbon atomu başına üç sigma bağı malzemenin yapısını oluşturur ve geride karbon atomu başına bir π orbitali boş kalır ve bu da p_z orbitali olarak bilinir. p_z orbitalleri üst üste binerek π moleküler orbitalini oluştururlar (Şekil 2.1). Bu orbitaldeki elektronlar π -elektronları olarak bilinir. Bunlar konjuge yapıda olan bir polimerde zincir boyunca hareket ederek elektrik akımını taşırlar. Bu yapılar karbon ve hidrojen atomlarından meydana geldikleri için organik yarıiletkenler olarak adlandırılırlar. Organik yarıiletkenlerin elektriksel iletkenliği sıcaklıkla üstel bir artış göstermektedir. Bunların iletkenlikleri küçük olmasına rağmen yalıtkanlarınkinden çok yarıiletkenlerinkine daha yakın ve iletkenlik mekanizmaları yarıiletkenlerinkine benzerdir. En çok bilinen organik yarıiletken antrasen (anthracene) ($C_6H_4:(CH)_2:C_6H_2$) dir (Smith, 1978).



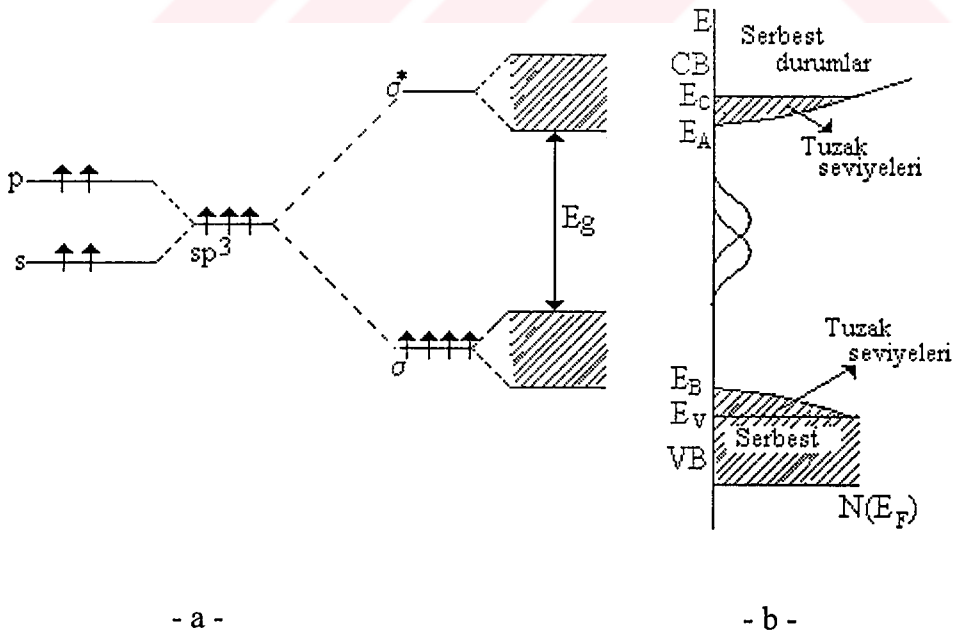
Şekil 2.1 σ (sigma) ve π (pi) orbitallerin yapısı (Kao ve Whang, 1981)

2.1.3.1. Polimer yarıiletkenler

Konjuge tek ve çift bağa sahip olan bazı polimerlerin iletkenliği sıcaklıkla üstel olarak değişmekte ve bunlar tipik yarıiletken özellik sergilemektedirler. Bu polimerlerde konjuge tek ve çift bağlardaki π elektronları, polimer zinciri boyunca hareket ederek elektriksel iletkenliği sağlar. Poliasetilen gibi polimerler yarıiletken özellik sergilerler. Yarıiletken bir polimer sentezlemek için polimerin zinciri boyunca bir konjugasyon sağlamak yeterlidir (Krinichny, 2000; Kaiser, 2001).

2.1.4. İnorganik yarıiletkenler

İnorganik yarıiletken malzemelere örnek olarak silisyum (Si), germanyum (Ge) ve galyum arsenik (GaAs) verilebilir. Bunlar aynı zamanda katkılı, katkısız ve bileşik yarıiletkenler sınıfındaki bazı yarıiletkenleri de kapsar. Silisyum en yaygın kullanılan yarıiletkendir. Bunların elektronik yapıları kısım 2.1.1-2.1.2 de verilmiştir. Tetrahedral bir yarıiletkenin band yapısı Şekil 2.2 de verilmiştir (Elliott, 1990). Band yapısı sp^3 hibritleşmesi sonucu oluşmakta (Şekil 2.2.a) ve durum yoğunluğu ise Şekil 2.2b de gösterilmiştir.



Şekil 2.2 Tetrahedral bir yarıiletkenin band yapısı (Elliott, 1990).

2.1.4.1. Bileşik yarıiletkenler

Yarıiletkenlerin bir başka grubu da III-V ve II-VI grubu bileşiklerdir. III-V grubu bileşiklerin en iyi bilinenleri GaAs, InSb, GaP, InAs ve GaSb ve II-VI grubu bileşikler ise CdS ve ZnS gibi bileşiklerdir. Bu bileşiklerin büyük çoğunluğu ZnS yapıda kristallenir ve kimyasal bağlanma kovalenttir (Smith, 1978).

2.1.4.2. Alaşım yarıiletkenler

Alaşım yarıiletkenlere örnek olarak, CuFeS_2 , CuInSe_2 , AgInSe_2 ve CuFeSnS_4 gibi üçlü ve dörtlü alaşım yarıiletkenleri verilebilir. Bunları katkılandırmak zor olduğundan dolayı fazla ilgi görmemişler (Smith, 1978). Bunların yasak enerji aralıkları 0.55-3.5 eV aralığında bulunmuştur ve band yapıları III-V ve II-VI grubu yarıiletkenlerinden farklılıklar gösterir. En çok araştırılanlar bakır piridin bileşikleridir. Bu malzemeler doğrudan band yapısına sahip olduklarından, opto-elektronik, lüminesans ve lazer de kullanılmaktadırlar (Smith, 1978).

2.1.4.3. Oksit yarıiletkenler

Metal oksitler büyük yasak enerji aralığına sahip yarıiletkenlerdir. Bunlar genellikle eksik 'd' kabuklarına sahiptirler. Bilinen en iyi oksit yarıiletkenler Cu_2O , ZnO ve ReO_3 dır. VO_2 ve V_2O_3 gibi oksitler ise yüksek sıcaklıkta metalik iletkenlik gösterirken, kritik bir sıcaklık değerinden sonra direnç değerlerinde ani bir düşme göstererek, düşük sıcaklıklarda yarıiletken özellik sergiler. Normal halde yalıtkan olan SrTiO_3 ve BaTiO_3 oksitleri ise katkılama ile yarıiletken özellik gösterdikleri bulunmuştur (Smith, 1978).

2.1.4.4. Kompleks yarıiletkenler

Yarıiletken özellik gösteren geçiş metal kompleksleri inorganik yarıiletken malzeme olarak adlandırılır. Bu tür malzemelerde iletkenlik metal-ligand arası veya ligand-metal arasında meydana gelmektedir, yani taşıyıcı yükler ya metalden liganda yada liganddan metale geçer. Bu malzemelerde iletkenlik, sıçrama mekanizması veya farklı mekanizmalarla meydana gelebilir. İletkenlik mekanizmaları malzemenin amorf yada kristal olmasına göre açıklanabilir (Moharram ve diğ., 1997; El-Shekeil ve diğ., 1999; Aggour ve diğ., 2000; El-Shekeil ve diğ., 2001).

2.2. Yarıiletkenlerin Elektrik ve Elektronik Özellikleri

2.2.1. Katkısız yarıiletkenlerde taşıyıcı konsantrasyonu

Yarıiletkenlerde elektronlar ve boşluklar serbest yükler olarak tanımlanırlar. Bunlar elektriksel iletkenliği sağladıklarından dolayı yarıiletkenlerin en önemli özelliğini oluştururlar. Katkısız bir yarıiletkende elektronların ve boşlukların sayısı eşittir. İletim bandındaki elektronların konsantrasyonu,

$$n = 2 \left(\frac{2\pi m_e^* kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{-(E_C - E_F)/kT} \quad (2.1)$$

eşitliği ile, valans bandındaki boşlukların konsantrasyonu ise,

$$p = 2 \left(\frac{2\pi m_h^* kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{-(E_F - E_V)/kT} \quad (2.2)$$

eşitliği ile verilir (Mckelvey, 1966; Smith, 1978; Kittel, 1986). Burada, E_F ; Fermi seviyesi, E_g ; yasak enerji aralığı, m_e^* ve m_h^* , sırasıyla elektron ve boşlukların etkin kütleleridir. Katkısız bir yarıiletkende $n = p$ olduğundan Fermi seviyesi enerjisi,

$$E_F = \frac{1}{2} E_g + \frac{3}{4} kT \log \left(\frac{m_h^*}{m_e^*} \right) \quad (2.3)$$

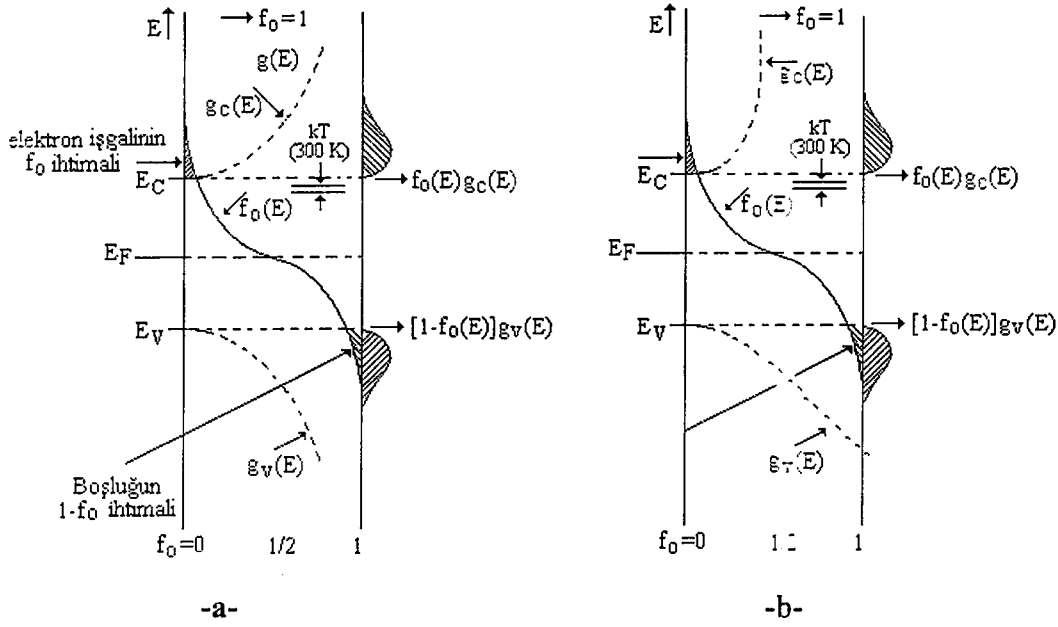
ifadesiyle verilir. Burada $m_h^* = m_e^*$ durumunda $E_F = E_g/2$ olur, yani katkısız bir yarıiletkende Fermi seviyesi yasak enerji aralığının ortasında bulunur (Mckelvey, 1966; Smith, 1978). Katkısız bir yarıiletkende taşıyıcı konsantrasyonu,

$$n_i = 2 \left(\frac{kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} (m_e^*/m_h^*)^{3/4} e^{-E_g/2kT} \quad (2.4)$$

eşitliği ile, iletkenlik ise,

$$\sigma_i = \sigma_0 e^{-E_g/2kT} \quad (2.5)$$

eşitliği ile verilir (Mckelvey, 1966; Smith, 1978; Mott ve Davis, 1979; Kittel, 1986).



Şekil 2.3 Katkısız bir yarıiletkende durum yoğunluğu a) $m_p^* = m_n^*$ için b) $m_p^* > m_n^*$ için (McKelvey, 1966)

Şekil 2.3' te gösterilen elektronların ve boşlukların durum yoğunlukları katkısız bir yarıiletken için,

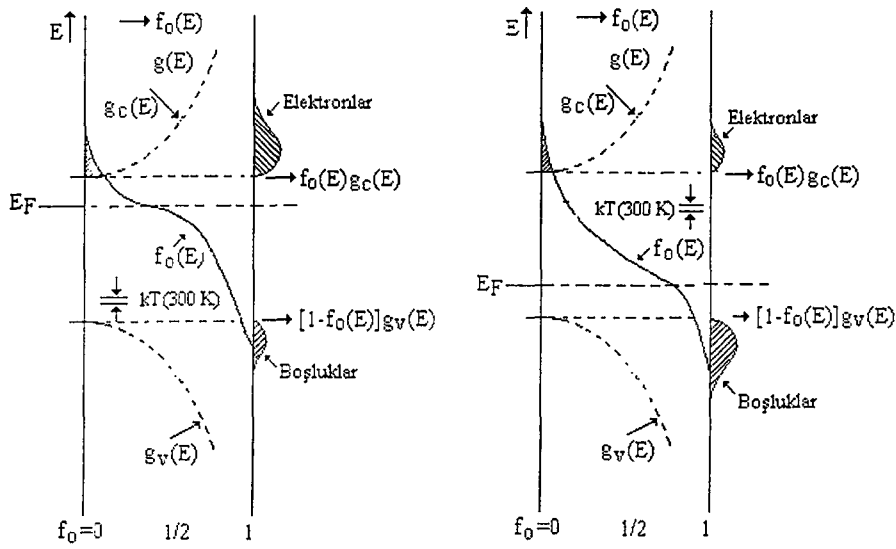
$$g_e(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E - E_c)^{1/2}, \quad E > E_c \text{ için} \quad (2.6)$$

$$g_h(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_h^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E_v - E)^{1/2}, \quad E < E_v \text{ için} \quad (2.7)$$

eşitlikleriyle verilir (McKelvey, 1966; Kittel, 1986).

2.2.2. Katkılı yarıiletkenlerde taşıyıcı konsantrasyonu

Katkısız bir yarıiletken malzemeye katkılama iki durumda yapılır. İlk durum, verici atom (dönör) sayısının alıcı atom (akseptör) sayısından büyük olduğu durumdur, yani $N_d > N_a$ dir. Bu durumda elektronların konsantrasyonu etkindir ve verici atomların



Şekil 2.4 Katkılı bir yarıiletkenin durum yoğunluğu a) n-tipi b) p-tipi (McKelvey, 1966).

iyonlaşma enerjisi küçüktür. Tüm verici atomlar iyonlaştığında elektronlar iletim bandına geçer ve böylelikle $n = N_d$ olur. Taşıyıcı konsantrasyonu,

$$np = 4 \left(\frac{kT}{2\pi\hbar^2} \right) (m_e^* m_h^*)^{3/2} e^{-E_g/kT} \quad (2.8)$$

denklemini ile verilir. Burada n : elektron konsantrasyonu, p : boşluk konsantrasyonudur (McKelvey, 1966). İkinci durumda yani, $N_a > N_d$ olduğu durumda, tüm alıcı atomlar iyonlaşır ve böylelikle elektron konsantrasyonu küçük olur. Böyle bir malzeme p-tipi olarak adlandırılır. n ve p tipli katkılı bir yarıiletken için, durum yoğunluğu Şekil 2.4 de verilmiştir.

2.2.3. Elektriksel iletkenlik

Bir maddenin elektriksel iletkenliği, o maddede atom başına düşen serbest elektrik yükü sayısı ile belirlenir (Serin, 1990; Mott ve Davis 1979). Serbest elektrik yükünün madde ortamında hareket edebilme yeteneğini ifade eden hareketlilik "mobilité" elektriksel iletkenliğin belirlenmesinde rol oynayan başka bir parametredir. Mobilité elektrik alanı başına serbest elektrik yükünün hızı olarak tanımlanır.

Serbest elektrik yükünün içinde hareket ettiği elektrik alanı E ile elektrik yükünün hızı v ile gösterilirse hareketlilik;

$$\mu = \frac{v}{E} \quad (2.9)$$

olarak yazılır. Yarıiletken içerisindeki serbest elektron yükleri bir elektrik alanı içerisinde hareket ederek J akım yoğunluğunu oluşturur. Elektrik alanının, akım yoğunluğuna oranı o maddenin öz direncini tanımlar ve

$$\rho = \frac{E}{J} \quad (2.10)$$

ifadesi ile verilir. Bir maddenin elektriksel iletkenliği, elektrik alanı başına düşen akım yoğunluğudur. Bu aynı zamanda öz direncin tersine eşittir ve,

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (2.11)$$

olarak tanımlanır (Kittel, 1986; Serin, 1990). Malzemenin uçlarına uygulanan gerilime bağlı olarak oluşan J akım yoğunluğu,

$$J = q n v \quad (2.12)$$

bağıntısıyla ifade edilir. Burada q elektrik yükü, n birim hacimdeki iletim elektronlarının sayısıdır. Elektriksel iletkenlik ise, hareketlilik (mobilité) cinsinden,

$$\sigma = q n \mu \quad (2.13)$$

olarak yazılır. Katkısız bir yarıiletkende elektriksel iletkenlik, boşluk ve elektronlar tarafından sağlanır ve

$$\sigma_i = q n_i (\mu_n + \mu_p) \quad (2.14)$$

bağıntısıyla verilir. Burada σ_i , katkısız (intrinsic) elektriksel iletkenlik, n_i katkısız taşıyıcı sayısı, μ_n ve μ_p elektronların ve boşlukların mobiliteleri ve q ise elektronun yüküdür. Yarıiletken madde bir miktar katılandırıldığında artık serbest elektron ve boşluk sayıları eşit değildir. Bundan dolayı katkılı bir yarıiletkende elektriksel iletkenlik

$$\sigma = q n \mu_n + q p \mu_p \quad (2.15)$$

ile verilir. Burada, n ve p birim hacimdeki serbest elektronlar ve boşlukların sayısıdır. Buna göre katkılı bir yarıiletkenin öz direnci,

$$\rho = 1/(q n \mu_n + q p \mu_p) \quad (2.16)$$

olur. Yarıiletkenin n-tipi olması durumunda (2.16) bağıntısında, paydadaki birinci terim ikinci terimden çok büyüktür. Yani $qn\mu_n \gg qp\mu_p$ dir. Bu durumda, n-tipi yarıiletkende öz direnç,

$$\rho_n \cong 1/(q n \mu_n) \quad (2.17)$$

olarak bulunur ve p-tipi yarıiletkende ise $qp\mu_p \gg qn\mu_n$ olduğundan öz direnç,

$$\rho_p \cong 1/(q p \mu_p) \quad (2.18)$$

olur. Katkısız bir yarıiletkende elektriksel iletkenlik, değerlik bandında oluşan boşluğun iletkenliği ile iletkenlik bandında bulunan elektronun yaratacağı iletkenlikler toplamına eşittir ve sıcaklığa bağlılığı

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E/kT) \quad (2.19)$$

denklemleri ile verilir. Burada σ_0 , bir sabittir ve ΔE , iletkenlik için termal aktivasyon enerjisidir (Mott ve Davis, 1979; Lubianiker ve Balberg, 1997; Blatt, 1968; Brune ve Wagner, 1995; El-Wahabb, 2000; Moharram ve diğ., 2001). Yarıiletkenlerin iletkenliği sıcaklıktan başka, elektrik alan, manyetik alan, aydınlanma, dış basınç gibi çevre şartlarına da bağlıdır (Mott ve Davis, 1979). Bunun yanında, kendi özellikleri olan yük taşıyıcıların mobilitesi, sayısı ve kristal yapıdaki kusurların yoğunluğu da iletkenlikte etkilidir (Mott ve Davis, 1979; Aydoğdu, 1994).

2.2.4. Kristal yarıiletkenlerde iletkenlik

Düşük elektrik alanlarında, sürüklenme hızı E elektrik alanı ile orantılı olup 2.9 denklemi ile verilen hareketlilik cinsinden,

$$v = \mu E \quad (2.20)$$

olarak yazılabilir (Chopra ve Das 1983). Burada mobilité farklı saçılma mekanizmalarıyla önemli ölçüde etkilenir. Bu saçılmalar; a) safsızlık iyonlarıyla meydana gelen saçılmalar, b) termal örgü titreşimleriyle veya fononlar, c) safsızlık atomlarıyla, d) boşluk ve nokta veya nokta kusurlarıyla, e) çizgi kusurlarıyla, f) tane

sınırlarıyla meydana gelir. Taşıyıcı yüklerin hareketliliği (mobilitesi), zamana bağlı olarak aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\mu = q\langle\tau\rangle / m^* = \mu(T) \quad (2.21)$$

Burada τ gevşeme zamanıdır ve sistemin dengeye gelme zamanı ve çarpışma işleminin bir karakteristiğidir. Hareketliliğin sıcaklıkla değişimi etkin kütlenin sıcaklığa bağlılığından kaynaklanabilir, ancak ortalama etkin kütle değişimi ihmal edilebilir olduğundan gevşeme zamanının sıcaklığa bağlılığı etkin olur.

Polikristal malzemelerde ise iletkenlik, yapıdaki kusurlara sıkıca bağlıdır. Bu nedenle bu malzemelerde tane sınırları etkin olur ve elektron tuzakları gibi davranarak band bükülmesine neden olurlar. Bunun sonucunda, elektronik yük taşıma için bir potansiyel engel meydana gelir. Bu tuzakların mobiliteye katkısı, tane sınırında tuzaklanma modeli ile açıklanabilir. (Firoz Hasan ve diğ., 2000). Bu modele göre, taşıyıcılar tane sınırlarında tuzaklanırlar ve hareketlilik.

$$\mu = L \frac{q}{(2\pi m^* kT)^{1/2}} \exp\left(\frac{-E_B}{kT}\right) \quad (2.22)$$

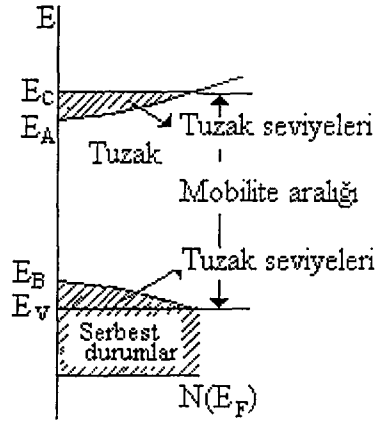
ifadesiyle verilir. Burada L , tane büyüklüğü ve E_B enerji cinsinden tane sınırı engel yüksekliğidir. Bu ifade iletkenlik cinsinden,

$$\sigma = \sigma_{ot} T^{-1/2} \exp\left(\frac{-E_B}{kT}\right) \quad (2.23)$$

şeklinde yazılabilir (Omous ve Hadiri, 2001). Tuzaklanma modeli aynı zamanda tane sınırı tuzak durum yoğunluğunu hesaplanmasında kullanılır ve bu durumda tuzak durum yoğunluğu,

$$N_t^2 = \frac{8\epsilon n_t E_B}{e^2} \quad (2.24)$$

denklemleri ile verilir. Birimi cm^{-2} dir ve burada ϵ , ortamın dielektrik sabitidir. N_t , tuzaklanma durum yoğunluğu ve n_t , taşıyıcı konsantrasyonudur (Firoz Hasan ve diğ., 2000).



Şekil 2.5 Amorf bir yarıiletkenin durum yoğunluğunun enerjiye bağlılığı (Mott ve Davis, 1979)

2.2.5. Amorf yarıiletkenlerde iletkenlik

Amorf yarıiletkenlerin elektriksel iletkenliğini açıklamak için farklı band modelleri önerilmiştir (Chopra ve Das, 1983). Çoğu model, band kuyruklarındaki tuzak durumlarıyla ilgilenir. Tuzak durumlarının oluşması, amorf malzemelerdeki düzensizliğin neden olduğu potansiyeldeki bölgesel dalgalanmalardan dolayı meydana gelir. Davis-Mott modelinde (Mott ve Davis, 1979), tuzak durumlarının kuyrukları, yasak band aralığında yaklaşık olarak 0.1 mertebesinde dir. Mott ve Davis sıcaklığa bağlı olarak amorf yarıiletkenler için farklı iletkenlik mekanizmaları önerdiler: a) düşük sıcaklıklarda, iletkenlik Fermi seviyesindeki durumlar arasında tunellemeyle oluşur, b) orta sıcaklıklarda, yük taşıyıcıları band kuyruklarının tuzak (lokalize) durumlarına uyarılırlar ve bu tuzak durumlarındaki taşıyıcılar, sıçrayışla iletim bandına geçerek iletkenliğe katkı sağlarlar, c) yüksek sıcaklıklarda, taşıyıcılar serbest veya genişlemiş (extended or delocalize) durumlardaki mobilite aralığını geçerek iletkenliği sağlarlar. Amorf bir yarıiletkenin durum yoğunluğunun enerjiye bağlılığı Şekil 2.5 teki gibi verilir. Şekilde, E_C ve E_V değerleri, tuzak seviyelerini (lokalize) serbest (delocalize) durumlardan ayıran enerji değerleridir. E_A ve E_B değerleri ise mobilite sınırları olarak tanımlanır.

2.2.6. Amorf yarıiletkenlerde değişken aralıklı sıçrama iletkenliği

Amorf yarıiletkenlerde, değişken aralıklı sıçrama iletkenliği (VRH), farklı bölgelerde elektronik olarak tuzaklanmış durumlar arasında fonon yardımıyla meydana gelir. Amorf yarıiletkenlerde, değişken aralıklı sıçrama iletkenlik mekanizması,

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/n} \right] \quad (2.25)$$

denklemleri ile verilir ve burada, T_0 numune için karakteristik sıcaklık, n iletkenliğin boyutunu belirleyen bir sabit olup, $n = 2$ için bir-boyutlu sıçrayış, $n = 3$ için iki-boyutlu ve $n = 4$ için üç-boyutlu sıçrayış iletkenlik mekanizmasını verir (Mott ve Davis, 1979; Sixou ve diğ., 1997, Kodam ve diğ., 2001).

Eğer iletkenlik değişken aralıklı sıçrayış iletkenliği ya da termal uyarıma davranışı gösterirse, aktivasyon enerjisi (E_a)

$$\text{Log} E_a = \frac{1}{n} \log T_0 + \log \left(\frac{1}{n} \right) - \frac{1}{n} \log T \quad (2.26)$$

denklemleri ile verilir (Mott ve Davis, 1979). Bir boyutta sıçrayış iletkenliği,

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[- \left(\frac{T_{0ES}}{T} \right)^{1/2} \right] \quad (2.27)$$

eşitliği ile verilir. Bu ifade Efros ve Shklovskii tarafından elde edilen bir boyutlu sıçrayış iletkenliğini tanımlar ve burada T_{0ES} , malzeme için Efros ve Shklovskii karakteristik sıcaklığıdır (Shklovskii ve Efros, 1985). Bu modelde, amorf materyallerde tuzaklanan elektronların durumları arasındaki uzun aralıklı elektron-elektron etkileşimleri sonucu, Fermi seviyesindeki durum yoğunluğu sıfıra gitme eğiliminde olduğu için,

$$\Delta_c = \frac{e^3 N(E_F)^{1/2}}{\epsilon^{3/2}} \quad (2.28)$$

eşitliği ile verilen Coulomb aralığı oluşur (Shklovskii ve Efros, 1985). Burada, $N(E_F)$, Fermi seviyesindeki durum yoğunluğudur. Efros ve Shklovskii karakteristik sıcaklığına bağlı olarak malzemenin dielektrik sabiti,

$$\varepsilon = \frac{B_1 e^2}{k T_{oES} L_{Loc}} \quad (2.29)$$

şeklinde tanımlanır. Burada B_1 nümerik bir sabittir.

İki boyutlu sıçrayış mekanizmasında ise iletkenlik,

$$\sigma = \sigma_o \exp\left[-C/T^{1/3}\right] \quad (2.30)$$

denklemleri ile verilir (Mott ve Davis, 1979). Denklemlerdeki C katsayısı,

$$C = \left(\frac{3}{dkN(E_F)L_{loc}^2}\right)^{1/3} \quad (2.31)$$

ifadesine eşittir. Burada, d; numune kalınlığı, L_{loc} ; tuzaklanma uzunluğudur. Üç boyutlu sıçrayış iletkenliği ise,

$$\sigma = \sigma_o \exp\left[-A/T^{1/4}\right] \quad (2.32)$$

denklemleri ile verilir ve eşitlikteki A katsayısı,

$$A = 2.1\left(\frac{1}{kN(E_F)L_{loc}^3}\right)^{1/4} \quad (2.33)$$

olarak verilir.

2.2.7. Termal iletkenlik

Termal iletkenlik, bir malzeme içinde termal enerjinin iletim hızını belirler. Tanım olarak termal akı Q, birim alandan birim zamanda geçen termal enerjidir. Bir malzemenin termal iletkenliği, termal akı ve sıcaklık gradiyenti cinsinden yazılırsa,

$$\kappa = -\frac{Q}{\nabla T} \quad (2.34)$$

şeklinde olur. Burada κ termal iletkenliktir. Fonon dalgalarının hareketi elektronların dalga hareketine benzer. Buna göre termal iletkenlik katsayısı, fononların alabileceği

serbest yol l , hareket hızları v ve ısı kapasite C_p ile orantılı olup termal iletkenlik katsayısı,

$$\kappa = \frac{1}{3} n v C_p \quad (2.35)$$

olarak yazılır. Metallerde ısı iletimi fononlarla ve serbest elektronlarla sağlanır. Kovalent bağlı ve iyonik bağlı malzemelerde serbest elektron bulunmadığından ısı yalnız fononlarla iletilir. Isı enerjisi etkisinde uyarılan elektronlar Fermi seviyesi düzeyi üstüne çıkarak serbest hale geçerler ve sıcak bölgeden soğuk bölgeye doğru hareket ederek termal enerjiyi iletirler. Elektronların termal iletkenliği serbest yol ve ısı kapasitesiyle doğru orantılıdır. Örneğin, seramiklerde ısı iletkenlik yalnız fononlarla sağlanır. Bu tür malzemelerde dolu valans bandı ile boş iletim bandı arasında geniş bir enerji aralığı bulunduğundan termal enerjinin elektronları uyarma olasılığı yoktur. Ancak çok yüksek sıcaklıklarda bu enerji aralığını atlayan elektronların katkısı söz konusu olabilir.

Yarıiletkenlerin enerji aralığı küçük olduğundan elektronlar kolaylıkla uyarılırlar ve fononların yanında ısı iletimine önemli ölçüde katkıda bulunurlar. Bu tür malzemelerin ısı iletkenliği sıcaklıkla artar. Termal iletkenliğin elektronik kısmı Wiedemann-Franz kanunu ile verilir (Kittel, 1986). Bu yasa çok alçak olmayan sıcaklıklarda termal iletkenlik katsayısının elektrik iletkenlik katsayısına oranı ile ifade edilir. Bu kanun,

$$\kappa_e = L \sigma T \quad (2.36)$$

eşitliği ile temsil edilir. Burada L , Lorentz katsayısı olup,

$$L = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k}{e} \right)^2 \quad (2.37)$$

eşitliği ile verilir. Yarıiletken bir malzemenin toplam termal iletkenliği ise,

$$\kappa = \kappa_L + \frac{2k^2}{e^2} \sigma T + \sigma T \left(\frac{E_a}{kT} + 4 \right) k^2 n p \mu_e \mu_h / e^2 (n \mu_e + p \mu_h)^2 \quad (2.38)$$

denklemleri ile verilir (Smith, 1978). Burada κ_L ; örgü titreşimlerinin termal iletkenliği, E_a ; aktivasyon enerjisi, σ ; malzemenin elektriksel iletkenliğidir.

2.3. Yarıiletkenlerin Optik Özellikleri

2.3.1. Temel soğurma

Enerjisi E_g 'ye eşit olan bir fotonun soğurulmasıyla meydana gelen geçişler, yarıiletkenlerin karakteristik bir özelliği olarak, genellikle görünür yada orta kızıl bölge spektrumunda belirli bir dalga boyunda soğurma katsayısının aniden azalması şeklinde gözlenir. Soğurma katsayısındaki bu ani azalma soğurma kenarı olarak bilinir ve soğurma kenarını temsil eden frekans,

$$\nu_0 \geq (E_g/h) \quad (2.39)$$

ifadesiyle verilir.

Yarıiletkenler enerji band yapılarına göre iki gruba ayrılırlar: İlk grup genellikle iletkenlik bandındaki en düşük (k_{min}) ve valans bandındaki en yüksek (k_{mak}) enerji seviyeleri aynı, ikinci grup ise farklı k dalga vektörüne sahip olanları içerir. Birinci grupta temel soğurmaya neden olan geçişler basittir ve fonon içermedikleri için doğrudan (direkt) geçişler olarak adlandırılırken, ikinci grupta geçişler daha karmaşık olup fonon içerdikleri için dolaylı (endirekt) geçişler olarak adlandırılırlar (Pankove, 1971; Smith, 1978).

2.3.2. Doğrudan geçişler

2.3.2.1. İzinli doğrudan geçişler

Doğrudan band yapısına sahip olan bir yarıiletken malzemede geçişler sırasında P_{if} geçiş ihtimaliyeti fotonun enerjisinden bağımsız olup, son durum enerjisi E_f ,

$$E_f = h\nu - |E_i| \quad (2.40)$$

olarak yazılır. Parabolik bantlarda ise son durum enerjisi,

$$E_f - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \quad (2.41)$$

ve ilk durum enerjisi ise,

$$E_i = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*} \quad (2.42)$$

eşitliği ile verilir. Doğrudan geçişler için durumların yoğunluğu,

$$N(h\nu)d(h\nu) = \frac{8\pi k^2 dk}{(2\pi)^3} = \frac{(2m_r)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} (h\nu - E_g)^{1/2} d(h\nu) \quad (2.43)$$

şeklinde yazılır. Burada m_r ; elektron ve boşlukların etkin kütlelerine bağlı ve $1/m_r = 1/m_e^* + 1/m_h^*$ olan indirgenmiş kütledir. Böylece doğrudan geçişler için soğurma katsayısı,

$$\alpha(h\nu) = A^* (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (2.44)$$

olarak bulunur. Burada, A^* ;

$$A^* \approx \frac{q^2 \left(2 \frac{m_h^* m_e^*}{m_h^* + m_e^*} \right)^{3/2}}{nch^2 m_e^*} \quad (2.45)$$

eşitliği ile verilir (Pankove, 1971; Mott ve Davis, 1979).

2.3.2.2. Yasaklanmış doğrudan geçişler

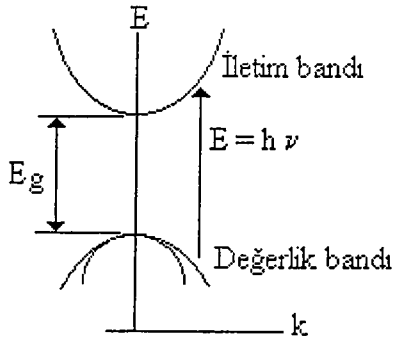
Bazı malzemelerde, kuantum seçim kuralı $k=0$ da doğrudan geçişlere yasak olup k^2 ile artan geçiş ihtimalinden dolayı $k \neq 0$ da geçişler izinlidir (Şekil 2.6). Bu durumda doğrudan geçişlerde durum yoğunluğu, $(h\nu - E_g)^{1/2}$ ile orantılı olup, soğurma katsayısı,

$$\alpha(h\nu) = A' (h\nu - E_g)^{3/2} \quad (2.46)$$

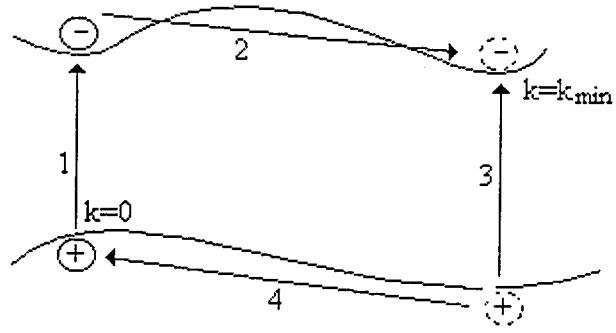
denklemini ile verilir. Burada A' ,

$$A' = \frac{4}{3} \frac{q^2 \left(\frac{m_h^* m_e^*}{m_h^* + m_e^*} \right)^{5/2}}{nch^2 m_e^* m_h^* h\nu} \quad (2.47)$$

ifadesiyle verilir (Mott ve Davis, 1979; Moss, 1959).



-a-



-b-

Şekil 2.6 a) Yarıiletken malzemede doğrudan geçiş b) Yarıiletken malzemede dolaylı geçişlerin oluşumu

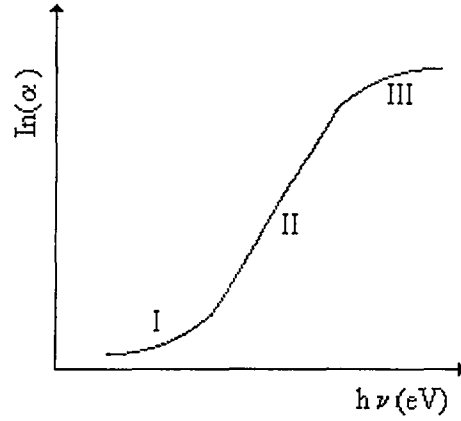
2.3.3. Dolaylı geçişler

Dolaylı (endirekt) geçişler fonon içerdiklerinden dolayı iki adımda gerçekleşirler. Bu geçişler şöyle oluşabilir, önce bir elektron valans bandının tepesinden k dalga vektörü değişmeksizin ve $k=0$ ' da geride bir boşluk bırakarak iletkenlik bandında aynı k değerine sahip bir duruma uyarılır (geçiş 1). Bu durumda iletkenlik bandının minimumundan daha az enerjili olduğu için, momentumu hemen hemen k_{min} olan bir fotonun yayınlanması veya soğurulması ile elektron hemen bandın minimumu yakındaki bir duruma geçiş yapar (geçiş 2). Alternatif olarak, bir elektron uyarılarak valans bandının derinliğinden geride bir boşluk bırakarak iletkenlik bandında $k \approx k_{min}$ olan bir duruma dikey geçiş yapabilir (geçiş 3). Valans bandındaki bu boşluk bir fononun yayınlanması veya soğurulması ile bandın maksimumu yakınında $k=0$ olan bir duruma geçiş yapar (geçiş 4). Bu durumda soğurma katsayısı her iki geçişi ihtiva eder. Dolaylı geçişte soğurma eğrisi basit yaklaşımlarla belirlenebilir. İletkenlik bandının tabanı sabit alındığında, soğurma katsayısı geçişin olduğu hallerin yoğunluğu ve fonon yayınlanması veya soğurulmasının bağlı olasılığına bağlıdır. Yayılma veya soğurulma esnasında fononlar,

$$h\nu_e = E_f - E_i + E_p \quad (2.48)$$

ve

$$h\nu_a = E_f - E_i - E_p \quad (2.49)$$



Şekil 2.7 $\ln\alpha$ nın $h\nu$ ye karşı değişimi

enerjilerine sahiptirler. Dolaylı geçişlerde soğurma katsayısı, fonon yayınımları ile meydana gelen geçiş için,

$$\alpha_e(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g + E_p)^2}{1 - \exp\left(-\frac{E_p}{kT}\right)} \quad (2.50)$$

denklemini ile ve fonon soğurulması ile meydana gelen geçiş için,

$$\alpha_a(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g - E_p)^2}{\exp\left(\frac{E_p}{kT}\right) - 1} \quad (2.51)$$

eşitlikleri ile verilir (Pankove, 1971).

2.3.4. Band kuyrukları arasındaki geçişler (Urbach Kuralı)

Parabolik bandlar arasında momentum korunumlu geçişler, soğurma kenarında oluşur. Burada soğurma katsayısı foton enerjisinin karekökü ile artar ve durumların üstel dağılımı soğurma katsayısını etkiler. Genellikle soğurma kenarı yarı logaritmik olarak Şekil 2.7 deki gibi çizilir. Doğrudan geçiş durumunda, enerji bandının aşağısında soğurma beklenmez. Bu yüzden soğurma kenarı kademeli olarak meydana gelir. Bu durum,

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \exp(h\nu / E_0) \quad (2.52)$$

denklemleri ile verilir ve Urbach kuralı olarak bilinir. Burada α_0 sabit bir deęer olup E_0 , Urbach enerjisidir.

Çoğu amorf yarıiletkenin temel soğurma eğrisi Şekil 2.7 de verildiği gibi üç farklı bölgeye ayrılır. Burada birinci bölge (I), uzun dalgaboylu kuyruk, ikinci bölge (II) sıcaklıktan bağımsız olan üstel bölge ve üçüncü bölge (III), $\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^n$ şeklinde bir kuvvet kanununa uyan yüksek soğurma bölgesidir. Yüksek soğurma bölgesi (III), valans bandı üzerindeki genişlemiş durumlardan iletkenlik bandı altındaki genişlemiş durumlara dolaylı geçişlerden kaynaklanır. II. bölge valans bandı üzerindeki genişlemiş durumlardan, iletkenlik bandı altındaki tuzak durumlarına ve valans bandı üzerinde tuzaklanmış durumlardan iletkenlik bandı altındaki genişlemiş durumlara geçişlerden kaynaklanır (Smith, 1978).

2.4. Manyetik Özellikler

2.4.1. Elektron spin rezonans

Elektron spin rezonans (ESR) spektroskopisi, içinde ortaklanmamış elektron bulunan bir maddenin, enerji seviyelerinin dıştan uygulanan bir manyetik alanla iki farklı enerji seviyesine yarılması olayı üzerine kurulmuştur. Serbest elektron içermediği için ESR spektrometresi yöntemi ile incelenemeyen sistemlere spin etiketi adı verilen kararlı paramanyetik moleküller bağlanarak spektrum çekilir. Bu yolla bir çok biyolojik ve polimer sistemlerin ESR spektrumları elde edilmiştir (Krinichnyi, 2000). ESR spektroskopisinin bir başka uygulama alanı ise metal kompleksleridir. Paramanyetik merkez atomu olan bu komplekslerdeki merkez atomunu saran ligandlar atom etrafında bir elektrik veya ligand alanı oluşturur. Eğer bu elektrik alanı atom etrafında simetrik olmayan bir biçimde oluşmuşsa, merkez atomuna ait ESR sinyalinde yarılmalar gözlenir. ESR spektrumlarında orbital momentlerini de dikkate almak gerekir. Böylece orbital momentlerinin de dikkate alınarak açıklanan spektrumdan, merkez atomunun enerji seviyeleri hakkında önemli bilgiler elde edilir. Bu bilgiler spektroskopik yarıлма faktörü deneni g' nin değişmesi sonucu ortaya çıkar. g değerinin değişmesi, orbitallerin işgal edilmesi, hibritleşme derecesi hakkında bilgi verir. Elektron spinleri uygulanan bir manyetik alanla etkileştiğinde spin enerji seviyeleri arasında yarılmalar meydana gelir.

Oluşan bu enerji seviyeleri arasında geçişler gözlenir. $s = 1/2$ için, $m_s = \pm 1/2$ iki spin seviyesi arasındaki yarıлма enerji değişimi,

$$\Delta E = g\mu_B B \quad (2.53)$$

denklemleri ile verilir. Geçişler, değişken bir B manyetik alanının uygulanmasıyla meydana gelir ve rezonans durumunda,

$$h\nu = g\mu_B B \quad (2.54)$$

olarak yazılır. Burada μ_B , Bohr magnetonu, B , manyetik alan şiddetidir (Krinichnyi, 2000). ESR tekniği üç parametre ile çalışılır. Bunlar ESR soğurmasının şiddeti, g faktörü ve çizgi genişliğidir. ESR soğurmasının şiddeti, paramanyetik spinlerin sayısı ile orantılıdır. g tensörü mevcut paramanyetik türe veya spin çevresine bağlı olup, çizgi genişliği ise spin örgü gevşeme zamanına bağlıdır.

2.4.2. Gouy terazisi metodu

Manyetik alınganlığı ölçmek için, bir başka yöntem de Gouy terazisi yöntemidir. Bu yöntem; homojen olmayan manyetik alanının, numuneye uygulanan kuvvetin tartım tekniği ile ölçülmesine dayanmaktadır (Gündüz, 1997). Manyetik alanda paramanyetik maddelerin ağırlığı artarken, diyamanyetik maddelerin ağırlığı değişmez veya azalır.

Gram başına manyetik alınganlık χ_g

$$\chi_g = \frac{C_{bal}I(R - R_0)}{10^9 m} \quad (2.55)$$

bağıntısına göre hesaplanır. Burada m ; numunenin kütlesi (g), C_{bal} ; kalibrasyon sabiti, l , numunenin tüp içindeki yüksekliği, R , numunenin okunan değeri, R_0 , boş tüpün okunan değeridir. Gram başına alınganlık hesaplandıktan sonra, Bohr magnetonu cinsinden manyetik moment,

$$\mu = 2.84\sqrt{\chi_M T} \quad (2.56)$$

ile verilir. Burada χ_M molar alınganlık olup maddenin molekül ağırlığı (M) ve χ_g cinsinden

$$\chi_M = \chi_g M \quad (2.57)$$

şeklinde verilir (Gündüz, 1997).

2.5. Geçiş Metal Kompleksleri

2.5.1. Geçiş elementlerinin genel özellikleri

Değerlik elektronları birden fazla alt düzeye (d veya f alt düzeylerine) dağılmış olan ve periyodik cetvelde IIA ve IIIA grubu arasında kalan elementlere geçiş elementleri veya geçiş metalleri denir. Geçiş elementleri birden fazla alt düzeye sahip olduklarından değişik özellikler sergilerler ve farklı yükseltgenme basamaklarında bulunurlar. Örneğin, alüminyum atomunun elektron düzeni $Al_{13} (1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1)$ olup yalnızca $3s^2 3p^1$ enerji düzeyinde bulunmaktadır. Mangan atomunun elektron düzeni ise $Mn_{25} ([Ar] 4s^2 3d^5)$ şeklindedir ve mangan atomunun değerlik elektronları ise $3d^5$ ve $4s^2$ şeklinde iki ayrı enerji düzeyine dağılmıştır (Zeren, 1998).

Geçiş metallerinin çoğunun iyonları renkli olup, bu özellik d ve f alt düzeylerinin tam dolu olmamasından kaynaklanır. Bir iyonun d alt düzeyinde elektron bulunmuyorsa, o iyon renksiz olmaktadır. Lantanid ve aktanid olarak adlandırılan metal iyonlarının renkli oluşu ise f alt düzeylerinin tam dolmamış oluşuyla ilgilidir. f alt düzeyi boş olan iyonlar renksizdirler. Normal metal atomlarında d ve f alt düzeyleri tamamen dolu ya da tamamen boştur. Dolayısıyla bunların iyonları daima renksizdir (Tunalı ve Özkar, 1993; Zeren, 1998).

Geçiş metali iyonlarının çoğunda d ve f alt düzeylerindeki boşluklardan dolayı bu iyonlarda çiftleşmemiş elektronlar vardır ve hepsi de paramanyetik özellik gösterir. Geçiş metali iyonları anyonlarla veya yüksüz moleküllerle birleşerek termodinamik bakımdan az veya çok kararlı kompleks oluştururlar.

2.5.2. Geçiş metallerinin bileşikleri

Geçiş metallerinin bileşikleri, sabit oranlar yasasına uymayan bileşiklerde oluşturabilmektedirler. Demir(II) sülfür böyle bileşiklere tipik bir örnektir. Bu bileşiklerde kristal örgüsündeki bazı yerler boş kalmıştır. Dolayısıyla ideal bileşiminden beklenen oranlar elde edilemez. Demir(II) sülfür bileşiğinin formülü $Fe_{0.858}S$ ile FeS arasında değişir. Yarıiletkenlerin varlığı bu özelliğe dayanmaktadır. Başka bir örnek olarak titanyum hidrürü gösterebiliriz. Titanyumun hidrojeni soğurmasıyla oluşan bu bileşikte de sabit oranlar yasası gerçekleşmez. Bileşiğin formülü TiH_x şeklinde yazılır. Geçiş metallerinin bazıları (platin paladyum, nikel vb.) hidrojeni çok büyük miktarlarda

soğurabilmektedir. Hidrojen molekülleri metalin yüzeyinde atomlarına ayrışır ve ortaya çıkan tek hidrojen atomları metal atomlarının arasında kalan kristal boşluklarına yerleşir. Bu nedenle, böylece oluşan hidrüllere kristal boşluklu bileşikler denir (Zeren, 1998).

2.5.3. Kompleks iyon

Kompleks iyon, iki veya daha fazla türden atomun birleşerek oluşturduğu dışarıya kapalı ama yüklü olan atom toplulukları olup, bir metal iyonuna koordinasyon bağlarıyla bağlanan yüksüz moleküllerden veya anyonlardan oluşmuş yüklü birimlerdir. Yüksüz moleküller bir arada durarak bir bileşiği oluşturabilmelerine rağmen yüklü moleküllerin tek başlarına yan yana durmaları Coulomb yasasından dolayı mümkün değildir. Dolayısıyla kompleks iyonlar ancak zıt yönlü başka bir iyonla bulunabilirler. Aynı yapıda olan fakat koordine olan birimlerin yüklerinin birbirine denk düşmesi nedeniyle net bir elektrik yükü taşımayan yüksüz kompleksler olarak da bilinen koordinasyon bileşikleri ise tek başlarına bileşik oluşturabilirler.

Kompleks iyonunu oluşturan metal atomu, merkez atomu olarak adlandırılır. Bu atom daima bir iyon olduğu için buna merkez iyonu da denir. Merkez iyonuna bağlanan yüksüz moleküllere veya anyonlara ise *koordinasyon grupları* veya *ligand* denir. Bir molekülün veya anyonun ligand olarak davranabilmesi için ortaklaşmamış bir elektron çiftine sahip olması gerekir. Merkez iyonuna koordinasyon bağlarıyla bağlanan ligand sayısına, yani merkez iyonunun oluşturduğu koordinasyon bağı sayısına *koordinasyon sayısı* denir. Kompleks iyonlarını oluşturan metal atomları genellikle geçiş elementlerinin atomlarıdır (Tunalı ve Özkar, 1993; Zeren, 1998).

2.5.4. Merkez iyonları

Bir merkez iyonunun kompleks oluşturma yeteneği, iyonun yük yoğunluğu ile ilişkilidir. Yüğü büyük ve kütlesi küçük olan iyonun, kompleks oluşturma yeteneği büyük olup çok sayıda kompleks oluşturabilir. Geçiş metalleri birden çok katyon oluşturabilir ve bu katyonların her biri de kompleksler meydana getirebilir. Kütleleri aynı olduğuna göre, bu katyonların kompleks oluşturma yeteneği doğrudan doğruya yüklerine bağlıdır. Örneğin hem Cr^{+3} iyonu hem de Cr^{+2} iyonu kompleks oluşturabilir (Zeren, 1998).

Kompleks oluşturma yeteneği ile yük yoğunluğu arasında ilişki, büyük ölçüde elektrostatik kuvvetlerle ilgilidir. Kompleks oluşumunun kaynağı, merkez iyonunun artı yükü ile ligandlardaki ortaklaşmamış elektron çiftlerinin eksi yükü arasındaki elektrostatik etkileşmedir. Ancak yük yoğunluğundan başka koordinasyon sayısı gibi parametrelerinde kompleks oluşumu üzerine etkisi vardır.

2.5.5. Ligandlar

Ligandlar, ortaklanmamış elektron çiftine sahip moleküller veya anyonlar olarak da tanımlanırlar (Purcell ve Kotz, 1977; Tunalı ve Özkar, 1993; Zeren, 1998). Herhangi bir molekül, ortaklanmamış elektron çiftini bir merkez iyonuna vererek bir kompleks oluşturabilir. Ortaklanmamış elektron çiftine sahip olan atomlar genellikle elektronegatif elementlerin (F, Cl, Br, vb) atomlarıdır. Bu nedenle, ligandların içinde genellikle bu atomlardan biri veya birkaçı bulunur. Ligandların merkez atomuyla koordine olma yetenekleri de farklı etkenlere bağlıdır. Örneğin, protonu daha çok çeken yani daha bazik olan molekül veya iyonların, merkez iyonunu da daha kuvvetli çekmesi ve dolayısıyla daha etkili bir ligand oluşturması beklenir.

Merkez iyonuyla birden fazla çok bağ oluşturabilen ligandlarda vardır. Merkez iyonuyla halka oluşturabilen ligandlara *şelat etken*, böylece oluşan komplekslere *şelat* denir. Şelat oluşturabilen iki önemli anyon, oksalat $C_2O_4^{-2}$ ve karbonat CO_3^{-2} iyonlarıdır. Bu iki iyonda da, merkez iyonuna oksijen atomları bağlanır.

2.5.6. Metal komplekslerin koordinasyon sayısı

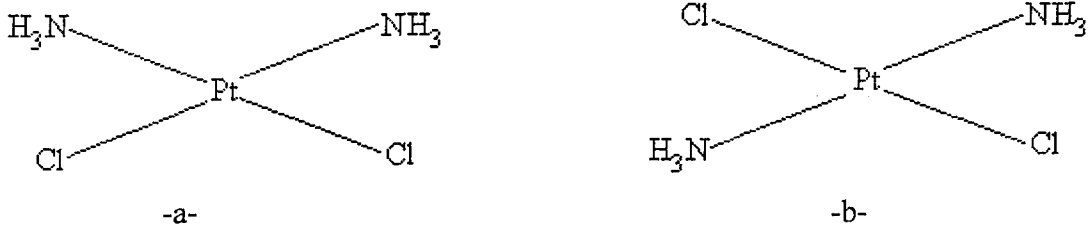
Komplekslerde merkez iyonunu çevreleyen ligandların yerleşimi gelişigüzel olmayıp, merkez atomunun özelliklerine bağlı olarak geometrik bir şekilde olur. Geometrik şeklin cinsi, merkez atomuna bağlanan ligand sayısına bağlıdır. Merkez iyonuna bağlanan ligandların sayısı olan koordinasyon sayısı metal atomlarının çoğunda 6'dır (Purcell ve Kotz, 1977; Tunalı ve Özkar, 1993; Zeren, 1998). Koordinasyon sayısı dört olan metal atomları daha azdır. Koordinasyon sayısı iki olanlar ise yalnızca 1B grubunda bulunan elementlerin +1 değerli iyonlarıdır. Koordinasyon sayısı daima çift bir sayı (6,4,2) olup, tek koordinasyon sayıları (5,3,1) çok nadiren görülür.

2.5.7. Komplekslerin geometrisi

Komplekslerin geometrik biçimini merkez iyonunun çevresinde koordine olan ligandların sayısı belirler. Bazen belli bir koordinasyon sayısı bir tek geometrik yapı ile temsil edilmesine rağmen bazen de aynı bir koordinasyon sayısı farklı geometrik yapılarla temsil edilebilir. Koordinasyon sayısına bağlı olarak komplekslerin biçimi aşağıdaki gibi olur (Tunalı ve Özkar, 1993; Zeren, 1998).

A. Koordinasyon sayısı 2 olan komplekslerin biçimi. Merkez atomu yalnızca iki ligandla koordine oluyorsa, daima doğrusal bir kompleks meydana gelir. Örneğin, $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ kompleksi $(\text{H}_3\text{N}-\text{Ag}-\text{NH}_3)^+$ şeklinde ve $\text{Cu}(\text{Cl})_2^-$ kompleksi ise $(\text{Cl}-\text{Cu}-\text{Cl})^-$ şeklinde oluşur.

B. Koordinasyon sayısı 4 olan komplekslerin biçimi. Merkez iyonunun dört bağ oluşturabildiği kompleksler iki farklı geometrik biçimde oluşmaktadırlar. Birinci halde, koordine olan dört ligand bir karenin köşelerine yerleşir ve merkez iyonu karenin merkezinde bulunur. Böyle komplekslere düzlem karesel kompleksler denir. İkinci durumda, dört ligand bir düzgün dört yüzlünün köşelerine yerleşir ve merkez iyonu da tetrahedralin merkezinde bulunur. Böyle komplekslere ise tetrahedral kompleksler denir. Koordinasyon sayısı dört olan kompleksler genellikle tetrahedral yapıdadır. Aynı kapalı formüle sahip ayrı bileşikler *izomer* olarak adlandırılır. Örneğin, etil alkol ve dimetil eteri oluşturan atomların cinsi ve sayısı aynı olmasına rağmen her ikisi de $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ formülüne sahiptir. Ancak fiziksel ve kimyasal özellikleri tamamen farklıdır. Bu farkın atomların molekül içindeki düzenleniş biçimlerinden kaynaklanmaktadır. Bu nedenle etil alkol ve dimetil eter bileşiklerinin yapısal izomer olduğu söylenir. Komplekslerdeki ligand yerleşimlerinin farklı olmasından meydana gelen izomerleri yapısal izomerlerden ayırmak için geometrik izomer veya stereo izomer terimleri kullanılmaktadır. Geometrik izomerlerde farklı olan yalnızca ligandların merkez atomu çevresindeki konumlarıdır. Benzer ligandların olabilecek en yakın şekilde yerleşmesi durumunda *cis* yapı oluşur (Şekil 2.8a). Benzer ligandlar olabilecek en uzak konumda yerleşmişlerse *trans* yapı meydana gelir (Şekil 2.8b). Farklı ligandlarla oluşan düzlem karesel komplekslerin herhangi birinde *cis* ve *trans* yapılarına rastlanabilir (Zeren, 1998).



Şekil 2.8 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ kompleks bileşiğinin cis ve trans izomerleri a) Cis yapı b) Trans yapı.

C. Koordinasyon sayısı 6 olan komplekslerin biçimi. Altı ligandın merkez atomunun çevresinde koordine olmasına en uygun biçim düzgün oktahedral (düzgün sekiz yüzlü) yapıdır. Oktahedral komplekslerde altı ligand bir oktahedralin köşelerine yerleşir ve merkez iyonu oktahedralin hacim merkezinde bulunur. Oktahedral komplekslerde geometrik izomerler oluşabilir. Çünkü oktahedralin altı köşesinin birbirine karşı durumu aynı değildir. İki tepe noktasında bulunan ligandların durumu diğerlerinden farklıdır. Bu iki köşe arasındaki uzaklık diğer köşeler arasındaki uzaklıktan büyüktür. Dolayısıyla, ligandların tepe noktalarına yerleşmesi ise *cis* yapı meydana getirir (Tunalı ve Özkar, 1993; Zeren, 1998).

2.5.8. Moleküler orbital teorisi ve kompleks bileşiklerin yapısı

Kristal alan teorisi metal iyonu ile ligandlar arasındaki etkileşmenin yalnızca elektrostatik olduğunu ve d orbitallerindeki yarılmının da yalnızca bu elektrostatik etkileşmeden ileri geldiğini ileri sürmektedir. Diğer bir deyimle kristal alan teorisinde, bağların kovalent özellik taşımadığı düşünülür, oysa metal ile ligand orbitallerinin etkileşimini gösteren birçok deney sonuçları vardır (Shriver ve diğ., 1994).

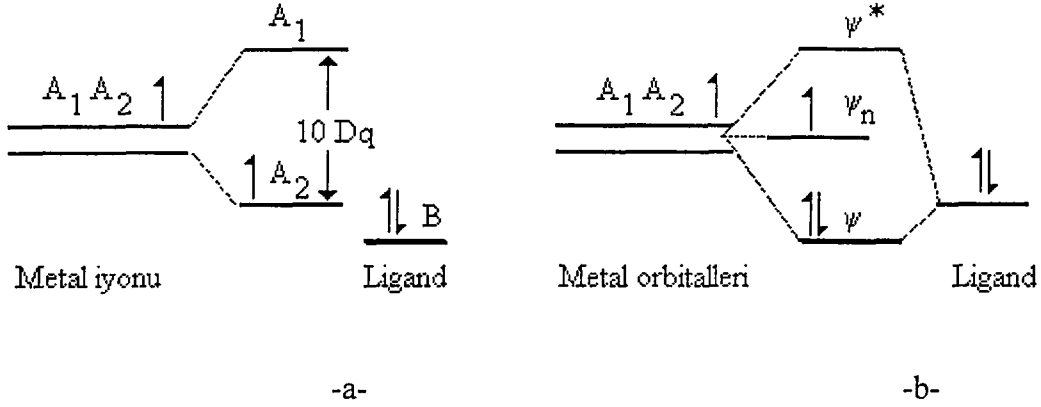
Metal ile ligand orbitalleri arasında etkileşme meydana geldiğine göre molekül orbital (MO) teorisi ile komplekslerdeki bağların yapısını açıklamak mümkündür. Bir A atomu ile bir B atomu arasındaki etkileşmenin açıklanmasında iki teoremin uygulamasını karşılaştırılmalı olarak ele alalım. A atomunda eşenerjili iki orbitalden birinde bir elektron bulunsun. B atomundaki eşenerjili orbitaller, aynı doğrultuda, fakat zıt yönde yönelmiş *sp hibrit* orbitalleri olsun. Kristal alan teorisi, iki elektron ile dolu orbitali olan B atomunu ligand, A atomunu ise merkez iyonu olarak kabul eder. B atomunun A'ya

yaklaşması ile A atomunun eşenerjili iki orbitali kristal alan yarılmasına uğrar (Şekil 2.9a). Yarılma sonucu oluşan yüksek enerjili orbital ligand yönünde, düşük enerjili orbital ise zıt yöndedir. Beklendiği gibi, A atomunun tek elektronu düşük enerjili orbitale girer.

Molekül orbital teorisinde A atomunun ligand yönündeki orbitali ile B atomunun orbitali örtüşerek bir bağ yapar ve bir de bağa karşı molekül orbitali oluşturur. Liganda zıt yöndeki A orbitali de bağ yapmayan molekül orbitali olarak kalır (Şekil 2.9b). Bağ yapan molekül orbitaline ligandın elektron çifti girer ve A atomunun elektronu ise bağ yapmayan molekül orbitaline girer (Tunalı ve Özkar, 1993).

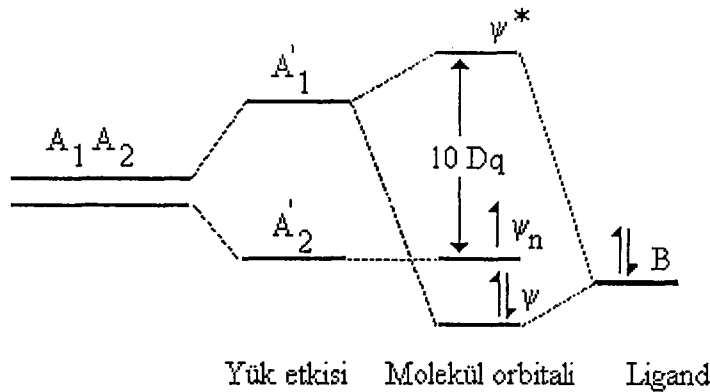
Her iki teoride de etkileşim sonunda üç orbital meydana gelir. Kristal alan kuramında bu orbitallerin ikisi metal orbitali, biri ligand orbitalidir. Etkileşmeden sonra da ligandın elektronları ligand orbitalinde, metal elektronu ise metalin orbitalinde kalır. Molekül orbital teorisinde ise, etkileşmeden sonra atom orbitalleri yerini molekül orbitallerine bırakır. Burada enerjisi ligand orbitalininkine yakın olan ve bağ yapan molekül orbitaline *ligand ağırlıklı molekül orbitali* denir. Enerjileri metal orbitallerininkine yakın olan, bağ yapmayan ve bağa karşı olan molekül orbitallerine de *metal ağırlıklı molekül orbitali* denir (Shriver, ve diğ., 1994). Molekül orbital teorisinde elektronlar, artan enerjilerine göre molekül orbitallerine yerleştirildiğinde, metal ağırlıklı molekül orbitallerinden düşük enerjili bağ yapmayan orbitalde tek elektron bulunur. Bu sonuç, metalin tek elektronunun kristal alan teorisindeki yarılmadan sonra, düşük enerjili metal orbitalinde bulunmasına benzer.

Molekül orbital teorisi kristal alan teorisinden daha kapsamlı olup, molekül orbitali kuramında elektrostatik etkileşimi içeren yük etkisi basamağı, kristal alan yarılmasının karşılığı olarak gözönüne alınabilir. Şekil 2.10 da görüldüğü gibi molekül orbitalleri oluşturulurken, önce A atomunun orbitalleri elektrostatik etki altında ikiye yarılr. Kristal alan teorisinde, bu orbitallerden yüksek enerjili olanı, ligand yönündeki orbitaldir. Bu nedenle yüksek enerjili orbital ligand orbitali ile örtüşme yapar. Düşük enerjili orbital ise, ligand karşı yönde olduğundan bağ yapmayan molekül orbitali olarak bilinir.



Şekil 2.9 Basit bir koordinasyon bileşiğinde metal ligand etkileşimi a) Kristal alan teorisinde b) Molekül orbital teorisinde.

Molekül orbitali kuramının karmaşık koordinasyon bileşiklerinde uygulanmasındaki temel güçlük, etkileşime giren çok sayıda atom orbitalinin bulunmasından kaynaklanmaktadır. Molekül orbitalleri oluşturulurken etkileşmeye katılan bütün atom orbitallerinin dikkate alınması gerekir. Koordinasyon bileşiklerinde merkez atom orbitallerinin uygun simetride ve enerjide ligand grup orbitalleri ile örtüşerek molekül orbitalleri oluşturduğu düşünülür (Tunalı ve Özkar, 1993).



Şekil 2.10 Molekül orbitali teorisi ile kristal alan teorisindeki ilişki.

3. MATERYAL VE METOT

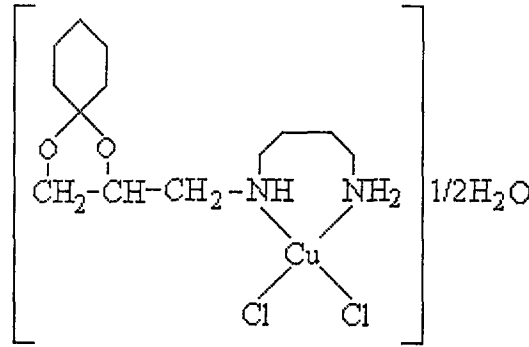
3.1. Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezlenmesi

3.1.1. $[\text{Cu}(\text{L}_1)\text{Cl}_2] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin (F1) sentezi

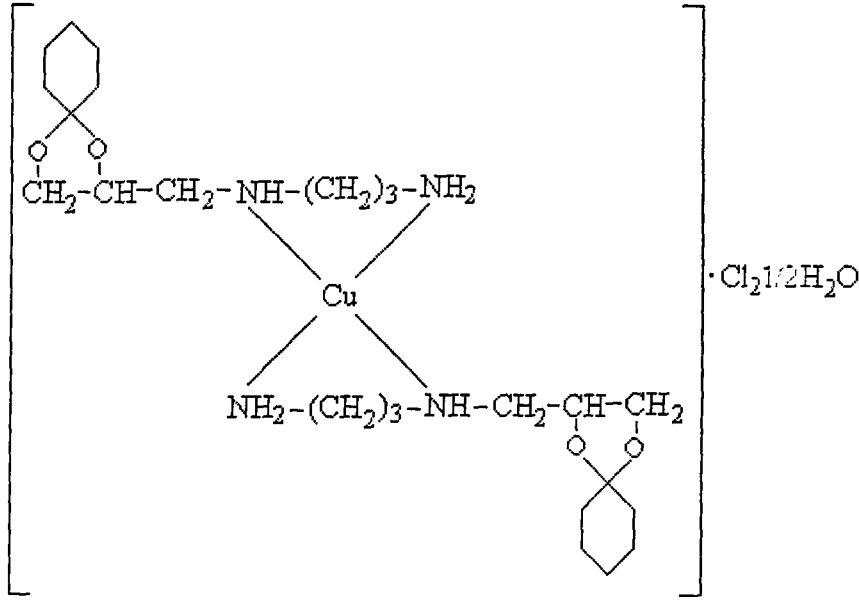
0.242 gr (1 mmol) 1,2-O-sikloheksiliden-4-aza-8-aminoheptan ligandı (L_1), 50 ml lik balodan 10 ml mutlak alkolde çözüldü. Daha sonra CuCl_2 (0.314 gr) metal tuzunun 1 mmol çözeltisi oda sıcaklığında karıştırılarak, 15 dakika içinde yavaş yavaş ilave edildi. Reaksiyona 24 saat devam edildi. Çöken kısım alkolde yıkandı ve kloroform n-hekzan karışımında çöktürüldü. Daha sonra çöken kısım süzüldü ve oda sıcaklığında kurutuldu. Karakterizasyonu yapılan kompleksin kimyasal yapısı Şekil 3.1 de verildi (Şekerci ve Taş, 2000, Yakuphanoglu ve diğ., 2001).

3.1.2. $[\text{Cu}(\text{L}_2)\text{Cl}_2] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin (F2) sentezi

0.456 gr (2mmol) 1,2-O-sikloheksiliden-4-aza-7-aminoheptan ligandı (L_2), 50ml lik balodan 10 ml mutlak alkolde çözüldü (Şekerci, 1997). Daha sonra CuCl_2 (0.0672 gr) metal tuzunun 0.5 mmol çözeltisi oda sıcaklığında karıştırılarak, 30 dakika içinde yavaş yavaş ilave edildi. Reaksiyona 24 saat devam edildi. Çöken kısım alkolde yıkandı ve kloroform n-hekzan karışımında çöktürüldü. Daha sonra çöken kısım süzüldü ve oda sıcaklığında kurutuldu ve karakterizasyonu yapılan kompleksin kimyasal yapısı Şekil 3.2 de verildi (Şekerci ve Taş, 2000; Yakuphanoglu ve diğ., 2001).



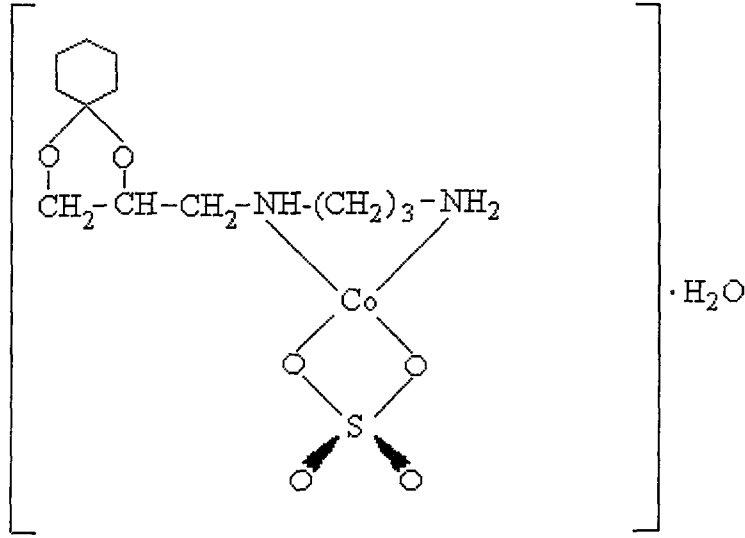
Şekil 3.1 F1 kompleksinin kimyasal yapısı.



Şekil 3.2 F2 kompleksinin kimyasal yapısı.

3.1.3. [Co(L)₂SO₄]₂H₂O kompleksinin (F3) sentezi

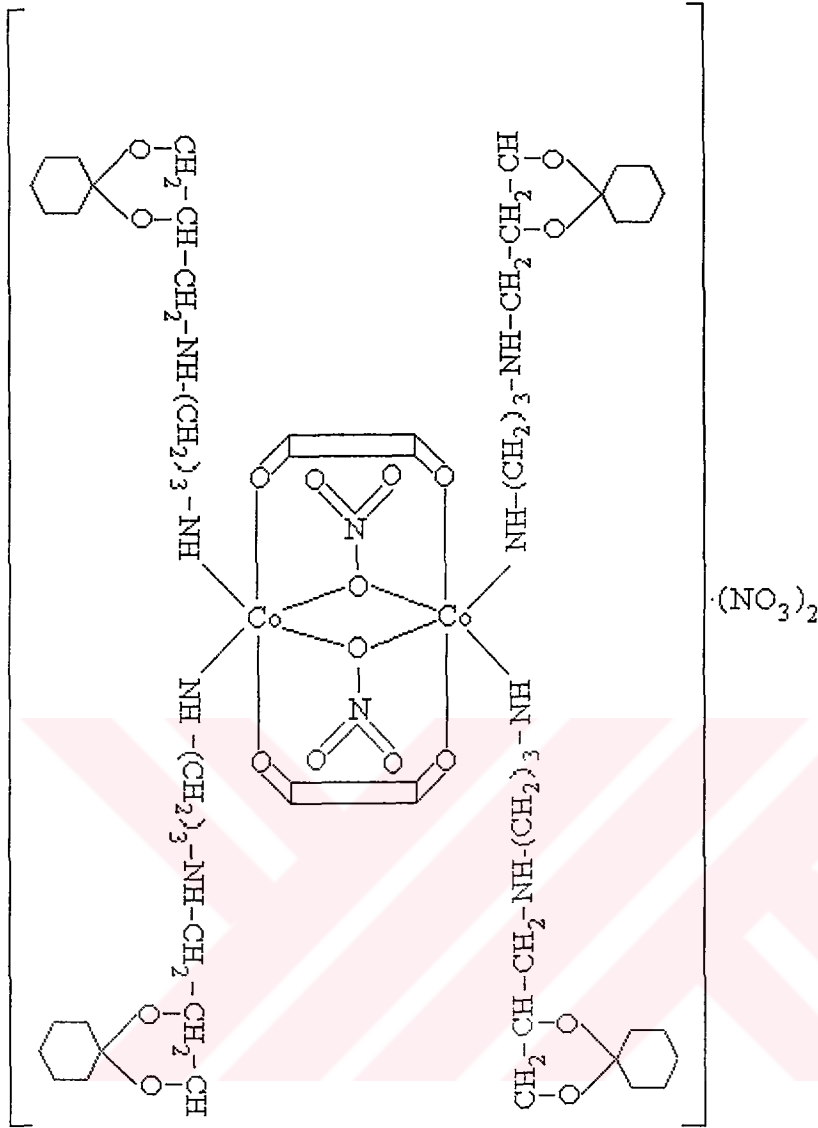
0.9140 g (4.0 mmol) 1,2-O-sikloheksiliden-4-aza-7-aminoheptan ligandı (L₂) (Şekerci, 1997), 20 ml mutlak etil alkolde çözüldü ve oda şartlarında karıştırılarak üzerine azar azar 0.3820 g (2.0 mmol) CoSO₄·2H₂O ilave edildi. Pembe renkli CoSO₄·2H₂O da çözünme gözlenmedi. Oda şartlarında karıştırılmaya bırakıldı ve 24 saat sonra çözelti renginin kahverengiye dönüştüğü, ortamdaki pembe renkli CoSO₄·2H₂O nun azaldığı gözlemlendi. Reaksiyona 24 saat daha devam edildi. Reaksiyon sonunda ortamda pembe renkli CoSO₄·2H₂O'nun olmadığı ve çözelti renginin kahverengi olduğu gözlemlendi. Çözelti soğutulup süzüldü. Süzüntünün alkolü uçurulup, kloroformda çözülerek tekrar süzüldü ve kloroform/n-hekzan (1/5)'de çöktürüldü. Çöktürülen madde süzülüp, ksilen, eter ve asetonla yıkanarak 60 °C'de kurutuldu (Gömleksiz, 2000). Kompleksin kimyasal yapısı Şekil 3.3 te verildi.



Şekil 3.3 F3 kompleksinin kimyasal yapısı.

3.1.4 $[Co_2(L_2)L_2'(1,4\text{-dioksan})_2(NO_3)_2] \cdot (NO_3)_2$ kompleksinin (F4) sentezi

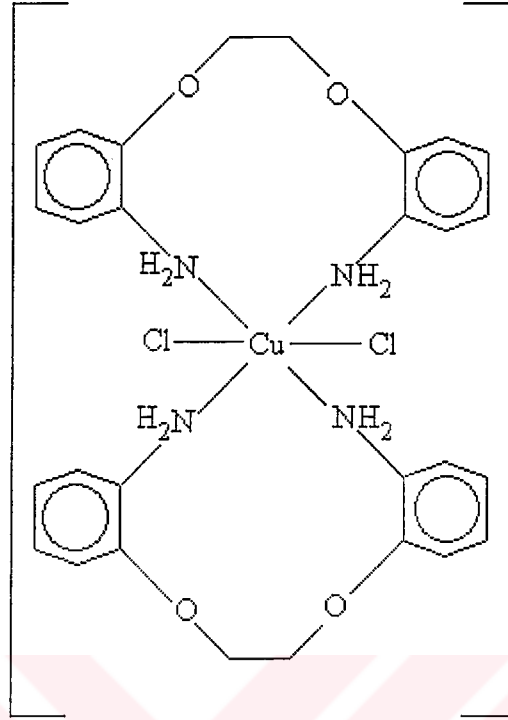
2.0550 g (9 mmol) 1,2-O-sikloheksiliden-4-aza-7-aminoheptan ligandı (L_2) (Şekerci, 1997), 40 ml mutlak metanolde çözüldü ve azot atmosferinde ısıtılıp karıştırılarak üzerine 0.7145 g (3 mmol) $Co(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ ' nun 20 ml mutlak metanoldeki kırmızı renkli çözeltisi damlatıldı. Ortam hemen mor renge döndü ve bulanma gözlemlendi. 3 saat azot atmosferinde ısıtılıp karıştırıldı. Rengin yavaş yavaş kahverengiye dönüştüğü ve bulanıklığın arttığı gözlemlendi. Reaksiyona aynı şartlarda 4 saat daha devam edildi. Reaksiyon sonunda bulanık çözelti soğutulup süzüldü. Süzüntünün alkolü uçurulup, kloroformda çözülerek soğutuldu ve tekrar süzüldü. Kloroformu uçurulup 1,4-dioksanda sıcaklıkta da çözülerek yavaş yavaş soğutulmaya bırakıldı. Oluşan kahverengi çökelti süzülüp, 1,4-dioksan ve eterle yıkanarak 70 °C de kurutuldu (Gömlüksiz, 2000) ve karakterize edilen kompleksin kimyasal yapısı Şekil 3.4 de verildi.



Şekil 3.4 F4 kompleksinin kimyasal yapısı.

3.1.5. $[\text{Cu}(\text{L}_3)_2]\text{Cl}_2$ kompleksinin (F5) sentezi

0.43 gr (0.02 mol) 1,2-bis(o-aminofenoksi) etan ligandı (L_3) CH_2Cl de ısıtılarak çözüldü (Temel ve diğ., 2002). Aynı bir beherde 0.24 gr (0.01 mol) $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ alkolde ısıtılarak çözüldü ve karıştırılarak liganda eklendi. Geri soğutucu altında ısı ile reaksiyonun oluşumu için yaklaşık olarak 10-12 saat arası bekletildi. Reaksiyon sonunda kahve renkli kristallerin oluştuğu görüldü. Kristaller süzülerek alkolle yıkandı ve oda şartlarında kurutuldu (Şekerci ve diğ., 2002) ve karakterize edilen numunenin kimyasal yapısı Şekil 3.5. de verildi.



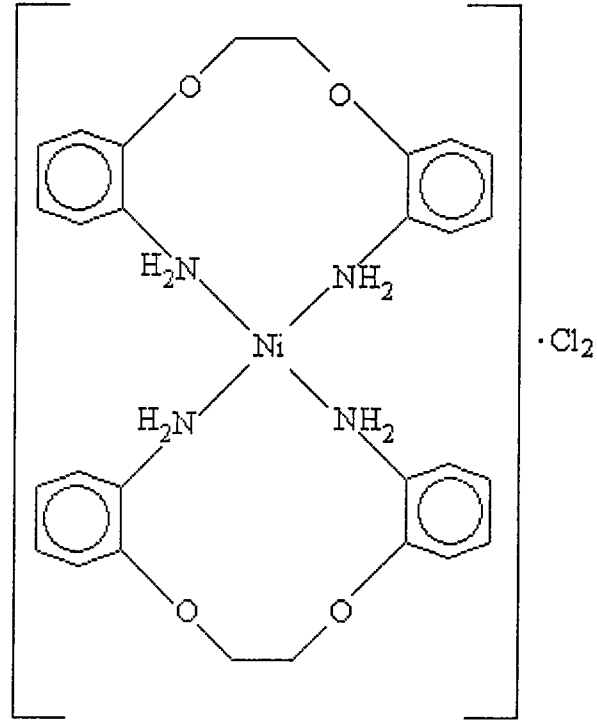
Şekil 3.5 F5 kompleksinin kimyasal yapısı.

3.1.6. $[\text{Ni}(\text{L}_3)]\cdot\text{Cl}_2$ kompleksinin (F6) sentezi

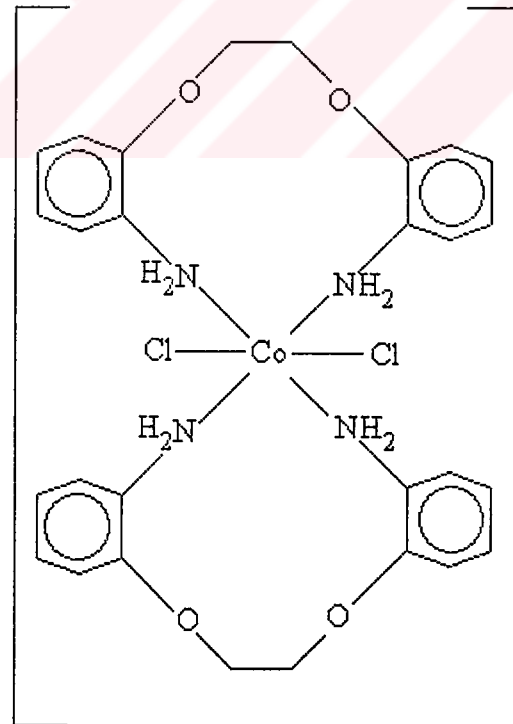
0.43 gr (0.02 mol) 1,2-bis(o-aminofenoksi)etan (L_3) ligandı CH_2Cl de ısıtılarak çözüldü ve ayrı bir beherde 0.23 gr (0.01 mol) $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ alkolde çözüldü (Temel ve diğ., 2002). Metal tuzu liganda süzerek ilave edildi ve geri soğutucu altında reaksiyon bir gün devam etti. Reaksiyonun ilk dakikalarında bir bulanıklık gözlemleniyse de bu bulanıklık daha sonra kayboldu. Kahverengi kristaller süzülerek ayrıldı. Alkol ve eterde yıkandıktan sonra oda sıcaklığında kurutuldu (Şekerci ve diğ., 2002) ve kimyasal yapısı Şekil 3.6 da verildi.

3.1.7. $[\text{Co}(\text{L}_3)]\cdot\text{Cl}_2$ kompleksinin (F7) sentezi

0.43 gr (0.02 mol) 1,2-bis(o-aminofenoksi)etan ligandı (L_3) CH_2Cl de ısıtılarak çözüldü (Temel ve diğ., 2002). Ayrı bir beherde 0.24 gr (0.01 mol) $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ alkolde ısıtılarak çözüldü ve karıştırılarak liganda eklendi. Geri soğutucu altında ısı ile reaksiyonun oluşumu için yaklaşık olarak 10-12 saat arası bekletildi. Reaksiyon sonunda kahve renkli kristallerin oluştuğu görüldü. Kristaller süzülerek alkolle yıkandı ve oda şartlarında kurutuldu (Şekerci ve diğ., 2002) ve karakterize edilen numunenin kimyasal yapısı Şekil 3.7 de verildi.



Şekil 3.6 F6 kompleksinin kimyasal yapısı.



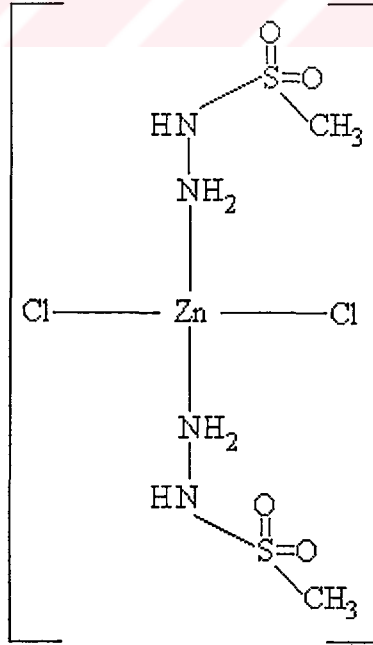
Şekil 3.7 F7 kompleksinin kimyasal yapısı.

3.1.8. $\text{Zn}(\text{L}_4)_2\text{Cl}_2$ kompleksinin (F8) sentezi

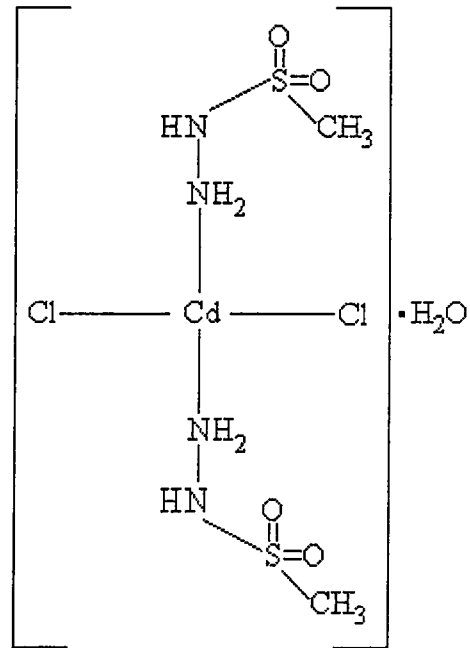
ZnCl_2 çözeltisi MeCN de $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NHNH}_2$ (metansülfonik asit hidrizade) msh'ın (L_4) çözeltisiyle karıştırıldı (Ienco ve diğ., 1999). Reaksiyon karışımı hafif olarak ısıtıldı ve dondurucuya bırakıldı. Oluşan kristaller süzüldü. Daha sonra MeCN ve Et_2O ile yıkandılar. Oluşan kristaller tekrar sıcak MeCN de yeniden kristallendirildiler. Oluşan kristaller renksiz göründüler. Oluşan ürün daha sonra karakterize edilerek kimyasal yapısı tayin edildi (Özdemir ve Karacan, 2001) ve kimyasal yapısı Şekil 3.8 de verildi

3.1.9. $\text{Cd}(\text{L}_4)_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinin (F9) sentezi

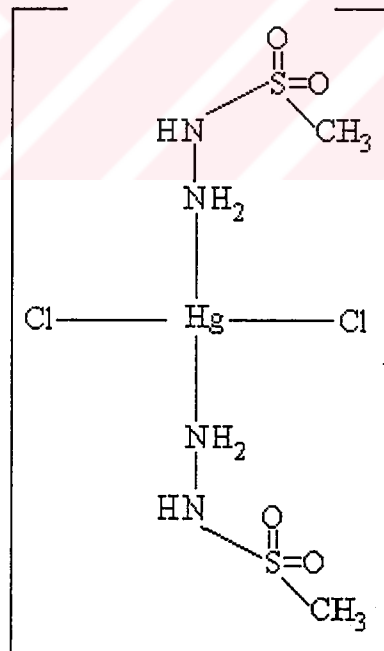
CdCl_2 , MeOH da ısıtılarak çözülür ve çözelti msh (L_4) çözeltisi ile karıştırıldı ve oda sıcaklığında bırakıldı (Ienco ve diğ., 1999). Daha sonra çözelti yoğunlaştı ve çözelti bir bir dondurucuya bırakıldı. Çöken kristaller süzüldü. Daha sonra kristaller MeOH ve Et_2O de yıkandılar. Oluşan ürün, MeOH ve AcOEt karışımında yeniden kristallendirildi ve beyaz renkli kristaller oluştu. Oluşan ürün daha sonra karakterize edilerek kimyasal yapısı tayin edildi (Özdemir ve Karacan, 2001) ve kimyasal yapısı Şekil 3.9 da verildi.



Şekil 3.8 F8 kompleksinin kimyasal yapısı.



Şekil 3.9 F9 kompleksinin kimyasal yapısı.



Şekil 3.10 F10 kompleksinin kimyasal yapısı.

3.1.10. Hg(L₄)₂Cl₂ kompleksinin (F10) sentezi

HgCl₂, MeOH ve AcOEt karışımında çözüldü ve çözelti daha sonra msh'ın (L₄) çözeltisiyle karıştırıldı (Ienco ve diğ., 1999). Daha sonra buz banyosunda soğutuldu. Oluşan kristaller renksiz görüldü ve sırasıyla AcOEt ve Et₂O de süzülerek yıkandılar. Oluşan ürün MeOH –AcOEt de yeniden kristallendirildi. Oluşan kristaller renksiz görüldü ve daha sonra karakterize edilerek kimyasal yapısı tayin edildi (Özdemir ve Karacan, 2001) ve kimyasal yapısı Şekil 3.10 da verildi.

3.2. X-Işını Difraksiyon Ölçümleri

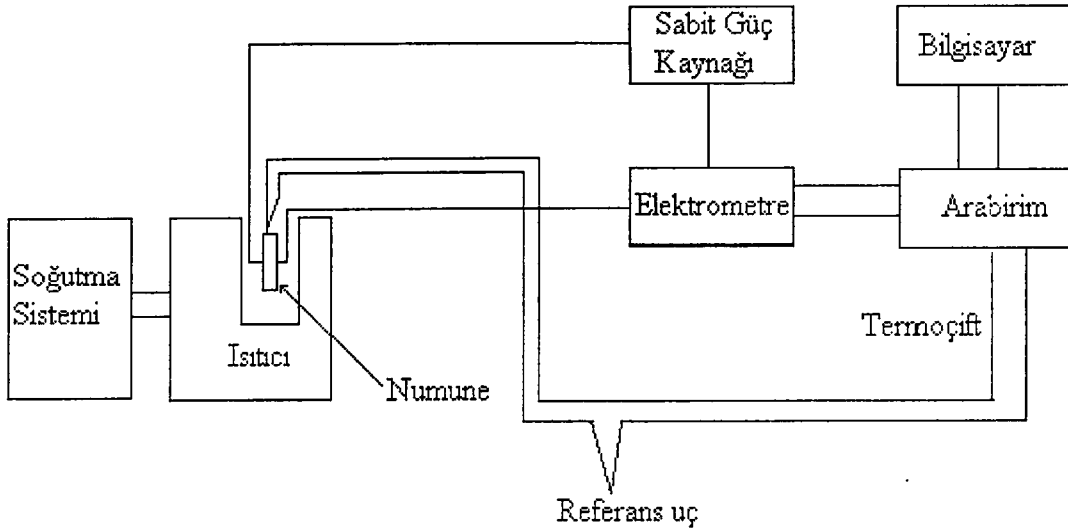
Toz halinde elde edilen numunelerin X-ışınları spektrumları, Rigaku Geigerflex spektrometresi kullanılarak alındı. Difraktogramların elde edilmesi için CuK_{α1} radyasyonu kullanıldı ve difraktometre tarama hızı 5°/dak. olarak seçildi.

3.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Gözlemleri

50 MPa. basınç altında preslenerek disk haline getirilen numunelerin SEM mikrografları JSM-56000 taramalı elektron mikroskobu kullanılarak farklı voltajlarda alındı.

3.4. İletkenlik-Sıcaklık Ölçümleri

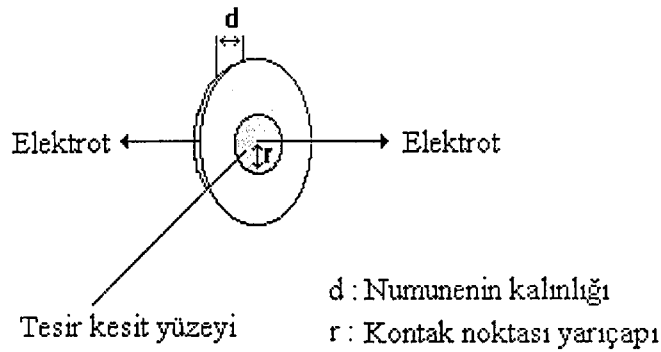
İletkenlik ve öz direnç ölçümleri için blok diyagramı Şekil 3.11 de verilen deney düzeneği tasarlandı. Düzenekte iletkenlik ölçümleri için Keithley 6514 elektrometre, sıcaklık ölçümleri için bakır-constant termocifti ve bilgisayar bağlantısı için arabirim, ısıtma işlemleri için ısıtma hızına bağlı olarak ortamın ısınısını değiştiren düzenek, soğutma işlemi için Freon-22 gazı ve soğutma sistemi kullanıldı. Toz halinde elde edilen numuneler farklı kalınlıklarda 50 MPa. basınç altında preslenerek disk haline getirildiler. İletkenlik ölçümleri için iki nokta uç metodu kullanılacağından disk haline getirilen numunenin her iki yüzeyinde gümüş pasta ile kontak bölgesi oluşturuldu (Şekil 3.12). Kontaktların omik davranış gösterip göstermedikleri ve numunelere uygulanması gereken voltaj değeri belirlendi.



Şekil 3.11 Elektriksel iletkenlik ve öz direnç ölçüm sisteminin blok diyagramı.

Elektrik kontakları yapılmış numuneler iletkenlik-sıcaklık ölçümleri için tasarlanan üniteye yerleştirilerek ölçülen veriler otomatik olarak bilgisayara aktarıldı.

Numunelerin iletkenlik tipini belirlemek için, doğrultma, termoelektrik güç ölçümlerine dayalı iletkenlik tipini belirleme aparatı kullanıldı (Schroder, 1990).



Şekil 3.12 İki nokta uç ölçüm tekniği için hazırlanan numunenin şekli.

3.5. Optik Soğurma Ölçümleri

Numunelerin yasak enerji aralıklarını belirlemek için bilgisayar kontrollü ve dalga boyu aralığı 190-1100 nm olan Perkin-Elmer Lambda 2S UV/VIS spektrometresi kullanıldı. İnce film haline getirilen toz halindeki numunelerin yüzeylerinin pürüzsüz olmalarına dikkat edilerek, ölçümler 200-1100 nm dalga boyu aralığında yapıldı.

3.6. Manyetik Özellikleri Belirleme Ölçümleri

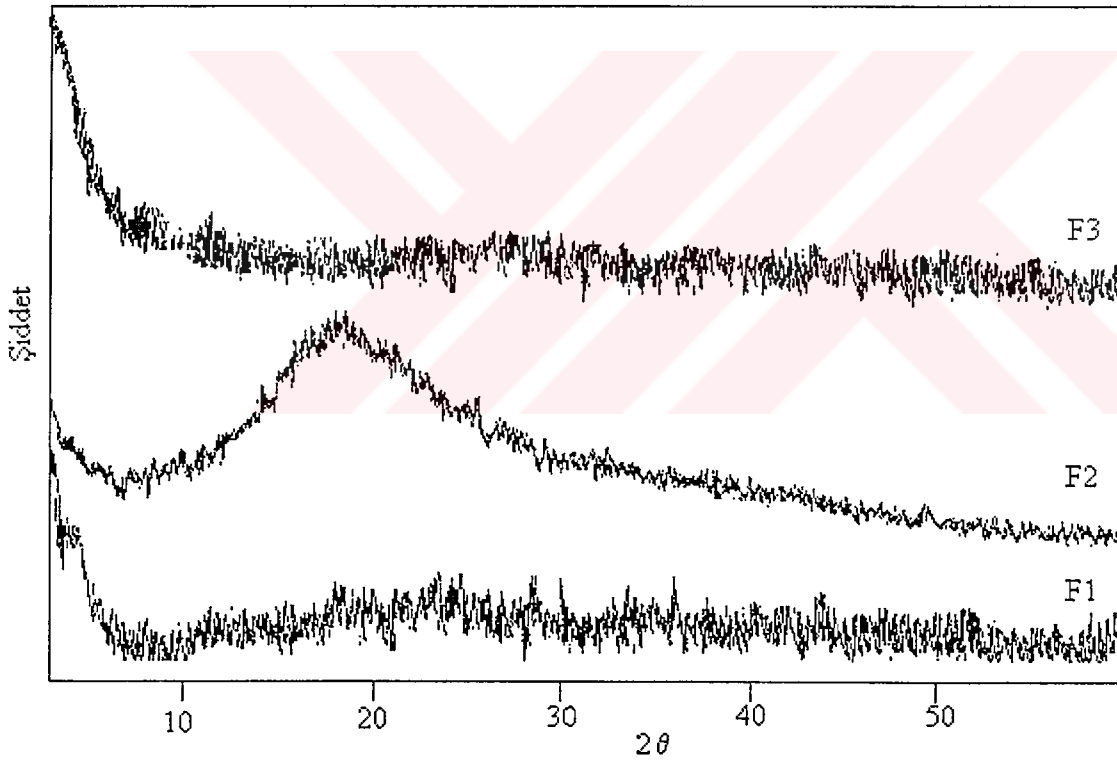
Numunelerin manyetik özellikleri belirlemek için manyetik alınganlık (süsseptibilite) cihazı ve Eletron Spin Rezonans cihazı (ESR) kullanıldı. Gouy metodu; manyetik alanının numuneye uyguladığı kuvvetin tartım tekniği ile ölçülmesine dayanmaktadır. Gouy terazisi ile ölçme yapmak için, madde havanda toz haline getirilerek tanecik büyüklüğünde homojenlik sağlandı.

ESR ölçümleri TAEK Ankara Nükleer ve Araştırma ve Eğitim Merkezinde Bruker EMX-EPR spektrometresi kullanılarak yapıldı. Oda sıcaklığında alınan spektrumlar soğurma bandının birinci türevi olarak kaydedildi.

4. ÖLÇÜM SONUÇLARI

4.1. Numunelerin Kristal Yapılarının Belirlenmesi

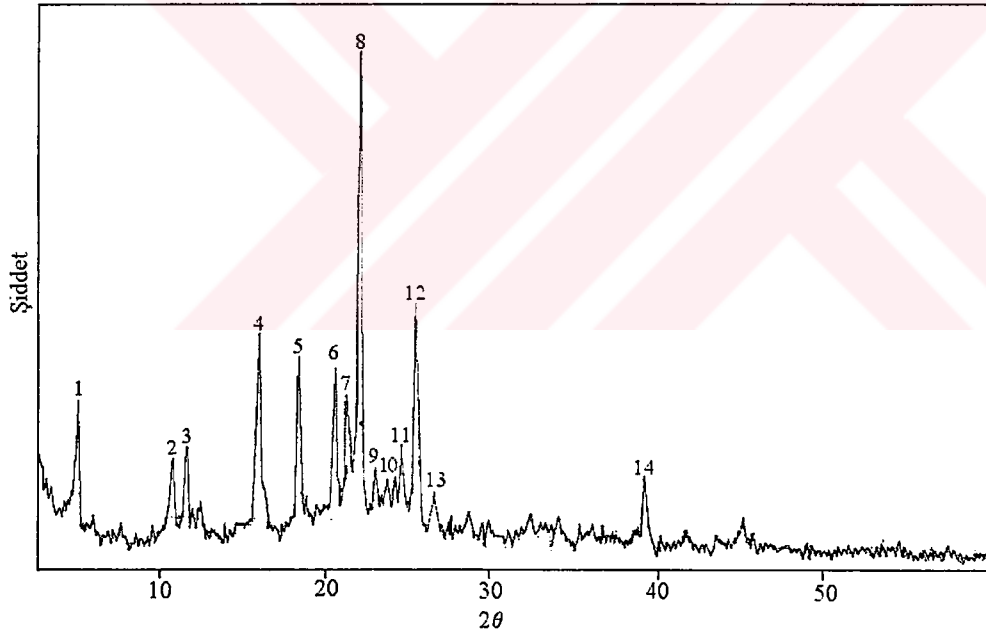
F1, F2 ve F3 numunelerinin X-ışını toz difraktogramlarından görüldüğü gibi numuneler amorf yapıya sahiptirler (Şekil 4.1). F4-F10 numuneleri için alınan X-ışını toz difraktogramlarında (Şekil 4.2-4.8) ise bu numunelerin kristal yapıda oldukları görüldü ve difraksiyon dataları sırasıyla Tablo 4.1-4.7 de verildi. Numunelerin kristal yapı analizleri deneme-yanılma (trial-error) metoduyla bir bilgisayar programı (*POWD-Interactive Powder Diffraction Data*) kullanılarak yapıldı. Analiz sonucunda, kristal yapının örgü tipi, birim hücre parametreleri ve yansıma düzlemleri hesaplandı.



Şekil 4.1 F1, F2 ve F3 numunelerinin X-ışını toz difraktogramları.

Tablo 4.1 F4 numunesi için gözlenen ve hesaplanan X-ışını difraksiyon dataları.

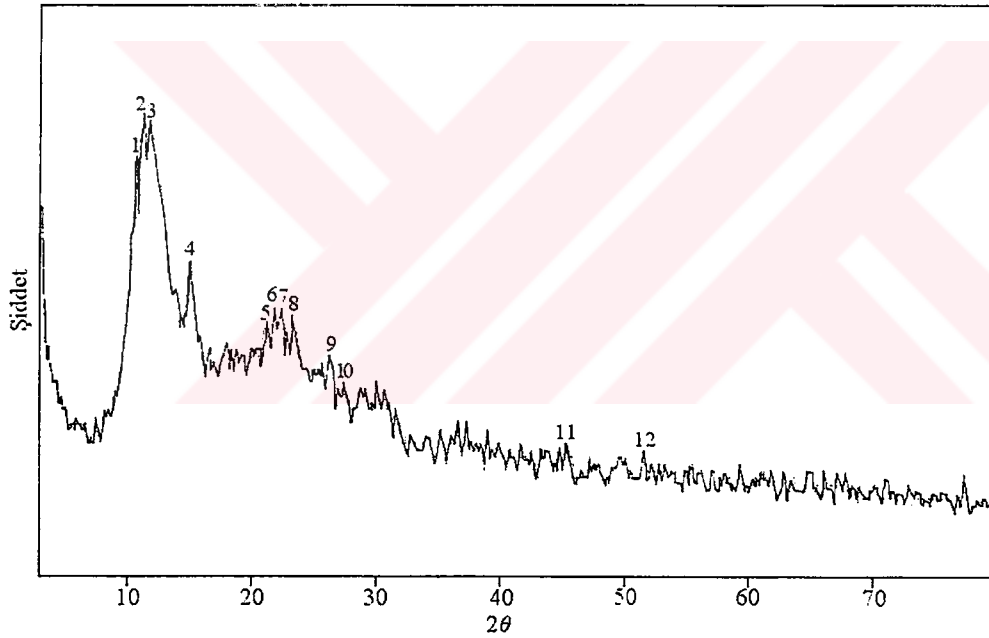
Sistem: Triklitik		$a=8.2052 \text{ \AA}$	$\alpha=90.119^\circ$				
		$b=16.6022 \text{ \AA}$	$\beta=95.272^\circ$				
		$c=5.8363 \text{ \AA}$	$\delta=94.983^\circ$	$V=788.66 \text{ \AA}^3$			
Pik No	d(göz.)	d(hes.)	I/I ₀	2 θ (göz.)	2 θ (hes.)	$\Delta 2\theta$	(hkl)
1	16.5386	16.5386	26.1	5.34	5.34	0.000	010
2	8.1392	8.1392	15.7	10.86	10.86	0.000	100
3	7.5696	7.5696	17.2	11.68	11.68	0.000	$\bar{1}10$
4	5.5002	5.5002	41.0	16.10	16.10	0.000	$0\bar{1}1$
5	4.8020	4.8020	35.8	18.46	18.46	0.000	$\bar{1}11$
6	4.3121	4.3121	30.6	20.58	20.58	0.000	111
7	4.1641	4.1668	17.9	21.32	21.31	0.014	$\bar{1}\bar{2}1$
8	4.0263	4.0199	100	22.06	22.09	-0.035	$0\bar{3}1$
9	3.8497	3.8739	8.2	23.08	22.94	0.146	210
10	3.7354	3.7679	5.2	23.80	23.59	0.208	$\bar{1}31$
11	3.6069	3.6046	12.7	24.66	24.68	-0.016	$\bar{1}\bar{3}1$
12	3.4929	3.4884	46.3	25.48	25.51	-0.033	$\bar{2}01$
13	3.3482	3.3530	9.0	26.60	26.56	0.038	041
14	2.2950	2.2968	14.9	39.22	39.19	0.31	$\bar{2}32$

**Şekil 4.2** F4 numunesinin X-ışını toz difraktogramı.

Şekil 4.2' de triklitik yapıya sahip F4 numunesinin X-ışını difraktogramında 14 tane pik seçilmiştir. Bu piklerden maksimum şiddetli pik 8 nolu pik olup ve bu pikin difraksiyon açısı $2\theta = 22.059^\circ$, yansıma düzlemi ($0\bar{3}1$) ve yarı pik genişliği 0.287 birimdir. Bu pikin dar veya geniş olması, numunenin kristallenmesiyle ilgilidir (Mott ve Davis, 1979).

Tablo 4.2 F5 numunesi için gözlenen ve hesaplanan X-ışını difraksiyon dataları.

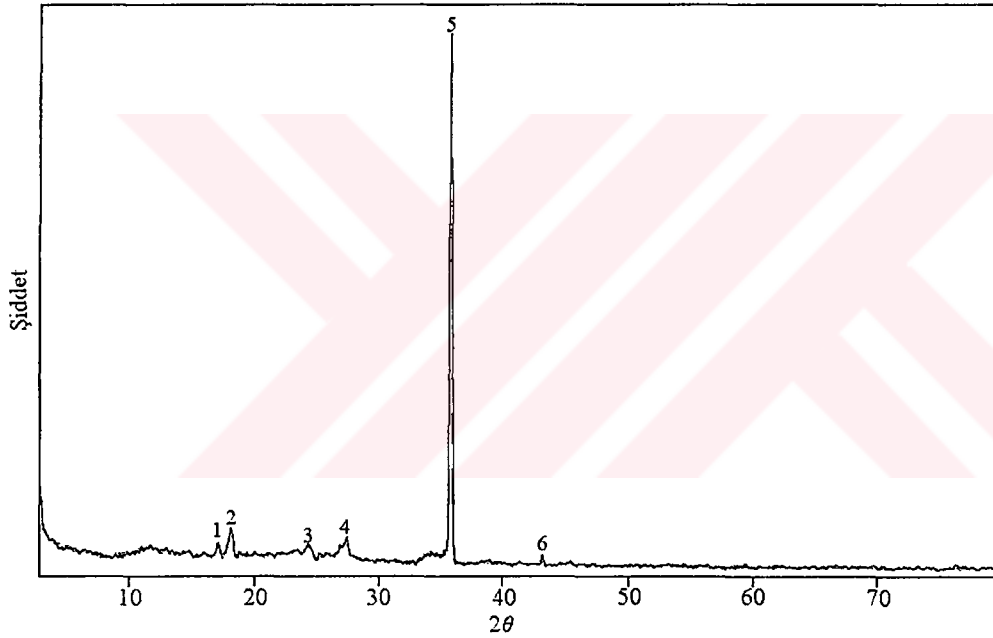
Sistem: Triklitik		$a=8.5072\text{Å}$	$\alpha=95.685^\circ$				
		$b=10.2497\text{ Å}$	$\beta=109.599^\circ$				
		$c=7.8472\text{ Å}$	$\delta=125.798^\circ$		$V=518.31\text{ Å}^3$		
Pik No	d(göz.)	d(hes.)	I/I ₀	2θ (göz.)	2θ (hes.)	Δ2θ	(hkl)
1	8.2459	8.2459	86.7	10.72	10.72	0.000	010
2	7.7828	7.7828	100	11.36	11.36	0.000	$\bar{1}10$
3	7.3326	7.3326	73.3	12.06	12.06	0.000	001
4	5.8621	5.8621	86.7	15.10	15.10	0.000	$0\bar{1}1$
5	4.1913	4.1913	26.7	21.18	21.18	0.000	101
6	4.0625	4.0625	53.3	21.86	21.86	0.000	110
7	3.9587	3.9502	46.7	22.44	22.49	-0.049	$\bar{1}21$
8	3.8113	3.8065	46.7	23.32	23.35	-0.030	$0\bar{2}1$
9	3.4036	3.4132	40.0	26.16	26.09	0.075	021
10	3.2500	3.2380	33.3	27.42	27.52	-0.104	200
11	1.9994	1.9997	33.3	45.32	45.31	0.009	$\bar{1}42$
12	1.7698	1.7703	33.3	51.50	51.58	0.016	$\bar{2}\bar{1}4$

**Şekil 4.3** F5 numunesinin X-ışını toz difraktogramı.

Şekil 4.3' te triklitik yapıya sahip F5 numunesinin X-ışını difraktogramında 12 tane pik seçilmiştir. Bu piklerden maksimum şiddetli pik 2 nolu pik olup ve bu pikin difraksiyon açısı $2\theta = 11.360^\circ$, yansıma düzlemi ($\bar{1}10$) ve yarı pik genişliği 0.752 birimdir.

Tablo 4.3 F6 numunesi için gözlenen ve hesaplanan X-ışını difraksiyon dataları.

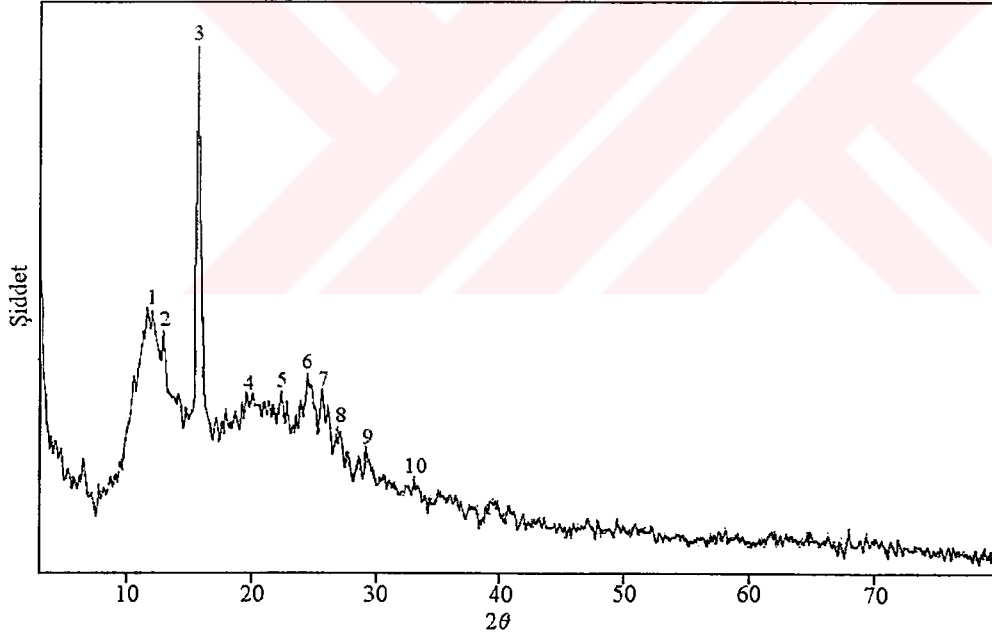
Sistem: Monoklinik $a=6.9349\text{\AA}$							
$b=8.2706\text{\AA}$				$\beta=106.626^\circ$			
$c=5.5056\text{\AA}$				$V=302.58\text{\AA}^3$			
Pik No	d(göz.)	d(hes.)	I/I ₀	2 θ (göz.)	2 θ (hes.)	$\Delta 2\theta$	(hkl)
1	5.1802	5.1802	2.7	17.10	17.10	0.000	110
2	4.8648	4.8648	5.6	18.22	18.22	0.000	$\bar{1}01$
3	3.6539	3.6539	2.3	24.34	24.34	0.000	101
4	3.2546	3.2546	3.7	27.38	27.38	0.000	021
5	2.5074	2.5065	100	35.78	35.79	-0.012	201
6	2.0959	2.0966	1.7	43.13	43.11	-0.015	$\bar{2}22$

**Şekil 4.4** F6 numunesinin X-ışını toz difraktogramı.

Şekil 4.4' te monoklinik yapıya sahip F6 numunesinin X-ışını difraktogramında 6 tane pik seçilmiştir. Bu piklerden maksimum şiddetli pik 5 nolu pik olup ve bu pikin difraksiyon açısı $2\theta = 35.782^\circ$, yansıma düzlemi (201) ve yarı pik genişliği 0.210 birimdir.

Tablo 4.4 F7 numunesi için gözlenen ve hesaplanan X-ışını difraksiyon dataları.

Sistem: Triklirik							
		a=6.9023 Å			$\alpha=98.428^\circ$		
		b=7.7120 Å			$\beta=95.198^\circ$		
		c=4.6067 Å			$\delta=99.383^\circ$	V=237.67 Å ³	
Pik No	d(göz.)	d(hes.)	I/I ₀	2 θ (göz.)	2 θ (hes.)	$\Delta 2\theta$	(hkl)
1	7.5056	7.5056	17.9	11.78	11.78	0.000	010
2	6.7630	6.7630	10.3	13.08	13.08	0.000	100
3	5.5416	5.5416	100	15.98	15.98	0.000	$\bar{1}10$
4	4.5255	4.5255	6.4	19.60	19.60	0.000	001
5	3.9833	3.9833	7.7	22.30	22.30	0.000	$\bar{1}01$
6	3.6215	3.6215	14.1	24.56	24.56	0.000	011
7	3.4634	3.3428	11.5	25.70	25.70	-0.004	$\bar{1}11$
8	3.3020	3.3131	3.8	26.98	26.89	0.092	$\bar{2}10$
9	3.0599	3.0575	9.0	29.16	29.18	-0.024	120
10	2.7137	2.7291	3.8	32.98	32.79	0.191	$\bar{2}11$

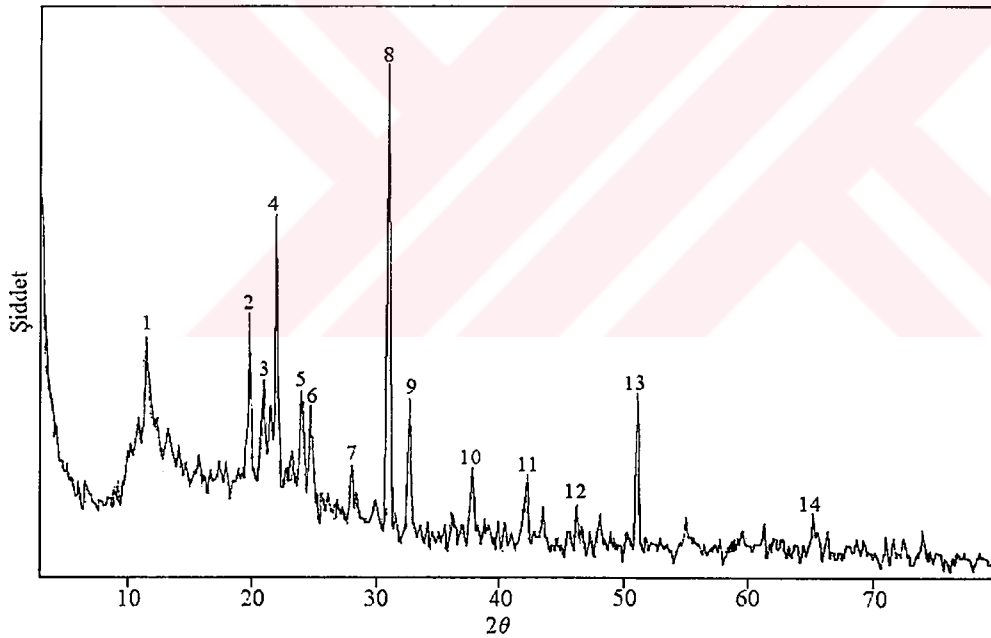


Şekil 4.5. F7 numunesinin X-ışını toz difraktogramı.

Şekil 4.5' te triklirik yapıya sahip F7 numunesinin X-ışını difraktogramında 10 tane pik seçilmiştir. Bu piklerden maksimum şiddetli pik 3 nolu pik olup ve bu pikin difraksiyon açısı $2\theta=15.980^\circ$, yansıma düzlemi ($\bar{1}10$) ve yarı pik genişliği 0.359 birimdir.

Tablo 4.5 F8 numunesi için gözlenen ve hesaplanan X-ışını difraksiyon dataları.

Sistem: Triklinik		a=6.4179 Å	$\alpha=97.014^\circ$				
		b=7.8666 Å	$\beta=98.466^\circ$				
		c=4.6801 Å	$\delta=99.338^\circ$		V=228.02 Å ³		
Pik No	d(göz.)	d(hes.)	I/I ₀	2 θ (göz.)	2 θ (hes.)	$\Delta 2\theta$	(hkl)
1	7.6750	7.6750	23.6	11.52	11.52	0.000	010
2	4.4577	4.4577	37.5	19.90	19.90	0.000	110
3	4.2185	4.2185	18.1	21.04	21.04	0.000	0 $\bar{1}$ 0
4	4.0333	4.0333	55.6	22.02	22.02	0.000	$\bar{1}$ 01
5	3.6954	3.6954	19.4	24.06	24.06	0.000	011
6	3.5898	3.5898	20.8	24.78	24.78	0.000	$\bar{1}$ $\bar{1}$ 1
7	3.1817	3.1846	11.1	28.02	27.99	0.026	0 $\bar{2}$ 1
8	2.8751	2.8760	100	31.08	31.07	0.010	1 $\bar{2}$ 1
9	2.7444	2.7454	30.6	32.60	32.59	0.13	021
10	2.3828	2.3907	16.7	37.72	37.59	0.129	0 $\bar{3}$ 1
11	2.1396	2.1365	15.3	42.20	42.27	-0.064	$\bar{1}$ 12
12	1.9624	1.9649	11.1	46.22	46.16	0.063	1 $\bar{2}$ 2
13	1.7866	1.7874	34.7	51.08	51.06	0.024	$\bar{2}$ 40
14	1.4300	1.4309	8.3	65.18	65.14	0.45	150

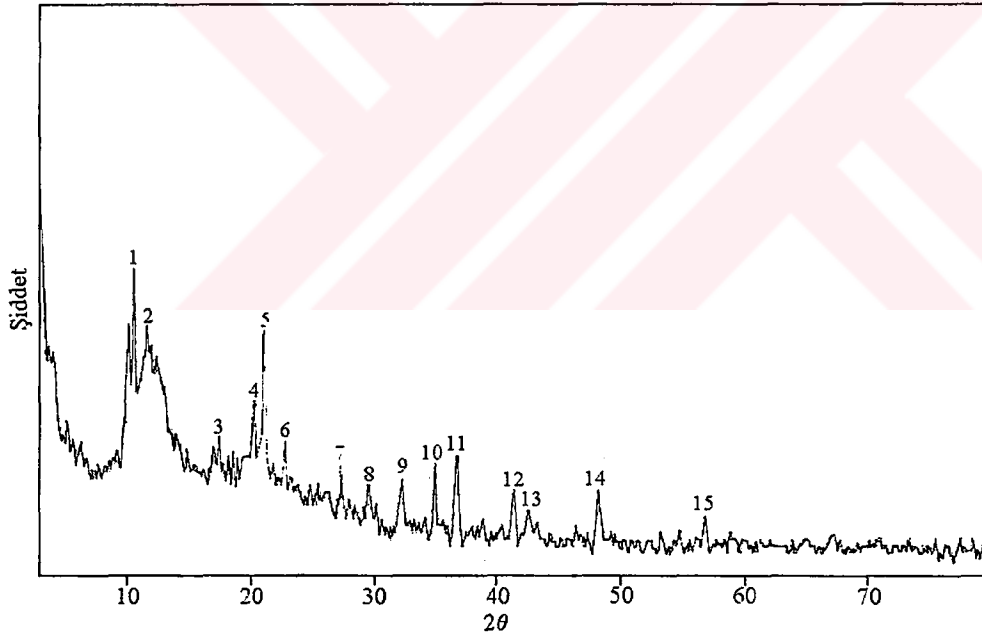


Şekil 4.6 F8 numunesinin X-ışını toz difraktogramı.

Şekil 4.6' da triklinik yapıya sahip F8 numunesinin X-ışını difraktogramında 14 tane pik seçilmiştir. Bu piklerden maksimum şiddetli pik 8 nolu pik olup ve bu pikin difraksiyon açısı $2\theta=31.080^\circ$, yansıma düzlemi (1 $\bar{2}$ 1) ve yarı pik genişliği 0.218 birimdir.

Tablo 4.6 F9 numunesi için gözlenen ve hesaplanan X-ışını difraksiyon dataları.

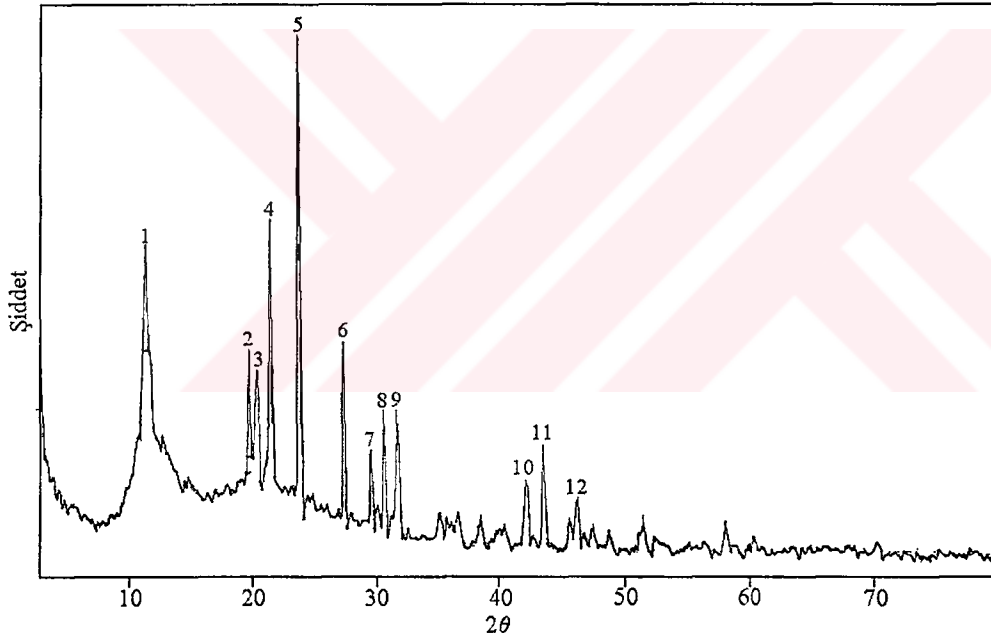
Sistem: Triklinik		a=8.2062 Å	$\alpha=90.443^\circ$				
		b=9.9443 Å	$\beta=103.530^\circ$				
		c=5.9648 Å	$\delta=103.530^\circ$	V=121.713 Å ³			
Pik No	d(göz.)	d(hes.)	I/I ₀	2 θ (göz.)	2 θ (hes.)	$\Delta 2\theta$	(hkl)
1	8.3532	8.3532	100	10.58	10.58	0.000	010
2	7.6223	7.6223	38.2	11.60	11.60	0.000	$\bar{1}01$
3	5.1152	5.1152	38.2	17.32	17.32	0.000	0 $\bar{1}1$
4	4.4092	4.4092	44.1	20.12	20.12	0.000	011
5	4.2266	4.2266	100	21.00	21.00	0.000	110
6	3.9138	3.9138	32.4	22.70	22.70	0.000	$\bar{1}\bar{1}1$
7	3.2801	3.2774	26.5	27.16	27.15	-0.023	$\bar{1}30$
8	3.0493	3.0477	29.4	29.26	29.28	-0.016	111
9	2.7911	2.7860	41.2	32.04	32.10	-0.061	$\bar{1}31$
10	2.5772	2.5828	52.9	34.78	34.70	0.078	$\bar{1}11$
11	2.4520	2.4578	61.8	36.62	36.53	0.091	1 $\bar{2}2$
12	2.1892	2.1905	35.3	41.20	41.18	0.025	211
13	2.1291	2.1303	20.6	42.42	42.39	0.026	112
14	1.8878	1.8894	38.2	48.16	48.12	0.042	2 $\bar{3}1$
15	1.6216	1.6209	26.5	56.72	56.75	-0.029	$\bar{1}\bar{3}3$

**Şekil 4.7** F9 numunesinin X-ışını toz difraktogramı.

Şekil 4.7' de triklinik yapıya sahip F9 numunesinin X-ışını difraktogramında 15 tane pik seçilmiştir. Bu piklerden maksimum şiddetli pikler 1 ve 5 nolu pikler olup ve bu piklerin difraksiyon açıları $2\theta=10.582^\circ$ ve 21.001° , yansıma düzlemleri (010) ve (110) ve yarı pik genişlikleri 0.437 ve 0.276 birimdir.

Tablo 4.7 F10 numunesi için gözlenen ve hesaplanan X-ışını difraksiyon dataları.

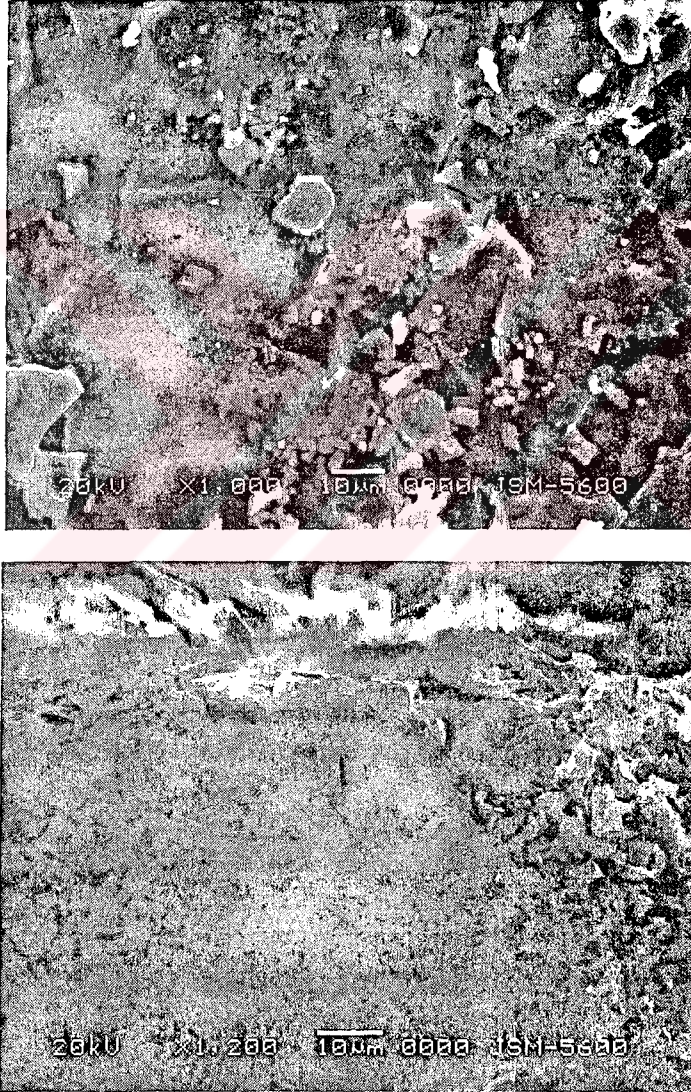
Sistem: Triklitik		$a=6.6071 \text{ \AA}$	$\alpha=98.724^\circ$				
		$b=7.9345 \text{ \AA}$	$\beta=103.566^\circ$				
		$c=4.5364 \text{ \AA}$	$\delta=98.889^\circ$	$V=223.99 \text{ \AA}^3$			
Pik No	d(göz.)	d(hes.)	I/I ₀	2 θ (göz.)	2 θ (hes.)	$\Delta 2\theta$	(hkl)
1	7.6877	7.6877	45.3	11.50	11.50	0.000	010
2	4.4577	4.4577	28.8	19.90	19.90	0.000	110
3	4.3246	4.3246	24.5	20.52	20.52	0.000	001
4	4.1068	4.1068	57.6	21.62	21.62	0.000	$\bar{1}01$
5	3.7109	3.7109	100	23.96	23.96	0.000	$\bar{1}\bar{1}1$
6	3.2431	3.2431	38.1	27.48	27.48	0.000	$1\bar{1}1$
7	3.0114	3.0253	16.5	29.64	29.50	0.140	120
8	2.9095	2.8894	21.6	30.70	30.92	-0.219	$\bar{1}\bar{2}1$
9	2.8166	2.8183	22.3	31.74	31.72	0.020	$1\bar{2}1$
10	2.1310	2.1347	13.7	42.38	42.30	0.076	$\bar{3}10$
11	2.0661	2.0651	23.0	43.78	43.80	-0.020	$0\bar{2}2$
12	1.9561	1.9564	10.8	46.38	46.37	0.07	$\bar{2}12$

**Şekil 4.8** F10 numunesinin X-ışını toz difraktogramı.

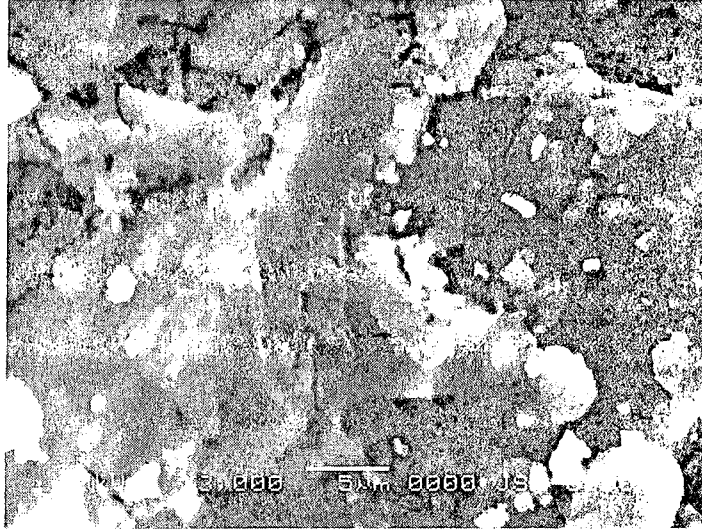
Şekil 4.8' de triklitik yapıya sahip F10 numunesinin X-ışını difraktogramında 12 tane pik seçilmiştir. Bu piklerden maksimum şiddetli pik 5 nolu pik olup ve bu pikin difraksiyon açısı $2\theta=23.960^\circ$, yansıma düzlemi ($\bar{1}\bar{1}1$) ve yarı pik genişliği 0.230 birimdir.

4.2. Numunelerin Yüzey Analizleri

Numunelerin yüzey analizleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapıldı. Her numune için yüzey mikrografları alındı ve numune yüzeylerin de parçacık şeklinde yapılar, kusurlar ve kalıntılar gözlendi. Şekil 4.9' da, F1 numunesinin yüzeyine bakıldığında numunede çatlaklıklar oluşmuş. Ayrıca numune yüzeyinde farklı boyutlarda taneler oluşmuş ve bunlardan boyutları ufak olanlar belirli bölgelerde yığılma göstermişlerdir. Numunenin yanal yüzeyinden alınan SEM fotoğrafında ise, taneler hemen hemen düzenli boyutlarda ve birbirleriyle iç içe olacak şekilde sıkı bir yapı oluşturdıkları ve taneler arasında boşlukların çok az olduğu görülmektedir.

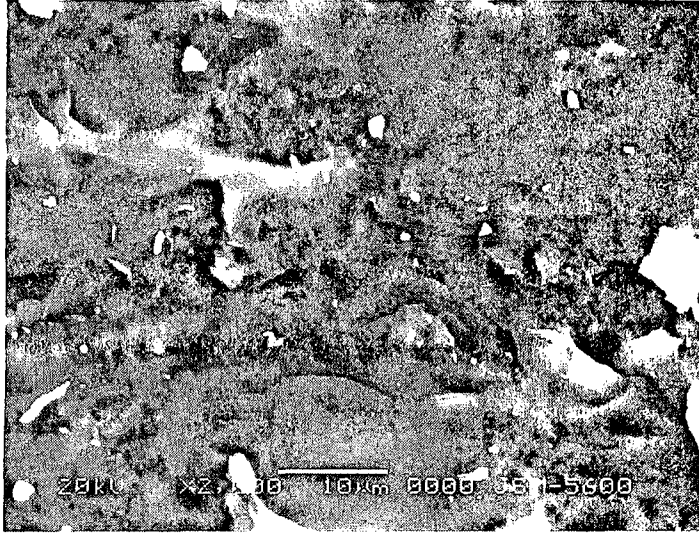


Şekil 4.9 F1 numunesinin SEM mikrografları.



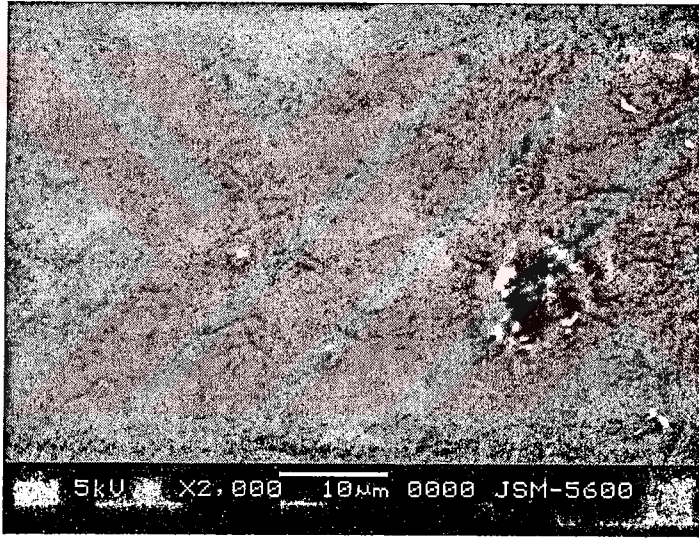
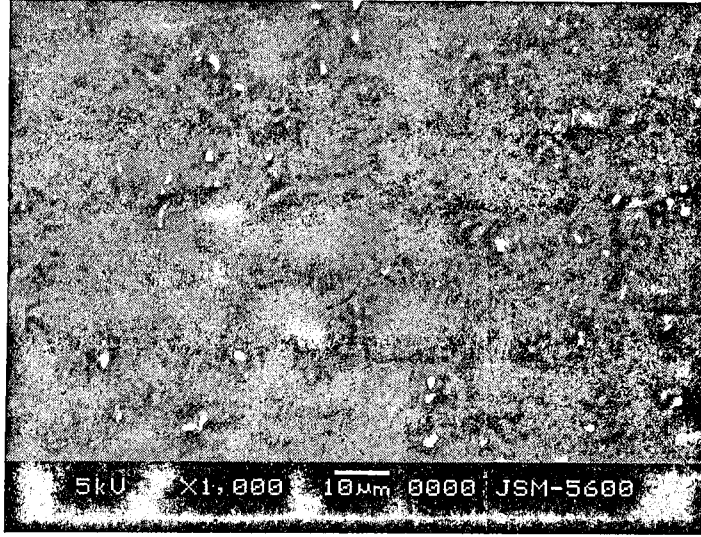
Şekil 4.10 F2 numunesinin SEM mikrografları.

Şekil 4.10' da F2 numunesine ait mikrografta, taneler belirgin bir şekilde olmayıp farklı yapıda bir oluşum göstermektedirler. Yanal alan görüntüsünde ise tanelerin farklı boyutlarda oluştuğu görülmektedir.



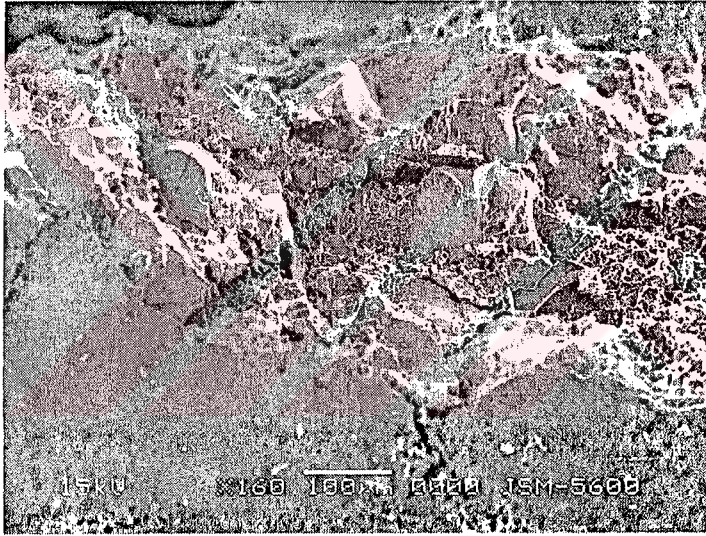
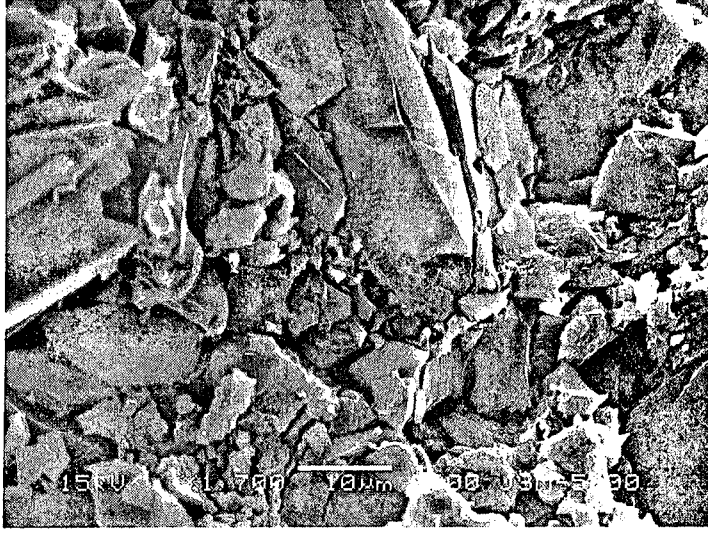
Şekil 4.11 F3 numunesinin SEM mikrografları.

F3 numunesine ait mikrografta, belirli yerlerde parçacık şeklinde yapılar görülmektedir (Şekil 4.11). Numunenin yanal alan görüntüsünde ise numunede kısmi boşlukların mevcut olduğu görülmektedir.



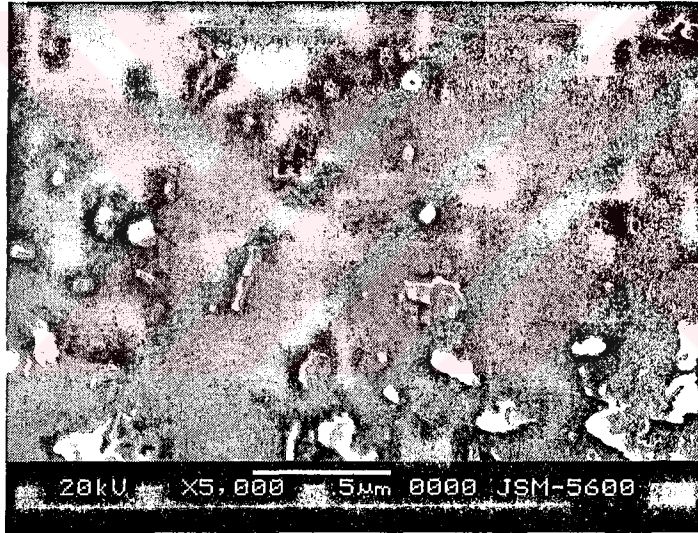
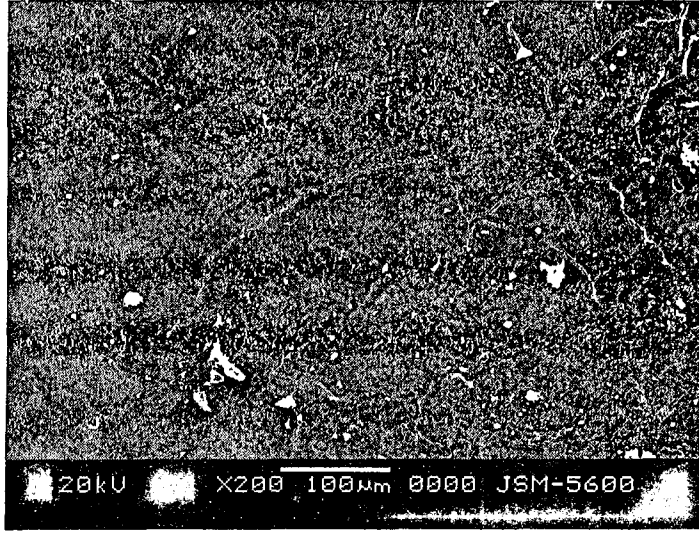
Şekil 4.12 F4 numunesinin SEM mikrografları.

Şekil 4.12' de F4 numunesine ait mikrografta taneler belirgin şekilde oluşmuş ve yüzey homojen bir şekilde olmayıp, yapıda kabarıklıklar gözlenmiştir.



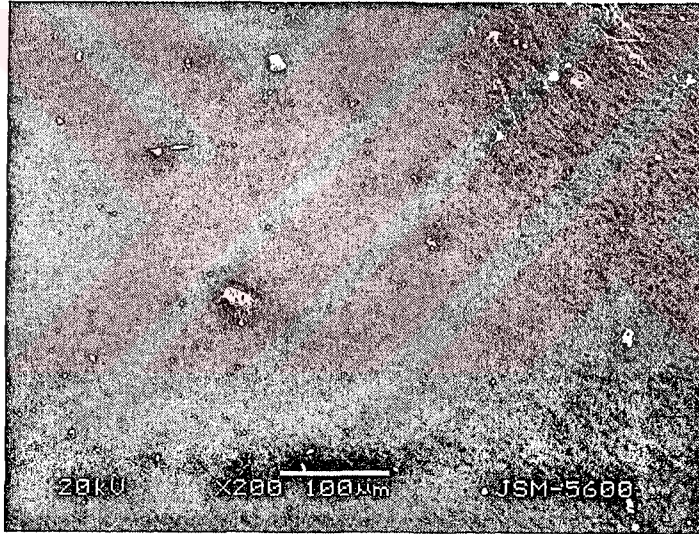
Şekil 4.13 F5 numunesinin SEM mikrografları.

Şekil 4.13' te F5 numunesine ait mikrografta, farklı boyutlarda oluşan taneler gözlenmiş ve büyük taneler arasında boşluklar görülmektedir. Küçük taneler arasında boşluk fazla olmayıp taneler hemen hemen iç içedirler. Numunenin yanıl alan görüntüsünde ise büyük ve küçük taneler düzensiz bir şekil görünümündedirler.



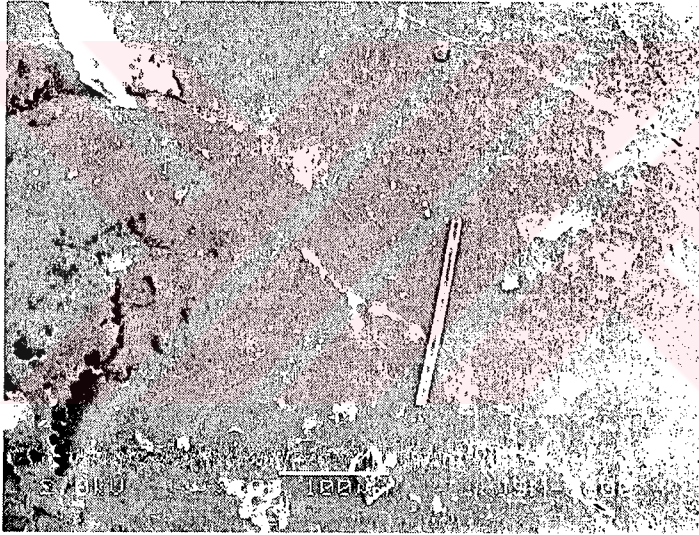
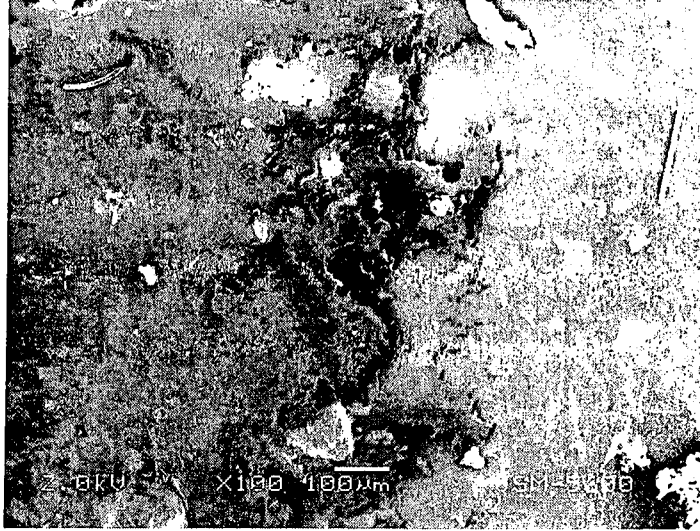
Şekil 4.14 F6 numunesinin SEM mikrografları.

Şekil 4.14' te F6 numunesine ait mikrografta, numune yüzeyinde parçacık şeklinde yapılar mevcuttur. Yanal alan görüntüsünde ise bu farklı yapılar belirgin bir şekilde görülmektedir.



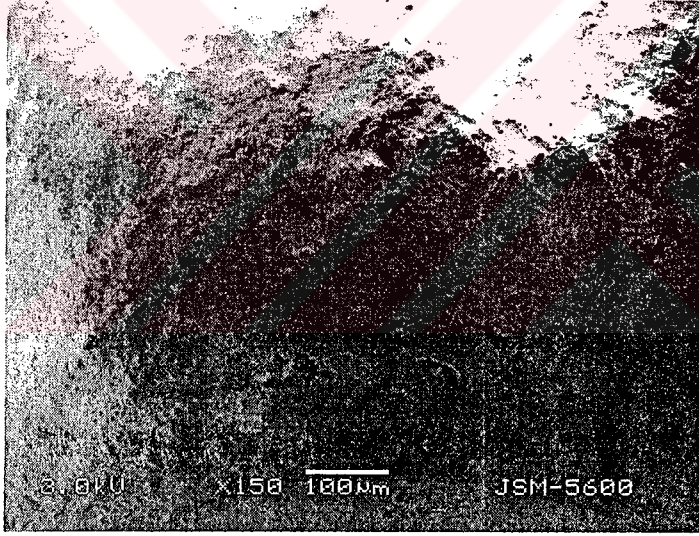
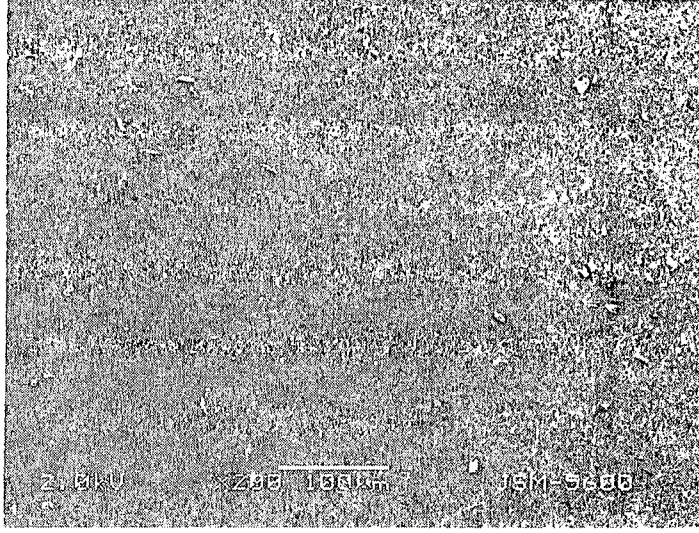
Şekil 4.15 F7 numunesinin SEM mikrografları.

Şekil 4.15' te F7 numunesine ait mikrografta, numune yüzeyinde parçacık görünümünde yapılar görülmekte ve yüzey kısmen düz bir yapıya sahiptir.



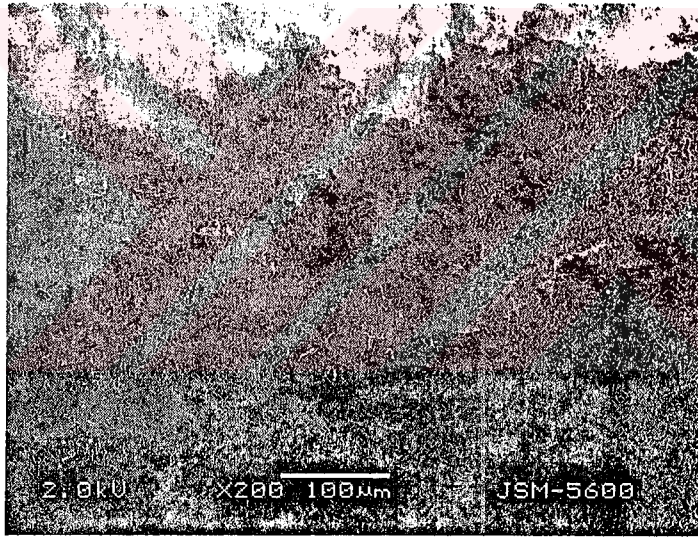
Şekil 4.16 F8 numunesinin SEM mikrografları.

Şekil 4.16' da F8 numunesine ait mikrografta numune yüzeyinde boşluklar görülmektedir. Ayrıca, numune yüzeyinde parçacık şeklinde yapılar görülmektedir.



Şekil 4.17 F9 numunesinin SEM mikrografları.

Şekil 4.17 de F9 numunesine ait mikrografta numunenin yüzeyinin homojen bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Yanal alan görüntüsünde ise iç yapıda kısmi boşluklar mevcuttur.



Şekil 4.18 F10 numunesinin SEM mikrografları.

Şekil 4.18' de F10 numunesine ait mikrografta numune yüzeyinde parçacık şeklinde yapılar mevcuttur. Yanal alan görüntüsünde ise iç yapıda kısmi boşluklar görülmektedir.

4.3. Elektrik ve Elektronik Özellikler

Polikristal malzemelerin yük taşıma mekanizması, tane sınırları, safsızlık atomları, tuzak seviyeleri ve kusurlar gibi niceliklerden etkilenir. Tane sınırlarının etkisi gözönüne alındığında yük taşıma mekanizmasında, taşıyıcı yükler tane sınırlarında tuzaklandığından dolayı tanede tükenim bölgesi meydana gelir (Slazman, ve diğ., 1999; Firoz Hasan ve diğ., 2000). Böylelikle polikristal malzemelerde tane sınırlarının etkisi göz ardı edilemez. Polikristal numunelerin tane büyüklüğü (L),

$$L = 0.9\lambda / \eta_{1/2} \cos\theta \quad (4.1)$$

Scherrer bağıntısı kullanılarak bulunabilir (Narayana ve Menon, 2000). Burada λ ; kullanılan X-ışını kaynağının dalgaboyu, $\eta_{1/2}$; maksimum şiddetin yarısındaki pik genişliği, θ ; referans pike ait Bragg açısıdır. 4.1 eşitliği kullanılarak polikristal yapıya sahip F4-F10 numunelerinin tane büyüklükleri hesaplandı ve değerler Tablo 4.9 da verildi.

4.3.1. Numunelerin iletkenlik mekanizmalarının belirlenmesi

Sentezlenen numunelerin elektriksel iletkenlikleri ve dirençleri sıcaklığa bağlı olarak ölçüldü. Daha sonra numuneler için, $\ln\sigma-1000/T$, $\ln\sigma=f(T^{-1/4})$, $\ln\sigma=f(T^{-1/2})$ ve $\ln(\sigma T^{1/2})=f(1000/T)$ grafikleri çizildi (Şekil 4.19-4.40). Grafikler yardımıyla numunelerin elektronik parametreleri ve iletkenlik mekanizmaları belirlendi. Numunelerin aktivasyon enerjisini hesaplamak için, numunelerin $\ln\sigma-1000/T$ grafikleri çizildi (Şekil 4.19-4.21, 4.23, 4.26, 4.29, 4.32, 4.35, 4.37, 4.39). Grafiklerin eğimlerinden numunelerin aktivasyon enerjileri ve σ_0 değerleri 2.19 eşitliği kullanılarak hesaplandı. Farklı iki iletkenlik bölgesi gösteren numuneler için aktivasyon enerjisi ve σ_0 değerleri her bir bölge için ayrı ayrı hesaplandı. Hesaplanan bu değerlerden yararlanılarak, iletkenlik mekanizmaları araştırıldı. Ayrıca numunelerin taşıyıcı konsantrasyonları ve yüklerin mobiliteleri hesaplandı. Katkısız iletkenlik özelliği gösteren F8, F9 ve F10 numuneleri için, taşıyıcı konsantrasyonu denklem 2.4'ten yararlanılarak hesaplandı ve bulunan değerler Tablo 4.9 da verildi. Kristal yapıya sahip numuneler için taşıyıcı yük mobilitesi, 2.13 eşitliğiyle hesaplandı. Hesaplanan mobilite değerlerine göre iletkenlik mekanizması hakkında bilgi elde edildi ve hesaplanan değerler Tablo 4.9 da verildi. Numunelerin iletkenlik mekanizmalarını açıklamak için,

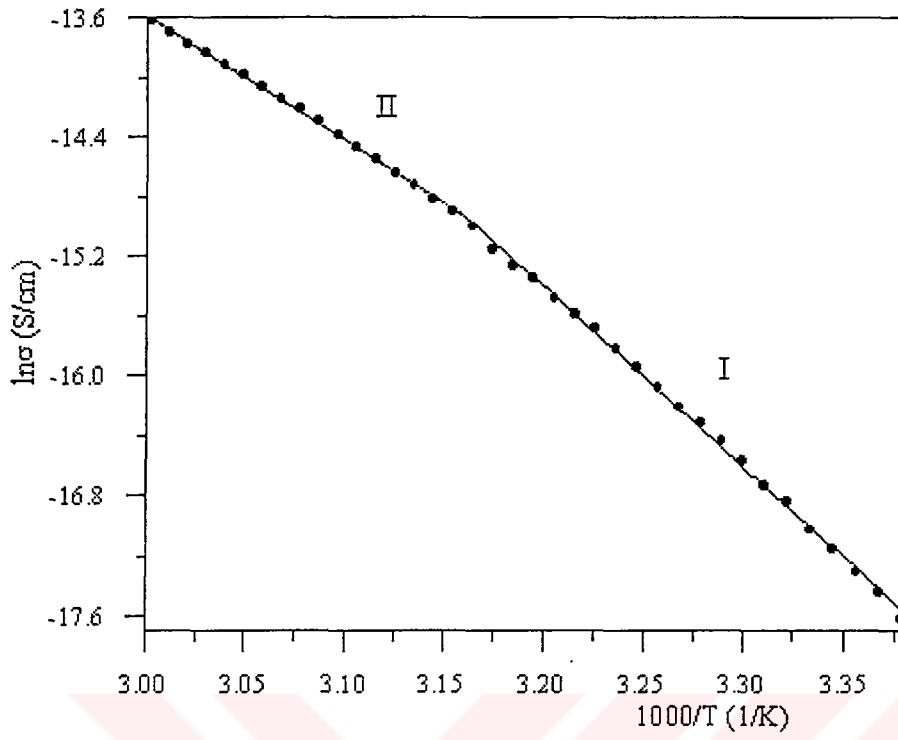
2.25 eşitliğindeki n sayısı bulunarak açıklanmaya çalışıldı. Bulunan n sayısına göre numuneler için iletkenlik-sıcaklık grafikleri çizildi. Bu grafiklerden yararlanılarak numunelerin iletkenlik mekanizmalarının elektronik parametreleri bulundu. Bu parametrelere göre iletkenlik mekanizmaları açıklandı. Şekil 4.19 da F1, Şekil 4.20 de F2 ye ait grafiklerde katkılı ve katkısız iletkenlik bölgesi mevcut olup, Şekil 4.21 de F3 ve Şekil 4.23 de F4 numunelerine ait grafiklerde ise I. bölge sıçrayışla iletkenliğe ve II bölge ise katkılı iletkenliğe karşı gelmektedir. Bir boyutlu sıçrayışla iletkenliğin meydana geldiği F3 numunesinde iletkenlik $\ln\sigma=f(T^{-1/2})$ olarak bulundu (Şekil 4.22). Şekil 4.23 de F4 numunesine ait grafikteki I. bölge de üç boyutlu sıçrayışla iletkenlik oluşmaktadır. Bu nedenle $\ln\sigma=f(T^{-1/4})$ grafiği (Şekil 4.25) çizildi ve çizilen grafikten, tuzaklanma (lokalizasyon) uzunluğu L_{loc} , Fermi seviyesindeki durum yoğunluğu $N(E_F)$ ve sıçrama (hopping) mesafesi R hesaplandı ve bulunan değerler Tablo 4.8 de verildi. Şekil 4.26 da F5, Şekil 4.29 da F6 ve Şekil 4.32 de F7 numunelerine ait iletkenlik-sıcaklık grafiklerinde ise bir iletkenlik bölgesi görülmekte olup, iletkenlik mekanizmaları üç boyutlu sıçrayışla iletkenliğe karşı gelmektedir. Bu nedenle F5, F6 ve F7 numunelerine ait $\ln\sigma=f(T^{-1/4})$ grafikleri çizildi (Şekil 4.28, 4.31, 4.34). Bu grafikten yararlanılarak bu numuneler için, L_{loc} , $N(E_F)$ ve R değerleri hesaplandı ve Tablo 4.8 de verildi. Ayrıca, polikristal olan F4-F10 numunelerinde, tane sınırlarında tuzaklanmalar olduğu için, tane sınırının iletkenlik üzerine katkısı olacağından tane sınırı engel yüksekliğinin de hesaplanması gerekir. Bu nedenle, bu numunelerin $\ln(\sigma T^{1/2})=f(1000/T)$ grafikleri çizilerek (Şekil 4.24, 4.27, 4.30, 4.33, 4.36, 4.38, 4.40) tane sınırı engel yükseklikleri hesaplandı (Firoz Hasan ve diğ., 2000).

Tablo 4.8 Numunelerin VRH iletkenlik mekanizmasının elektronik parametreleri.

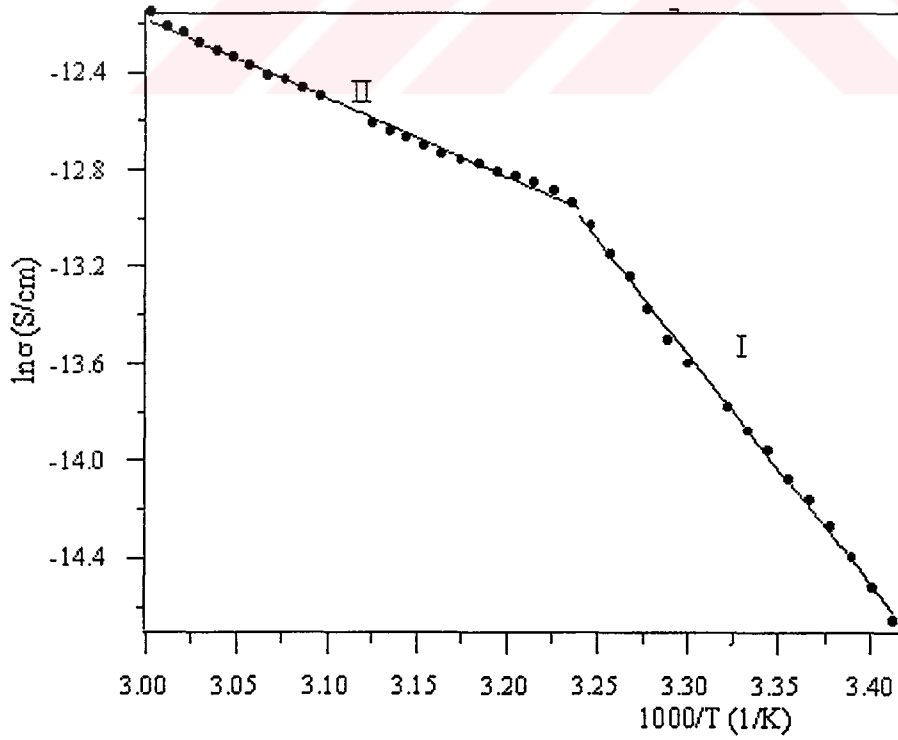
Numune	*F3	F4	F5	F6	F7
W (eV)		0.49	0.46	0.486	0.488
ε	59.4	-	-	-	-
σ_{ES} (S/cm)	1.15	-	-	-	-
σ_{MOTT} (S/cm)	-	$5.64 \cdot 10^{24}$	$7.36 \cdot 10^{11}$	$5.52 \cdot 10^{19}$	$1.24 \cdot 10^{20}$
$N(E_F)$ (eV ⁻¹ .m ⁻³)	-	$2.23 \cdot 10^{25}$	$3.03 \cdot 10^{25}$	$2.36 \cdot 10^{25}$	$2.35 \cdot 10^{25}$
R(nm)	-	2.78	2.58	2.75	2.75
T_{OES} (K)	$9.92 \cdot 10^4$	-	-	-	-
T_{OMOTT} (K)	-	$8.08 \cdot 10^9$	$5.96 \cdot 10^9$	$7.64 \cdot 10^9$	$7.68 \cdot 10^9$

Tablo 4.9 Numunelerin elektronik parametreleri.

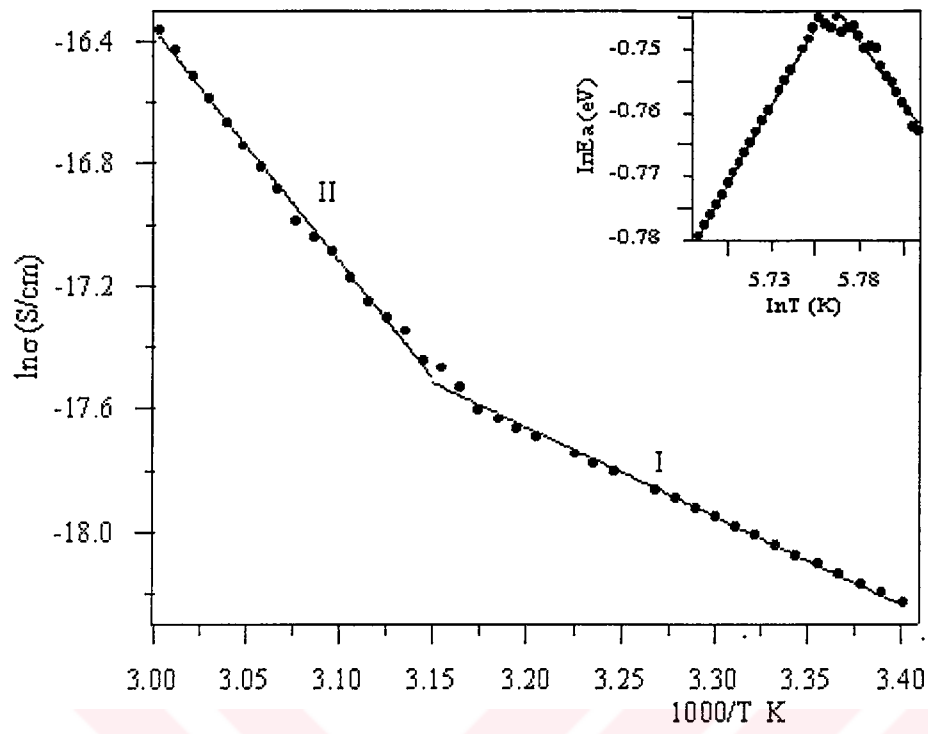
Numune	*F1	*F2	*F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10
ΔE_1 (eV)	1.03	0.81	0.24	0.46	0.48	0.517	0.518	1.09	0.87	0.85
ΔE_2 (eV)	0.73	0.27	0.65	0.36	-	-	-	-	-	-
Eg (eV)	1.46	1.53	1.81	-	1.75	1.84	2.03	2.1	1.74	1.66
E_F (eV)	0.73	-	-	-	-	-	-	1.09	0.87	0.85
Eo (eV)	0.32	0.29	0.60	-	-	-	-	-	-	-
E_B (eV)	-	-	-	0.47	0.49	0.532	0.53	1.105	0.885	0.779
σ_{o1} (S/cm)	$1.04 \cdot 10^{10}$	$3.63 \cdot 10^7$	$2.06 \cdot 10^{-4}$	15.57	$7.97 \cdot 10^{-3}$	$3.3 \cdot 10^{-3}$	$7.02 \cdot 10^{-3}$	$3.24 \cdot 10^5$	$4.06 \cdot 10^5$	$1.84 \cdot 10^5$
σ_{o2} (S/cm)	$1.58 \cdot 10^5$	$8.5 \cdot 10^{-2}$	743.7	0.44	-	-	-	-	-	-
σ_n (S/cm)	$3.05 \cdot 10^{-8}$	$7.70 \cdot 10^{-7}$	$1.37 \cdot 10^{-8}$	$2.57 \cdot 10^{-7}$	-	-	-	-	-	-
ρ_n (ohm-cm)	$3.2 \cdot 10^7$	$1.3 \cdot 10^6$	$7.3 \cdot 10^7$	$3.9 \cdot 10^6$	-	-	-	-	-	-
μ (cm ² /V.s)	-	-	-	$3.08 \cdot 10^{-3}$	$1.109 \cdot 10^{-3}$	$4.12 \cdot 10^{-3}$	$2.35 \cdot 10^{-3}$	$3.8 \cdot 10^{-3}$	3.01	0.577
n_i (cm ⁻³)	-	-	-	$3.15 \cdot 10^{22}$	$4.49 \cdot 10^{19}$	$5.0 \cdot 10^{18}$	$1.86 \cdot 10^{19}$	$5.25 \cdot 10^{25}$	$8.41 \cdot 10^{23}$	$1.99 \cdot 10^{24}$
n (cm ⁻³)	-	-	-	-	-	-	-	$1.68 \cdot 10^{10}$	$1.19 \cdot 10^{12}$	$1.76 \cdot 10^{12}$
L (nm)	-	-	-	49.2	18.5	69.3	39.0	66.01	51.1	61.6
σ_{a1} (S/cm)	-	-	-	448.3	0.24	0.10	0.21	$1.00 \cdot 10^7$	$1.24 \cdot 10^5$	$3.55 \cdot 10^5$



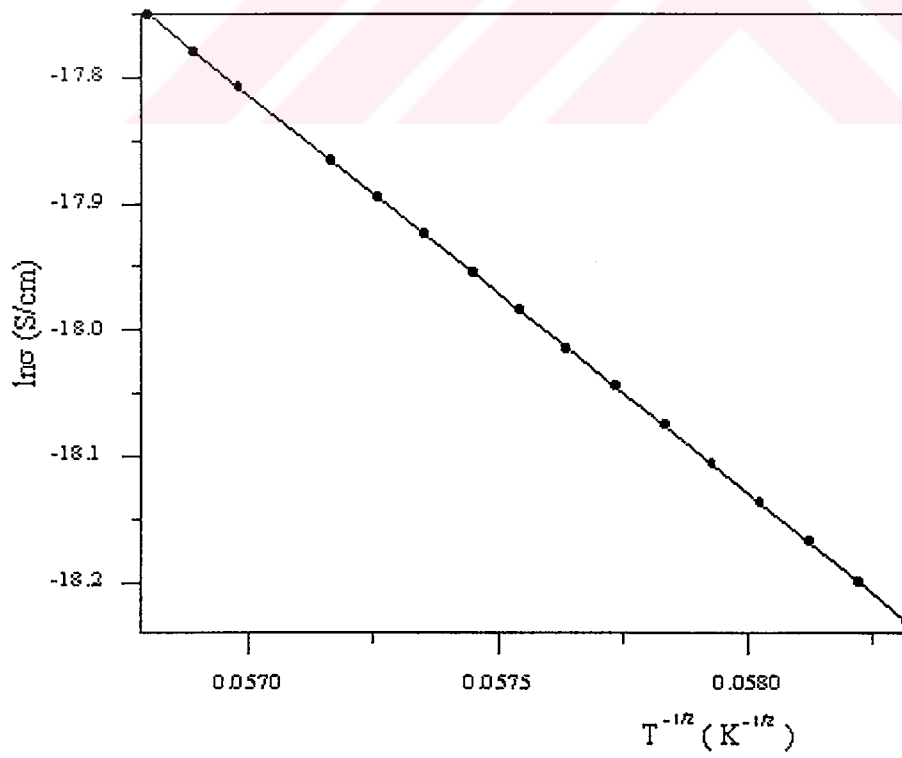
Şekil 4.19 F1 numunesine ait $\ln \sigma$ -1000/T grafiği



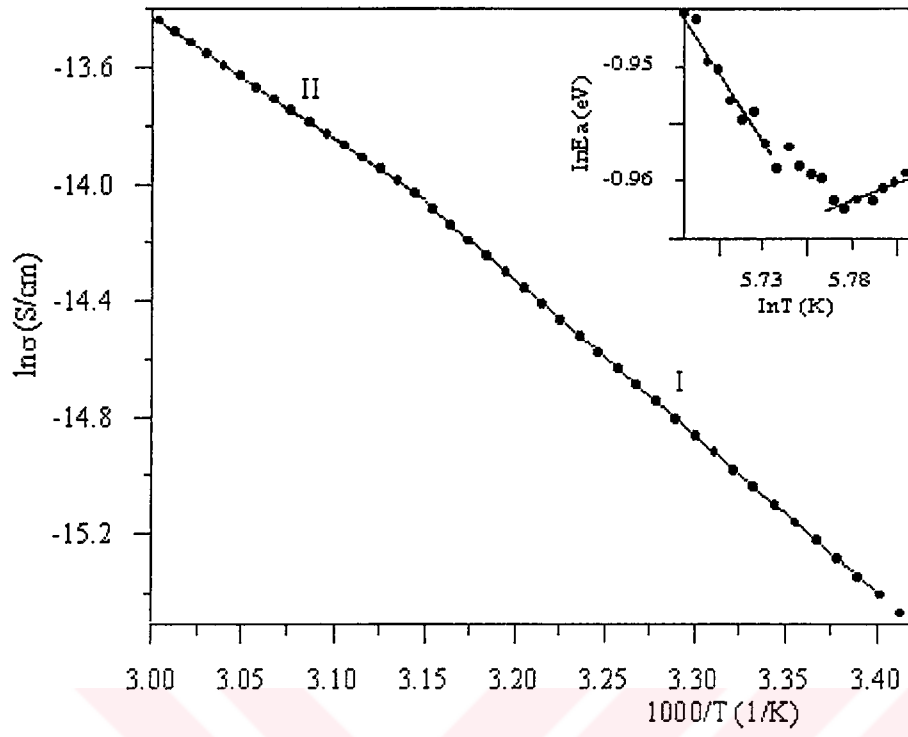
Şekil 4.20 F2 numunesine ait $\ln \sigma$ -1000/T grafiği



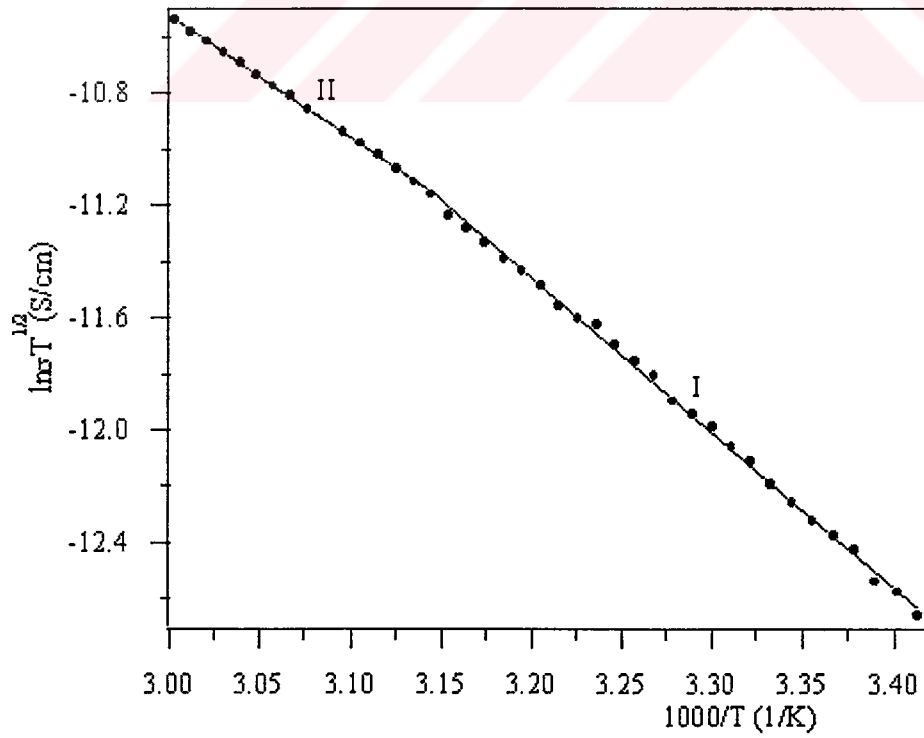
Şekil 4.21 F3 numunesine ait $\ln \sigma$ - $1000/T$ grafiği



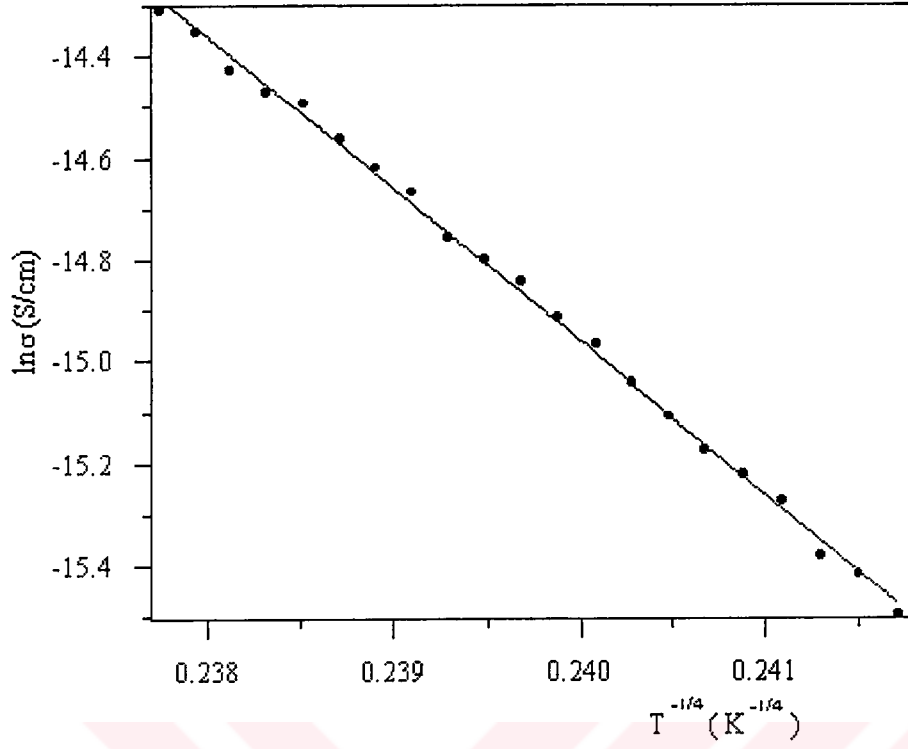
Şekil 4.22 F3 numunesine ait $\ln \sigma$ - $T^{-1/2}$ grafiği



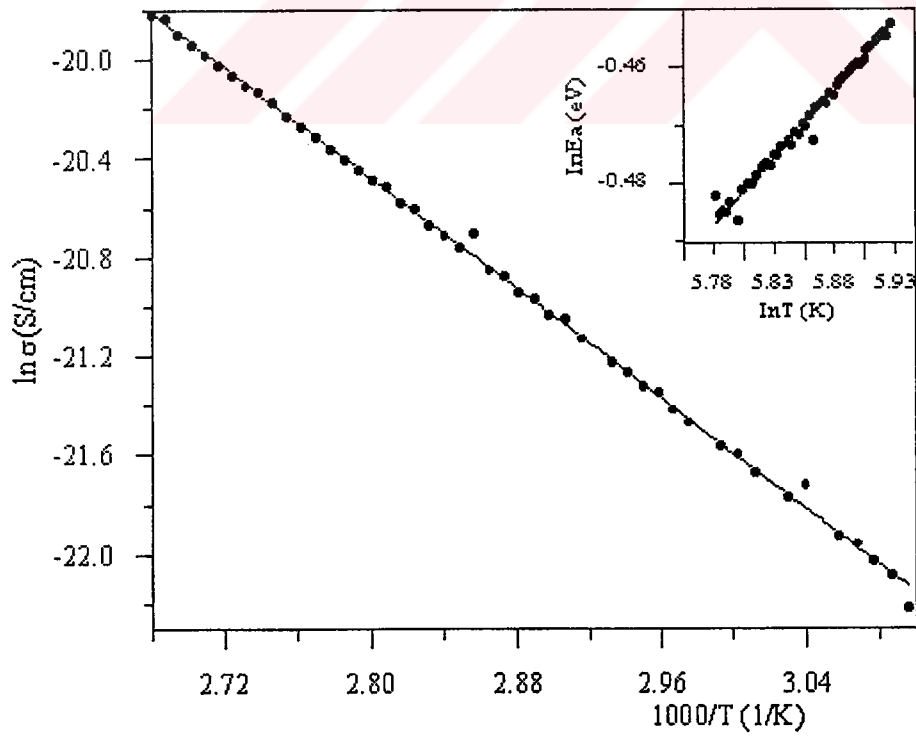
Şekil 4.23 F4 numunesine ait $\ln \sigma$ -1000/T grafiği



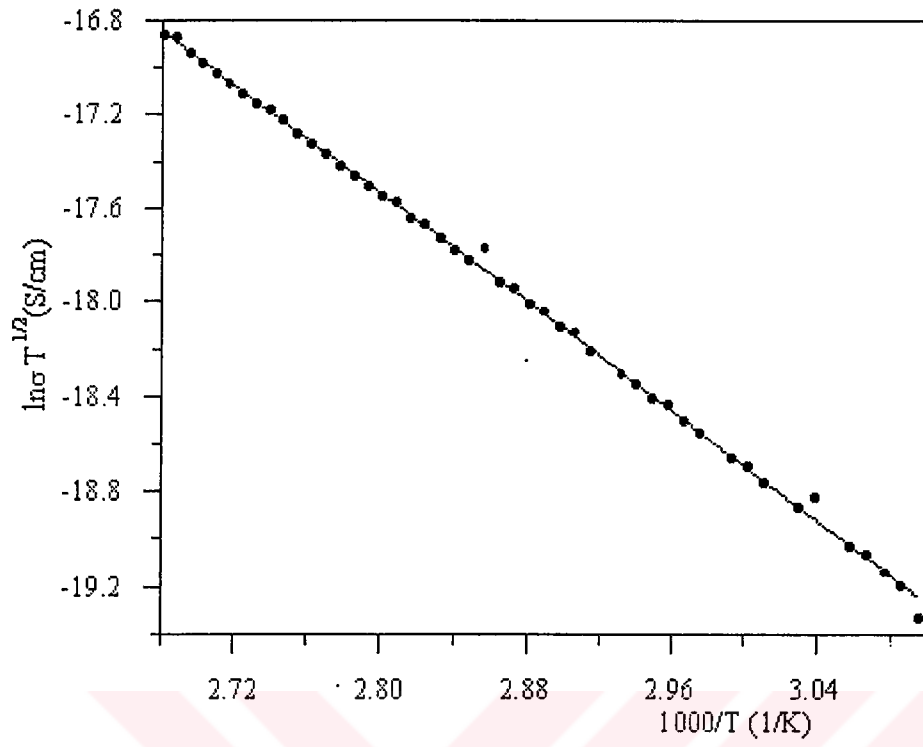
Şekil 4.24 F4 numunesine ait $\ln \sigma T^{1/2}$ -1000/T grafiği



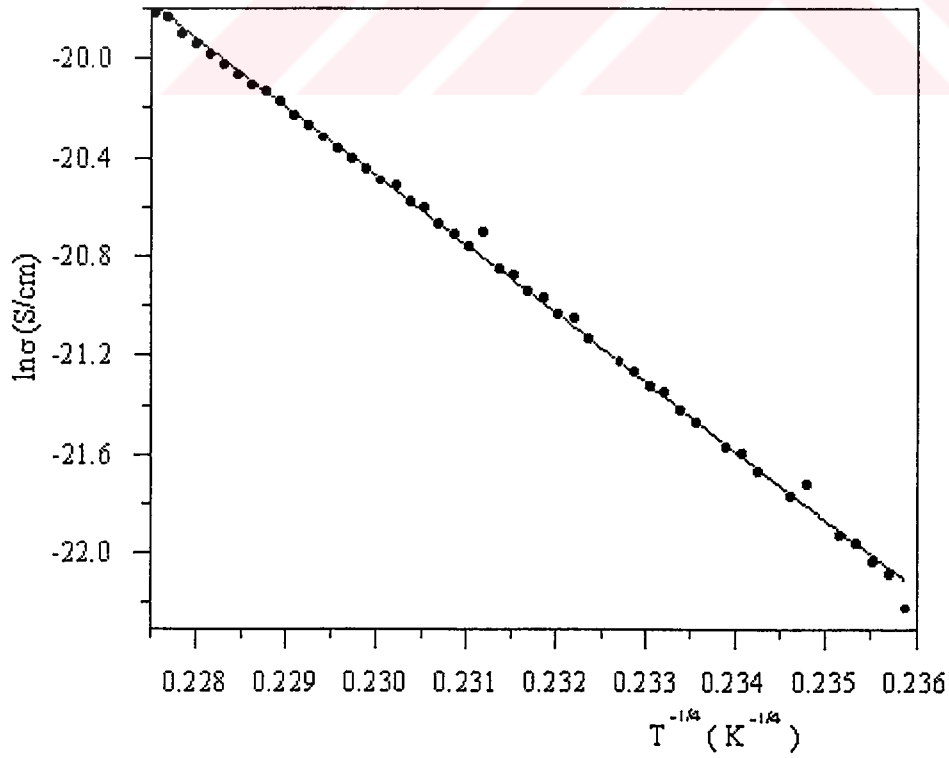
Şekil 4.25 F4 numunesine ait $\ln \sigma$ - $T^{-1/4}$ grafiği



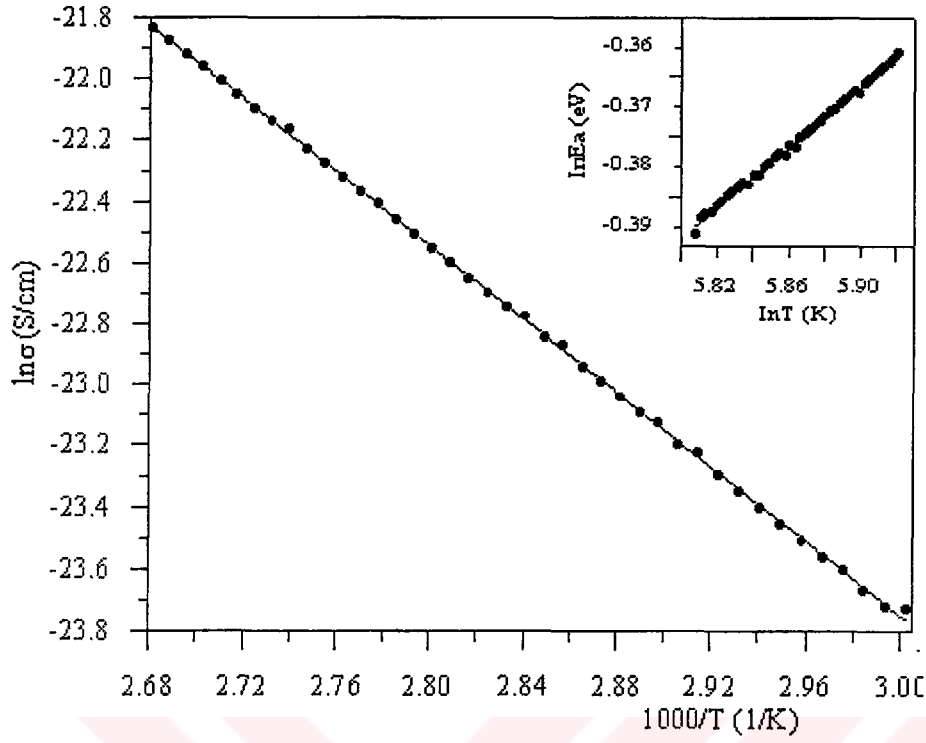
Şekil 4.26 F5 numunesine ait $\ln \sigma$ - $1000/T$ grafiği



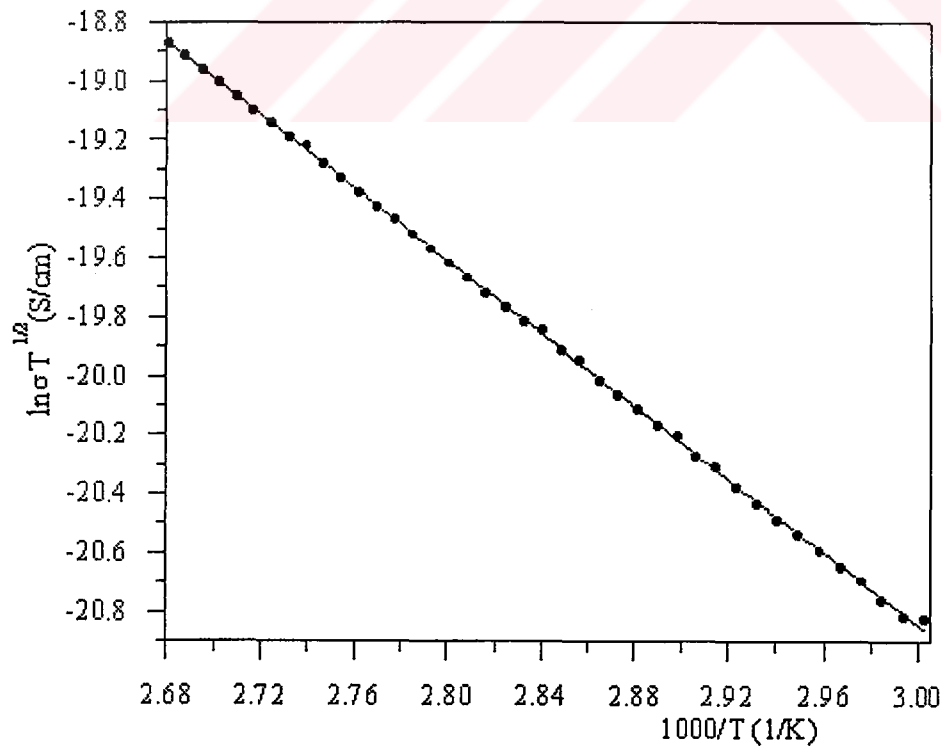
Şekil 4.27 F5 numunesine ait $\ln \sigma T^{1/2}$ -1000/T grafiği



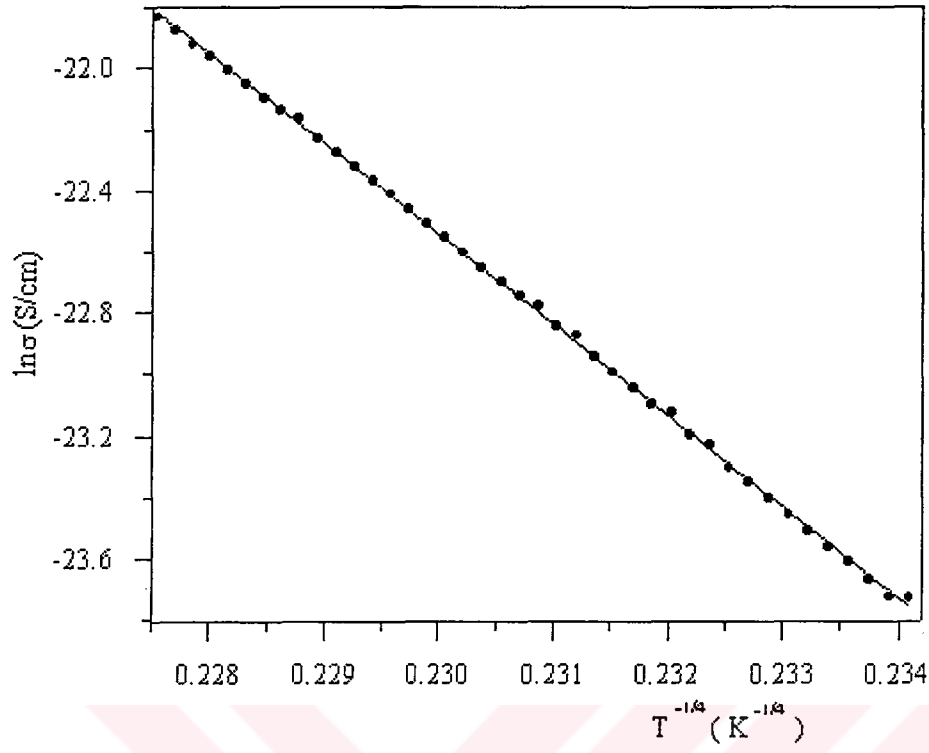
Şekil 4.28 F5 numunesinin $\ln \sigma$ - $T^{-1/4}$ grafiği.



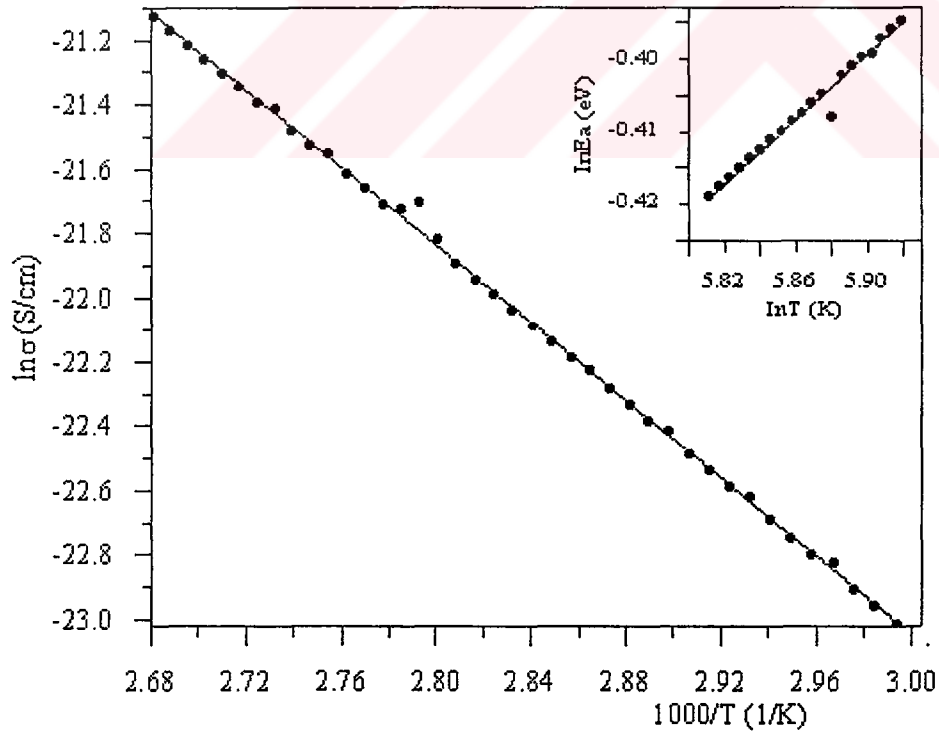
Şekil 4.29 F6 numunesine ait $\ln\sigma$ -1000/T grafiği



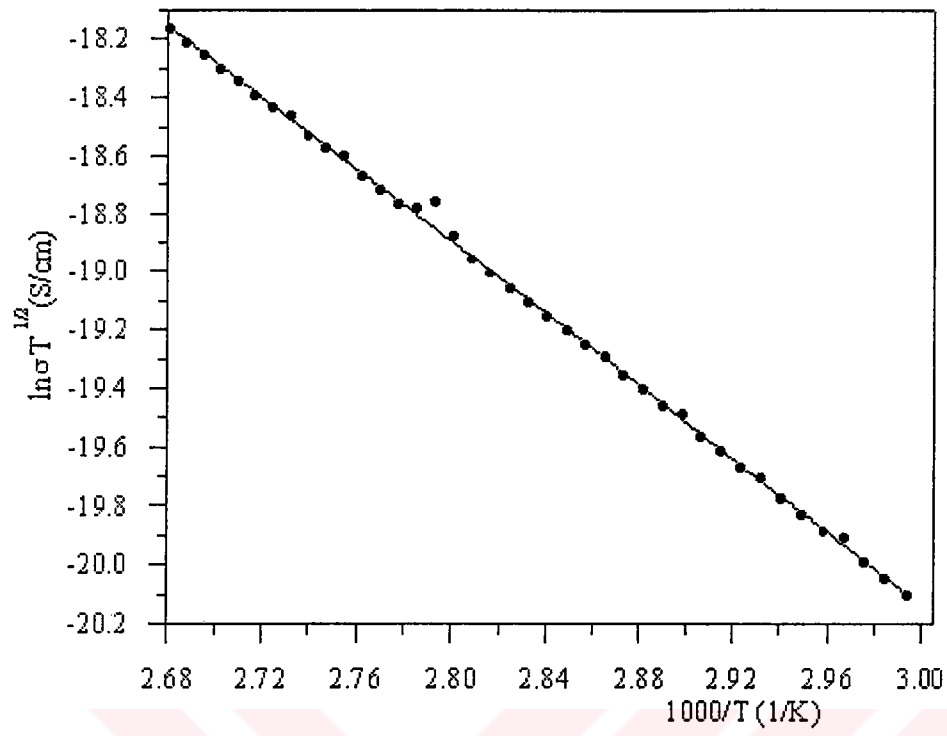
Şekil 4.30 F6 numunesine ait $\ln\sigma T^{1/2}$ -1000/T grafiği



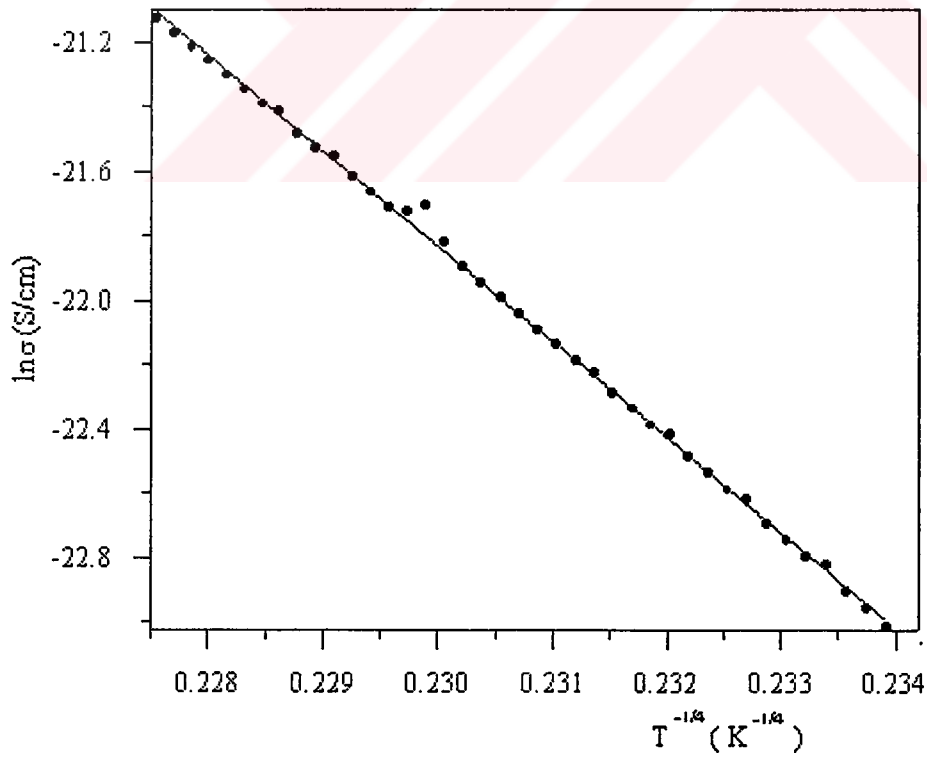
Şekil 4.31 F6 numunesine ait $\ln \sigma - T^{-1/4}$ grafiği



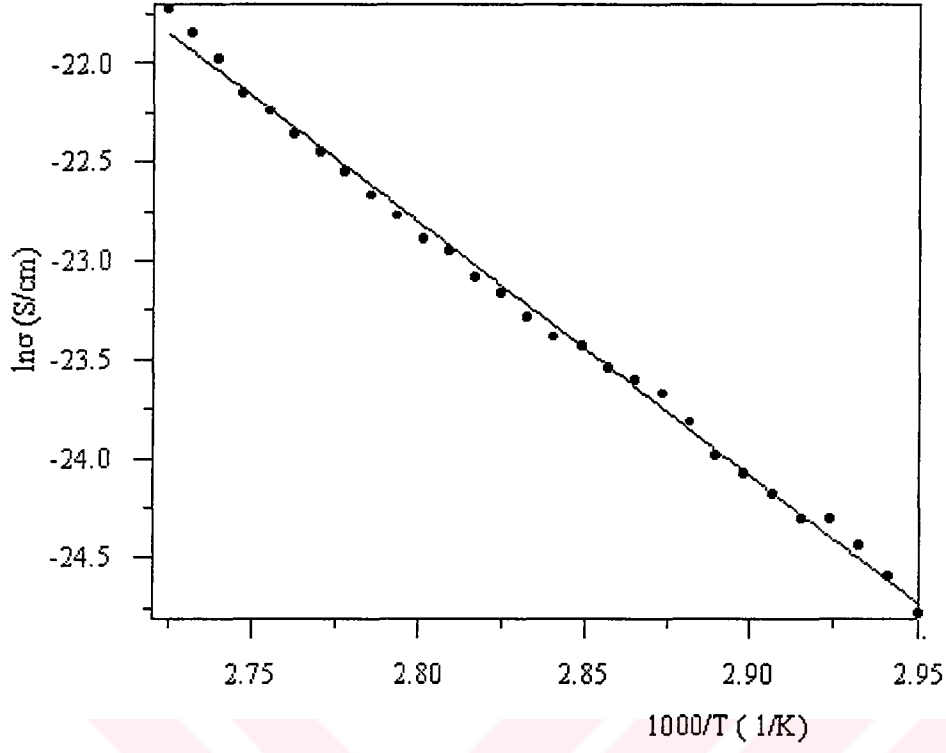
Şekil 4.32 F7 numunesine ait $\ln \sigma - 1000/T$ grafiği



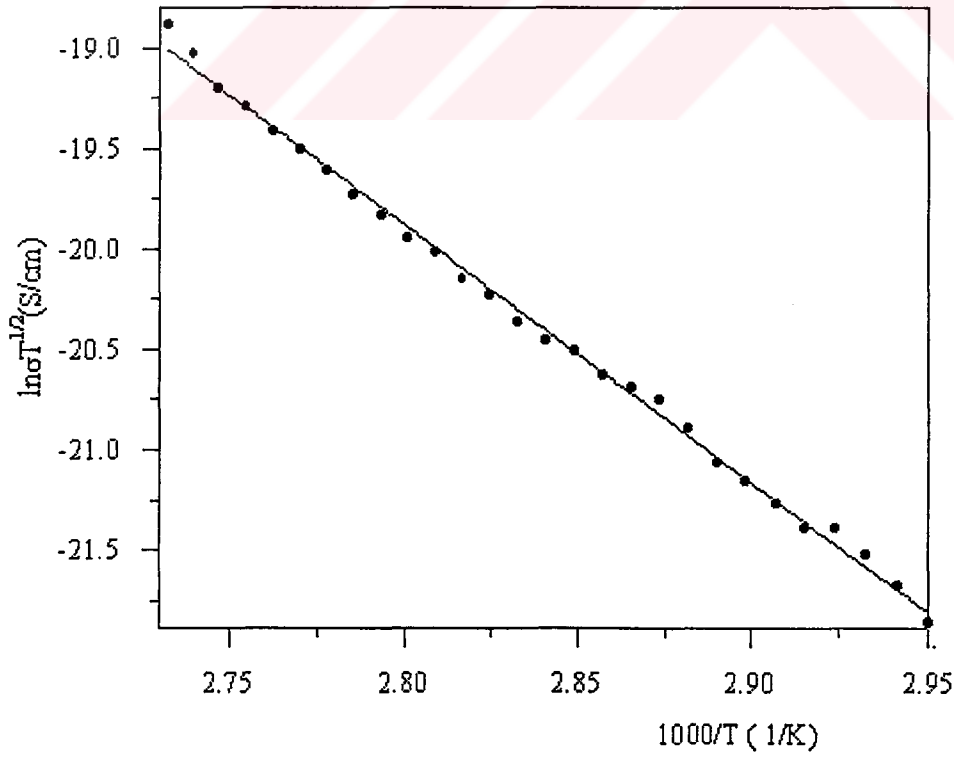
Şekil 4.33 F7 numunesine ait $\ln \sigma T^{1/2}$ - $1000/T$ grafiği



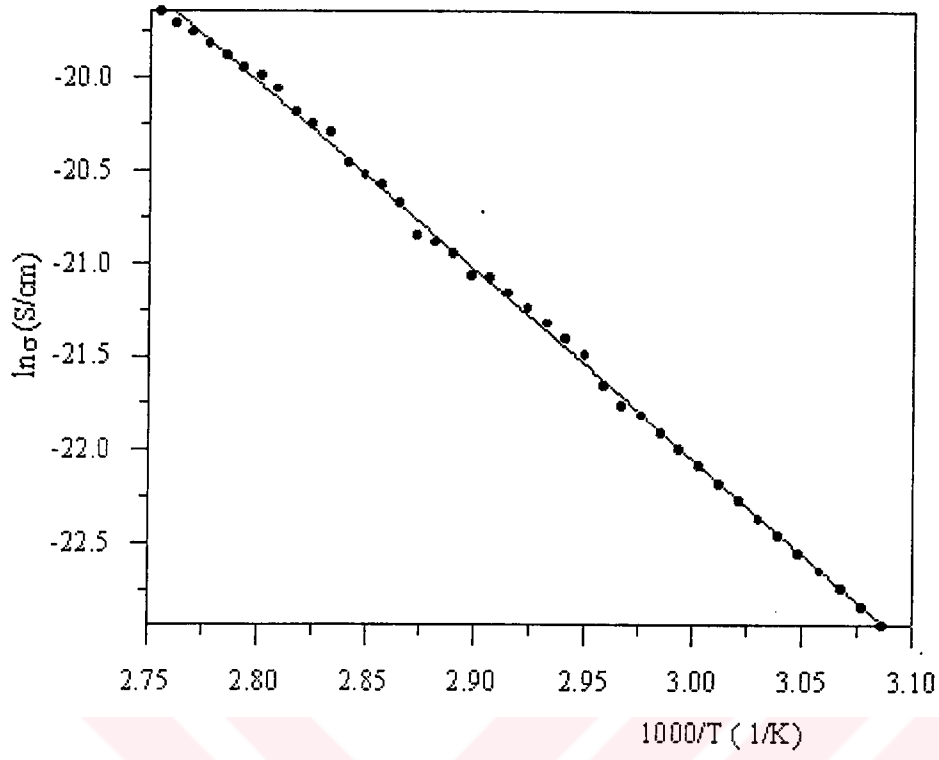
Şekil 4.34 F7 numunesine ait $\ln \sigma$ - $T^{-1/4}$ grafiği



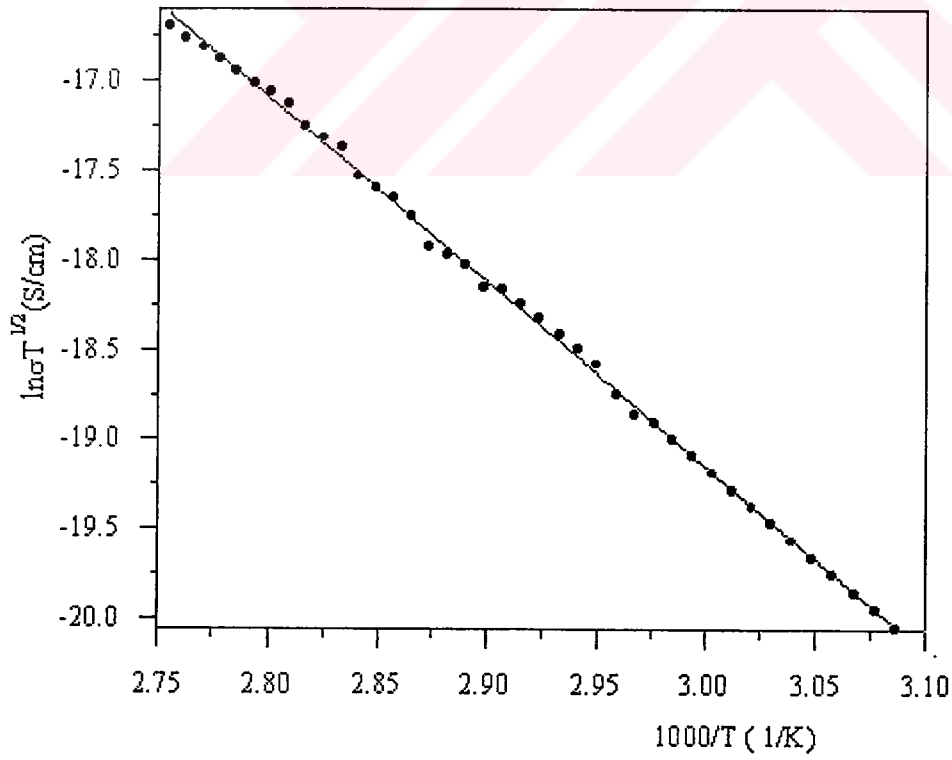
Şekil 4.35 F8 numunesine ait $\ln\sigma$ -1000/T grafiği



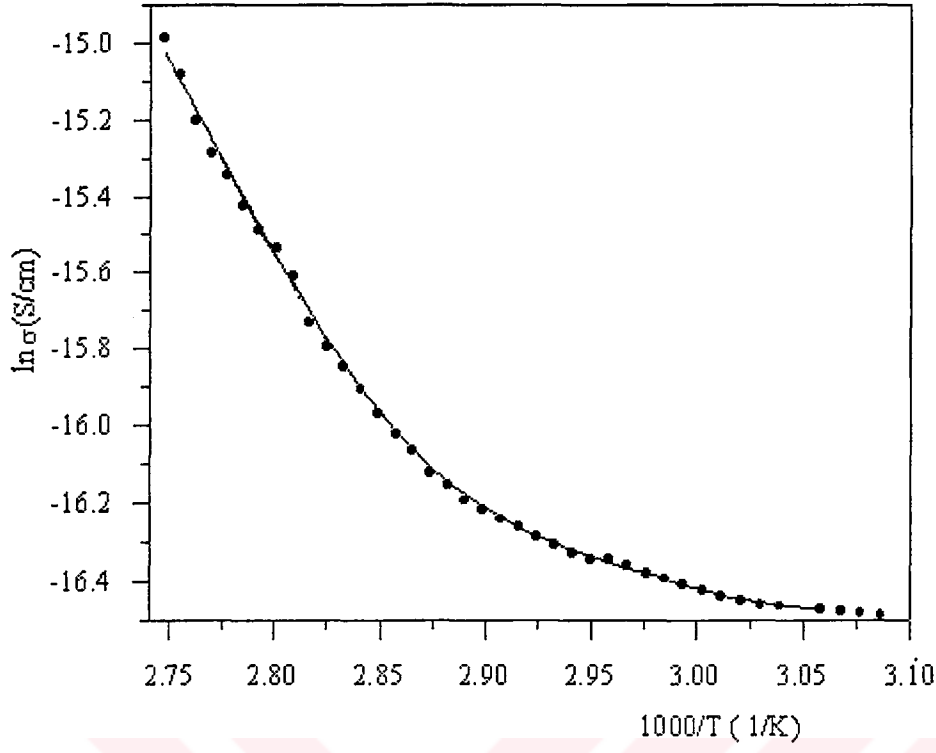
Şekil 4.36 F8 numunesine ait $\ln\sigma T^{1/2}$ -1000/T grafiği



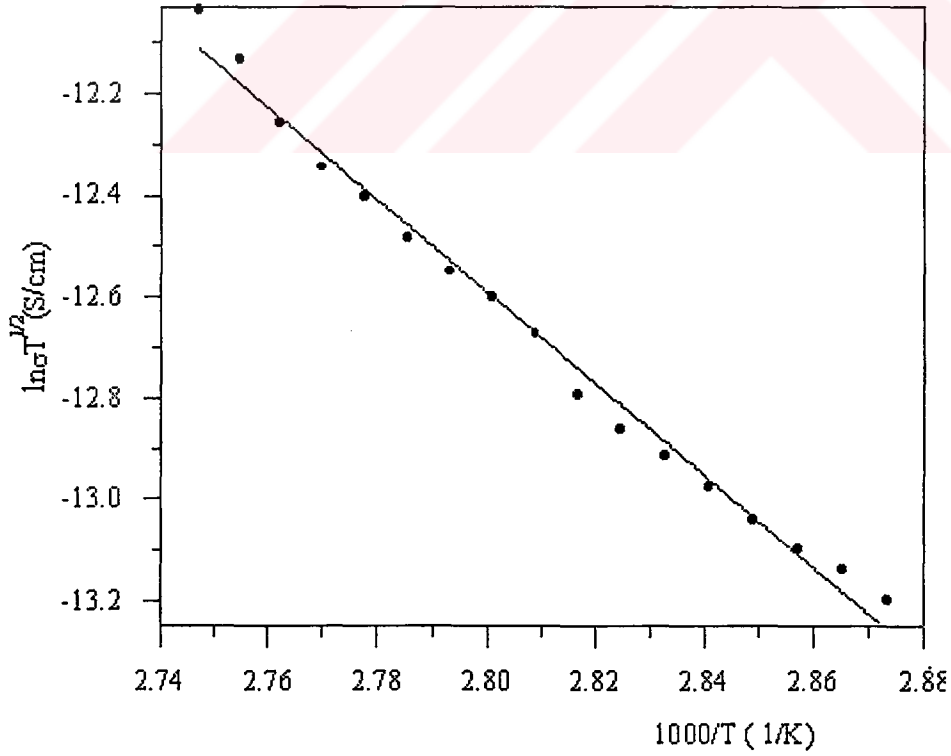
Şekil 4.37 F9 numunesine ait $\ln \sigma$ - $1000/T$ grafiği



Şekil 4.38 F9 numunesine ait $\ln \sigma T^{1/2}$ - $1000/T$ grafiği



Şekil 4.39 F10 numunesine ait $\ln \sigma$ - $1000/T$ grafiği



Şekil 4.40 F10 numunesine ait $\ln \sigma T^{1/2}$ - $1000/T$ grafiği

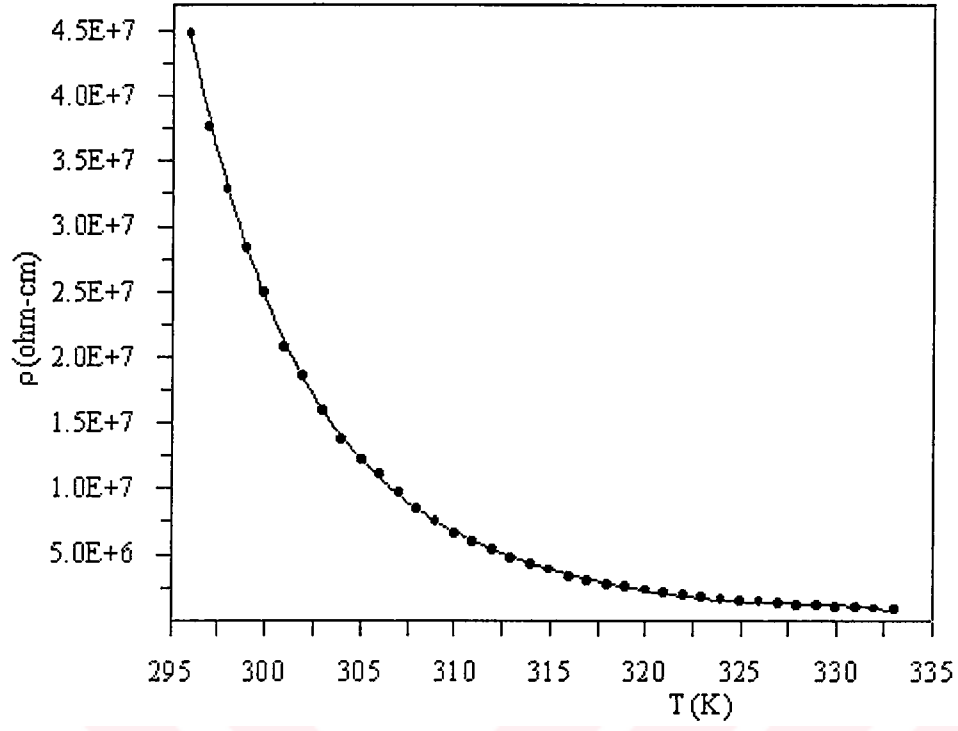
4.3.2. Numunelerin elektriksel dirençlerinin sıcaklığa bağılılığı

Numunelerin direnç-sıcaklık grafikleri ölçüm yapılan sıcaklık aralığında sıcaklığın fonksiyonu olarak çizildiler (Şekil 4.41-4.50). Çizilen grafiklerden, numunelerin elektriksel dirençlerinin sıcaklık artışıyla azaldıkları görüldü. Bu da muhtemelen yapıdaki moleküller arası veya moleküller içi elektronik geçişlerle ilgilidir. Genellikle numunelerin düşük direnç göstermesi moleküller arası elektronik geçişlerle olurken, yüksek direnç değerleri ise moleküller içi elektronik geçişlerle ilgilidir. Moleküller arası geçişlerle meydana gelen direnç değerleri moleküller içinde meydana gelenlerden küçüktür. Moleküller arası elektronik geçişler kompleks molekülleri arasında meydana gelirken, moleküller içi elektronik geçişler ise metal-ligand arasında meydana gelir (Kao ve Hwang, 1981; Aydoğdu ve diğ., 2002).

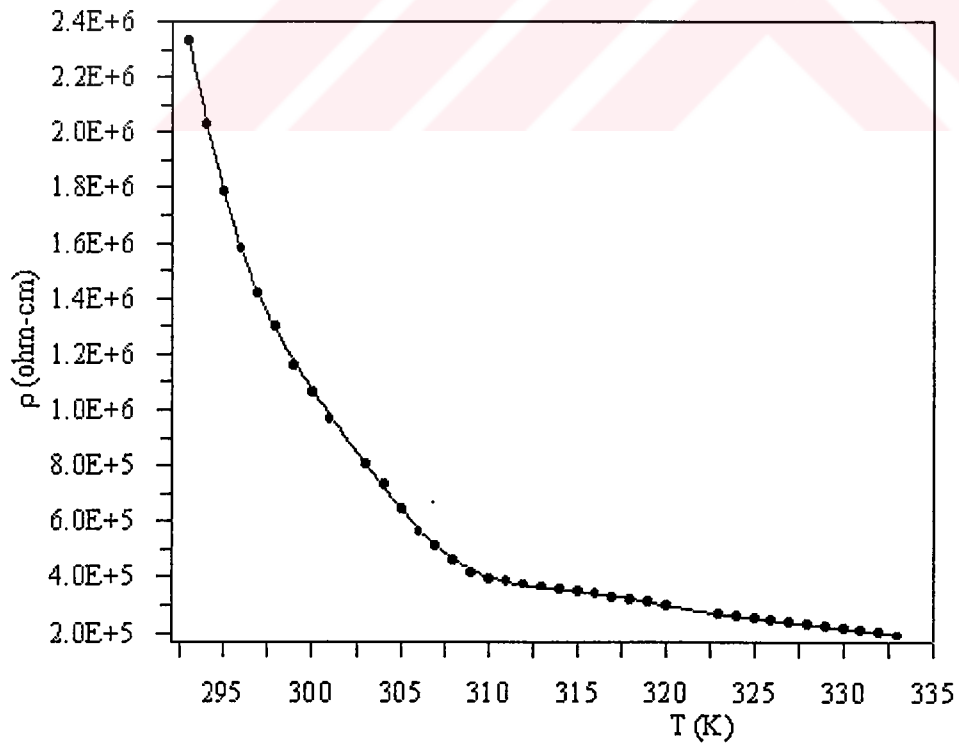
F1-F4 numuneleri için oda sıcaklığındaki direnç değerleri hesaplanarak değerler Tablo 4.9 da verildi. F5-F10 numuneleri ise oda sıcaklığında yüksek direnç sahip olduklarından yalıtkan özellik sergilediler. Muhtemelen bu numuneler, düşük konsantrasyonlu ve düşük mobilitateye sahip olmalarından dolayı ve uygulanan gerilimin oda sıcaklığında elektronları uyarmak için yetersiz kalmasındandır. Ancak daha yüksek gerilim uygulanması durumunda ise, numunelerde kimyasal bozulmalar oluşacağından büyük elektrik alanları numuneye uygulanmadı. Bundan dolayı numunelerin oda sıcaklığındaki direnç değerleri hesaplanamadı.

F1-F10 numunelerinde, numunelere aktivasyon enerjilerine yakın bir termal enerji verilmeye başlayınca numunelerindeki taşıyıcı yüklerin hareketliliğinin artmasından dolayı direnç değerlerinde azalma gözlenmeye başladı.

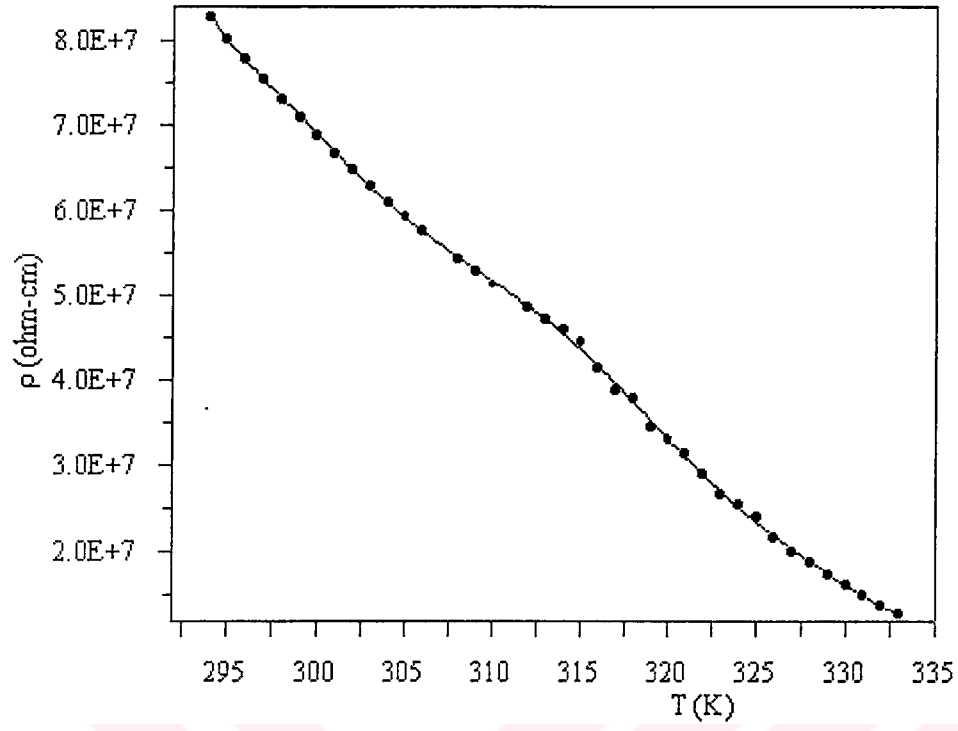
Elde edilen direnç-sıcaklık grafiklerinden, tüm numunelerin negatif sıcaklık katsayısına sahip (NTC) sahip oldukları görüldü.



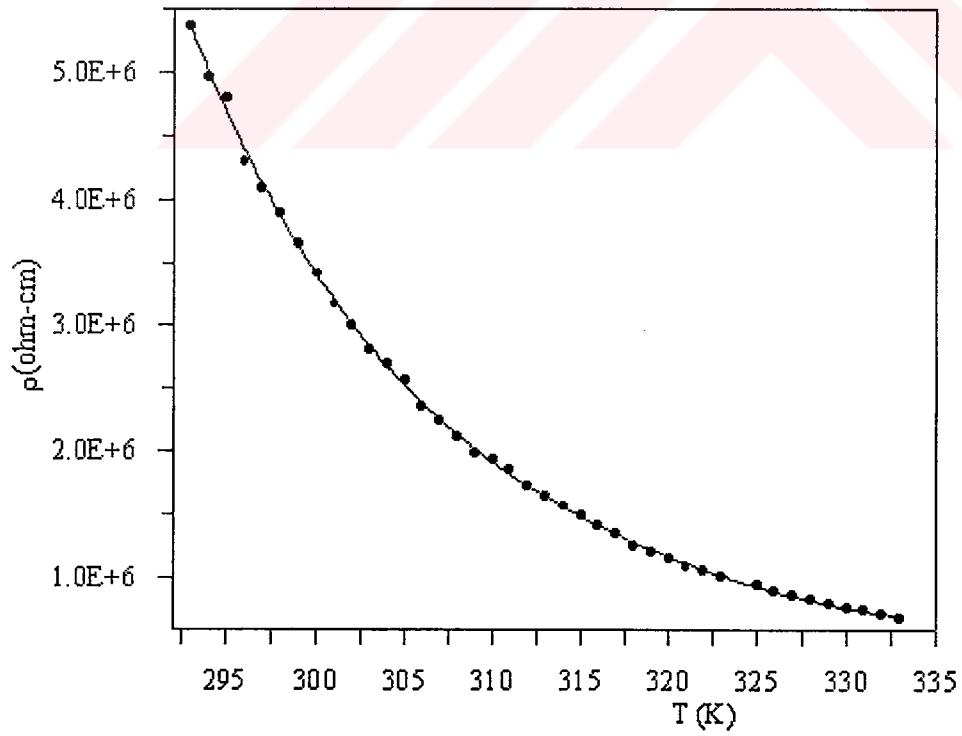
Şekil 4.41 F1 numunesine ait direnç-sıcaklık değişimi



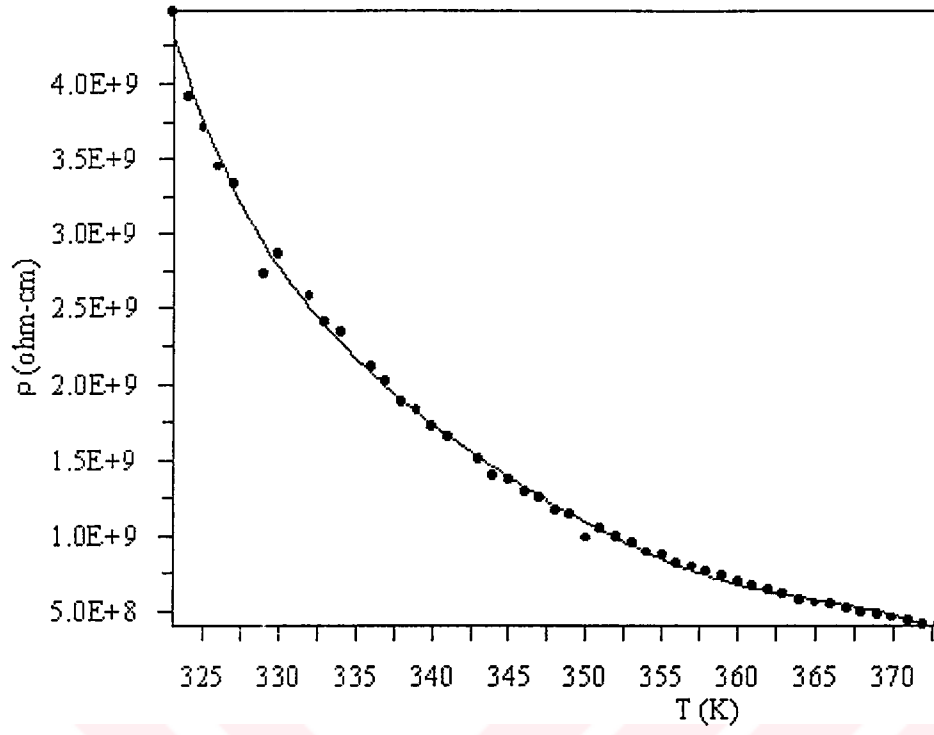
Şekil 4.42 F2 numunesine ait direnç-sıcaklık değişimi



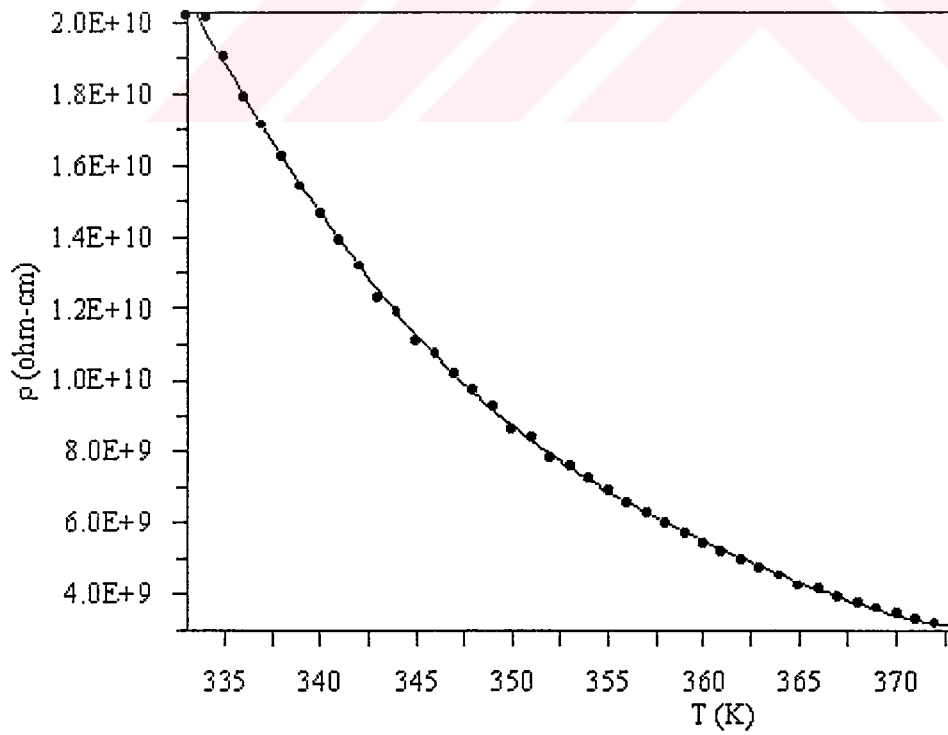
Şekil 4.43 F3 numunesine ait direnç-sıcaklık değişimi



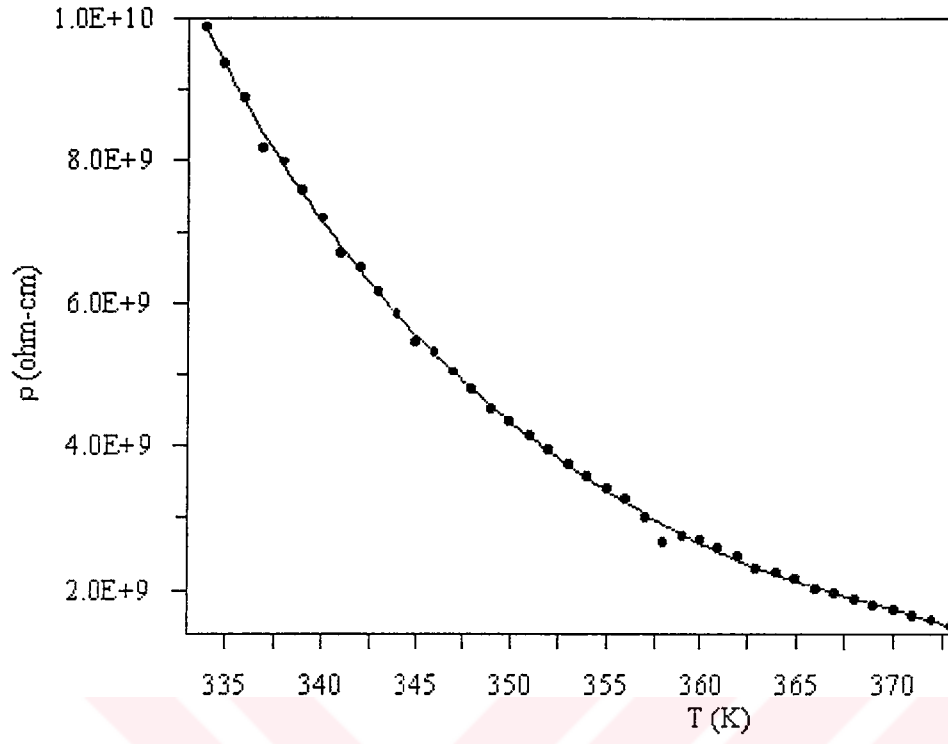
Şekil 4.44 F4 numunesine ait direnç-sıcaklık değişimi



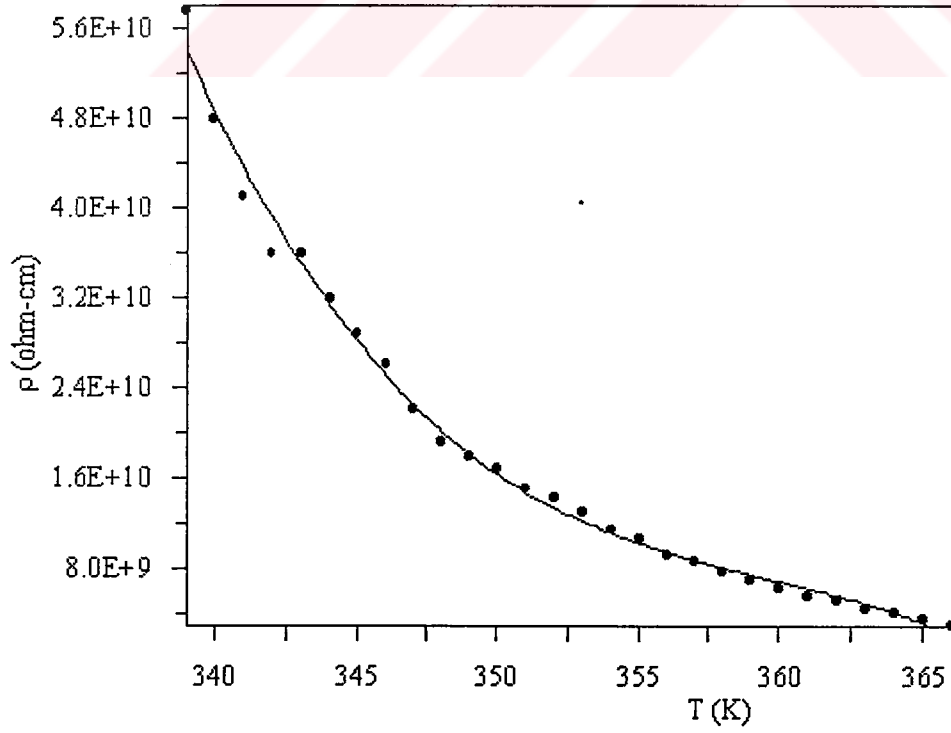
Şekil 4.45 F5 numunesine ait direnç-sıcaklık değişimi



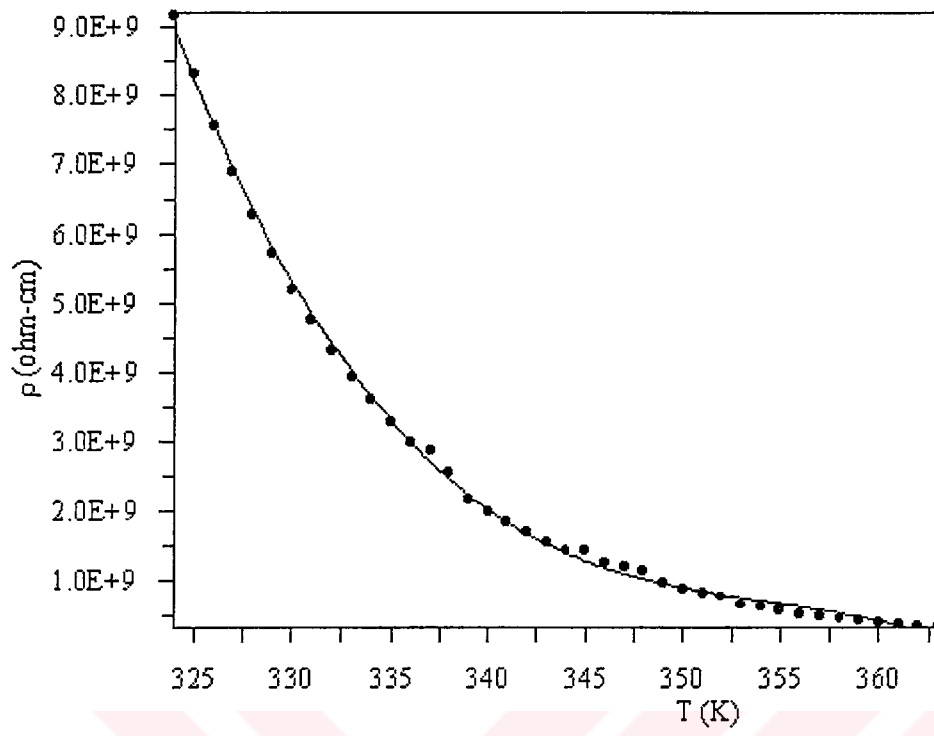
Şekil 4.46 F6 numunesine ait direnç-sıcaklık değişimi



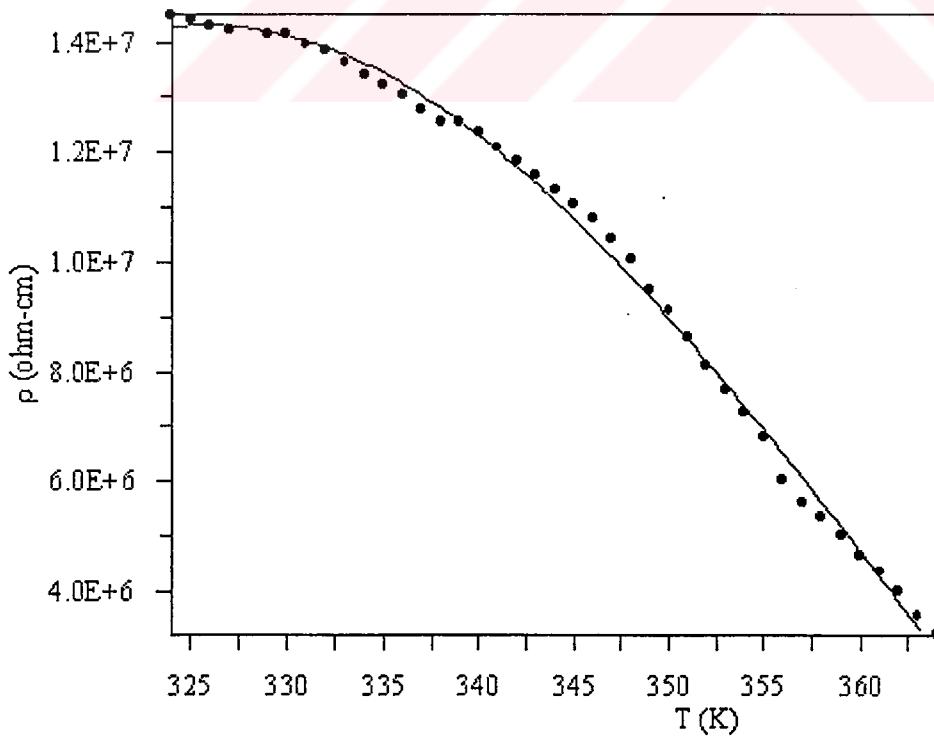
Şekil 4.47 F7 numunesine ait direnç-sıcaklık değişimi



Şekil 4.48 F8 numunesine ait direnç-sıcaklık değişimi



Şekil 4.49 F9 numunesine ait direnç-sıcaklık değişimi



Şekil 4.50 F10 numunesine ait direnç-sıcaklık değişimi.

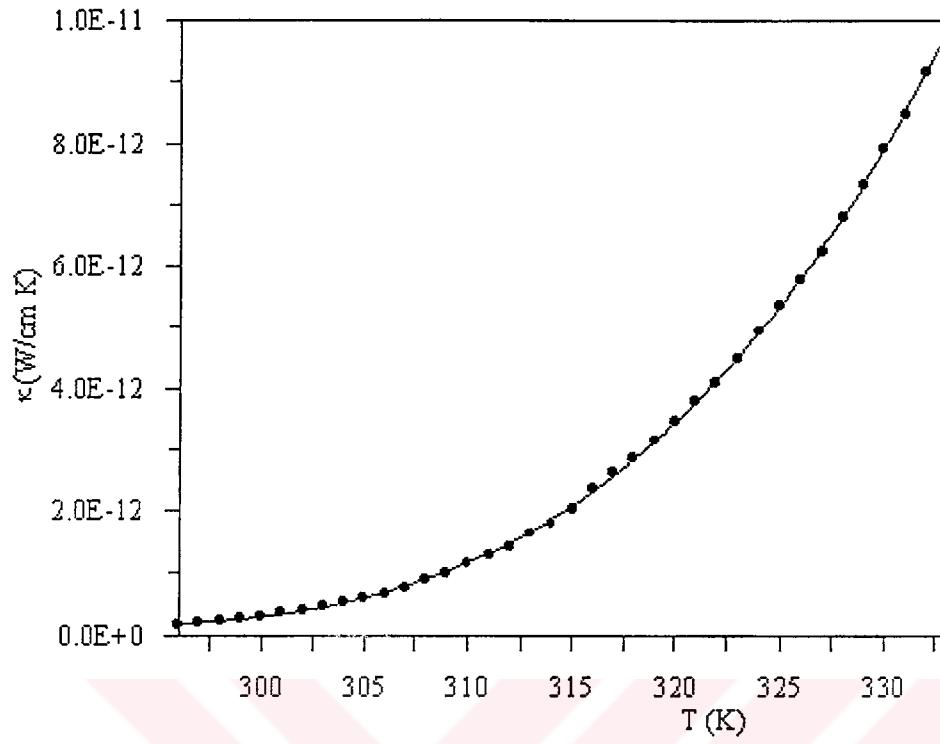
4.3.3. Termal iletkenlik

Numunelerin termal iletkenlikleri sıcaklığa bağılı olarak ölçüldü ve sıcaklığın fonksiyonu olarak termal iletkenlik-sıcaklık grafikleri çizildi ve sırasıyla Şekil 4.51-4.60 da verildiler.

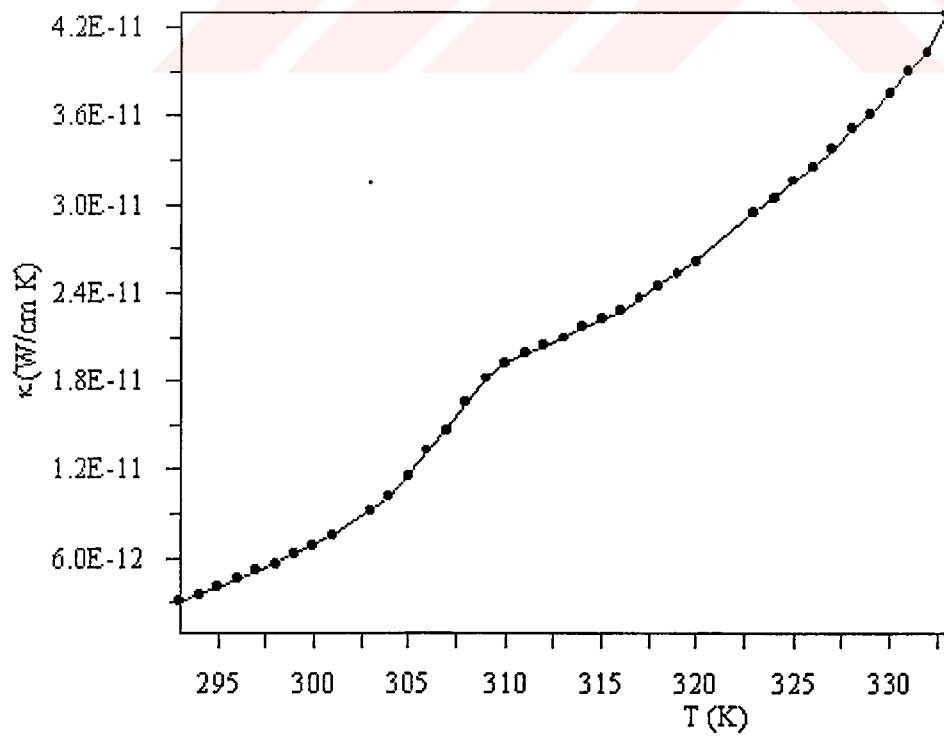
Elde edilen ölçümlerden, F1-F10 numunelerinin termal iletkenliklerinin sıcaklıkla arttığı görüldü. Bu malzemelerde termal iletkenliğin büyük bir kısmı malzemedeki serbest elektronlarla sağlanır ve bu elektronların hareketliliği de termal enerji taşınmasında etkindir. Çünkü termal iletkenlik bir malzemedeki termal enerji taşınım hızıdır. Ayrıca, numunelerin termal iletkenliği numunelerin aktivasyon enerjileriyle de ilgilidir, yani enerji aralığı küçük olan malzemelerde, elektronlar termal uyarılmayla kolaylıkla uyarılırlar. Değerlik elektronları iletim bandına termal olarak uyarılırlarsa, termal enerji elektronlarla transfer edilir. Transfer edilen enerji miktarı uyarılan elektronların sayısına ve hareketliliğine bağlıdır. Bu nedenle yarıiletken malzemelerde termal iletkenlik ile elektriksel iletkenlik arasında bir ilişki vardır ve bu ilişki Wiedemann-Franz kanunu ile verilir. (Kittel, 1996). Bu yasa termal iletkenliğin elektronik kısmını verir ve elektriksel iletkenlik katsayısının termal iletkenlik katsayısına oranı olarak tanımlanır.

Numunelerin termal iletkenlikleri birbirleriyle karşılatıldıklarında, aynı liganda sahip ve farklı metal atomu içeren malzemelerde termal iletkenliğin merkez atomunun atom numarasıyla arttığı görüldü. Bunun nedeni muhtemelen numunelerin aktivasyon enerjileri ve yasak enerji aralığı değerleridir. Yasak enerji aralıkları küçük olan numunelerde elektron daha kolaylıkla valans bandından iletim bandına geçmektedirler ve böylelikle termal enerji transferi daha kolay olmaktadır. F2 numunesi hariç tüm numuneler aynı termal iletkenlik özelliği sergilediler. Fakat, F2 numunesinin termal iletkenlik eğrisinde farklı bir özellik görüldü. Bu da muhtemelen numunenin elektronik iletkenliği yüzündendir.

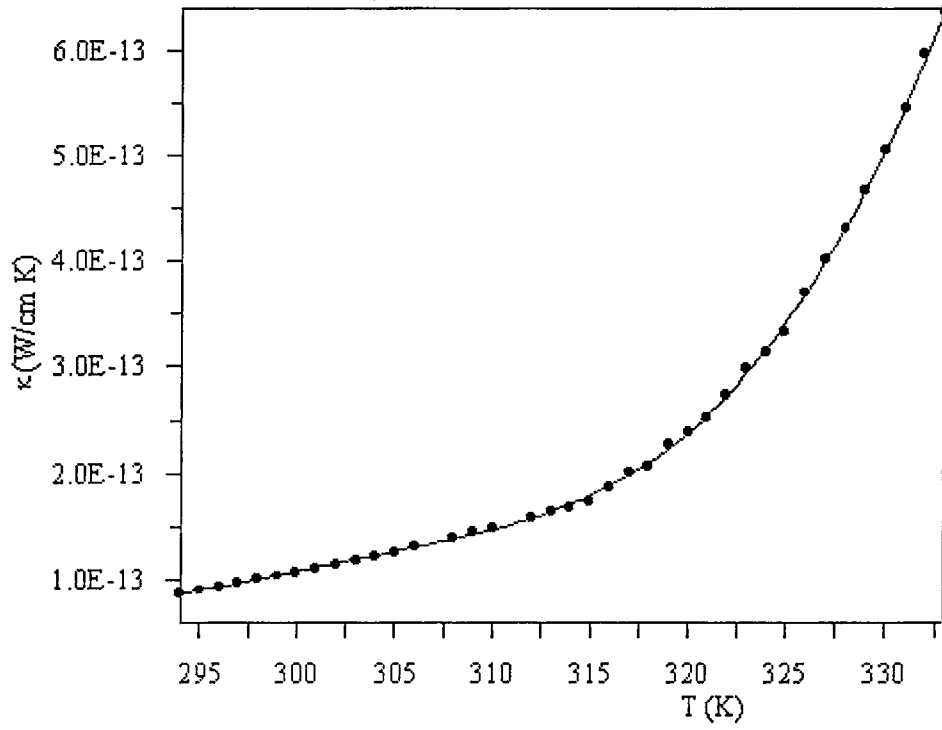
Ayrıca, fononların yayılması sonucu ortaya çıkan atomların termal nedenli titreşimleri malzeme boyunca enerji transferine neden olurlar. Fononların, yüksek sıcaklıklarda yüksek enerjilerinden dolayı termal enerji transfer hızını artırması beklenebilir.



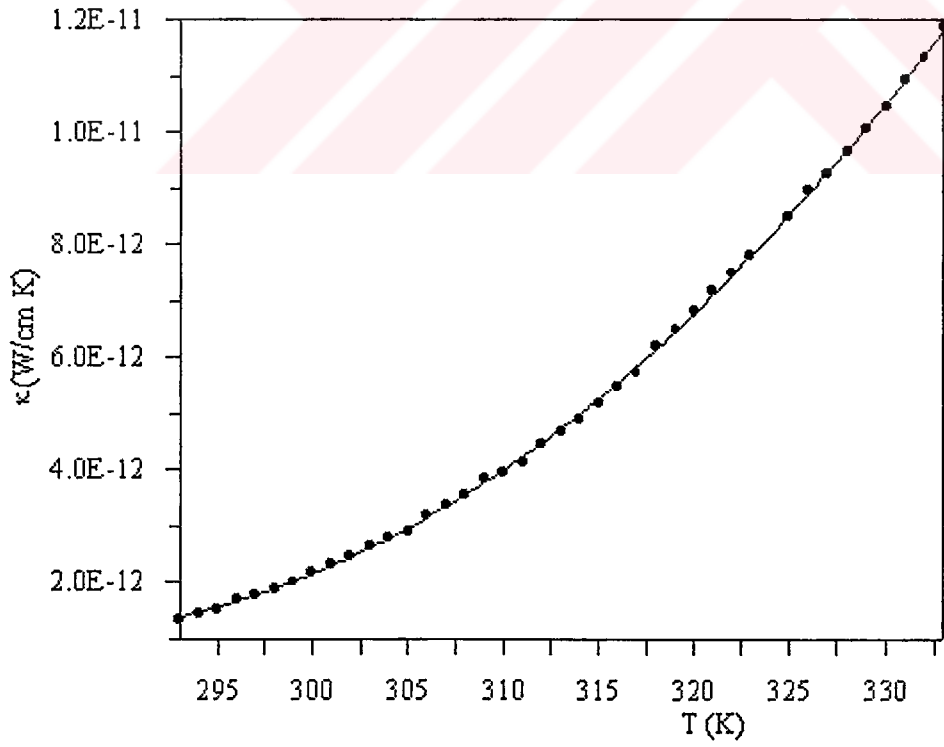
Şekil 4.51 F1 numunesine ait termal iletkenlik-sıcaklık değişimi



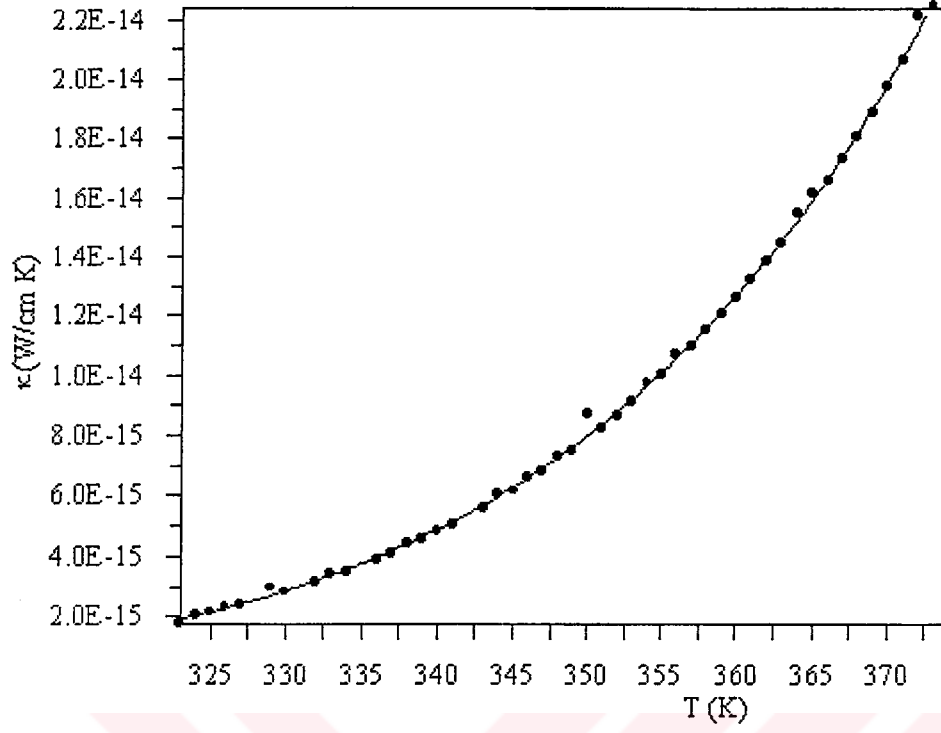
Şekil 4.52 F2 numunesine ait termal iletkenlik-sıcaklık değişimi



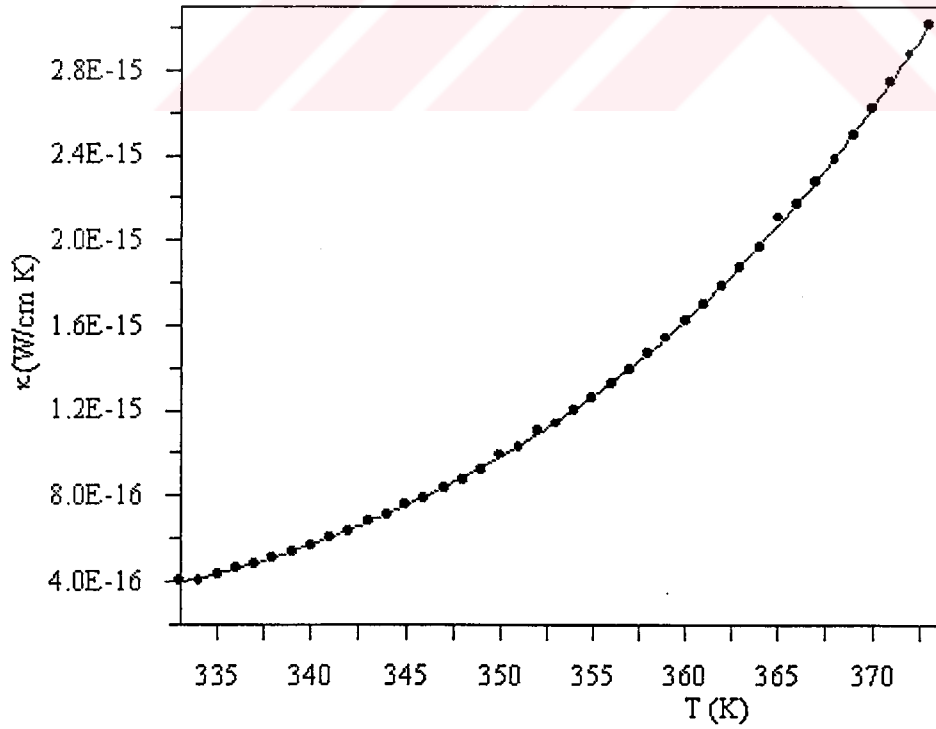
Şekil 4.53 F3 numunesine ait termal iletkenlik-sıcaklık değişimi



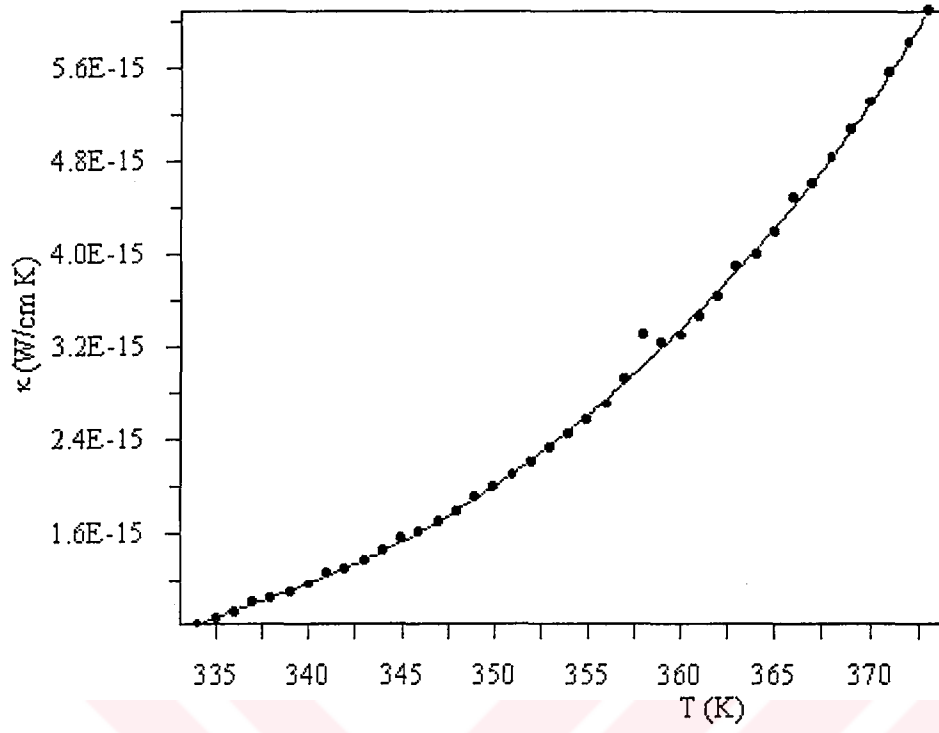
Şekil 4.54 F4 numunesine ait termal iletkenlik-sıcaklık değişimi



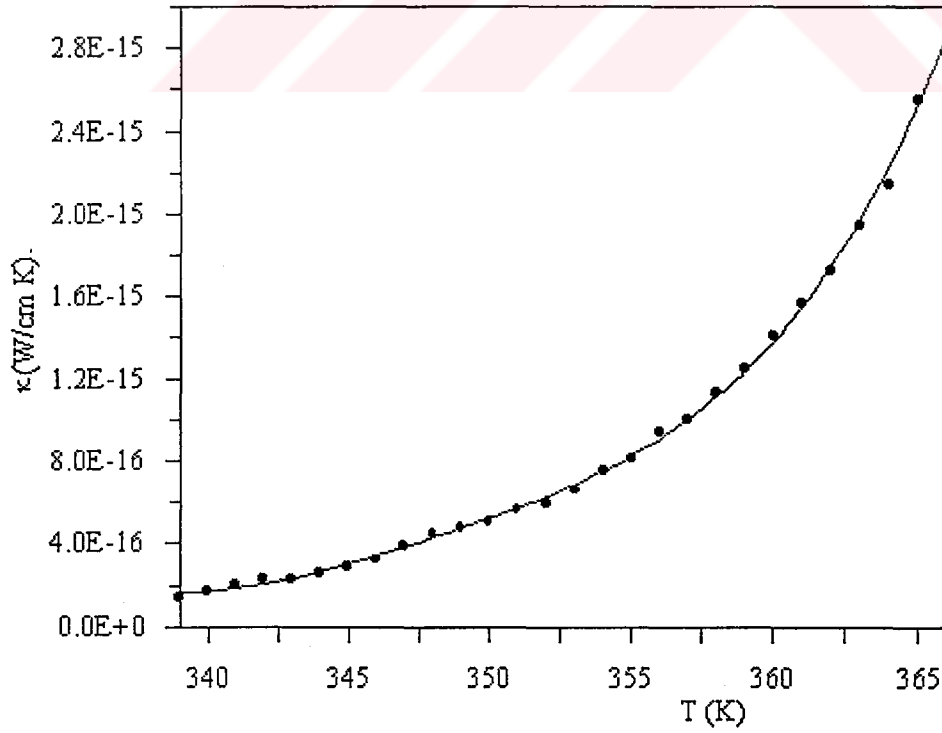
Şekil 4.55 F5 numunesine ait termal iletkenlik-sıcaklık değişimi



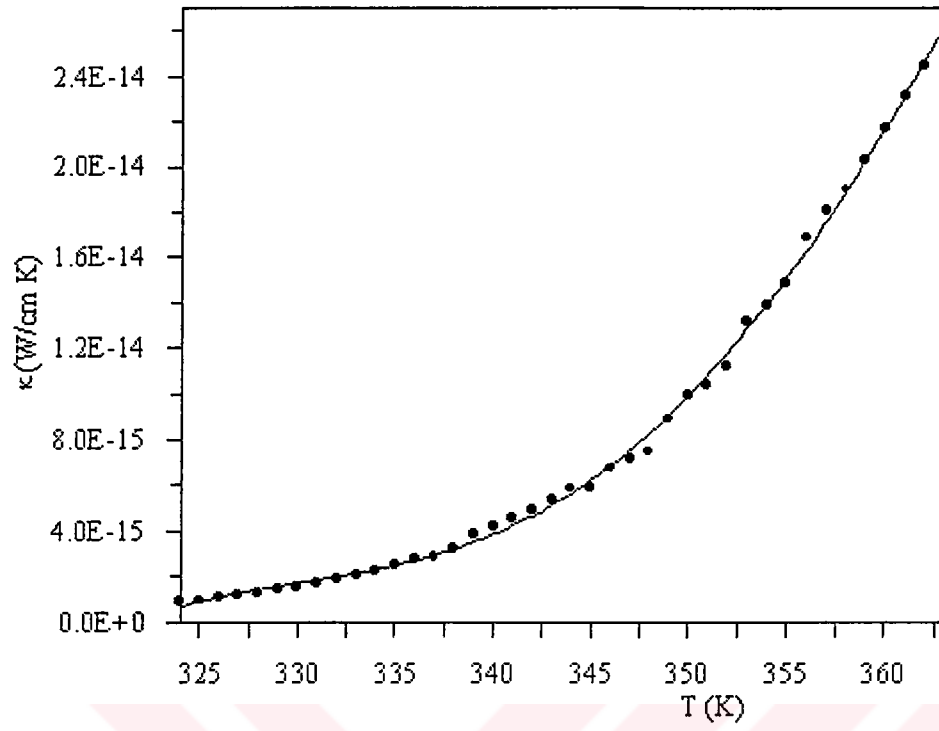
Şekil 4.56 F6 numunesine ait termal iletkenlik-sıcaklık değişimi



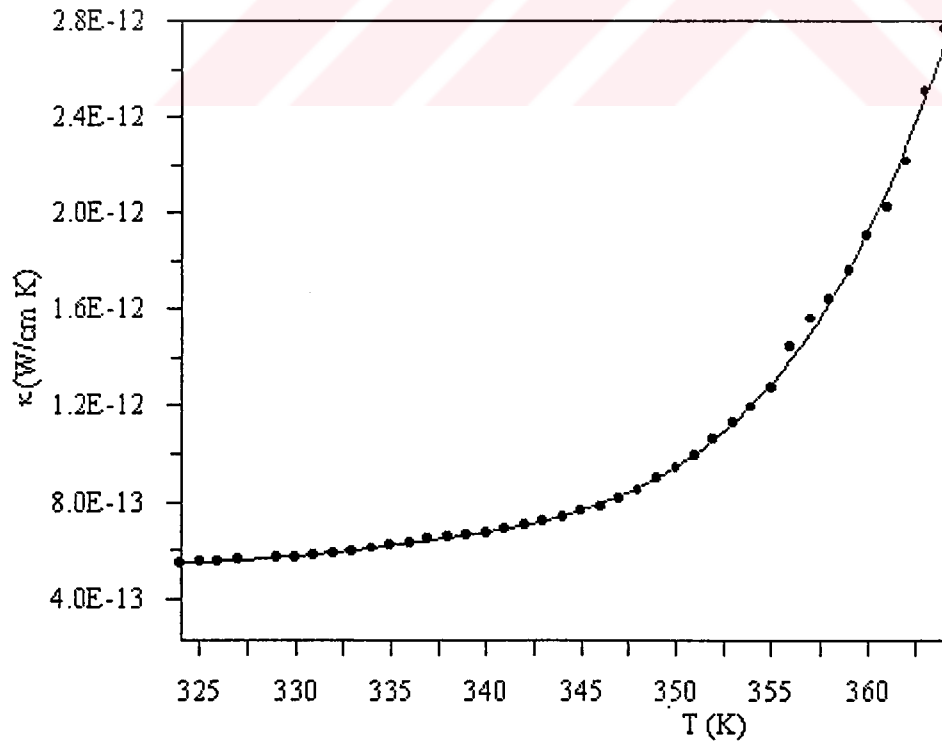
Şekil 4.57 F7 numunesine ait termal iletkenlik-sıcaklık değişimi



Şekil 4.58 F8 numunesine ait termal iletkenlik-sıcaklık değişimi



Şekil 4.59 F9 numunesine ait termal iletkenlik-sıcaklık değişimi

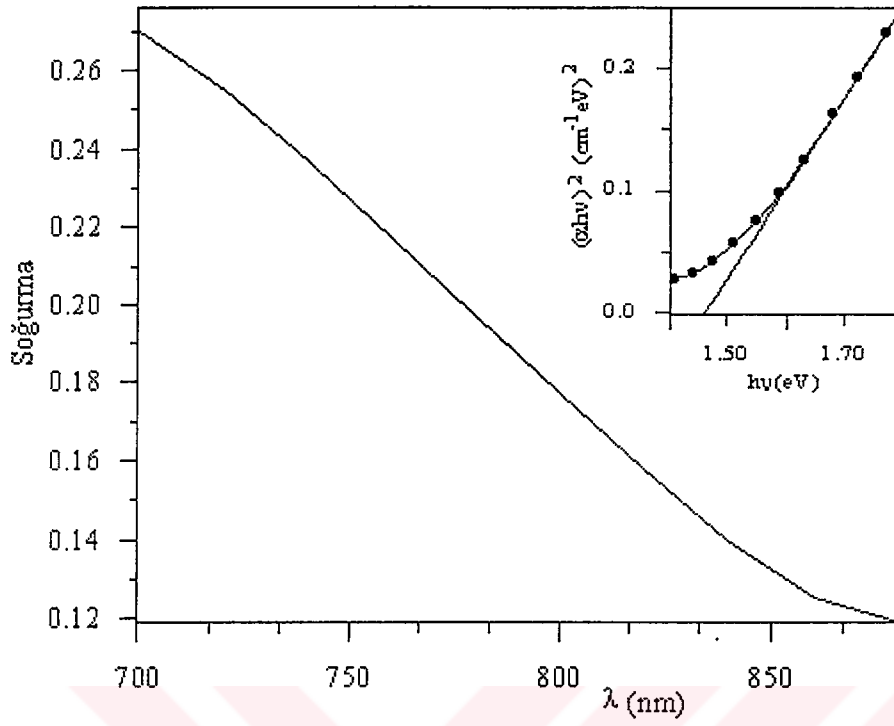


Şekil 4.60 F10 numunesine ait termal iletkenlik-sıcaklık değişimi

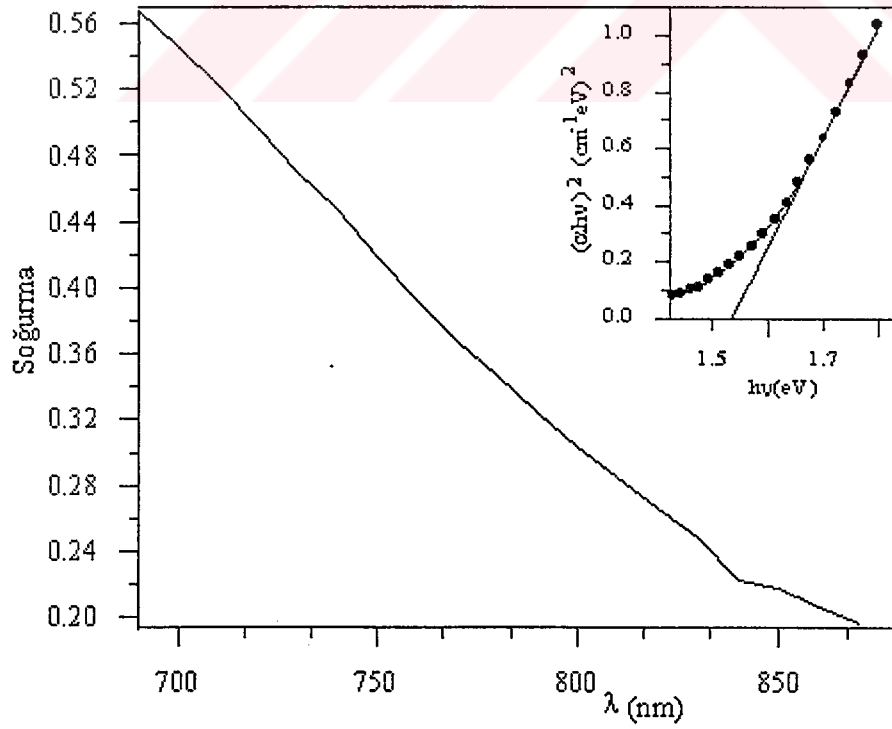
4.4. Optik Soğurma Özellikleri

Numunelerin soğurma spektrumları, oda sıcaklığında 200-1100 nm dalga boyu aralığında tarandı (Şekil 4.61-4.69). Soğurma spektrumu 1100 nm den büyük bölgeye düştüğü için F4 numunesi için soğurma spektrumu alınamadı. Elde edilen soğurma spektrumlarından numunelerin yasak enerji aralıklarını hesaplamak için 2.44 eşitliği kullanıldı. Yapılan analizler sonucunda tüm numuneler, $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ grafiğine uymaktadırlar. Böylelikle tüm numuneler doğrudan band aralığına sahiptirler, yani $k=0$ durumunda valans bandının maksimumu, iletim bandının minimumuna karşılık gelmektedir (Mott ve Davis, 1979; Oumous ve Hadiri, 2001, Pankove, 1971). Yüksek soğurma bölgesinden kaynaklanan geçişler valans bandı üzerindeki genişlemiş durumlardan iletkenlik bandı altındaki genişlemiş durumlara geçişlerden kaynaklanır (Smith, 1978).

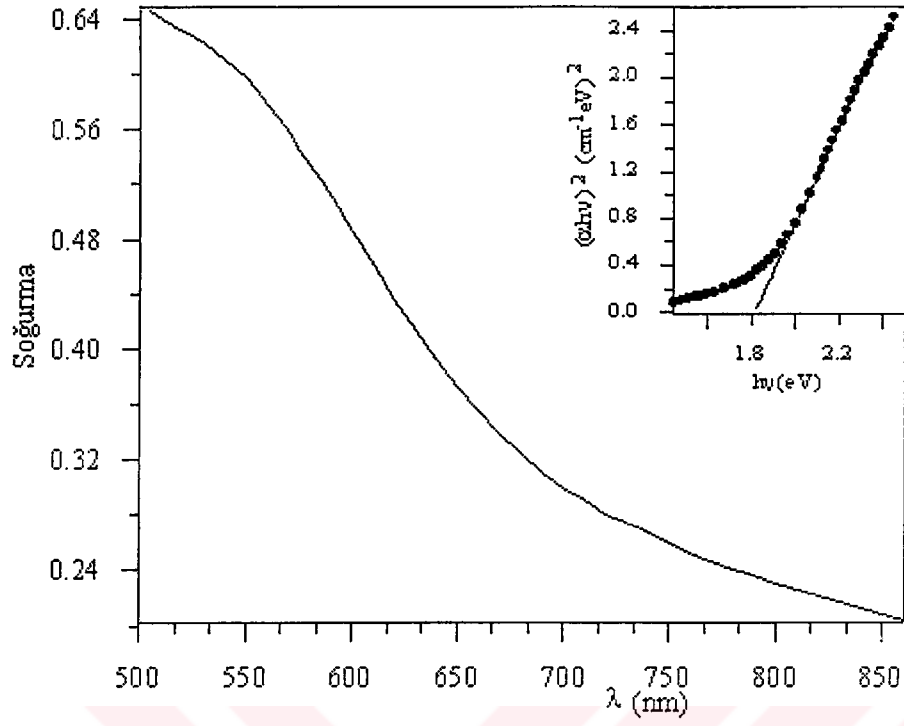
Amorf malzemelerde düzensizlik ve uygulanan elektrik alan sonucunda numunelerin enerji bandlarında band bükülmeleri yani band kuyruklanması oluşur. Bu band kuyruklanması, 2.52 eşitliği ile hesaplandı. Band kuyruklanması özellikle amorf yarıiletkenlerde meydana gelir ve bu da tuzak seviyelerinin genişliğine karşılık gelir. Soğurma spektrumlarından yararlanılarak F1, F2 ve F3 numuneleri için, $\ln \alpha = f(h\nu)$ grafikleri çizildi (Şekil 4.70-4.72) ve çizilen grafiklerin birinci bölgenin eğiminden, numuneler için Urbach enerjileri hesaplandı. Elde edilen değerler Tablo 4.9 da verildi. E_0 değerleri F1, F2 ve F3 numuneleri için hesaplandı. E_0 'ın en büyük değeri F3 numunesinde gözlenirken, en küçük değerde F2 numunesinde bulundu. Band kuyruklanması n-tipi malzeme olan F1 ve F2 numunesinde valans bandının altında oluşurken, p-tipi iletkenliğe sahip olan F3, numunesinde ise iletim bandının altında oluşmaktadır. Çünkü band kuyruklanması yarıiletken malzemelerde iletkenliğin tipine göre zıt bandlarda oluşur (Pankove, 1971; Mott ve Davis, 1979).



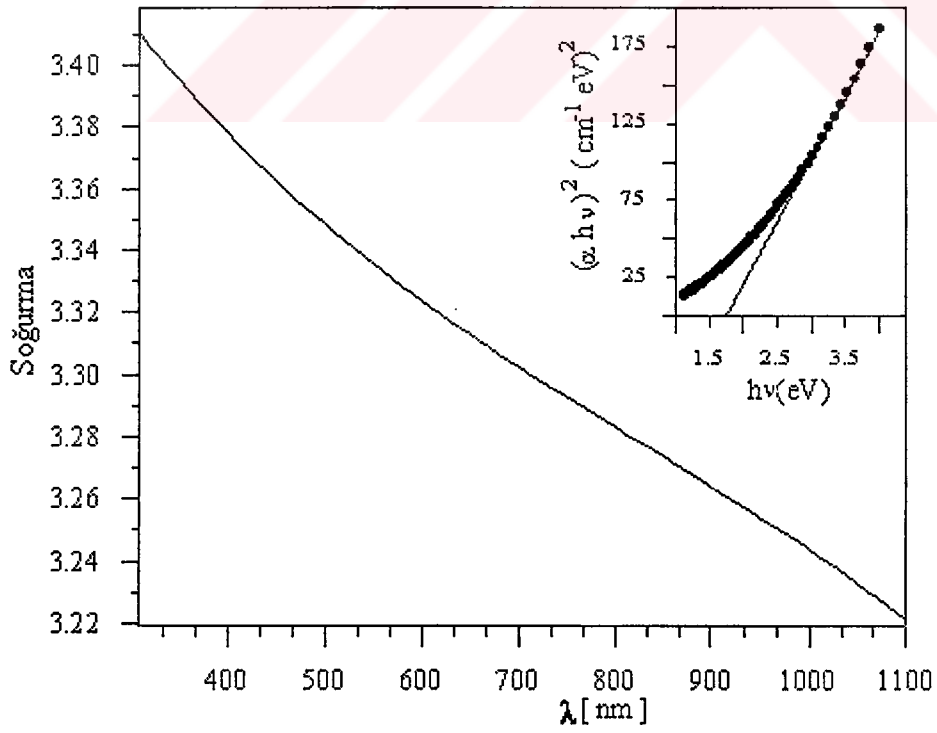
Şekil 4.61 F1 numunesine ait soğurma spektrumu.



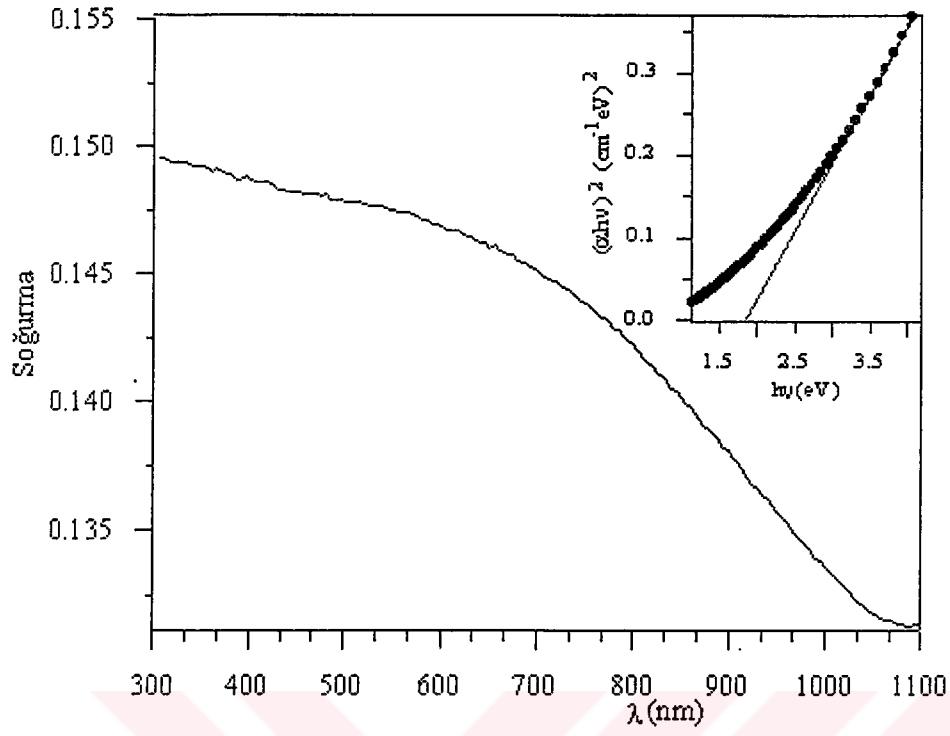
Şekil 4.62 F2 numunesine ait soğurma spektrumu.



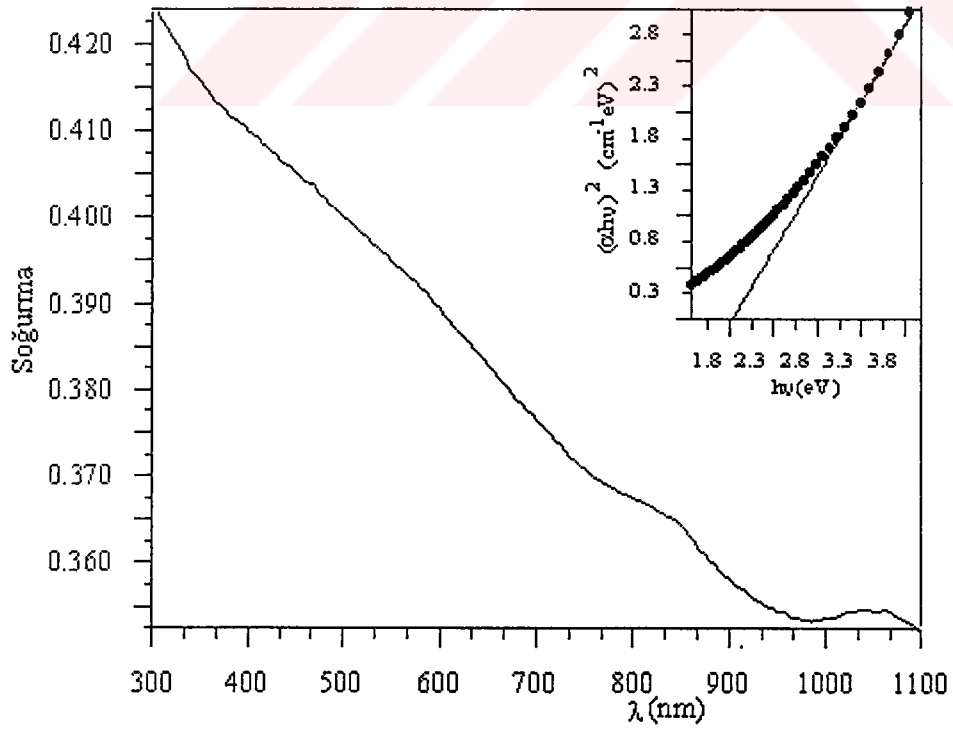
Şekil 4.63 F3 numunesine ait soğurma spektrumu.



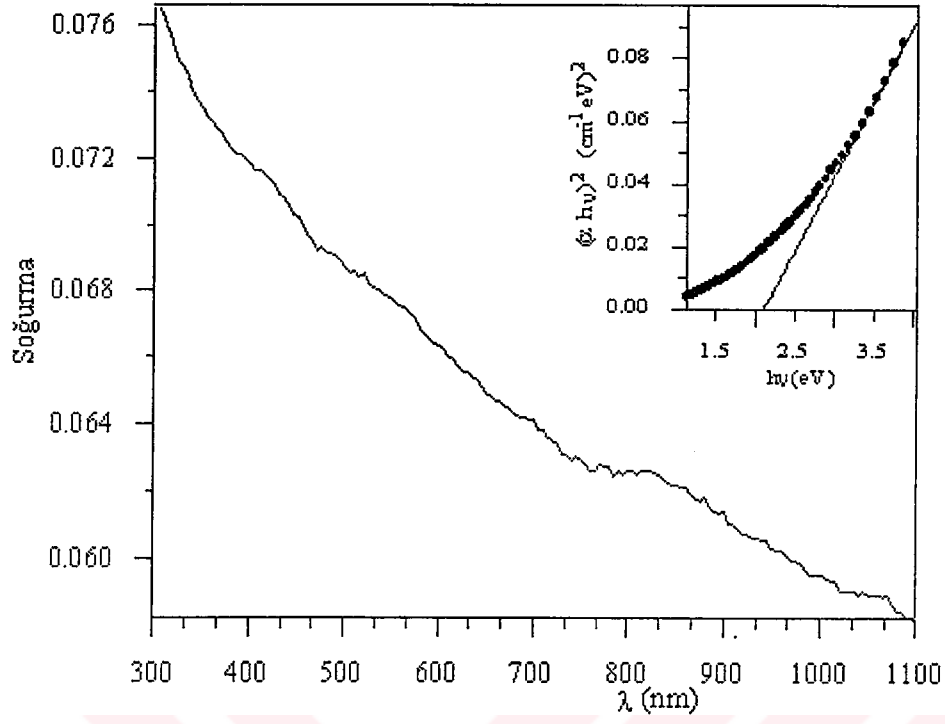
Şekil 4.64 F5 numunesine ait soğurma spektrumu.



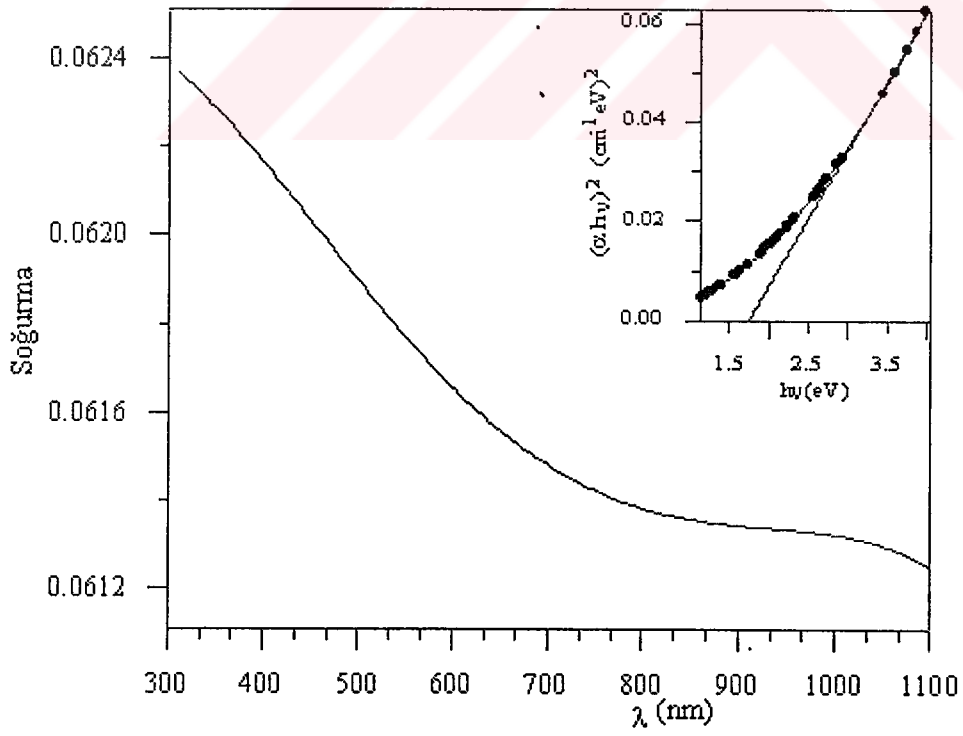
Şekil 4.65 F6 numunesine ait soğurma spektrumu.



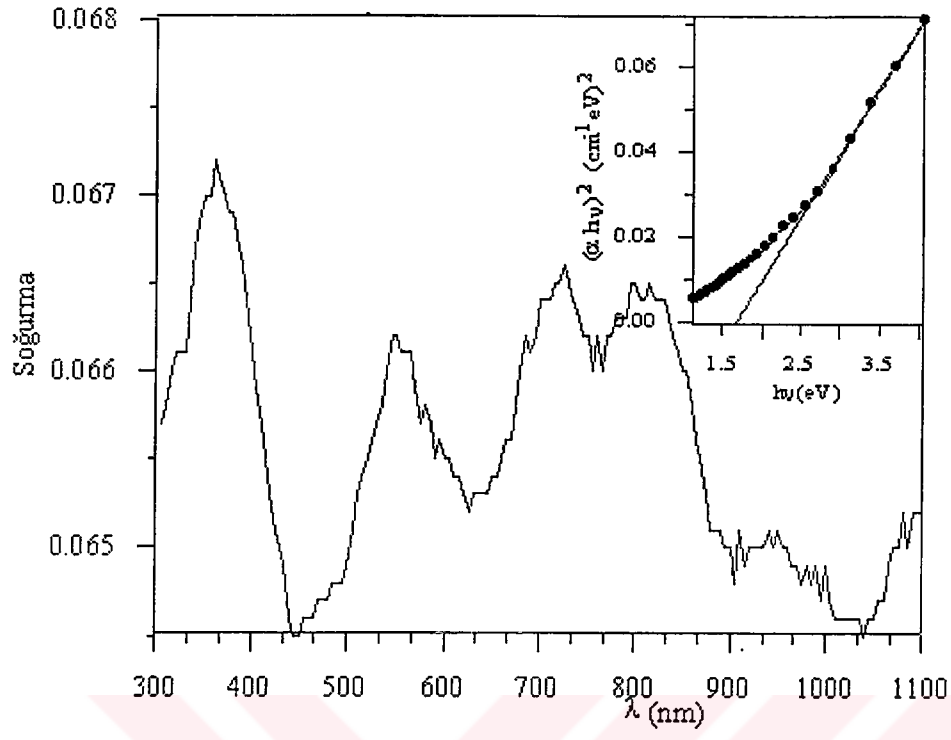
Şekil 4.66 F7 numunesine ait soğurma spektrumu.



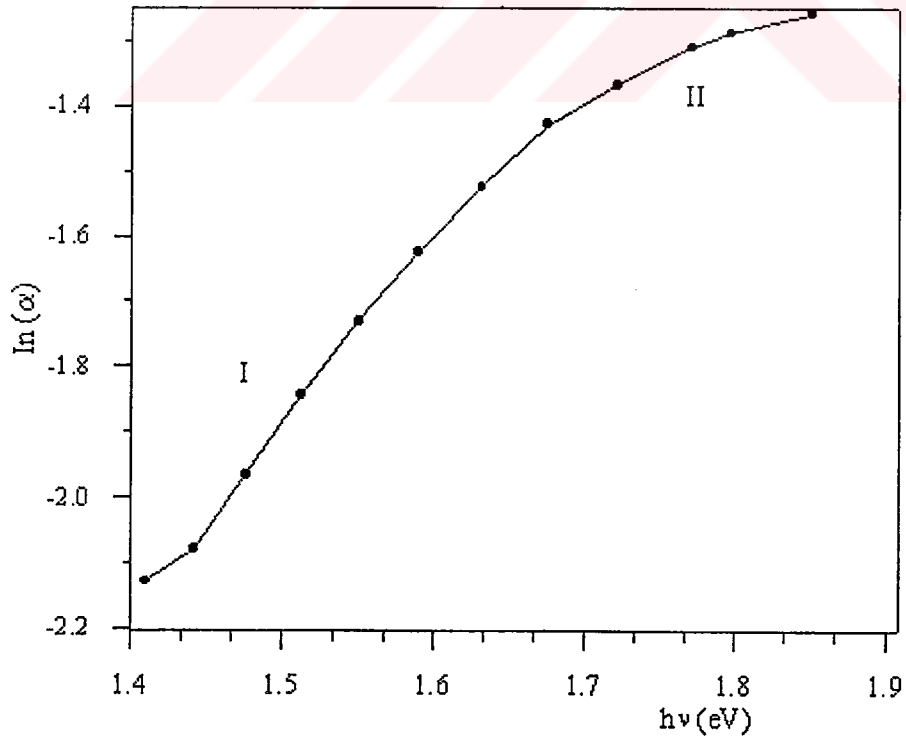
Şekil 4.67 F8 numunesine ait soğurma spektrumu.



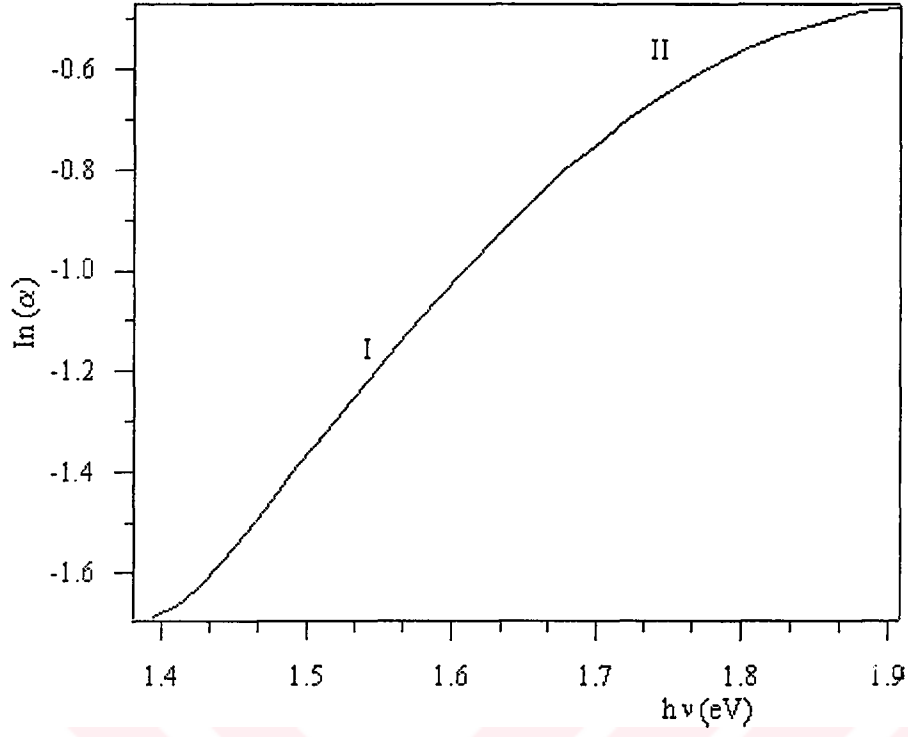
Şekil 4.68 F9 numunesine ait soğurma spektrumu.



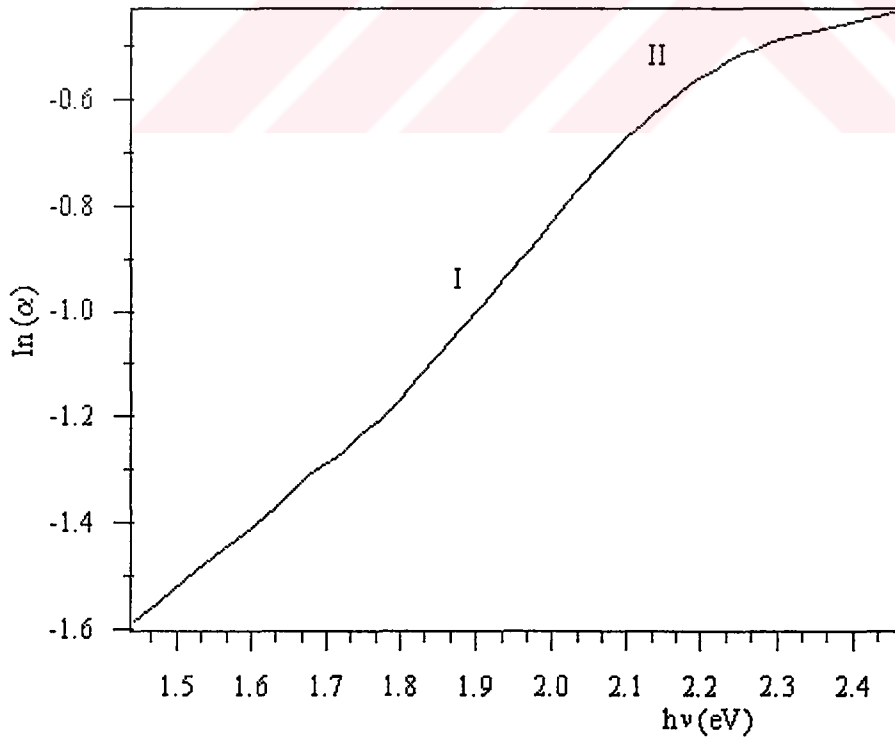
Şekil 4.69 F10 numunesine ait soğurma spektrumu.



Şekil 4.70 F1 numunesine ait $\ln\alpha$ - $h\nu$ değişimi



Şekil 4.71 F2 numunesine ait $\ln\alpha$ - $h\nu$ değişimi



Şekil 4.72 F3 numunesine ait $\ln\alpha$ - $h\nu$ değişimi

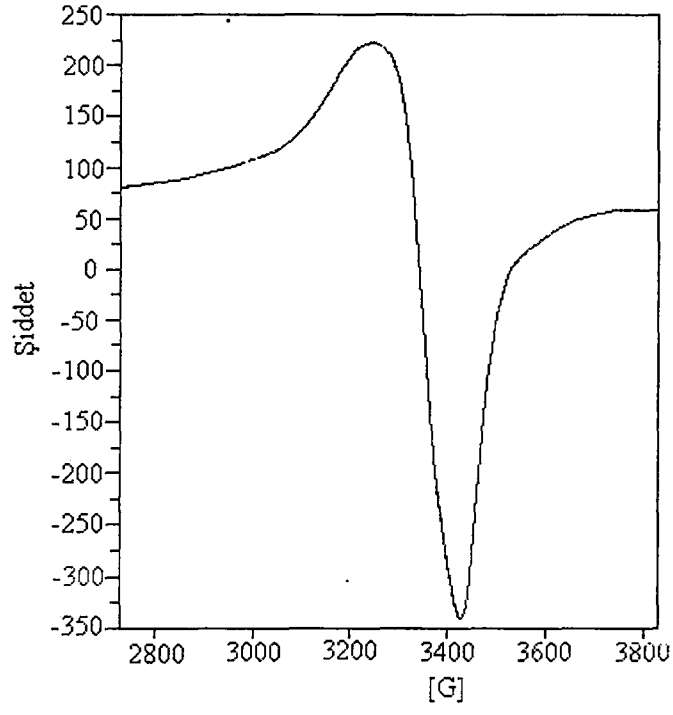
4.5. Manyetik Özellikler

Numunelerin manyetik özellikleri manyetik süseptibilite cihazında Gouy metodu ve ESR ile belirlendi. Gouy terazisi metoduyla yapılan ölçümlerden yararlanılarak numunelerin manyetik özellikleri araştırıldı. Yapılan ölçümlerde paramanyetik olan numuneler manyetik alan tarafında çekilirken, diyamanyetik özellikte olan malzemelerin manyetik alan tarafından itildikleri gözlenmiştir. Hesaplanan manyetik moment değerlerinden yararlanılarak numunelerdeki çiftleşmemiş elektron sayıları hesaplandı. Ölçümler sonucunda F1, F2, F3, F5 ve F7 numunelerinin paramanyetik özellik, F4, F6, F8, F9 ve F10 numunelerinin diyamanyetik özellik gösterdikleri bulundu.

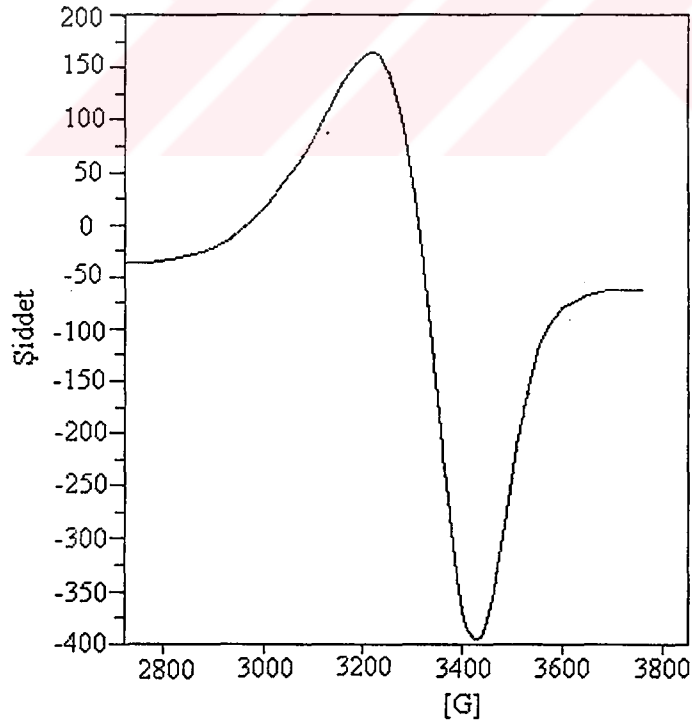
Öte yandan numunelerin ESR spektrumları da F1, F2, F3, F5 ve F7 numunelerin paramanyetik özellikte olduğunu desteklemiştir (Şekil 4.73-4.77). Elde edilen spektrumlardan, numuneler için g değeri, ΔB_{p-p} değeri ve A/B değerleri hesaplanmıştır ve bu değerler Tablo 4.10 de verilmiştir.

Tablo 4.10 Numunelerin ESR spektrumlarının parametreleri.

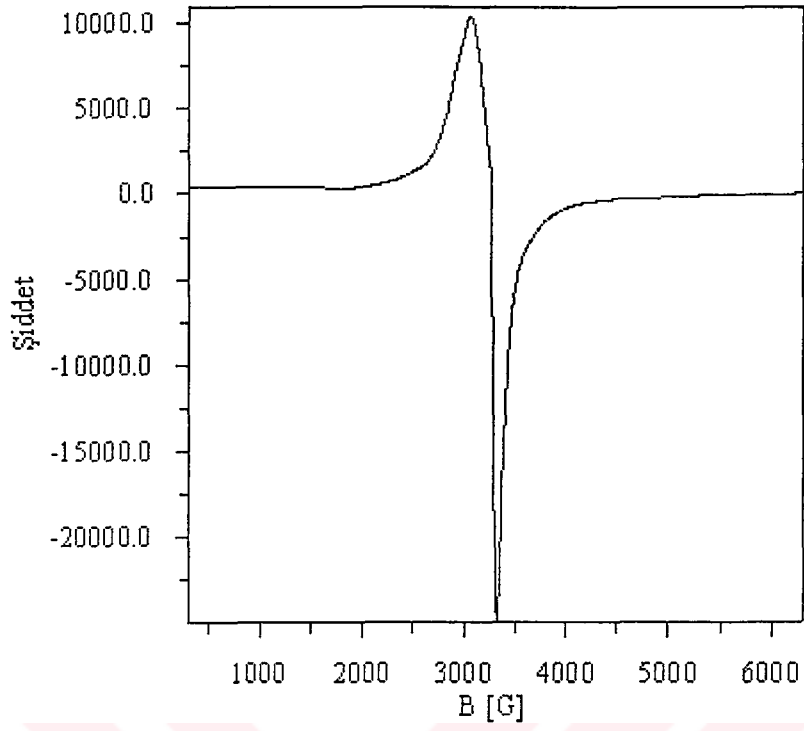
Numune	g	ΔB_{p-p} (G)	A/B	n
F1	2.12	212.5	0.35	1
F2	2.06	79.1	0.60	1
F3	2.10	252.2	0.71	3
F5	2.09	250	0.68	1
F7	2.16	1007.12	0.85	3



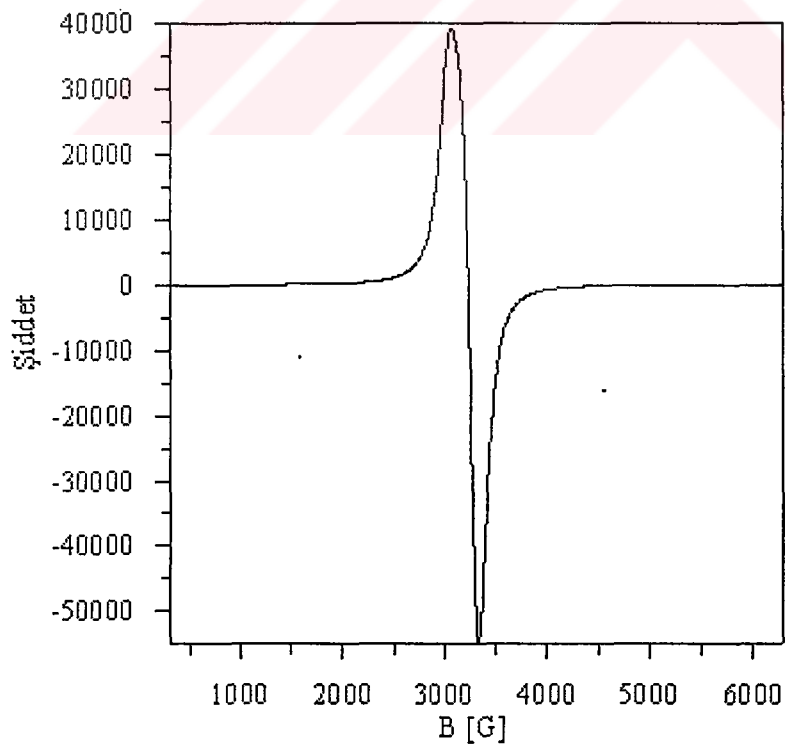
Şekil 4.73 F1 numunesine ait ESR spektrumu.



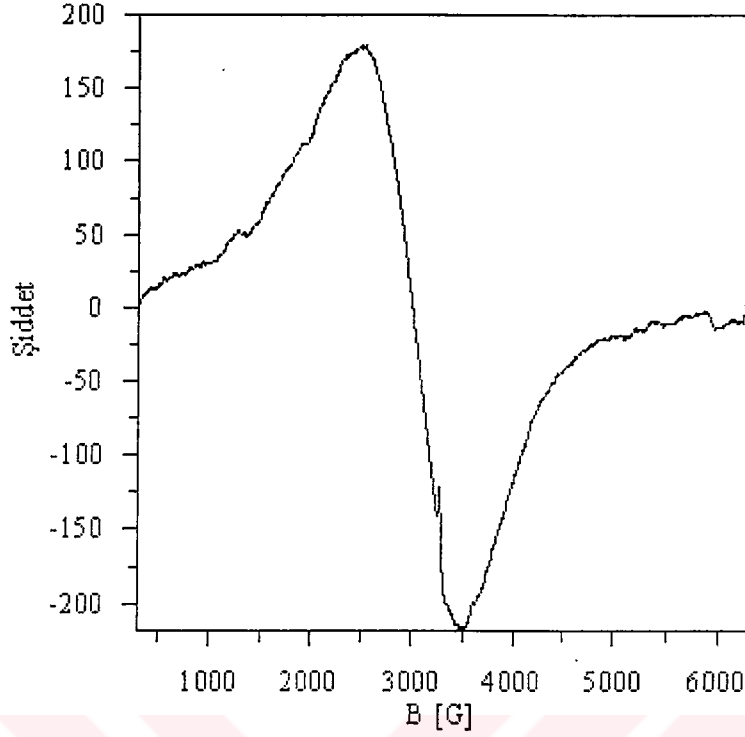
Şekil 4.74 F2 numunesine ait ESR spektrumu.



Şekil 4.75 F3 numunesine ait ESR spektrumu.



Şekil 4.76 F5 numunesine ait ESR spektrumu.



Şekil 4.77 F7 numunesine ait ESR spektrumu.

4.6. Elektriksel İletkenlik Tipinin Belirlenmesi

Yarıiletkenlerin elektriksel iletkenlik tipini belirlemenin birkaç yolu vardır. Bu çalışmada, termoelektrik güç, sıcak uç ve doğrultma metotları kullanıldı. Termoelektrik güç ve sıcak uç metodunda sıcaklık gradiyenti ile meydana gelen voltajın işaretine göre iletkenlik tipi belirlenir. Sıcak uç metodunda iki elektrot kullanılır. Bunlardan biri sıcak öteki ise soğuk uçtur. Sıcaklık gradiyenti oluşturulduğunda bu iki elektrot arasında meydana gelen voltajın işaretine göre iletkenlik tipi belirlenir. Doğrultma metodunda ise dört elektrot kullanılır. Bunlardan ikisine bir ac voltaj uygulanır ve öteki iki uç arasındaki potansiyel ölçülür. Bu uçlar arasındaki potansiyel $V > 0$ ise materyal n-tipi, $V < 0$ ise materyal p tipidir. Numunelerin iletkenlik tipleri sıcak uç, termoelektrik güç ve doğrultma metotlarıyla belirlendi. Ölçümler sonucunda, F1, F2, F4, F5, F6 ve F7 numuneleri n-tipi iletkenlik gösterirken, F3, numunesi p-tipi iletkenlik gösterdi. n-tipi iletkenliğe olan sahip numunelerde çoğunluk taşıyıcıları elektronlar olurken, p-tipi iletkenliğe sahip olanlarda ise çoğunluk taşıyıcıları boşluklardır. F8-F10 numuneleri ise katkısız yarıiletkenlik özelliğine sahip olduklarından dolayı sıcak uç ve termoelektrik güç ölçümlerinde net bir potansiyel farkı gözlenemedi. Bu da muhtemelen numunelerdeki elektron ve boşluk sayısının eşit olması yüzündendir.

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü ve Gazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü laboratuvarlarında sentezlenen (Şekerci, 1997; Şekerci ve Taş, 2000; Gömleksiz, 2000; Şekerci ve diğ., 2002; Özdemir ve Karacan, 2001) geçiş metal komplekslerinin elektrik ve elektronik özellikleri araştırıldı. F1-F10 olarak adlandırılan numunelerin X-ışını difraktogramları alındı ve analiz edilerek numunelerin kristal yapıları belirlendi. F1, F2, F3 numunelerinin amorf yapıda oldukları ve F4-F10 numunelerinin ise kristal yapıda oldukları bulundu. Bu numunelerin kristal yapıları, birim hücre parametreleri ve yansıma düzlemleri hesaplandı. F4, F5, F7-F10 numunelerinin triklinik yapıda oldukları ve F6 numunesinin ise monoklinik yapıda olduğu bulundu. Ayrıca X-ışını difraktogramlarından yararlanılarak kristal yapıda olan F4-F10 numunelerinin tane büyüklükleri hesaplandı. X-ışını difraktogramlarında gözlenen maksimum şiddetli pik malzemenin kristallenmesiyle ilgilidir. Pikin dar olması malzeme de kristallenmenin daha iyi olduğunu gösterir.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile alınan SEM mikrografları analizleri sonucunda, tane büyüklüklerinin düzensiz bir yapı sergilediği görüldü. Bu düzensizlik, numunelerin elektriksel iletkenliği üzerinde etkili olabilir. Taneler arası boşluk bazı numunelerde görülürken, bazılarında ise görülmemektedir. Taneler arası boşluklar malzemelerin elektriksel iletkenliğini etkiler (Mott ve Davis, 1979).

İletkenliğin sıcaklığa bağlılığı denklem 2.19 ile verilir. Denklemdaki σ_0 , ve ΔE değerlerinden yararlanılarak iletkenlik mekanizması belirlendi (Mott ve Davis, 1979). İletkenlik-sıcaklık ölçümleri sonucunda çizilen grafiklerde; F1 numunesinde I. bölgede katkılı (extrinsic) iletkenlik, II. bölgede katkısız (intrinsic) iletkenlik mekanizması mevcut iken, F2 numunesinde her iki bölgede de katkısız iletkenlik mekanizması mevcuttur. F1 numunesinin iletkenlik eğrisinin ikinci bölgesindeki aktivasyon enerji optik soğurmada hesaplanan yasak enerji aralığının yarısıdır. Bu ise II. bölge de katkısız iletkenliğin meydana geldiğini gösterir ve böylelikle numunelerin toplam iletkenliği hem gerçek hem de katkılı iletkenlikten kaynaklanır ve

$$\sigma = \sigma_{0\text{int}} e^{(-\Delta E_{\text{int}} / 2kT)} + \sigma_{0\text{ext}} e^{(-\Delta E_{\text{int}} / 2kT)}$$

eşitliği ile verilir. Denklemden hesaplanan σ_{oint} değeri de iletkenliğin katkısız (intrinsic) olduğunu, yani iletkenliğin serbest durumlarda meydana geldiğini gösterir. Katkısız iletkenlikte taşıyıcı yükün uyarılma valans bandından iletim bandındadır. Fakat F2 numunesindeki σ_{ext} değeri ise $8.5 \cdot 10^{-2}$ (S/cm) mertebesinde olup, bu da iletkenliğin tuzak seviyelerinden iletim bandına olduğunu gösterir ve ikinci bölgenin aktivasyon enerjisi tuzak seviyesinin enerjisine karşılık gelir. F3 ve F4 numunesi de Co(II) metalinin iki farklı kompleksidir. F3 numunesi amorf yapıda iken F4 numunesi polikristal yapıdadır. F3 numunesinde de iletkenlik katkılı iletkenliktir. Çünkü her iki bölgede de iletkenlik $E_g \approx 2\Delta E$ de başlamamıştır ve numune amorf yapıda olduğu için, aktivasyon enerjisi muhtemelen farklı tuzak seviyelerin enerjilerine karşılık gelir.

Eğer σ_0 değeri 10^3 - 10^4 S/cm aralığında ise iletkenlik serbest veya genişlemiş (extended) durumlarda meydana gelir, fakat daha küçük değerler iletkenliğin tuzak durumundan sıçrama ile meydana geldiğini gösterir (Mott ve Davis, 1979). Sıçrayış (hopping) iletkenliğinin meydana geldiği F5, F6, F7 numunelerinde elektron ve boşluk göçü sıçrama iletkenliğine katkıda bulunur ve elektronlar bir tuzak durumundan ötekine sıçrar. Elektronlar atomik polarizasyonu meydana getiren potansiyel duvarında geçici olarak tuzaklanırlar ve bunlar daha sonra termal uyarımayla daha yakın bir atomik yere uyarılarak iletkenliği sağlarlar. F5, F6 ve F7 numunelerinde σ_0 sırasıyla 7.97×10^{-3} , 3.3×10^{-3} ve 7.02×10^{-3} S/cm olarak bulundu. Bu değerler gözönüne alındığında F5, F6, F7 numunelerinde iletkenliğin, band sınırlarındaki tuzak seviyelerinden taşıyıcıların uyarılmasıyla meydana geldiği söylenebilir. Ayrıca, Mott'un iletkenlik bağıntısındaki, yük taşıma özelliklerinden sorumlu olan elektronların Fermi seviyesindeki durum yoğunluğu $N(E_F)$, sıçrama mesafesi (R), sıçrama enerjisi (W) gibi elektronik parametreler belirlendi (El-Wahabb, 2000). Aynı liganda sahip F5, F6, F7 numunelerinin $N(E_F)$ değerleri karşılaştırıldığında, durum yoğunlukları $F5 > F6 > F7$ şeklindedir. Sıçrama mesafeleri ise $F5 < F6 < F7$ şeklindedir. Sıçrama mesafesi küçük olan numunelerde sıçrayacak taşıyıcı yüklerin sayısı artacağından iletkenlikte artar. Yapılan ölçümlerde de sıçrama mesafesi küçük olan F5 numunesinin iletkenliği F6 ve F7 numunelerinkinden büyük olarak bulundu. $\ln \sigma - T^{-1/4}$ grafiklerinin eğiminden bulunan T_0 değeri numunelerdeki düzensizliğin derecesi olup küçük olması durumunda iletkenlik büyük olur. Cu(II) metali içeren F5 numunesinin T_0 değeri, Ni(II) ve Co(II) içeren F6 ve F7 numunelerine göre daha küçük olarak hesaplandı. F5, F6 ve F7 numuneleri için

aktivasyon enerjileri $\Delta E_{Cu} < \Delta E_{Ni} < \Delta E_{Co}$ olarak bulundu. Bu durum komplekslerin yapılarına bağlı olarak açıklanabilir;

a) Burada muhtemelen kompleksteki metalin atom numarası etkindir. Çünkü kristal alan ve moleküler orbital teorisine göre, elektronegatif metal iyonları ligandları daha çok çekeceklerinden d orbitalleri daha çok yarılr. yani $10D_q$ yarıma enerjisi daha çok elektronegatif olan (yani iyon yarıçapı büyük olan) Cu(II) de $10D_q$ 'nın daha büyük olması beklenir. $10D_q$ 3. periyot üzerinde sol tarafa doğru bir miktar ayrılır, çünkü iyon çapı sol tarafa doğru artar. Bundan dolayı 3d orbitalleri en fazla Cu(II) de yarılr (t_{2g} , e_g şeklinde) ve e_g 'nin enerjisi daha yüksek olacağından burada bulunan elektronlar daha kolay koparılabilir. Bu da atom numarası büyük olan metalleri içeren aynı ligandlı komplekslerin aktivasyon enerjisinin daha küçük olmasını gerektirir (Shriver ve diğ., 1994).

b) Aktivasyon enerjilerinin büyük veya küçük olması valans bandı ile iletim bandı arası elektronik geçişlere de bağlıdır. Bakır ve nikel komplekslerinin aktivasyon enerjilerinin düşük olması, sıcaklıkla meydana gelen elektron sıçramalarıyla ilgilidir. Bu da alıcı ve verici moleküller arasındaki zayıf elektronik geçişler sonucu oluşur. Yasak enerji aralığının genişliği atomların dış elektronları arasındaki bağlanma, yani kristallerdeki atomlar arası uzaklığa bağlıdır. Atomlar arası uzaklık artarken bağlanma azalır. Metalin atom numarasının büyümesiyle atom yarıçapı büyür ve ligand-metal arası elektron geçişi kolay olur. Bu yüzden elektron alışverişinin kolay olması komplekslerin yasak enerji aralığının küçük olmasına neden olur. Teorik olarak, yük/yarıçap oranı gözönüne alındığında, yük/yarıçap oranının artması ile, metal iyonlarının hacmi azalacağından metal komplekslerinin kararlılığı artar. Komplekslerin kararlılığının artması ile ligand molekülündeki elektronların sayısı artacağından iletkenlik de artar (Purcell ve Kotz, 1977).

F8, F9 ve F10 numunelerinin iletkenlik sıcaklık grafiklerine bakıldığında, F8 ve F9 numuneleri tek iletkenlik bölgesi gösterirken, F10 numunesi iki iletkenlik bölgesi göstermiştir. Numunelerin iletkenlik mekanizmalarını belirlemek için numunelerin aktivasyon enerjileri, E_g yasak enerji aralığıyla karşılaştırıldı ve optik soğurmanın yaklaşık $2\Delta E$ de başladığı görüldü. Bu da numunelerde katkısız iletkenliğin meydana geldiğini gösterir. Aynı şekilde, numuneler için hesaplanan σ_0 değerleri de iletkenliğin serbest durumlarda meydana geldiğini göstermektedir. F10 numunesinde birinci bölge

322-347 K sıcaklık aralığında oluşurken, ikinci bölge 347-363 K sıcaklık aralığında oluşmuştadır, yani <347 K de katkısız (extrinsic) iletkenlik meydana gelirken, >347 K sıcaklık bölgesinde katkısız iletkenlik meydana gelmiştir. Numuneler oda sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda iletme geçmektedirler. Bu da muhtemelen oda sıcaklığında yeterli taşıyıcı konsantrasyonuna sahip olmamasındandır ve uygulanan elektrik alanın ve termal enerjinin yetersiz olmasındandır. Numunelerdeki taşıyıcı yüklerin mobiliteleri $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ mertebesinde dir. Bu değerlerde inorganik yarıiletkenler için tipik değerlerdir (Gutmann ve Lyons, 1967).

Numunelerin direnç sıcaklık ölçümlerinde ise, numunelerin elektriksel dirençlerinin sıcaklık artışıyla azaldığı görüldü. Bu da tipik bir yarıiletkenlik özelliğidir. Çünkü yarıiletken malzemelerin elektriksel iletkenlikleri sıcaklık artışıyla azalır.

Numunelerin aktivasyon enerjilerinin düşük veya yüksek çıkması muhtemelen yapıdaki moleküler arası veya moleküler içi elektronik geçişlerle de açıklanabilir. Genellikle numunelerin düşük aktivasyon enerjisi göstermesi moleküler arası elektronik geçişlerle olurken, yüksek aktivasyon enerjileri ise moleküler içi elektronik geçişlerle ilgilidir. Komplekslerde, π -elektronlarının moleküller içi geçişlerinde, eğer atomik orbitaller aynı enerji seviyesinde ise elektronlar bir atomik yerden başka bir atomik yere atlayarak hareket ederler. Taşıyıcı yüklerin moleküller arası geçişinde orbitallerin üst üste binmesi sonucunda π -elektronları kompleks molekülleri arasında aynı enerji seviyelerinde bir büyük molekülden başka birine atlayarak hareket ederler. Eğer molekül içinde uyarılan taşıyıcı yüklerin bir potansiyel engelle geciktirildiği kabul edilirse, bu durumda moleküller içi aktivasyon enerjisinin yüksek olması beklenir. Bu gecikme durumunda, iletkenliğin ilk adımı moleküller arası geçişlerle olur ve böylelikle düşük aktivasyon enerjileri moleküller arası geçişe karşılık gelir (Kao ve Hwang, 1981; Aydoğdu ve diğ., 2002).

Yapılan ölçümlerde, numuneler için termal iletkenliğin elektronik kısmı hesaplandı ve termal iletkenliğin elektronik kısmı, termal iletkenlik katsayısının elektrik iletkenlik katsayısına oranı olarak verilen Wiedemann-Franz kanununa göre açıklandı (Kittel, 1996).

Termal iletkenlik ölçümlerinde, F1-F10 numunelerinde termal iletkenliğin büyük bir kısmı malzemedeki serbest elektronlarla sağlanır ve termal iletkenlikleri sıcaklıkla artar. Numunelerin termal iletkenliği numunelerin aktivasyon enerjileriyle de

ilgilidir, yani enerji aralığı küçük olan malzemelerde, elektronlar termal uyarılmayla kolaylıkla uyarılırlar.

Optik ölçümler sonucunda, numunelerin yasak enerji aralıklarının 1.46-2.03 eV aralığında ve direkt (doğrudan) band yapısına sahip oldukları bulundu. İletkenlik sıcaklık eğrilerinde hesaplanan aktivasyon enerjisi ile yasak enerji aralığı değerleri karşılaştırılarak numunelerin iletkenlik mekanizmaları belirlendi. Aynı liganda sahip olan metal komplekslerinde metal atomu ile yasak enerji aralıklarının değiştiği gözlemlendi. F5, F6 ve F7 numunelerinde atom numaraları $Cu_{AN} > Ni_{AN} > Co_{AN}$ iken yasak enerji aralıkları $E_{gCo} > E_{gNi} > E_{gCu}$ olarak bulunmuştur. Benzer şekilde F8, F9 ve F10 numunelerinde ise atom numaraları $Hg_{AN} > Cd_{AN} > Zn_{AN}$ iken yasak enerji aralıkları $E_{gZn} > E_{gCd} > E_{gHg}$ şeklindedir. Bu da numunelerin yasak enerji aralıkları üzerinde metallerin atom numaralarının etkili olduğunu gösterir yani artan atom numarası ile yasak enerji aralıkları azalmaktadır. Amorf olan F1, F2 ve F3 numunelerinin yasak enerji aralıklarının da tuzak seviyeleri olduğundan Urbach kuralı ile tuzak seviyelerinin genişlikleri hesaplandı. Tuzak seviyelerinin genişlikleri numuneler için $E_{OF3} > E_{OF1} > E_{OF2}$ şeklinde ve oda sıcaklığındaki iletkenlikleri ise $\sigma_{25}(F2) > \sigma_{25}(F1) > \sigma_{25}(F3)$ olarak bulundu. Bu da azalan E_o değerleri ile iletkenliğin arttığını gösterir.

Manyetik özellikleri belirleme ölçüm sonuçlarında F1, F2, F3, F5 ve F7 numunelerinin paramanyetik özellikte oldukları bulundu. Numunelerin oda sıcaklığındaki ESR spektrumlarında bir rezonans gözlemlenmiş ve bu rezonans piki için g değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan g değerleri ise 2.06-2.16 aralığında ve serbest elektronunkine yakındırlar. g değerleri arasındaki fark muhtemelen elektronların serbestlikleri ile ilgilidir. ΔB_{p-p} ESR çizgi genişliği değeri, aynı liganda sahip olan komplekslerde artmıştır. Burada muhtemelen yapıdaki metal atomu etkindir. Numunelerin çizgi genişlikleri karşılaştırıldıklarında, çizgi genişliği dar olan komplekslerde iletkenliğin daha büyük oldukları görüldü, yani, $\Delta B_{p-p}(F1) > \Delta B_{p-p}(F2)$ iken oda sıcaklıklarındaki iletkenlikleri $\sigma_{25}(F2) > \sigma_{25}(F1)$ şeklindedir. Ayrıca azalan çizgi genişliğiyle ile numunelerin aktivasyon enerjileri azalmıştır. $\Delta B_{p-p}(F2) < \Delta B_{p-p}(F1)$ iken aktivasyon enerjileri $\Delta E_{F2} < \Delta E_{F1}$ şeklindedir. F5 ve F7 numuneleri için çizgi genişlikleri $\Delta B_{p-p}(F5) < \Delta B_{p-p}(F7)$ iken aktivasyon enerjileri $\Delta E_{F5} < \Delta E_{F7}$ olarak bulunmuştur. Ayrıca, aynı liganda sahip olan komplekslerde çizgi genişliklerinin

çiftleşmemiş elektron sayısı ile arttığı görüldü. Buna bağlı olarak aktivasyon enerjileri arttığından, metal atomu komplekslerin aktivasyon enerjisi üzerinde etkilidir.

Bu çalışmada, komplekslerin elektronik parametrelerinin komplekslerin kimyasal yapılarına bağlı olarak değiştiği bulundu. Bu parametreler aynı metal atomuna, bir ligandtan birden fazla bağlanarak değiştirilebilirken, aynı metal atomuna farklı ligandlar bağlanarak da değiştirilebilir. Komplekslerde meydana gelen iletkenlik mekanizmaları da komplekslerin kimyasal yapısına bağlı olarak değişmektedir. İletkenlik mekanizmaları metal ligand arası veya ligand metal arasında veya kompleks molekülleri arasında meydana gelebilir. Bu iletkenlik mekanizmaları katkılı veya katkısız bir yarıiletkendeki mekanizmalara karşılık gelebilir. Öte yandan bu komplekslerde sıçrayışla iletkenlik mekanizmaları da meydana gelmektedir. Bu mekanizma komplekslerin hem amorf olması durumunda hem de kristal olması durumunda meydana gelebilir. Kompleksin amorf olması durumunda sıçrayışla iletkenlik mekanizması yasak enerji aralığındaki tuzak seviyelerinde meydana gelirken, fakat kristal olması durumunda ise tane sınırlarında meydana gelir. Yarıiletkenlik özellik gösteren bu tür komplekslerde merkez iyonu da önemlidir. Merkez iyonu yarıiletken kompleks malzemenin aktivasyon enerjisini ve yasak enerji aralığı değerini önemli ölçüde etkileyebilir. Genellikle kristal olan Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinde aktivasyon enerjisi en düşük Cu(II) metalin de olmaktadır. Fakat komplekslerin amorf olmaları durumunda bu durum değişebilir. Çünkü bu durumda aktivasyon enerjisi yasak enerji aralığında tuzak seviyelerin enerjisine karşılık gelebilir.

Elde edilen tüm ölçümler değerlendirildiğinde, çalışmada kullanılan metal kompleksleri bir yarıiletken malzemenin tipik özelliklerini göstermektedirler. Çünkü hesaplanan elektronik parametreler yarıiletkenlerin elektronik parametreleri bölgesindedirler ve bu kompleksler inorganik yarıiletken malzemeler olarak adlandırılırlar (Aydoğdu ve diğ., 2001, Aydogdu ve diğ., 2002a, Aydoğdu ve diğ. 2002b). Bu malzemelerden Schottky ve ışık yayan diyot (LED) gibi elektronik devre elemanları tasarlanabilir.

6. KAYNAKLAR

- Aggour, Y.A., Aziz M.S. ve Youssif, M.I., 2000, Electrical and magnetic properties of coordinated polymers of poly(ethylene glycol) allenyl methyl ether with iron chloride, **Polymer Testing**, **19**, 919-925.
- Amany, M.A.I., 1992, Electrical and thermal behaviour of, some Schiff bases and their charge transfer complexes with acidic acceptors, **Thermochimica**, **197**, 211-217.
- Aydoğdu, Y., 1994, III-V Grubu Bileşiklerin Elektrik/elektronik Özelliklerine Dislokasyonların Elastik Zorlanma Enerjisinin Etkisinin İncelenmesi, **Doktora Tezi**, F. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Aydogdu Y., Yakuphanoglu F., Aydogdu, A., Sekerci, M., Balcı, Y. ve Aksoy, I., 1999a, X-Ray Diffraction studies, electrical and optical properties of some metal complexes of the ligand including 1-amino-3-(n-benzylamino) propane, **Synthetic Metals**, **107**, 191-196.
- Aydogdu, Y., Yakuphanoglu, F., Aydogdu, A., Sekerci, M. ve Alkan, C., 1999b, Electrical Conductivity Properties Of Some Metal Complexes Of The Ligands Including 1,3-Dioxocycloalcane and Alkylamino Groups, **Balkan Physics Letter**, **7**, **4**, 294-299.
- Aydogdu, Y., Yakuphanoglu, F., Aydogdu, A., Saydam, S, Sekerci, M. ve Boydag, F.S., 2001a, Metal Complexes Of (LH₂) Ligand: 8,9-Bis(Hydroxyimino)-4,7,10,13-Tetraaza-1,2,15,16-O- dicyclopentylidenehexadecane. crystal structure, electrical and optical properties, **Synthetic Metals**, **122/2**, 331-337.
- Aydogdu, Y., Yakuphanoglu, F., Aydogdu, A., Temel, H., Sekerci M. ve Hosgoren, H., 2001b, Electrical and optical properties of inorganic complexes (C₃₆H₇₆N₂O₉ClNa) and (C₁₄H₁₂N₂O₄TEBr₂) , **Solid State Sciences**, **3**, 377-382.
- Aydogdu, Y., Yakuphanoglu, F., Aydogdu, A., Tas, E. ve Cukurovali, A., 2002a, Electrical and optical properties of newly synthesized glyoxime complexes, **Solid State Sciences**, **4**, 879-883.
- Aydogdu, Y., Yakuphanoglu, F., Aydogdu, A., Skerci, M., Alkan,, C., Aksoy, I., 2002b, Electrical and optical properties of newly synthesized glyoxime complexes, **Materials Letters**, **54**, 352-358.

- Balasubramanian, K., 1990, Electronic structure of (GaAs)₂, **Chemical Physics Letters**, **171**, (1), 58-62.
- Berges, P., Kudnig, J., Klar, G., Martinez, E.S. ve Calleja, R.D., 1992, Structure, electrical conductivity and dielectric relaxation of the phenothiazine-tetracyanoethene 1:1 complex. **Synthetic Metals**, **46**, 207-219.
- Blatt, F.J., 1968, **Physics of Conduction in Solids**. Mc-Graw Hill, New York.
- Brune, A. ve Wagner, J.B., 1995, The electrical conductivity of single and polycrystalline copper (I) chloride, **Materials Research Bulletin**, **30**, 5, 573-579.
- Chopra, K.L., Das, S.R., 1983, **Thin Film Solar Cells**, Plenum Press, New York and London.
- Dikici, M., 1993, **Katıhal Fiziğine Giriş**, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları, Samsun.
- Elliott, S.R., 1990, **Physics of Amorphous Materials**, John Wiley and Sons, Inc., New York.
- El-Shekeil, A., Al-Maydama, H., Al-Karbooly, A. ve Khalid, M.A., 1999, DC electrical conductivity of poly(4-amino-2,6-pyrimidinodithiocarbamate) and its metal complexes, **Polymer**, **40**, 2879-2887.
- El-Shekeil, A., Khalid, M.A., Al-Maydama, H. ve Al-Karbooly, A., 2001, DC electrical conductivity of polydithiooxamide-metal complexes, **European Polymer Journal**, **37**, 575-579.
- El-Wahabb, E-Abd, 2000, Electrical and optical properties of Sb₃₁Se₃₆Ag₃₃, **Vacuum**, **57**, 339-349.
- Farges, J.P., 1994, **Organic Conductors**, Marcel Dekker, New York.
- Firoz Hasan, S.M., Subban, M.A., Mannan, Kh.M., 2000, The optical and electrical properties of copper indium di-selenide thin films, **Optical Materials**, **14**, 329-336.
- Gündüz, 1997, **İnstrümental Analiz**, Bilge Yayıncılık Tercüme ve Dağıtım, Ankara.

- Gömleksiz, M., 2000, 6,7-O-sikloheksiliden-1-amino-4-aza heptan ligandının Co, Ni, Cu metallerinin sülfat ve nitrat tuzları ile komplekslerinin sentezi ve incelenmesi, **Yüksek Lisans Tezi**, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Gutmann, F. ve Lyons, L.E.. 1967, **Organic semiconductors**, John Wiley and Sons. Inc, London.
- Ienco, A., Mealli, C., Paoli, P., Dodoff, N., Kantarci, Z., ve Karacan, N., 1999, Structure and vibrational spectroscopy of methanesulfonic acid hydrazide: and experimental and theoretical study, **New J. Chem.**, **23**, 1253-1260.
- Kaiser, A.B., 2001, Electronic transport properties of conducting polymers and carbon nanotubes, **Report on Progress in Physics**, **64**, 1-49.
- Kao, K.C. ve Hwang, W., 1981, **Electrical Transport in Solids with Particular Reference to Organic Semiconductors**, Pergamon Press, Oxford.
- Kittel, C., 1986, **Introduction to Solid State Physics**. 6 Th Edition, John Wiley & Sons, Inc. New York.
- Kodam, K., Koshiha, T., Yamato, H. ve Wernet, W., 2001, Electrical charge transport in polypyrrole/sulfated poly(β -hydroxethers) blends, **Polymer**, **42**, 1533-1539.
- Krinichnyi, V.I., 2000, 2-mm waveband electron paramagnetic resonance spectroscopy of conducting polymers, **Synthetic Metals**, **108**, 173-222.
- Lubianiker, Y. ve Balberg, I., 1997, Observation of a Meyer-Neldel rule for hopping conductivity, **Phys. Stat. Sol.(b)**, **205**, 119-124.
- Martinez, E.S., Calleja, D., Bergers, P., Kudnig, J. ve Klar, G., 1989, Structure electrical conductivity and dielectric relaxation of 1,2-dimethoxybenzene-tetracyanoethene 1:1 complex, **Synthetic Metals**, **32**, 79-89.
- Masoud, M.S. ve Khalil, E.A., 1986, Conducting properties of some azo complexes, **Reactivity of Solids**, **2**, 269-276.
- Masoud, M. S., El-Enein, S. A. ve El-Shereafy, E., (1991). Electrical conductivity properties of some o-substituted arylazo-barbiturate complexes at different temperatures. **Journal of Thermal Analysis**, **37**, 365-373.

- McKelvey, J.P.. **Solid State and Semiconductor Physics**, 1966, Harper and Row Publishers, New York.
- Moharram, M.A., Soliman, M.A. ve El-Gendy, H.M., 1997, Electrical conductivity of poly(acrylic acid) polycrylamide complexes, **Journal of Applied Polymer Science**, **68**, 2049-2055.
- Moharram, A.H., Hafiz, M.M. ve Salem, A.. 2001, Electrical properties and structural of thermally co-evaporated CuInSe films, **Applied Surface Science**, **172**, 61-67.
- Moss, T.S., 1959, **Optical Properties of Semiconductors**. Academic Press, New York.
- Mott, N.F. ve Davis, E.A., 1979, **Electronic Processes in Non-Crystalline Materials**, Clarendon Press Oxford.
- Narayana Unni, K.N. ve Menon, C.S., 2000, Electrical, optical and structural on nickel phthalocyanine thin films, **Materials Letters**, **45**, 326-330.
- Natsuaki, K., Nakano M., Matsubayashi, G. ve Arakawa, R., 2000, Preparation and spectroscopic properties of bis(2,2'-bipyridine)-ruthenium(II) complexes and related complexes with sulfur-rich dithiolato ligands and electrical conductivities of their oxidized species, **Inorganica Chimica Acta**, **299**, 112-117.
- Nicollian, E.H. ve Brews, J.R., 1982, **MOS (Metal oxide semiconductor) Physics and Technology**, John Wiley and Sons Inc. New York.
- Oumous, H. ve Hadiri, H., 2001, Optical and electrical properties of annealed CdS thin films obtained from a chemical solution, **This Solid Films**, **386**, 87-90.
- Özdemir, Ü. ve Karacan, N., 2001, **XV Ulusal Kimya Kongresi**, İstanbul.
- Pankove, J.I., 1971, **Optical Processes in Semiconductors**, Prentice-Hall, Inc. Englewood cliffs, New Jersey.
- Purcell, K.F. ve Kotz, J.C., 1977, **Inorganic Chemistry**, W.B. Saunders Company, London.
- Schroder, D. K. 1990, **Semiconductor Material and Device Characterization**, John Wiley&Sons, Inc., New York.
- Serin, N., 1990, **Entegre Devreler**, Ankara Üni. Fen-Fak. Birinci Baskı, Ankara.

- Shklovskii B.I. ve Efros, A.L., 1985, **Electronic Properties of Semiconductors**, Springer-Verlag, Berlin.
- Shriver, D.F., Atkins; P.W. ve Langford, C.H., 1994, **Inorganic Chemistry**, Second Edition, Oxford University Press, Oxford.
- Smith R.A., 1978, **Semiconductors**. Second edition, Cambridge, Univevesity Press, Cambridge.
- Singh N. ve Gupta S., 1999a, Electrical conductivity and molecular properties of organodithioheterobimetallics(PhHg)₂(M(dithio)₂)(M=Ni,Cu,Zn:dithio=isomaleo nitriledithiolate (i-MNT²⁻) 1,1-dicarboethoxy-2,2-ethylenedithiolate (DED)²⁻) or trithiocarbonate (CS₃²⁻), **Synthetic Metals**, **110**, 207-212.
- Singh, N. ve Gupta, S., 1999b, Solid state electrical conductance properties of some new bimetallic salts and heterometallic coordination polymers derived from bis(1-ethoxycarbonyl-1-cyanoethylene-2,2-dithiolato) cuprate (II) ion, **Synthetic Metals**, **107**, 167-174.
- Singh, N. ve Singh, V.K., 2000, Electrical properties of complex bimetallic salts, (M(N-N)₃)₃²⁺ (Cu(MNT)₂)₂²⁻ and heterobimetallic Ag^I-Cu^{II}/Hg^{II}-Cu^{II} bis(maleonitriledithiolato) bridged coordination polymers, **International Journal of Inorganic Materials**, **2**, 167-175.
- Sixou, B., Pepin-Donat, B. ve Nechtschein, M., 1997, The routes towards three-dimensional conducting polymers:2. transport properties of fully conjugated gels of poly(3-n-octylthiophene), **Polymer**, **38**, (7), 1581-1587.
- Slazman J., Uzan-Saguy C., Meyler B. ve Kalish R., 1999, The effect of grain boundaries on electrical conductivity in thin GaN layers, **Phys. Stat. Sol.**, **176**, 683-687.
- Summan, A.M., 1999, Electrical conductivity of heat treated polycrylonitrile and its copper halide complexes, **Journal of Polymer Science Part A:Polymer Chemistry**, **37**, 3057-3062.
- Sze, S.M., 1981, **Physics of Semiconductor Devices**, J. W. and Sons Inc. New York.
- Şekerci, M. ve Taş, E, Heteroatom Chemistry, **11** (2000) 254.

- Şekerci, M., Demirtaş, Ü. ve Boybay M., 2001, **XV Ulusal Kimya Kongresi**, İstanbul.
- Şekerci, M., Boybay M., Demirtaş, Ü. ve Temel. H., 2002, **XVI Ulusal Kimya Kongresi**, Konya.
- Tunalı, N.K. ve Özkar, S., 1993, **Anorganik Kimya**, G.Ü. İletişim Fakültesi Matbaası, Ankara.
- Yakuphanoglu, F., Aydogdu, Y., Aydogdu, A., Sekerci, M., Eken, M., **First Hellenic-Turkish International Physics Conference**, Bodrum-Turkey ve Kos-Greece, 2001.
- Warschauer, D.M., 1959, **Semiconductor and Transistor**. Mc Graw-Hill, New York.
- Zeren, M.A., 1998, **Atomlar ve Moleküller**, Birsen yayınevi, İstanbul.

