

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI AMİN VE BARBİTURİK ASİT TÜREVLERİNİN METAL
KOMPLEKSLERİNİN KATI HAL ELEKTRİK ÖZELLİKLERİ,
TEK KRİSTALLERİNİN ELDESİ VE REDOKS
POTANSİYELLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
Prof. Dr. Cihan ALKAN

HAZIRLAYAN
Mehmet BARUT

ELAZIĞ - 2006

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAZI AMİN VE BARBİTURİK ASİT TÜREVLERİNİN METAL
KOMPLEKSLERİNİN KATI HAL ELEKTRİK ÖZELLİKLERİ,
TEK KRİSTALLERİNİN ELDESİ VE REDOKS
POTANSİYELLERİNİN İNCELENMESİ**

Mehmet BARUT

Yüksek Lisans Tezi
Kimya Anabilimdalı

Bu tez,.....tarihinde aşağıda belirtilen jüri tarafından oybirliği /
oyçokluğu ile başarılı / başarısız olarak değerlendirilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Cihan ALKAN

Üye: Prof. Dr. Mustafa BOYBAY

Üye: Doç. Dr. Fahrettin YAKUPHANOĞLU

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../..... tarih
vesayılı kararıyla onaylanmıştır.

TEŐEKKÖR

Bu araştırmanın planlanması ve yürütölmesinde, çalışmalarım süresince benden destek ve ilgilerini esirgemeyen, bilgi ve hoşgörülerinden yararlandığım Sayın Hocam Prof. Dr. Cihan ALKAN'a teşekkürlerimi bir borç bilirim. Ayrıca çalışmalarım süresince yardımlarını esirgemeyen değerli Hocalarım Prof. Dr. Mehmet ŞEKERCİ'ye ve Prof. Dr Sinan SAYDAM'a, laboratuvarında çalışma imkanı sağlayan Fizik Bölümü Öğretim Üyelerinden Prof Dr. Mehmet CEYLAN'a ve bilgi ve hoşgörüsünden yararlandığım Fizik Bölümü Öğretim Üyelerinden Doç. Dr. Fahrettin YAKUPHANOĞLU'na teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım sırasında yardımlarını gördüğüm Teknisyen Abdurrahman ÖKSÜZ'e teşekkür ederim.

Mehmet BARUT

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

İÇİNDEKİLER.....	I
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	III
TABLoların LİSTESİ.....	VII
ÖZET.....	VIII
ABSTRACT.....	IX
KISALTMALAR.....	X
1.GİRİŞ.....	1
1.1. Elektriksel İletkenlik.....	1
1. 2. Yalıtkanlar.....	3
1. 3. Yarıiletkenler.....	5
1. 3.1. Katkısız Yarıiletkenler.....	6
1. 3. 2. Katkılı Yarıiletkenler.....	8
1. 4. Süperiletkenlik.....	9
1. 4.1 Süperiletkenliğin Oluşumu.....	9
1. 4.2.Süperiletkenlerin Magnetik Özellikleri	11
1. 4.3. Süperiletkenliğin BCS Teorisi	12
1.5. Kristal Büyütme	13
1.5.1. Önemli Kristal Büyütme Sistemleri	13
1.6. Redoks Reaksiyonları.....	15
2. MATERYAL VE METOD.....	17
2.1 Kullanılan Araç ve Gereçler.....	17
2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	17
2.3. Analiz ve Ölçümler.....	21
2.3.1. Komplekslerin Katı Hal Elektriksel İletkenlik Ölçümlerinin Yapılması.....	21
2.3.2. Komplekslerin Katı Hal Elektriksel İletkenlik Aktivasyon Enerjileri	22

3. SONUÇLAR.....	24
3.1. [Cu(NTP)(H ₂ O)]2H ₂ O Kompleksi.....	24
3.2. [Co ₂ (HTP) ₂ (H ₂ O) ₂]2H ₂ O Kompleksi.....	27
3.3. [Ni ₂ (HMP) ₂ (H ₂ O) ₂] 4(H ₂ O) Kompleksi.....	27
3.4. [Cu(NP)(H ₂ O) ₃]H ₂ O Kompleksi.....	28
3.5. [Mn(NPH)Cl(H ₂ O)]H ₂ O Kompleksi.....	29
3.6. [Cd(NP)(H ₂ O) ₂] Kompleksi.....	29
3.7. [Ni ₂ (HTP) ₂] 8H ₂ O Kompleksi.....	31
3.8. [Cu(HTP)(H ₂ O)] (H ₂ O) Kompleksi.....	33
3.9. [Zn(HMP)(H ₂ O)] Kompleksi.....	34
3.10. [Ag(NPH)(H ₂ O)] Kompleksi.....	36
3.11. [Ag(HMP)(H ₂ O)] Kompleksi.....	39
3.12. [Co(NP)(H ₂ O) ₃]H ₂ O Kompleksi.....	41
3.13. [Pb(NP)(CH ₃ COO)(H ₂ O)]H ₂ O Kompleksi.....	42
3.14. [Pb(HMP)(H ₂ O)] Kompleksi.....	44
3.15. [Cd(HMP)(H ₂ O)] Kompleksi.....	46
3.16. E ₁ Kompleksi.....	46
3.17. E ₄ Kompleksi.....	50
3.18. E ₂ Kompleksi.....	54
3.19. E ₅ Kompleksi.....	58
4. TARTIŞMA	63
KAYNAKLAR.....	69
ÖZGEÇMİŞİM.....	71

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1. a) Dış elektrik alanının olmaması halinde orbital bandlarının karşıt momentum bileşenleri, b) Elektrik alanı yönündeki momentum bandına enerji düşmesi, c) Enerji farkının giderilmesini sağlayan elektron dolgunluğu farkının oluşması.....	2
Şekil 1.2. Berilyumda dolu 2s bandı ile boş 2p bandının çakışması.....	3
Şekil 1.3. Bir yalıtkanda düşük enerjili dolu band ve yüksek enerjili boş band.....	4
Şekil 1.4. Yarıiletken bandlarındaki elektron dağılımının sıcaklıkla değişimi.....	7
Şekil 1.5. a) p-tipi yarıiletkenin band yapısı, b) n-tipi yarıiletkenin band yapısı.....	9
Şekil 2.3.1.1. Komplekslerin iletkenliklerinin ölçüldüğü deney düzeneği.....	22
Şekil 2.3.1.2. Bakır–konstantan termocuğun kalibrasyon grafiği.....	23
Şekil3.1.1. [Cu(NTP)(H ₂ O)]2H ₂ O Kompleksinin bozunmamış ve I. bozunmuş hallerinin sıcaklık-iletkenlik grafiği.....	24
Şekil3.1.2. [Cu(NTP)(H ₂ O)]2H ₂ O Kompleksinin II. ve III. bozunmuş hallerinin sıcaklık-iletkenlik grafiği.....	25
Şekil3.1.3. [Cu(NTP)(H ₂ O)]2H ₂ O Kompleksinin III. bozunmuş halinin 1000/T – lnσ grafiği..	25
Şekil3.1.4. [Cu(NTP)(H ₂ O)]2H ₂ O Kompleksinin bozunmamış halinin ve bozunmuş hallerinin IR spektrumları.....	26
Şekil3.2.1. [Co ₂ (HTP) ₂ (H ₂ O) ₂]2H ₂ O Kompleksinin bozunmamış halinin ve bozunmuş hallerinin IR spektrumları.....	27
Şekil3.3.1. [Ni ₂ (HMP) ₂ (H ₂ O) ₂] 4(H ₂ O) Kompleksinin bozunmamış halinin ve bozunmaya uğradıktan sonraki hallerinin IR spektrumları.....	27
Şekil3.4.1. [Cu(NP)(H ₂ O) ₃]H ₂ O Kompleksinin bozunmamış halinin ve bozunmaya uğradıktan sonraki hallerinin IR spektrumları.....	28
Şekil3.5.1. [Mn(NPH)Cl(H ₂ O)]H ₂ O Kompleksinin bozunmamış halinin ve bozunmaya uğradıktan sonraki hallerinin IR spektrumları.....	29
Şekil3.6.1. [Cd(NP)(H ₂ O) ₂] Kompleksinin bozunmamış ve I. bozunmuş hallerinin sıcaklık-iletkenlik grafiği.....	29
Şekil3.6.2. [Cd(NP)(H ₂ O) ₂] Kompleksinin II. ve III. bozunmuş hallerinin sıcaklık-iletkenlik grafiği.....	30
Şekil3.6.4. [Cd(NP)(H ₂ O) ₂] Kompleksinin bozunmamış halinin ve bozunmaya uğradıktan sonraki hallerinin IR spektrumları.....	30

Şekil3.7.1. $[\text{Ni}_2(\text{HTP})_2] 8\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin bozunmamış ve I. bozunmuş halinin sıcaklık-iletkenlik grafiği.....	31
Şekil3.7.2. $[\text{Ni}_2(\text{HTP})_2] 8\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin II. Ve III. bozunmuş hallerinin sıcaklık-iletkenlik grafiği.....	31
Şekil3.7.3. $[\text{Ni}_2(\text{HTP})_2] 8\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin III. bozunmuş halinin $1000/T - \ln\sigma$ grafiği.....	32
Şekil3.7.4. $[\text{Ni}_2(\text{HTP})_2] 8\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin bozunmamış halinin ve bozunmaya uğradıktan sonraki hallerinin IR spektrumları.....	33
Şekil3.8.1. $[\text{Cu}(\text{HTP})(\text{H}_2\text{O})] (\text{H}_2\text{O})$ Kompleksinin bozunmamış halinin ve bozunmaya uğradıktan sonraki hallerinin IR spektrumları.....	33
Şekil3.9.1. $[\text{Zn}(\text{HMP})(\text{H}_2\text{O})]$ Kompleksinin bozunmamış ve I. bozunmuş hallerinin sıcaklık-iletkenlik grafiği.....	34
Şekil3.9.2. $[\text{Zn}(\text{HMP})(\text{H}_2\text{O})]$ Kompleksinin II. ve III. bozunmuş hallerinin sıcaklık-iletkenlik grafiği.....	34
Şekil3.9.3. $[\text{Zn}(\text{HMP})(\text{H}_2\text{O})]$ Kompleksinin bozunmamış halinin $1000/T - \ln\sigma$ grafiği.....	35
Şekil3.9.4. $[\text{Zn}(\text{HMP})(\text{H}_2\text{O})]$ Kompleksinin bozunmamış halinin ve bozunmaya uğradıktan sonraki hallerinin IR spektrumları.....	36
Şekil3.10.1. $[\text{Ag}(\text{NPH})(\text{H}_2\text{O})]$ Kompleksinin bozunmamış ve I. bozunma halinin sıcaklık-iletkenlik grafiği.....	36
Şekil 3.10.2. $[\text{Ag}(\text{NPH})(\text{H}_2\text{O})]$ Kompleksinin I. Ve II. bozunmuş hallerinin sıcaklık-iletkenlik grafiği.....	37
Şekil3.10.3. $[\text{Ag}(\text{NPH})(\text{H}_2\text{O})]$ Kompleksinin III. bozunmuş halinin $1000/T - \ln\sigma$ grafiği.....	37
Şekil3.10.4. $[\text{Ag}(\text{NPH})(\text{H}_2\text{O})]$ Kompleksinin bozunmamış halinin ve bozunmaya uğradıktan sonraki hallerinin IR spektrumları.....	38
Şekil3.11.1 $[\text{Ag}(\text{HMP})(\text{H}_2\text{O})]$ Kompleksinin bozunmamış ve I.bozunmuş hallerinin sıcaklık-iletkenlik grafiği.....	39
Şekil3.11.2. $[\text{Ag}(\text{HMP})(\text{H}_2\text{O})]$ Kompleksinin II. ve III. bozunmuş hallerinin sıcaklık-iletkenlik grafiği.....	39
Şekil3.11.3. $[\text{Ag}(\text{HMP})(\text{H}_2\text{O})]$ Kompleksinin bozunmamış halinin $1000/T - \ln\sigma$ grafiği.....	40
Şekil3.11.4. $[\text{Ag}(\text{HMP})(\text{H}_2\text{O})]$ Kompleksinin bozunmamış halinin ve bozunmaya uğradıktan sonraki hallerinin IR spektrumları.....	41
Şekil3.12.1. $[\text{Co}(\text{NP})(\text{H}_2\text{O})_3]\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin bozunmamış halinin ve bozunmaya uğradıktan sonraki hallerinin IR spektrumları.....	41

Şekil.3.13.1. [Pb(NP)(CH ₃ COO)(H ₂ O)]H ₂ O Kompleksinin bozunmamış ve I.bozunmuş hallerinin sıcaklık-iletkenlik grafiği.....	42
Şekil.3.13.2. [Pb(NP)(CH ₃ COO)(H ₂ O)]H ₂ O Kompleksinin II. Ve III. bozunmuş hallerinin sıcaklık-iletkenlik grafiği.....	42
Şekil.3.13.3. [Pb(NP)(CH ₃ COO)(H ₂ O)]H ₂ O Kompleksinin I. bozunmuş halinin 1000/T – lnσ grafiği.....	43
Şekil.3.13.4. [Pb(NP)(CH ₃ COO)(H ₂ O)]H ₂ O Kompleksinin bozunmamış halinin ve bozunmaya uğradıktan sonraki hallerinin IR spektrumları.....	44
Şekil.3.14.1. [Pb(HMP)(H ₂ O)] Kompleksinin bozunmamış ve I.bozunmuş hallerinin sıcaklık-iletkenlik grafiği.....	44
Şekil.3.14.2. [Pb(HMP)(H ₂ O)] Kompleksinin II. ve III. bozunmuş hallerinin sıcaklık-iletkenlik grafiği.....	45
Şekil.3.14.3. [Pb(HMP)(H ₂ O)] Kompleksinin bozunmamış halinin ve bozunmaya uğradıktan sonraki hallerinin IR spektrumları.....	45
Şekil.3.15.1. [Cd(HMP)(H ₂ O)] Kompleksinin bozunmamış halinin ve bozunmaya uğradıktan sonraki hallerinin IR spektrumları.....	46
Şekil.3.16.1. E ₁ Kompleksinin bozunmamış ve I.bozunmuş hallerinin sıcaklık-iletkenlik grafiği.....	46
Şekil.3.16.2. E ₁ Kompleksinin II. bozunmuş halinin sıcaklık-iletkenlik grafiği.....	47
Şekil.3.16.3. E ₁ Kompleksinin III. bozunmuş halinin sıcaklık-iletkenlik grafiği.....	47
Şekil.3.16.4. E ₁ Kompleksinin bozunmamış halinin 1000/T – lnσ grafiği.....	48
Şekil.3.16.5. E ₁ Kompleksinin II. bozunmuş halinin 1000/T – lnσ grafiği.....	48
Şekil.3.16.6. E ₁ Kompleksinin III. bozunmuş halinin 1000/T – lnσ grafiği.....	49
Şekil.3.16.7. E ₁ Kompleksinin bozunmamış halinin ve bozunmaya uğradıktan sonraki hallerinin IR spektrumları.....	50
Şekil.3.17.1. E ₄ Kompleksinin bozunmamış ve I.bozunmuş hallerinin sıcaklık-iletkenlik grafiği.....	50
Şekil.3.17.2. E ₄ Kompleksinin II. bozunmuş halinin sıcaklık-iletkenlik grafiği.....	51
Şekil.3.17.3. E ₄ Kompleksinin III. bozunmuş halinin sıcaklık-iletkenlik grafiği.....	51
Şekil.3.17.4. E ₄ Kompleksinin bozunmamış halinin 1000/T – lnσ grafiği.....	52
Şekil.3.17.5. E ₄ Kompleksinin II. bozunmuş halinin 1000/T – lnσ grafiği.....	52
Şekil.3.17.6. E ₄ Kompleksinin III. bozunmuş halinin 1000/T – lnσ grafiği.....	53

Şekil.3.17.7. E ₄ Kompleksinin bozunmamış halinin ve bozunmaya uğradıktan sonraki hallerinin IR spektrumları.....	54
Şekil.3.18.1. E ₂ Kompleksinin bozunmamış ve I.bozunmuş hallerinin sıcaklık-iletkenlik grafiği.....	54
Şekil.3.18.2. E ₂ Kompleksinin II. bozunmuş halinin sıcaklık-iletkenlik grafiği.....	55
Şekil.3.18.3. E ₂ Kompleksinin III. bozunmuş halinin sıcaklık-iletkenlik grafiği.....	55
Şekil.3.18.4. E ₂ Kompleksinin bozunmamış halinin 1000/T – lnσ grafiği.....	56
Şekil.3.18.5. E ₂ Kompleksinin III. bozunmuş halinin 1000/T – lnσ grafiği.....	56
Şekil.3.18.6. E ₂ Kompleksinin bozunmamış halinin ve bozunmaya uğradıktan sonraki hallerinin IR spektrumları.....	57
Şekil.3.19.1. E ₅ Kompleksinin bozunmamış ve I.bozunmuş hallerinin sıcaklık-iletkenlik grafiği.....	58
Şekil.3.19.2. E ₅ Kompleksinin II. bozunmuş halinin sıcaklık-iletkenlik grafiği.....	58
Şekil.3.19.3. E ₅ Kompleksinin III. bozunmuş halinin sıcaklık-iletkenlik grafiği.....	59
Şekil.3.19.4. E ₅ Kompleksinin bozunmamış halinin 1000/T – lnσ grafiği.....	59
Şekil.3.19.5. E ₅ Kompleksinin I. bozunmuş halinin 1000/T – lnσ grafiği.....	60
Şekil.3.19.6. E ₅ Kompleksinin II. bozunmuş halinin 1000/T – lnσ grafiği.....	60
Şekil.3.19.7. E ₅ Kompleksinin III. bozunmuş halinin 1000/T – lnσ grafiği.....	61
Şekil.3.19.8. E ₅ Kompleksinin bozunmamış halinin ve bozunmaya uğradıktan sonraki hallerinin IR spektrumları.....	62

TABLÖLARIN LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 1.1. Elementlerin süperiletkenlik parametreleri.....	10
Tablo.3.1.1. $[\text{Cu}(\text{NTP})(\text{H}_2\text{O})]2\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin bozunmamış halinin ve bozunmuş hallerinin katı hal elektriksel iletkenlik aktivasyon enerjileri	26
Tablo.3.7.1. $[\text{Ni}_2(\text{HTP})_2]8\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin bozunmamış halinin ve bozunmuş hallerinin katı hal elektriksel iletkenlik aktivasyon enerjileri.....	32
Tablo.3.9.1. $[\text{Zn}(\text{HMP})(\text{H}_2\text{O})]$ Kompleksinin bozunmamış halinin ve bozunmuş hallerinin katı hal elektriksel iletkenlik aktivasyon enerjileri.....	35
Tablo.3.10.1. $[\text{Ag}(\text{NPH})(\text{H}_2\text{O})]$ Kompleksinin bozunmamış halinin ve bozunmuş hallerinin katı hal elektriksel iletkenlik aktivasyon enerjileri.....	38
Tablo.3.11.1. $[\text{Ag}(\text{HMP})(\text{H}_2\text{O})]$ Kompleksinin bozunmamış halinin ve bozunmuş hallerinin katı hal elektriksel iletkenlik aktivasyon enerjileri.....	40
Tablo.3.13.1. $[\text{Pb}(\text{NP})(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin bozunmamış halinin ve bozunmuş hallerinin katı hal elektriksel iletkenlik aktivasyon enerjileri.....	43
Tablo.3.16.1. E_1 Kompleksinin bozunmamış halinin ve bozunmuş hallerinin katı hal elektriksel iletkenlik aktivasyon enerjileri.....	49
Tablo.3.17.1. E_4 Kompleksinin bozunmamış halinin ve bozunmuş hallerinin katı hal elektriksel iletkenlik aktivasyon enerjileri.....	53
Tablo.3.18.1. E_2 Kompleksinin bozunmamış halinin ve bozunmuş hallerinin katı hal elektriksel iletkenlik aktivasyon enerjileri.....	57
Tablo.3.19.1. E_5 Kompleksinin bozunmamış halinin ve bozunmuş hallerinin katı hal elektriksel iletkenlik aktivasyon enerjileri.....	61

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BAZI AMİN VE BARBİTURİK ASİT TÜREVLERİNİN METAL KOMPLEKSLERİNİN KATI HAL ELEKTRİK ÖZELLİKLERİ, TEK KRİSTALLERİNİN ELDESİ VE REDOKS POTANSİYELLERİNİN İNCELENMESİ

Mehmet BARUT

Fırat üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

2006, Sayfa:71

Bu çalışmada bazı amin ve barbiturik asit türevlerinin metal komplekslerinin katı hal elektrik özellikleri incelenmiştir. Çalışma sırasında kullanılan kompleksler Hasan Yücel SARIKAYA ve Elif ŞERAN tarafından sentezlenmiştir. Maddelerin kendi imalatımız olan bir düzeneğe bozunmamış ve bozunmuş hallerinin iletkenlikleri incelenmiştir. Bunlardan $[\text{Co}_2(\text{HTP})_2(\text{H}_2\text{O})_2]2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}_2(\text{HMP})_2(\text{H}_2\text{O})_2]4(\text{H}_2\text{O})$, $[\text{Cu}(\text{NP})(\text{H}_2\text{O})_3]\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Mn}(\text{NPH})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{HTP})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$, $[\text{Co}(\text{NP})(\text{H}_2\text{O})_3]\text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Cd}(\text{HMP})(\text{H}_2\text{O})]$ komplekslerinin bozunmamış ve bozunmuş hallerinin hiçbirisi iletken özellik göstermemiş, $[\text{Cu}(\text{NTP})(\text{H}_2\text{O})]2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cd}(\text{NP})(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Ni}_2(\text{HTP})_2]8\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Zn}(\text{HMP})(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Ag}(\text{NPH})(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Ag}(\text{HMP})(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Pb}(\text{NP})(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Pb}(\text{HMP})(\text{H}_2\text{O})]$, E_1 , E_2 , E_4 , E_5 kompleksleri ise bozunmamış veya bozunmuş hallerinin birinde veya birkaçında iletken özellik göstermiştir. Bu komplekslerin iletkenlikleri tezde detaylıca incelenmiştir. Bazı komplekslerin III. bozunma hallerinin oksit IR spektrumuna benzediği ve komplekslerine göre çok yüksek iletkenliğe sahip oldukları belirlenmiştir.

Komplekslerin indirgenme potansiyelleri ile yarıiletkenlikleri arasında bir ilişki bulunamamıştır.

Komplekslerin tek kristallerinin eldesi için de çalışmalar yapılmış ancak hiçbir kompleksin tek kristali elde edilememiştir.

Anahtar Kelimeler: Kompleks, katı hal, elektrik iletkenlik, termal bozunma.

ABSTRACT

Master Thesis

INVERTIGATION OF SOLID STATE ELECTRICAL PROPERTIES SINGLE CRYSTALS AND REDOX POTENTIALS OF METAL COMPLEXES OF SOME AMINES AND BARBITURIC ACID DERIVATIVES

In this study, it was invertigated the solid state electrical properties of some metal complexes of ammines and barbituric acid derivatives. The complex compounds have been prepared by Hasan Yücel SARIKAYA and Elif ŞERAN. The solid state electrical conducting properties of the compounds and their termal decomposition products were measured by using device which was made by ourselves. These compounds, $[\text{Co}_2(\text{HTP})_2(\text{H}_2\text{O})_2]2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}_2(\text{HMP})_2(\text{H}_2\text{O})_2]4(\text{H}_2\text{O})$, $[\text{Cu}(\text{NP})(\text{H}_2\text{O})_3]\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Mn}(\text{NPH})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{HTP})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$, $[\text{Co}(\text{NP})(\text{H}_2\text{O})_3]\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Cd}(\text{HMP})(\text{H}_2\text{O})]$, and their thermal decomposition products did not have an electrical conducting properties. Some of these complexes and their thermal decomposition products of $[\text{Cu}(\text{NTP})(\text{H}_2\text{O})]2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cd}(\text{NP})(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Ni}_2(\text{HTP})_2]8\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Zn}(\text{HMP})(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Ag}(\text{NPH})(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Ag}(\text{HMP})(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Pb}(\text{NP})(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Pb}(\text{HMP})(\text{H}_2\text{O})]$, E_1 , E_2 , E_4 and E_5 have an electrical conducting properties in some thermal intervals. The electrical conducting properties of these complexes have been investigated in the master thesis detailed. Third decompotion products of some complexes have very high electrical conducting property. IR spectra of these decomposition products are fitting to IR spectra of their metallic oxide forms.

Relationship of reduction voltages of the complexes with their electrical conducting properties were not observed.

The single cristals of the complexes have not been able to prepared.

Keywords: Complexes, solid state, electrical properties, thermal decomposition.

KISALTMALAR LİSTESİ

HMPH ₂	: 5- [hidroksi(2-hidroksifenil)metil]pirimidin-2,4,6(1H,3H,5H)-trion
NPH ₂	: 5-(2-nitrobenziliden)pirimidin-2,4,6(1H,3H,5H)-trion
HTPH ₂	: 5-[hidroksi(2-hidroksifenil)metil]-2-tioksodihidropirimidin-4,6(1H,5H)-dion
NTPH ₂	: 5-(2-nitrobenziliden)-2-tioksodihidropirimidin-4,6(1H,5H)-dion
E ₁	: [Cr ₂ L ₃ Cl ₆] 2H ₂ O
E ₂	: [Cr ₂ L ₃ Cl ₅ H ₂ O] Cl.H ₂ O
E ₄	: [V ₂ L ₃ Cl ₅ H ₂ O] Cl
E ₅	: [Fe ₂ L ₃ Cl ₅ H ₂ O]Cl.2H ₂ O
L	: 6,7-O-Sikloheksiliden-1-Amino-4-Azaheptan

1.GİRİŞ

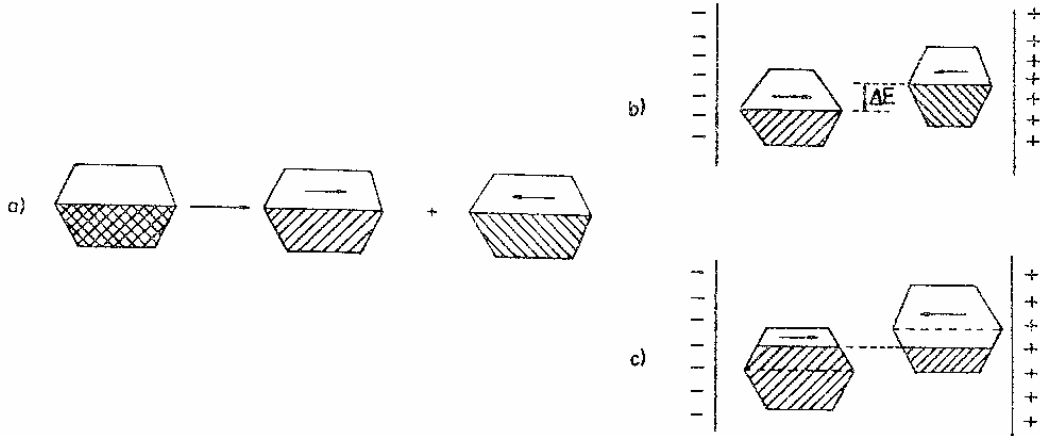
Bilindiği gibi katı hal elektrik iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi incelenerek bir maddenin iletken, yarı iletken veya metalik iletken olup olmadığı hakkında bilgi elde edilebilmektedir [1]. Bu tür malzemelerin elektronik cihazlarda ve güneş enerjisinden elektriğin elde edildiği sistemlerde kullanıldığı yaygın olarak bilinmektedir [2]. Özellikle yenilenebilir enerji alanında bu tür çalışmalar çok önemlidir. Çünkü 2050 yılından sonra yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanıma geçmesi gerçeği her geçen gün daha da kuvvetlenmektedir [3].

Bölümümüzde daha önce yapılmış olan çalışmalarda bazı amin ve barbiturik asit türevlerinin kompleks bileşikleri elde edilmiş idi [4, 5]. Bu çalışmada ise onların katı hal elektrik iletkenlikleri, tek kristalleri ve redoks potansiyelleri incelenecektir. Bu değişkenler arasında bir ilişkinin olup olmadığı araştırılacaktır.

1.1. Elektriksel İletkenlik

Bir atomun dış yörüngesinde değişik sayılarda elektron bulunabilir; ancak elektron sayısı sekizden fazla olamaz. Atomun, maksimum elektron sayısına ulaşmış yörüngesine “Doymuş Yörünge” adı verilir [6]. Dış yörüngesinde dörtten az elektron bulunan atomlar elektron vermeye, dörtten çok elektron bulunanlar ise elektron almaya daha fazla yatkın olan atomlardır. Atomları elektron vermeye yatkın olan maddelerde ise serbest elektron sayısı çok fazladır. Bu tür maddeler elektrik akımını kolaylıkla iletirler. Elektrik akımını kolaylıkla ileten bu maddelere iletken maddeler denir [6]. Bakır, alüminyum ve gümüş gibi maddeler iyi elektriksel iletkenlerdir. Bu maddelerin küçük bir bölgesi yüklendiğinde, yük iletkenin tüm yüzeyine çabukça dağılır [7]. Her metal atomu normalde nötr (yani yüksüz) olmasına karşın, çekirdekten en uzakta bulunan elektronlar kolayca serbest hale geçebilir. O zaman metal boyunca hareket eden negatif yükler, bir yerden başka bir yere sürekli olarak dolaşırlar. Bu yüzden, negatif yüklü bir çubuk, bir metal parçasına yaklaştırıldığında (dokundurulmadan), çubuk, metaldeki serbest elektronları kendisinden uzak olan bölgelere iter. Aynı şekilde, pozitif bir çubuk yaklaştırıldığında, serbest elektronlar çubuk tarafından metalin kendisine yakın bölgelerine çekilir [8]. Elektriksel olarak iletken olanlar, sadece metaller değildir. Birçok malzeme örneğin iyonik eriyikler, iyon (yüklü atomlar) içerdiklerinden, malzeme boyunca serbest yakın bir şekilde hareket ederler. İletkenler, yakınlarında bulunan yüklü cisimler tarafından çekildiklerinde veya itildiklerinde, uzun mesafelerde hareket edecek şekilde yükler içerirler [8].

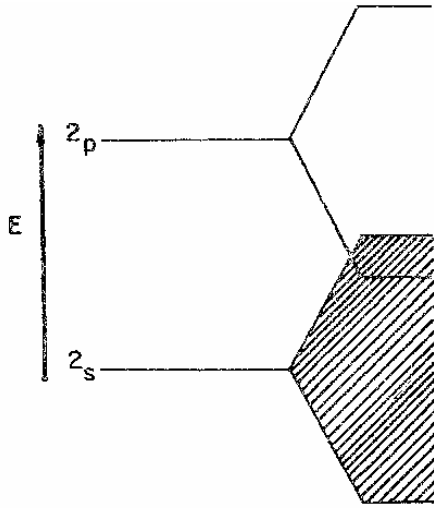
Schrödinger denkleminde göre bir orbitaldeki elektronun enerjisinin kinetik ve potansiyel olmak üzere iki bileşeni vardır [9]. Buna göre elektronun kinetik enerjisi dolayısı ile momentumu olmalıdır. Atom üzerinde elektriksel ve manyetik bir alan olmadığı sürece elektronun her yöne doğru olan momentumlarının toplam bileşeni sıfır olmalıdır. Tek bir boyuta, örneğin x doğrultusuna, indirgersek sola doğru olan elektron göçünün sağa doğru olan elektron göçüne eşit olduğunu söyleyebiliriz. Şekil 1.1.a'da lityum metalinde 2s orbitallerinden oluşan değerlik ve iletkenlik bandlarının, sola doğru yönelen momentum bandları haline ayrılmaları gösterilmektedir. Dış elektrik alanının olmaması halinde bu momentum bileşenlerinin enerjileri birbirine eşittir. Bu nedenle her iki bileşenin elektron dolgunluğu birbirine eşittir. Bir elektrik alanının olması halinde elektrik alanı yönünde olan momentum bandının enerjisi düşer (Şekil 1.1.b). Bunun nedeni momentuma sahip olan elektronların dış manyetik alan tarafından çekilmekte olmasıdır. Karşıt momentum bandındaki elektronlar ise dış manyetik alan tarafından itilmektedir. Gerçek sistemlerde böyle bir enerji farkı olmaz çünkü bu iki momentum bandı, tek bir gerçek banddan ayırdığımız düşünsel bandlardır. Bu nedenle aynı enerji düzeyine varmak için elektrik alanı yönündeki banda elektron dolgunluğu yükselir. Karşıt momentum bandında da elektron dolgunluğu düşer (Şekil 1.1.c) [9].



Şekil 1.1. a) Dış elektrik alanının olmaması halinde orbital bandlarının karşıt momentum bileşenleri, b) Elektrik alanı yönündeki momentum bandına enerji düşmesi, c) Enerji farkının giderilmesini sağlayan elektron dolgunluğu farkının oluşması.

Sonuçta dış elektrik alanı yönünde momentumu olan elektronların sayısı fazlalaşır karşıt yöndekilerin sayısı ise azalır. Bu durum elektron göçü sonucunu doğurur ve elektriksel iletkenliği sağlar. Buna göre elektriksel iletkenliğin oluşabilmesi için dolu ve boş bandların birbirine bitişik olması gerekir. Çünkü karşıt momentumları olan elektron dolgunluklarında bir farkın olabilmesi için kullanılabilir boş orbital bandının olması gerekir [9].

Yukarıdaki açıklamaya göre berilyum metali elektriği iletmemelidir. $1s^2 2s^2$ elektron dizilişindeki berilyum atomlarında oluşan metalde 2s bandı elektronlarla tam doludur. Böylece tamamıyla dolu olan bandda karşıt momentumları olan elektronlarda dolgunluk sayısının farklı olması mümkün değildir. Ancak dolu 2s bandı ile boş 2p bandı çakışır ve kısmen dolu bir band oluştururlar. Bu band nedeniyle berilyum metali elektriği iletir (Şekil 1.2.) [9].



Şekil 1.2. Berilyumda dolu 2s bandı ile boş 2p bandının çakışması.

Bir iletkenin uçlarına bir potansiyel farkı uygulandığı zaman iletkenin içinde bir E elektrik alanı ve bir J akım yoğunluğu oluşur. Birçok iletken için J ve E orantılıdır:

$$J = \sigma E$$

Bu denkleme uyan maddelere Ohm yasası'na uyan maddeler denir. Ohm yasası, metallerin çoğunu içeren birçok madde için, akım yoğunluğunun elektrik alan şiddetine oranının sabit kaldığını ifade eder [10].

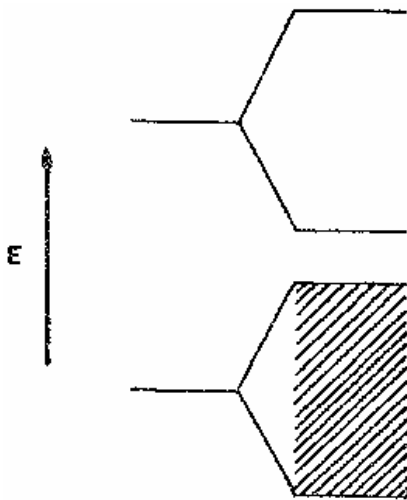
1. 2. Yalıtkanlar

Temel olarak, bir katının elektrik iletkenliği, enerji bandlarının yerleşim durumuna ve dizilişlerine bağlıdır. Magnezyum ve diğer metallerde Valans bandlar iletkenlik bandına

komşudur ve bu nedenle, bu metaller kolaylıkla iletken olarak davranırlar. Öte yandan, tahta ve cam gibi maddelerde valans band ile iletkenlik bandı arasındaki aralık metalde olduğundan çok daha büyüktür, dolayısıyla bir elektronu iletkenlik bandına uyarmak için çok daha fazla enerji gerekmektedir. Bu enerji eksikliği nedeniyle elektronlar serbestçe hareket edemezler. Bu nedenle elektriği iletmeyen tahta ve cam gibi maddeler yalıtkandır [11].

Eğer bir maddede enerji bandlarından biri elektronla tamamen dolu ve kendisinden sonra gelen boş enerji bandı ile arasındaki enerji farkı büyük ise, madde yalıtkandır [9]. Örneğin NaCl kristalinde Cl^- iyonları birbirlerine dokunduklarından klor atomlarının 3s ve 3p değerlik orbitalleri birbirleri ile etkileşerek bir band oluşturur. Na^+ iyonlarının değerlik orbitalleri de birbirleri ile uzak etkileşime girerek bir band oluşturur. Cl^- iyonunun değerlik orbitalleri dolu olduğundan, klor bandı tamamen dolu ve sodyum bandı ise boştur. Klorun elektronegatifliği sodyuma oranla çok büyük olduğundan, klor bandı ile sodyum bandı arasındaki enerji farkı büyüktür ($E_g = 7\text{eV} = 675\text{kJmol}^{-1}$). Oda sıcaklığındaki termal enerji ($kT = 0,03\text{eV} = 2.89\text{ kJmol}^{-1}$), dolu bandaki elektronları boş banda uyarmağa yeterli değildir. Kısmen dolu band oluşmadığından sodyum klorür, normal sıcaklıklarda elektriği iletmez. Yalıtkanlarda dolu ve boş enerji bandları ve bunları ayıran enerji aralığı Şekil 1.3.'de gösterilmektedir [9].

Yalıtkan maddelere başka bir örnek elmastır. Elmasta karbon atomları birbirlerine tetrahedral düzende bağlıdır. Karbon atomlarının değerlik orbitallerinin birbirleri ile etkileşimi sonucu, elmasta tamamen dolu bir band ile tamamen boş bir band oluşur. Karbonun bağ yapan orbitalleri dolu bandı oluştururken, bağa karşı orbitalleri boş bandı oluşturur. Dolu band ile boş band arasındaki enerji farkı $E_g = 6\text{eV} = 579\text{ kJmol}^{-1}$ dir. Normal sıcaklıklarda termal enerji düşük bandaki elektronları üstteki banda uyarmağa yetmeyeceğinden, elmas bir yalıtkandır [9].



Şekil 1.3. Bir yalıtkanda düşük enerjili dolu band ve yüksek enerjili boş band.

İyi bir iletken ile iyi bir yalıtkan arasındaki elektriksel farklılık, bir sıvı ile katı arasındaki mekaniksel farklılık ölçüsünde büyüktür. Bu tümü ile rastlantı değildir. Her iki özellikte, atomik parçacıkların hareketliliğine bağlıdır: elektriksel iletkenlik durumunda bunu elektronlar ve iyonlar gibi yük taşıyıcılarının hareketliliği ile açıklayabiliriz; mekanik özelliği dikkate aldığımızda da maddenin yapısını ortaya çıkaran moleküllerin ve atomların hareketliliğini dikkate almak gözlenen farklılığın açıklanması için yeterli olur [12].

Normal olarak, iyonik veya moleküler katıların ayrı iyon veya moleküller içerdiğini düşünürüz. Fakat, bunların bir band yapısına sahip olarak kabul edilmeleri gerekiyor gibi görünüyor. İki şekil birbirine benzetilebilir çünkü dolu bir bandın lokalize elektron yoğunluklarının toplamına eşit olduğu gösterilebilir. Örnek sodyum klorürde Cl orbitallerinden yapılmış dolu bir band ayrı Cl⁻ iyonlarının toplamına eşittir. Moleküllerde olduğu gibi, delokalize band şekli, fotoelektron spektrumları ile X-ışını spektrumları gibi her defasında bir elektron içeren işlemlerin olduğu spektrumların tanımı için gereklidir [13].

Katı bir yalıtkan, geniş bir band aralığı olan yarıiletkenlerdir [13].

1. 3. Yarıiletkenler

Elementlerin iletkenlikleri incelendiğinde, ilk bakışta metallerin iletken ve ametallerin yalıtkan olduğu görülür. Ancak, metaller ile ametaller arasında kesin bir sınır yoktur. Arada her iki özelliği göstermeye de yatkın elementler vardır. Bunlara yarımetaller denir. Yarımetallere örnek olarak silisyum, germanyum, arsenik, kalay, tellur, polonyum ve astatin verilebilir. Bunlar arasında, aynı metalin bir allotrop hali metal özelliği gösterirken, başka bir allotropu ametal özelliği gösterebilir. Örneğin kalayın iki allotropundan biri metal, diğeri ametaldir. Oda sıcaklığında kararlı beyaz kalay metal özelliği gösterir ve yüksek iletkenliğe sahiptir. 13,1 °C nin altında kararlı allotrop olan gri kalay ise elmas gibi tetrahedral düzende kristaller oluşturur ve iletkenliği düşüktür. Elektrik iletkenliği metallere oranla düşük olan maddelere yarıiletken maddeler denir [9].

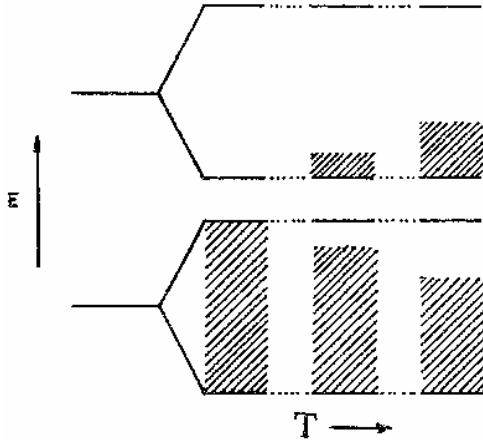
Band teorisi yaklaşımını kullanarak bir tanım yapacak olursak, yarı iletkenler band özellikleri sıcaklığın birinci dereceden fonksiyonu olan metaryallerdir. Bu tür yapılarda, yerleşimleri birbirine çok yakın olan bandlar vardır, ancak bu bandlar, iç içe girmemişlerdir. Yarıiletkenlerin içerdikleri ilgi çekici özellikler, dar, yasaklanmış bandlar boyunca elektronların ısısal uyarılmaları ile ortaya çıkar. Yukarıdaki tanımımızı genişleterek, genelde yarıiletkenlerin, mutlak sıfırda yalıtkan özellik gösterdiklerini söyleyebiliriz. Yarıiletken özellikler, ısısal uyarılmalar yanında, safsızlık atomlarının varlığı, kristal örgü kusurlarının yoğunluğu gibi nedenlerle de ortaya çıkabilirler.

Isı enerjisi etkisi ile yarıiletkenlerde serbest yük taşıyıcılarının (elektronların ve deliklerin) konsantrasyonu artmaktadır. Bu yöntemle meydana gelen yük taşıyıcılarına ısısal dengeleyici yük taşıyıcıları denir. Bundan başka, serbest yük taşıyıcıları ışık, elektrik alan, basınç, γ -ışınları, hızlı parçacıkların (elektronların, protonların, nötronların, iyonların vb bombardımanı) etkisiyle oluşabilirler. Bu yöntemlerle meydana gelen yük taşıyıcıları denkleştirilmemiş yük taşıyıcıları olarak tanımlanırlar [14].

Yarıiletken özellikleri dış etkilere karşı nasıl açıklayabiliriz? Metallerde atomlar tam olarak iyonlaşmış durumdadırlar ve serbest elektronların konsantrasyonu ($n \approx 10^{22} \text{ cm}^{-3}$) atomların konsantrasyonuna eşittir. Bu nedenle metallerin özellikleri dış etkilerle çok az değişmektedir. Katkısız yarıiletkenlerde ise serbest elektronların konsantrasyonu ($n = 10^{13} - 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) ana atomların konsantrasyonundan (10^{22} cm^{-3}) çok azdır. Yarıiletken atomların dış etkilerle (ışık, elektrik alanı, basınç, hızlı parçacıklarla bombardıman vb) iyonlaşması ve serbest elektron konsantrasyonunu değiştirmek mümkündür. Bunun neticesinde yarıiletkenin özellikleri de değişebilmektedir [14].

1. 3.1. Katkısız Yarıiletkenler

Silisyum elmas yapısına sahiptir. Elmasta olduğu gibi silisyum orbitallerinin etkileşiminden biri tamamen dolu diğeri tamamen boş iki band oluşur. Silisyumda bandlar arasındaki enerji farkı $1,1 \text{ eV} = 106 \text{ kJmol}^{-1}$ dir. Bandlardan birinin tamamen dolu diğeri tamamen boş olması nedeniyle silisyumun elektriği iletmemesi beklenir. Nitekim silisyum, mutlak sifıra yakın sıcaklıklarda elektriği iletmez. Ancak oda sıcaklıklarında termal enerji elektronların dolu banddan boş değerlik bandına uyarılmasını sağlayacak büyüklüktedir. Dolu banddaki elektronların bazıları uyarılarak boş banda geçer. Böylece düşük bandda elektron eksikliği (boşluk) oluşurken, üstteki bandda elektron bulunur. Bunların her ikisinde maddeye iletkenlik kazandırır. İletkenlik üst banddaki elektronların ve düşük banddaki boşlukların sayısı ile orantılı olarak artar. Bu elektronların sayısı ise termal enerjiye, dolayısıyla sıcaklığa bağlıdır. Sıcaklık arttıkça uyarılan elektronların sayısı arttığından iletkenlik de artar [9]. Şekil 1.4.'de bandlardaki elektron dağılımının sıcaklıkla değişimini göstermektedir. Yarıiletkenlerin iletkenliğinin sıcaklığa bağımlı değişiminden yararlanılarak yarıiletkenler, sıcaklık ölçümünde ve kontrolünde termistör (direnci sıcaklıkla değişen malzeme) olarak kullanılır.



Şekil 1.4. Yarıiletken bandlarındaki elektron dağılımının sıcaklıkla değişimi.

Katkısız yarıiletkende iletkenliğe katkı atomlarının etkisini ihmal edebiliriz. Mutlak sıfırda katkısız yarıiletkenlerde serbest yük taşıyıcıları bulunmamaktadır, yani valans bandı elektronlarla tam olarak doldurulmuştur ve iletim bandında serbest elektronlar bulunmamaktadır. Sıcaklık arttıkça kırılmış valans bağların sayısı artar ve bu nedenle serbest elektronların ve deliklerin konsantrasyonu artar [14].

Elektronların dolu banddan boş banda uyarılması ışık enerjisi ile de sağlanabilir. Böyle olan maddeler ışığa tutulduklarında elektrik iletkenlikleri yükselir. Fotosellerde kullanılan bu maddelere fotoiletkenler denir [9].

Metaller ile yarıiletkenlerin elektriksel iletkenliklerinin sıcaklıkla değişimi farklılık gösterir. Metallerde, elektrik alanı yönünde elektron dolgunluğunun daha fazla olması nedeniyle elektrik iletilir. Başka bir deyişle elektron bir bölgeden diğerine akar. Elektronlar bu akış sırasında atomlara çarparak saçılırlar. Böyle çarpışmalar iletkenliğin azalmasına neden olur. Sıcaklığın yükselmesi ile atomların titreşimleri artar. Metal atomları yüksek sıcaklıklarda hem daha hızlı titreşirler, hem de daha büyük titreşim genliğine sahiptirler. Bundan dolayı da elektronların metal atomlarıyla çarpışarak saçılmaları sıcaklıkla artar. Diğer bir deyişle metallerin iletkenliği sıcaklıkla azalır. Oysa yarıiletkenlerin iletkenliği yukarıda anlatıldığı gibi, sıcaklıkla artar. Yarıiletkenler düşük sıcaklıklarda elektriği çok az iletirler. Sıcaklık yükseldiğinde dolu banddan daha çok sayıda elektron boş banda geçer ve iletkenlik artar. Sonuç olarak yarıiletkenlerde iletkenlik sıcaklıkla artar [9].

Saf bir yarıiletkende elektron ve delik konsantrasyonları eşittir, çünkü değerlik bandındaki bir delik sadece bir elektronun iletkenlik bandına uyarılmasıyla oluşturulabilir [15].

1. 3. 2. Katkılı Yarıiletkenler

Yarıiletkenlerin çoğunluğunda oda sıcaklığında iletkenlik katkı atomlarının etkisiyle değişir. İletkenliği katkılarla belirlenen yarıiletkenlere katkı yarıiletken denir. Yüksek sıcaklıklarda katkıyla belirlenen iletkenlik katkısız iletkenliğe geçebilir [14].

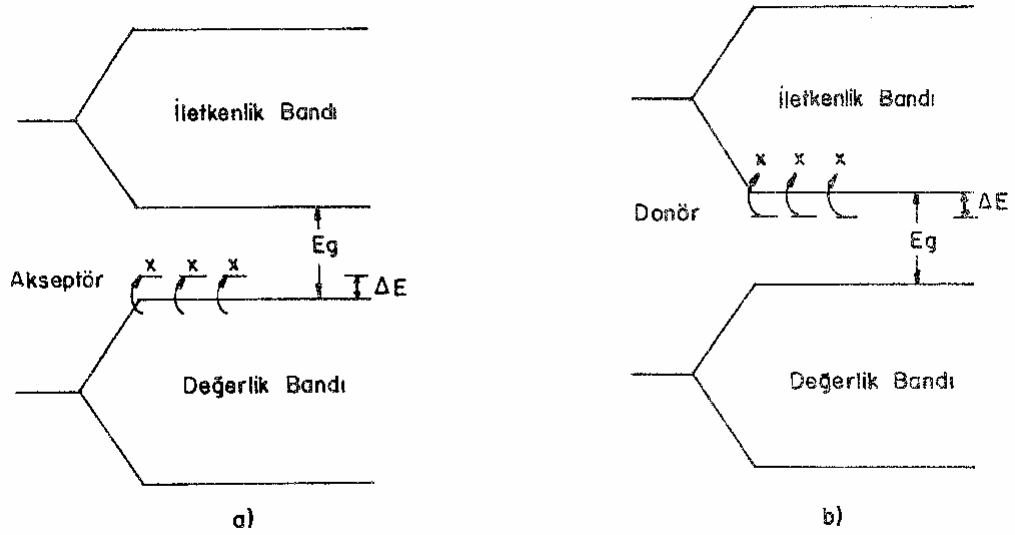
Elektriksel iletkenliğin sağlanabilmesi için valans bandı (dolu band) ile iletkenlik bandının (boş band) birbirine bitişik olması gerektiğini biliyoruz. Bu bandlar arasındaki enerji aralığının büyük olması halinde madde yalıtkan olur. Çok yüksek basınçlar uygulanarak bandlar arasındaki enerji aralığını küçülterek yalıtkan bir madde iletken hale dönüştürülebilir. Birer yalıtkan olan fosforun 100 000 atm, elmasın 600 000 atm basınç altında iletken olarak davranacağı hesaplanmıştır [9].

Boş ve dolu bandlar arasındaki enerji aralığının göreceli olarak küçük olması halinde, termal enerji ile uyarılan elektronların boş banda geçebildiklerini ve dolayısı ile iletkenlik sağladıklarını açıklamıştık. Buna göre düşük sıcaklıklarda maddenin iletkenliği düşüktür. Sıcaklık yükseldikçe iletkenliği yükselir. Sıcaklığı değiştirmeden bir yarıiletkenin iletkenliğini başka yollarla arttırmak uygulama açısından büyük önem taşımaktadır. Bu yollardan biri, yarıiletken malzemeyi uygun safsızlık katarak onun iletkenlik özelliğinin değiştirilmesidir [9].

Dolu band ile boş band arasında elektron geçişini kolaylaştırmak için enerji aralığına başka bir band konulabilir. Bu da maddeye başka bir madde katmakla olur. Örneğin dördüncü grup elementlerinden germanyum yarıiletken bir maddedir. Bunun içine çok az miktarda üçüncü grup elementlerinden galyum katıldığında enerji aralığına boş bir band konulmuş olur (Şekil 1.5. a). Galyum seyreltik olduğundan galyum atomları birbirleri ile büyük ölçüde etkileşime girmez. Bunun için de galyum orbitallerinin oluşturulduğu band çok dardır. Galyumun üç değerlik elektronu olduğu için galyumun bu dar bandı tam dolu değildir. Bu dar bandın enerjisi germanyumun dolu bandının biraz üstündedir. Galyumun boş bandına germanyumun dolu bandından elektron geçer. Geride elektron noksanlığı veya pozitif boşluk oluşur. Böyle yarıiletkenlere p-tipi veya pozitif yarıiletkenler denir. Safsızlık yarıiletkenlerinin bir üstünlüğü, yarıiletkenlerin özelliğın safsızlık derişimi ile değişebilmesidir. Böylece istenilen özellikte yarıiletken hazırlanabilir [9].

Germanyuma beşinci grup elementlerinden arsenik katıldığında, enerji aralığına bu kez dolu band konulmuş olur (Şekil 1.5. b). Çünkü arseniğın değerlik elektronlarının sayısı germanyumdan bir fazladır. Yine arsenik atomlarının birbirleri ile yeterince etkileşmemesi sonucu arsenik bandı çok dardır ve enerjisi de germanyumun boş bandının biraz altındadır. Arseniğın dolu bandından germanyumun boş bandına elektron geçerek kısmen dolu band oluşur

ve iletkenlik sağlanır. Dışardan dolu band eklemek suretiyle elde edilen bu yarıiletkenlere n-tipi veya negatif yarıiletken denir [9].



Şekil 1.5. a) p-tipi yarıiletkenin band yapısı, b) n-tipi yarıiletkenin band yapısı.

1. 4. Süperiletkenlik

Maddeler soğutuldukça dirençleri azalır. Mutlak sıfırda dirençleri sıfır olmaz; kalan direnç denen bir değer alır. Bazı maddelerin dirençleri mutlak sıfıra yaklaşırken belirli bir kritik sıcaklıkta birden bire sıfıra düşer. Buna süperiletkenlik denir [16]. Süperiletkenlik ilk defa 1911 yılında Kamerlingh-Onnes tarafından gözlenmiştir [17]. Çok iyi birer iletken olan bakır, gümüş ve altın gibi metaller süperiletken değildirler. Buna karşılık kalay ve kurşun gibi iyi iletken olmayan metaller birer süperiletkendirler. Buna göre metallerin bir kısmını kötü iletken yapan elektron-fonon etkileşmesi, süperiletkenlikte pozitif rol oynuyor gibi görünmektedir [17].

1. 4.1 Süperiletkenliğin Oluşumu

Süperiletkenlik periyodik cetveldeki birçok metalde, alaşımlarda, ara metal bileşiklerde ve katkılı yarıiletkenlerde oluşmaktadır. Geçiş sıcaklıkları için deneysel gözlemler bugün, Rh elementi için 0,001 K sıcaklıktan $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,9}$ bileşiği için 92,5 K sıcaklığa kadar uzanabilmektedir. Birçok madde ancak yüksek basınçta süperiletken olabilmektedir; örneğin

1. 4.2.Süperiletkenlerin Magnetik Özellikleri

Tip I Süperiletkenler

Süperiletkenler, magnetik alan içindeki davranışlarına göre iki gruba ayrılırlar. Nb dışındaki tüm süperiletken elementlerin saf örnekleri I. Tip davranış gösterirler, ve onların süperiletkenliği, uygulanan düşük bir magnetik alan ile bozulabilir. B_c kritik alan olarak bilinir. Kritik alanın varlığından, tel boyunca akan akım için de kritik akımın olabileceği sonucu çıkar. Öyle ki bu akım nedeniyle oluşan alan, B_c ye eşit olduğunda meydana gelir ve bu Silsbee hipotezi olarak bilinir [15].

1933'te Meissner ve Ochsenfeld süperiletkenlik civarında magnetik alanın uzaysal değişimini araştırdılar ve alan dağılımının süperiletken içindeki sıfır olan, alan ile birbirine uygun olduğunu keşfettiler. Magnetik akımın süperiletkenden dışarılanması Meissner olayı olarak bilinir, perdeleme akımları olarak bilinen ve uygulanan alana zıt yönde alan oluşturacak yönde süperiletken yüzeyinde akan, elektrik akımından dolayı meydana gelir. Süperiletkenlere, perdeleme akımlarının yerine magnetizasyonu yerleştiği magnetik malzeme olarak bakmak suretiyle birçok amaçlar için Meissner olayının hesabını verebiliriz ve $B = \mu_0 (H+M) = 0$ olmasını istediğimiz için $M = -H$ olmalıdır.

Tavlanmış örnekler genellikle tamamlanmamış Meissner olayı gösterirler. Magnetik akı, alan B_c ' ye doğru azaltıldığında normal durumda kalan, malzemenin yarıkaraklı bölgeleri içinde tuzaklanır. Süperiletkenlerin ilk gözlenişi ile Meissner olayının keşfi arasındaki 22 yıllık gecikmeyi, akı tuzaklanması kısmen açıklamaktadır. Tuzaklanmış akımın, sadece dengede olmayan davranışın kendini göstermesi olduğunun farkına varılmadı, bunun yerine, aşağıdaki tartışma nedeniyle, onun süperiletkenlik durumunun sonsuz iletkenliğinin kaçınılmaz bir sonucu olduğu fikri kabul edildi. Sonsuz iletkenlik, süperiletkenin içindeki elektrik alanın sıfır olmasını ifade eder ve bundan dolayı Faraday yasasından $\text{rot } E = - \frac{1}{c} \frac{dB}{dt}$ bulunur. Bu da zamandan bağımsız magnetik alanı gösterir. Örnek içinde herhangi magnetik alanın süperiletkenlik durumuna bir geçiş tarafından tuzaklanabileceğini ima eden bu durum yanlış bir yorumlamadır. Meissner olayının keşfi, sıfır akı durumunu uzun silindirik örneğin B_c 'nin altındaki bütün alanlar içinde gerçek denge durumu olduğunu gösterdi [15].

Tip II Süperiletkenler

Sadece Nb saf halde iken II. Tip süperiletken olmasına rağmen, diğer elementler, alaşım yoluyla elektron ortalama serbest yolu yeterli derecede küçüldüğü zaman genellikle tip II

durumuna gelirler. Artan alan ile birlikte alaşım, B_{c1} alanına kadar tam bir Meissner olayı gösterir, öyleki bu alan saf Pb'nin termodinamik kritik alanından daha küçüktür. B_{c1} 'in üzerinde, alaşıma kısmen akı işler, bununla beraber süperiletkenlik durumunun özelliği olan kayıpsız akım taşıma kabiliyetini korur. Normal duruma geçiş ve akının tam işlenmesi oldukça daha yüksek B_{c2} alanından meydana gelir. Alt ve üst kritik alanlar, B_{c1} ve B_{c2} , aralığında alaşım karışık durumdadır.

Sınırdaki bir tip II süperiletken içinde B_{c1} öyle küçük ve karışık duruma akı işlenmesi öyle yaklaşık terim olur ki mıknatıslanma eğrisi altındaki alan yoğunlaşma enerjisine eşit olmadan önce B_{c2} çok büyük bir değere ulaşılır. Büyük B_{c2} için, termodinamik yaklaşımımız normal durumun zayıf paramagnetizmine eşlik eden Gibbs serbest enerjisindeki azalmaya izin verecek şekilde genelleştirilmelidir. Bu azalma, B_{c2} üzerine temel bir üst sınırlama koyar, Clogston limiti, bu 1,8 T_c tesla civarındadır [15].

1. 4.3. Süperiletkenliğin BCS Teorisi

Süperiletkenliğin kuantum teorisinin temelleri Bardeen, Cooper ve Schrieffer (BCS) tarafından 1957 yılında ortaya konuldu. Bu teorisinin başarıları řu şekilde özetlenebilir [15].

1. Elektronlar arasındaki çekici bir etkileşme, taban ve uyarılmış durumlar arasında bir enerji aralığının ortaya çıkmasına yol açar. Kritik alan, ısısal özellikler ve elektromagnetik özelliklerin pek çoğu enerji aralığının sonucudur. Bazı özel durumlarda, süperiletkenlik enerji aralığı olmadan da ortaya çıkabilir,
2. Elektron – örgü – elektron etkileşmesi, gözlenen büyüklükte bir enerji aralığını ortaya koyabilir,
3. Sızma ve uyum uzunlukları teorisinin sonuçları olarak ortaya çıkar,
4. Bir elementin ya da alaşımın geçiş sıcaklığını veren kriter, yörüngelerin Fermi düzeyindeki elektron yoğunluğunu ve elektriksel dirençten bulunabilen, U , elektron-örgü etkileşmesini içine alır,
5. Süperiletken bir halkadan geçen magnetik akı kuantumlanmıştır ve etkin yük birimi e yerine $2e$ 'dir. BCS teorisinde, taban durumu elektron çiftlerini öngörür, böylece, çiftlerin $2e$ yükleri cinsinden akı kuantumlanması, teorisinin doğal bir sonucudur.

1.5. Kristal Büyütme

1.5.1. Önemli Kristal Büyütme Sistemleri

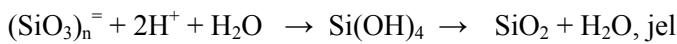
Jel içinde kristal büyütme işleminde kullanılan reaktiflere göre değişik sistemler önerilmiş ve kullanılmıştır [19]. Bu sistemlere aşağıda kısaca değinilmiştir:

- a. Bu sistemde, çözelti halinde iki reaktifin jele farklı yönlerden jel boyunca difüzyonuna müsaade edilerek jel içinde çözünmeyen materyal oluşturulur.
- b. Bu sistemin prensibi 'a' bendinde izah edilen sistem ile benzerdir. Burada jel çözeltisine cam veya plastik borular daldırılır. Jel oluştuktan sonra, içinde jel içeren bu borular dikkatlice çıkarılır ve her biri büyük bir tüpün içine konulur. Reaktifin biri boru içindeki jel üzerine, diğeri ise büyük tüpün içine aktarılır. Böylece reaktifin biri jelin üstünden aşağı doğru, diğeri ise aşağıdan yukarıya doğru jele difüzlenererek, iki reaktifin karşılaştıkları yerde kristaller oluşturur.
- c. Bu sistemde ise bir reaktif jel çözeltisine katılır, diğerrinin ise sonradan jele difüzyonu sağlanarak jel içinde arzu edilen materyal elde edilir. Hangi reaktifin jel çözeltisine katılabileceğı, hangisinin sonradan difüzyona tabi tutulabileceğini karar vermeden reaktifleri ve jelin karşılıklı etkileri göz önünde tutulmalıdır.

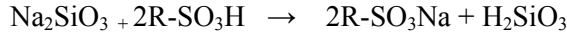
Reaktiflerin birini içeren jel ile jel üstündeki difüzlenererek diğerr çözeltinin ara yüzeyindeki yoğun çekirdekleşmesini önlemek için bu ikisi arasına ince nötral tabaka (ikinci jel) oluşturulur.

Kristal büyüme işleminde, yukarıda izah edilen sistemlerden hangisinin seçileceğı; çalışma amacına ve kullanılan reaktiflere bağlıdır. Reaksiyon süresi ve çalışma sıcaklığı kullanılan reaktiflerin özelliklerine ve oluşması beklenen ürünlerin Ksp değerlerine göre ayarlanır. Jel içinde oluşturulan materyalin aydınlatılmasında X- ışınları, elektron mikroskobu kullanılabilir. Bu amaçla pek yaygın olmamakla beraber infrared spektrofotometresi de kullanılabilir.

Jel oluşum sırasında cereyan eden reaksiyon aşağıda gösterilmiştir:



Fakat bu şekilde hazırlanan jel, önemli ölçüde saflığını etkileyen sodyum ve asitten gelen negatif iyonlar ihtiva eder. Nötralize işleminde asit yerine rezin kullanılmakla sistemin saflığını önemli ölçüde etkileyen sodyum ve asitten gelebilecek negatif iyonlar bertaraf edilebilir. Bu jel, asit kullanılarak hazırlanana göre çok saf ve şeffaftır.



Jel oluşum süresine pH'nin etkisini inceleyen Plank, hidrojen iyonu konsantrasyonuna bağlı olarak ortamda iki iyonun varlığından söz etmiştir. Plank'a göre düşük pH'larda uzun zincir oluşur ve çapraz bağlanma yavaş olur. Bu nedenle eğer zincir çok çok uzun olursa çapraz bağlanma oluşmaz ve dolayısıyla da jel olmaz. Jel çözeltisi biraz OH⁻ ihtiva ederse, jel oluşum süresi kısalmır. Herhangi bir reaktif bulunmadığı zaman minimum jel oluşum süresi pH 8 civarındadır. Diğer iyonların varlığında pH değişimleri çok farklı olabilir.

Jel oluşum süresi yalnız jel çözeltisinin pH'ına bağlı değil aynı zamanda sıcaklık, basınç ve kullanılan orjinal kuvarsa bağlıdır. Halberstadt, jel oluşum esnasında pH'ın jel yapısına ve onun hücre boyutlarına önemli etkiye sahip olduğunu belirtmiştir. Aslında silika jeller, pH 8.5'den büyük olduğu zaman polisilikat filmlerinin oluşumu nedeniyle difüzyonu zorlaştırırlar. İşte pH'ı 8'den büyük silika jellerin niçin kristal büyütmek için uygun olmadıklarının sebebi budur. Garcia-Ruiz, değişik pH'larda silika jellerde difüzyonda bir değişme olmadığını gözlemiştir.

Silika jel, bazı iki değerli metal hidroksitlerine karşı reaktif özelliğine sahiptir. Yüksek çalışma sıcaklığı zamanla ortamın pH'nın artması ve ısıtma süresinin uzunluğu bu özelliği teşvik etmektedir.

Büyüme işlemi tamamlanıp ve deney bitirildiğinde normal olarak kristaller mekanik yolla ayrılabilirler. Fakat bazı durumlarda (eğer iyi temizlenmiş kristaller gerekliyse) jel Ca(OH)₂ veya NaOH kullanılarak çözülür. Bununla birlikte kristaller üzerine istenmeyen etkilere kaçınmak için işlem çok dikkatli yapılmalı ve çok kısa sürede tamamlanmalıdır.

Sonuç olarak;

Partikül büyüklüğü yalnız çökeleğin kimyasal bileşimine bağlı değil onun oluşumunda var olan koşullara da bağlıdır. Özellikle difüzyon ve çökme hızına etki eden faktörler (iyon veya moleküllerin özellikleri, konsantrasyon, karıştırma, sıcaklık, yüzey ölçüleri, v.s) partikül büyüklüğüne etki ederler. Kısaca çözeltilerde partikül büyüklüğü doygunluk derecesine bağlıdır. Eğer doygunluk fazla olursa, çekirdekleşme hızı partikül büyüme hızından üstün olur ve çökme mekanizması hakim olur. Tersisi durumunda ise partikül büyüme hızı daha etkin olur.

O halde, kristal büyüme işleminden en iyi sonucu alabilmek için doygunluğun azaltılması ve hızlı çekirdekleşmenin minimuma indirilmesi gerekir. Bu nedenle öyle bir büyüme ortamı seçilmelidir ki bu özellikleri sağlamalıdır. Yapılan araştırmalar bunun için en iyi ortamın jeller (özellikle silika jel) olduğunu ortaya koymuştur.

Çözeltilerde çözünmeyen inorganik partiküllerin büyümesindeki hakim mekanizma bir araya toplanmalıdır. Jelde ise jelin geleneksel rolüne ilaveten çökelen materyalin izoelektrik

noktası yanında bile toplanmasını engelleyen bir etkiye sahiptir. Kısaca difüzyon yöntemi ile jelin filtre vazifesini görerek madde transferinin kontrol edilmesi ve partikül büyümesini engelleyen hızlı çekirdekleşmenin minimum seviyede tutularak partikül büyümesinin teşvik edilmesidir. Gerçi büyüme, ilk basamak olarak kristal nüveyi oluşturmak için uygun hızda iki iyonun reaksiyonunu gerektirir. Fakat difüzyon yöntemi ile bunların sayıları sınırlı olmaktadır.

Jel ortamında, kristal büyüklük dağılımı muntazam olmayabilir. Bu dağılımı ideal kılmak için; kristal büyüklük dağılımının kontrol vasıtası olan kristal nüve kullanılır. Kristal nüve çöktürülecek materyalden olabileceği gibi farklı materyallerden de olabilir. Kristal nüve, jel oturmadan jel çözeltisine ilave edilir. Ayrıca toz, kolloidal parçacıklar ve hatta cam yüzeyindeki çizikler de kristal nüve görevini yapabilirler.

Bütün büyüme sistemlerinde, yer yer konsantrasyon farklılıkları sebebiyle yüzeyden uzaklaştıkça büyüme daha yavaş olmakta ve dolayısıyla kristaller daha mükemmel olmaktadır.

Gerek kristal büyüklük dağılımındaki düzensizlikleri, gerekse konsantrasyon farklılıkları sebebiyle meydana gelen olumsuzlukları kısmi olarak bertaraf etmek için homojen çöktürme metodu kullanılmalıdır. Bu yöntemde; çöktürücü reaktif büyüme ortamında kimyasal olarak meydana gelir. Böylece yerel reaktif aşırısı olmaz. Çünkü reaktif bir taraftan yavaş yavaş oluşurken, diğer taraftan da oluşan reaktif reaksiyona girer. Böylece ortam daha da homojen olmaktadır.

Burada şöyle bir soru karşımıza çıkmaktadır; büyüme nerede biter? Diğer bir deyişle büyümenin sınırı nedir? Kristaller, kısmi olarak ana reaktiflerin bitmesi kısmi olarak da kristallerin artık ürünlerde çözünürlükleri sebebi ile nihai stabil bir büyüklüğe erişirler. Artık ürünlerin uzaklaştırılması reaktiflerin sürekli sağlanması ve çekirdekleşmenin minimum seviyede tutulmasıyla kristalleri büyümeye devam ettirmek mümkündür [19].

1.6. Redoks Reaksiyonları

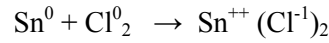
Bazı reaksiyonlarda, reaksiyona giren elementlerden bazılarının oksidasyon sayılarında değişimler olmaktadır. Oksidasyon sayısının değişmesi ancak atomun elektron vermesi veya alması ile mümkün olduğundan, bu tür reaksiyonlarda reaksiyona giren elementlerin atomları arasında elektron alış verişleri olur. Bu şekilde oluşan reaksiyonlara redoks reaksiyonları denir [20].

Reaksiyon sırasında bir elementin oksidasyon sayısı artarsa, yani elektron verirse bu reaksiyonda o element yükseltgenmiştir denilir. Bir redoks denkleminde her hangi bir element yükseltgenirse, muhakkak ona karşılık diğer bir elementin indirgenmesi (redüklenmesi) gerekir. O halde redoks reaksiyonu esnasında bir elementin oksidasyon sayısı azalırsa, yani elektron

alırsa bu reaksiyonda o element indirgenmiştir denilir. Redoks reaksiyonlarında yükseltgen elemente karşılık muhakkak indirgen diğer bir element bulunacağından, yükseltgenen elemente aynı zamanda indirgeyen de denilir. Aynı şekilde, bir elementin indirgenebilmesi için gereken elektronlarını yükseltgenen diğer bir elementten alması ve bu şekilde de elektron aldığı bu elementi yükseltgemesi gerekir. İşte bu sebepten indirgenen elemente yükseltgeyen de denilebilir [20].

Bir reaksiyonda yükseltgenme ile indirgenme beraber olacağından, bu tip reaksiyonlara yükseltgenme – indirgenme reaksiyonları veya kısaca redoks reaksiyonları adı verilir [20].

Redoks denklemleri gösterilirken elementlerin sembolleri üzerine oksidasyon sayıları yazılarak, indirgenen ve yükseltgenenler daha açık olarak belirtilmiş olur. Örneğin:



denkleminde kalayın başlangıçtaki oksidasyon sayısı sıfır iken reaksiyon sonunda +2 olmuş, yani oksidasyon sayısı 2 artmıştır. O halde kalay bu reaksiyonda iki elektron vererek yükseltgenmiştir. Buna karşılık klorun oksidasyon sayısı sıfır iken -1 olmuş, yani 1 azalmıştır. Klor molekülünde iki klor atomu bulunduğu için, bunlar reaksiyon sırasında 2 elektron almıştır. Klor molekülünün almış olduğu bu 2 elektron sadece bir atom kalay tarafından temin edilmiştir. Yukarıdaki reaksiyonda kalay, kloru indirgediği için kendisi aynı zamanda indirgeyen bir maddedir. Aynı şekilde klor, kalayı yükselttiği için bu reaksiyonda klor yükseltgeyen bir maddedir [20].

2. MATERİYAL VE METOD

2.1 Kullanılan Araç ve Gereçler

Laboratuarda günlük kullanılan cihazkara ilaveten;

- Comark marka termometre
- 3521 model Dual Power Supply marka güç kaynağı
- Escort EDM 111 A marka ampermetre
- Bakır-konstantan termoçift
- Electromantle marka ısıtıcı
- Perkin Emler marka IR spektrometresi
- Lenton Furnaces marka fırın
- Graseby Soecac marka sıkıştırıcı
- Kendi imalatımız nümune tutucu ve sıkıştırıcısı

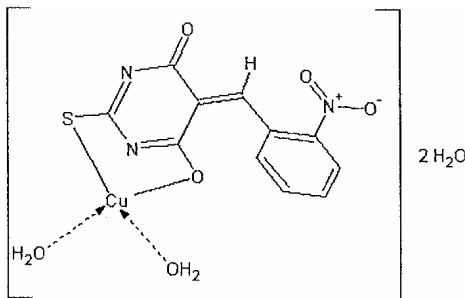
cihazlarından yararlanılmıştır.

2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

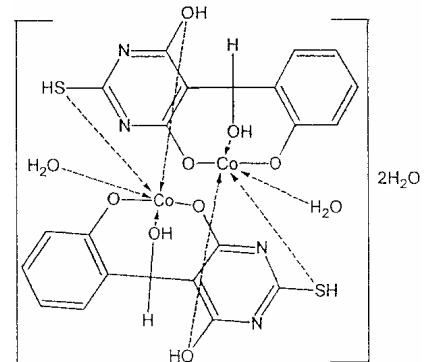
Soğutma işlemi için sıvı azot, komplekslerin tek kristallerinin elde edilmesi amacıyla çözücü olarak asetik asit ve etil alkol, komplekslerin bozunmamış halinin ve her bir bozunmuş halinin IR spektrumlarının alınması için KBr kullanılmıştır. Çalışmada incelenen kompleks bileşikler Hasan Yücel SARIKAYA'nın doktora ve Elif ŞERAN'ın yüksek lisans tez çalışmalarında sentezlenen bileşiklerdir [4,5].

Deney süresince kullanılan komplekslerin açık formülleri [4,5] aşağıdaki gibidir:

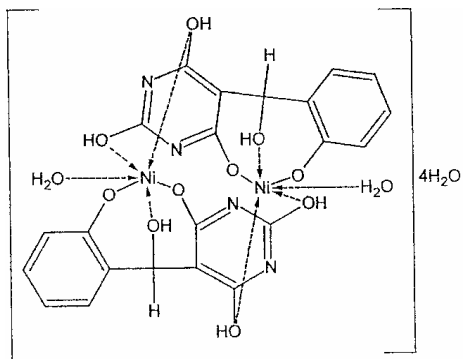
[Cu(NTP)(H₂O)]2H₂O Kompleksi



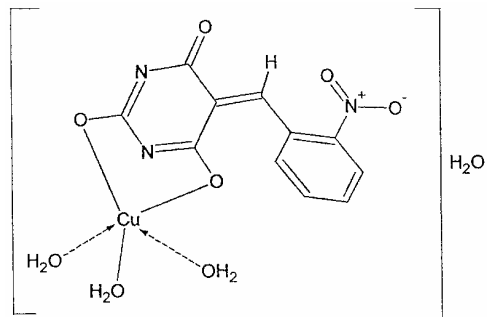
[Co₂(HTP)₂(H₂O)₂]2H₂O Kompleksi



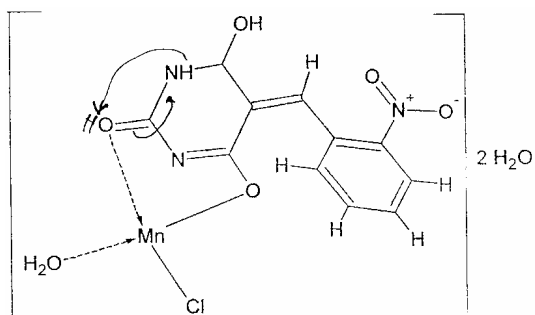
[Ni₂(HMP)₂(H₂O)₂] 4(H₂O) Kompleksi



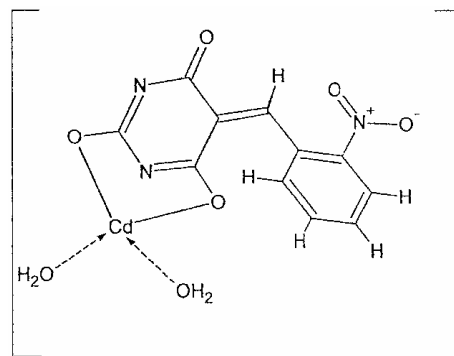
[Cu(NP)(H₂O)₃]H₂O Kompleksi



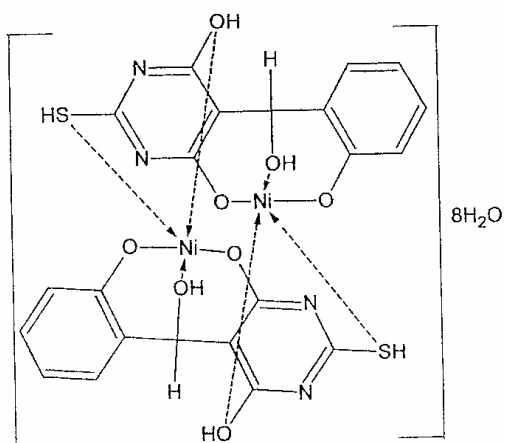
[Mn(NPH)Cl(H₂O)]H₂O Kompleksi



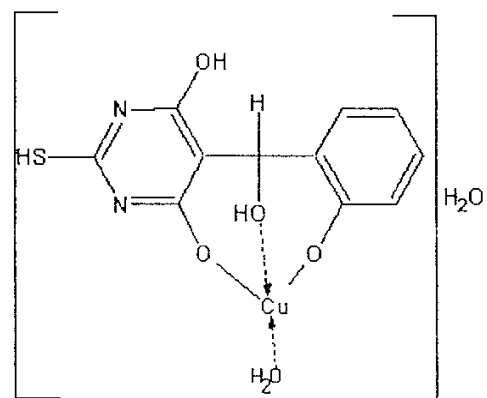
[Cd(NP)(H₂O)₂] Kompleksi



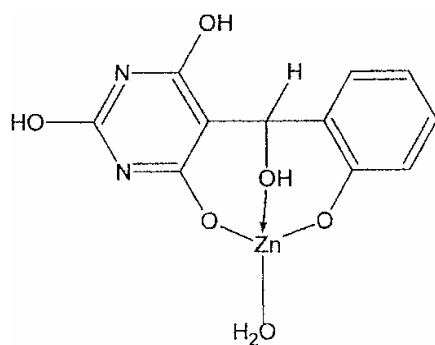
[Ni₂(HTP)₂] 8H₂O Kompleksi



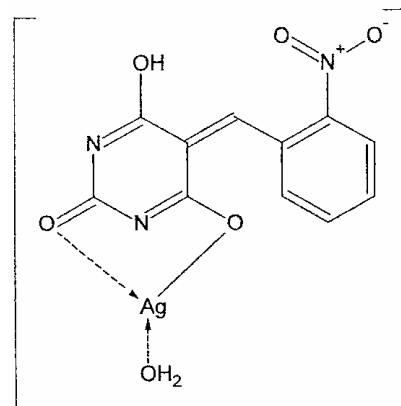
[Cu(HTP)(H₂O)] (H₂O) Kompleksi



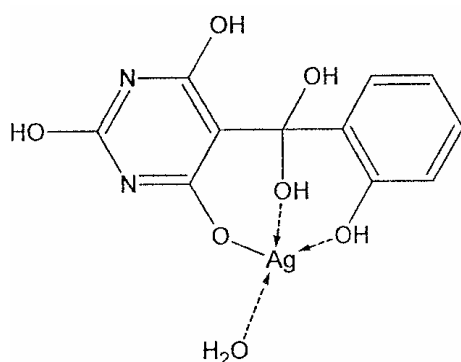
[Zn(HMP)(H₂O)] Kompleksi



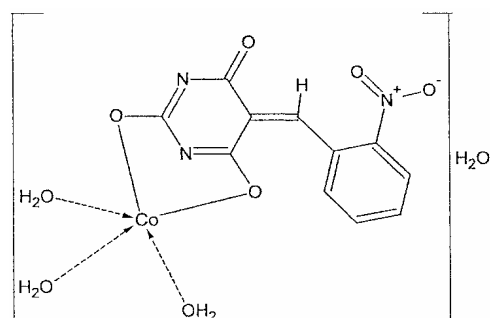
[Ag(NPH)(H₂O)] Kompleksi



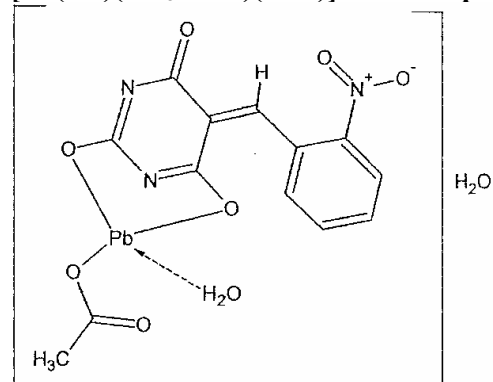
[Ag(HMP)(H₂O)] Kompleksi



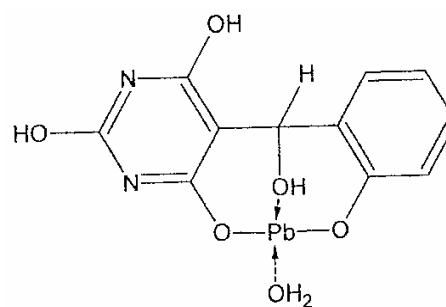
[Co(NP)(H₂O)₃]H₂O Kompleksi



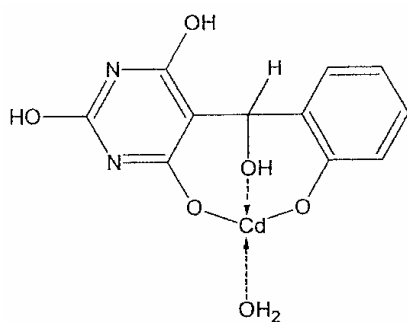
[Pb(NP)(CH₃COO)(H₂O)]H₂O Kompleksi



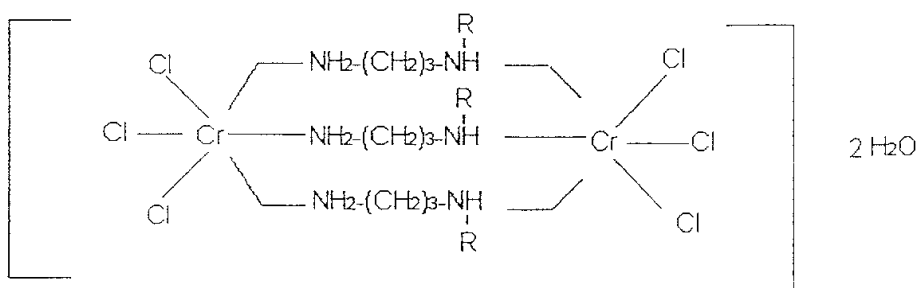
[Pb(HMP)(H₂O)] Kompleksi



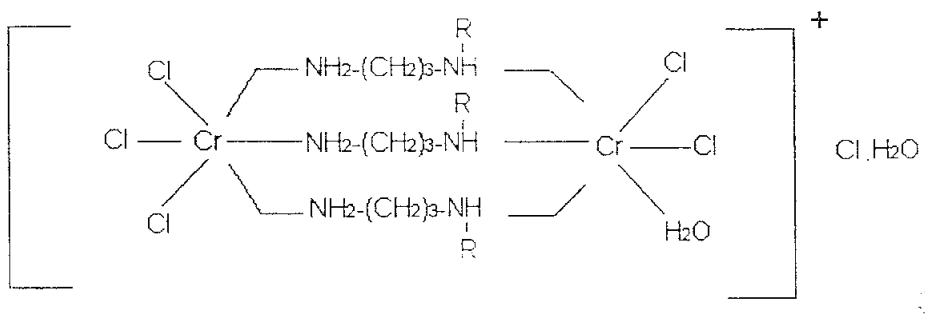
[Cd(HMP)(H₂O)] Kompleksi



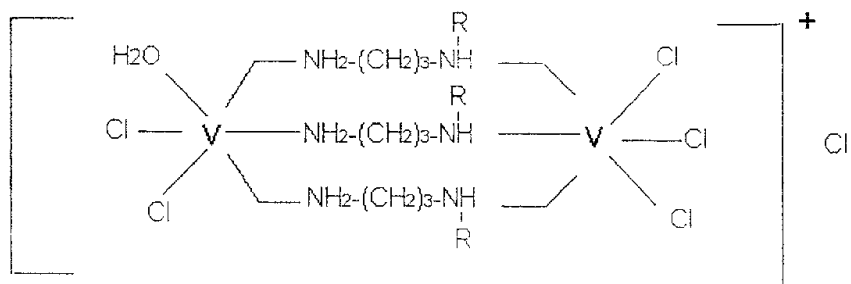
E₁ Kompleksi



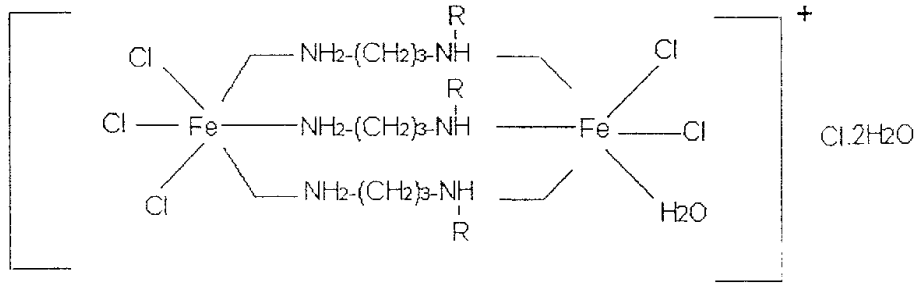
E₂ Kompleksi



E₄ Kompleksi



E₅ Kompleksi



2.3. Analiz ve Ölçümler

2.3.1. Komplekslerin Katı Hal Elektriksel İletkenlik Ölçümlerinin Yapılması

Katı olarak elde edilmiş olan kompleksler, iç kesit alanı 0,2826 cm² olan silindirin içine koyularak 2 ton/cm² basınç uygulandı. Oluşan peletin kalınlığı (d), silindirin içinde nümune konulmadan önce ve nümune konulup basınç uygulandıktan sonra yapılan uzunluk ölçümünden hesaplandı. Akım – sıcaklık ölçümleri yapabilmek için Şekil 2.3.1.1’de verilen deney düzeneği hazırlandı. Bu deney düzeneğinde soğutma işleminde -196 °C sıcaklığa inebilmek için sıvı azot kullanıldı. Sıcaklık ölçümü yapabilmek için bakır – konstantan termoçifti, ısıtma işlemi içinde 1500 watt gücünde ısıtıcı kullanıldı. Akım ölçümleri için Escort EDM 1111 A marka ampermetre cihazı kullanıldı. Nümunelere güç kaynağından sabit gerilim uygulanarak nümuneden geçen akım okundu. Her kompleksin önce bozunmamış halinin, daha sonra da I.bozunmaya, II. bozunmaya ve III. bozunmaya uğratılmış hallerinin -196 °C ile 100 °C arasındaki sıcaklıklarda nümuneden geçen akımları okundu. Komplekslerin bozunma sıcaklıkları daha önce yapılan çalışmalardan [4,5] faydalanılarak tespit edildi. Tespit edilen bu sıcaklıklara kadar azot gazı geçirilmiş kapaklı krezelerde ısıtılan nümuneler, içerisinden azot gazı geçirilen desikatörde soğutuldu. Nümunelerin bozunmaya uğrayıp uğramadığından emin olunması için, bozunmamış halinin ve bozunmuş hallerinin IR spektrumları alındı. Nümunelerin iletkenlikleri aşağıdaki formülle hesaplandı [21].

$$\sigma = (I.d) / (V.A)$$

Burada; I akım, d numunenin kalınlığı, V uygulanan gerilim, A numunenin tesir kesit alanıdır.

Komplekslerin sıcaklık-iletkenlik grafikleri çizilirken değerlerin daha belirgin olarak görülebilmesi için bazı komplekslerin bozunmuş hallerinin grafikleri ayrı ayrı çizilmiştir. Bazı

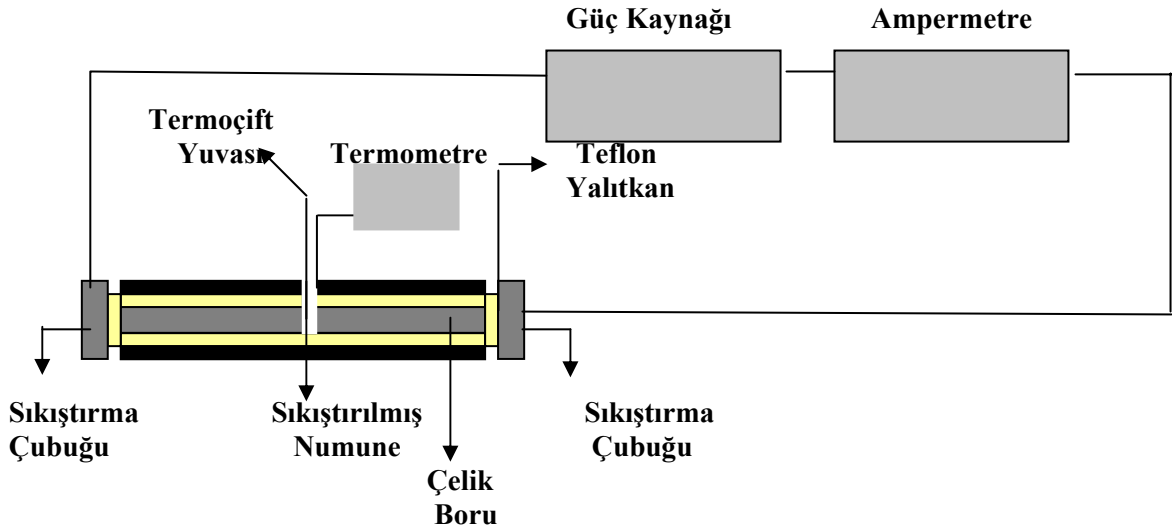
komplekslerin bozunmamış ve her bir bozunmuş halinde iletkenlik belirlenemediği için sıcaklık- iletkenlik grafiği çizilmemiştir.

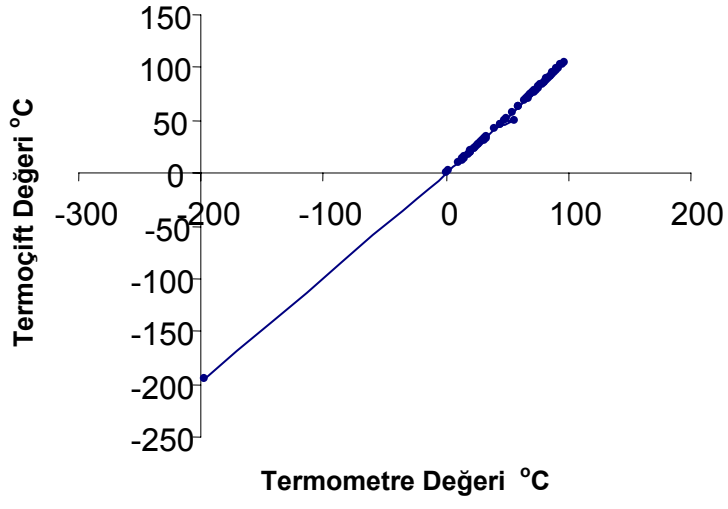
Komplekslerin tek kristallerinin elde edilmesi için asetik asit ve su ile çözeltileri hazırlanıp altı ay kadar süre bekletildi. Fakat tek kristalleri elde edilemedi. Komplekslerin başka çözücülerde çözünmemesi sebebiyle ilave yöntemler uygulanamamıştır.

Deney esnasında kullanılan bakır-konstantan termoçiftinin kalibrasyonu termometre ile yapıldı, Şekil 2.3.1.2.'de kalibrasyon eğrisi verilmiştir.

2.3.2. Komplekslerin Katı Hal Elektriksel İletkenlik Aktivasyon Enerjileri

Numunelerin aktivasyon enerji aralıkları $\sigma = \sigma_0 \exp (-\Delta E/KT)$ formülü kullanılarak (ΔE : Katı hal elektriksel iletkenlik aktivasyon enerjisi, σ : Yarıiletkenin elektriksel iletkenliği, σ_0 : Sonsuz sıcaklıkta yarıiletkenin iletkenliğidir ve sıcaklıktan bağımsızdır, K ise Boltzman sabitidir) $\ln \sigma$ 'nın $1000/T$ 'ye karşı grafiği çizilmek suretiyle grafiğin eğiminden hesaplandı. Literatürde katı hal elektriksel iletkenli aktivasyon enerjisi (ΔE)'nin iki katı yasak enerji ($2\Delta E$) aralığı olarak alınmaktadır [21-23].





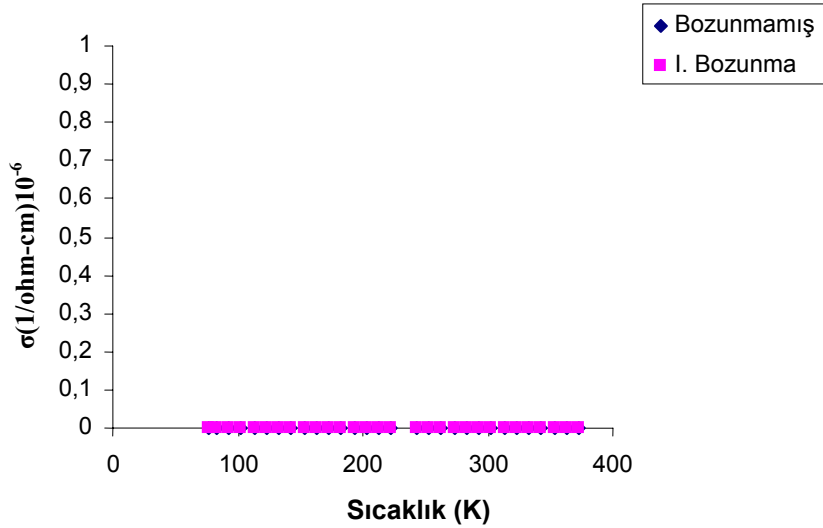
Şekil 2.3.1.2. Bakır–konstantan termoçiftinin kalibrasyon grafiği.

3. SONUÇLAR

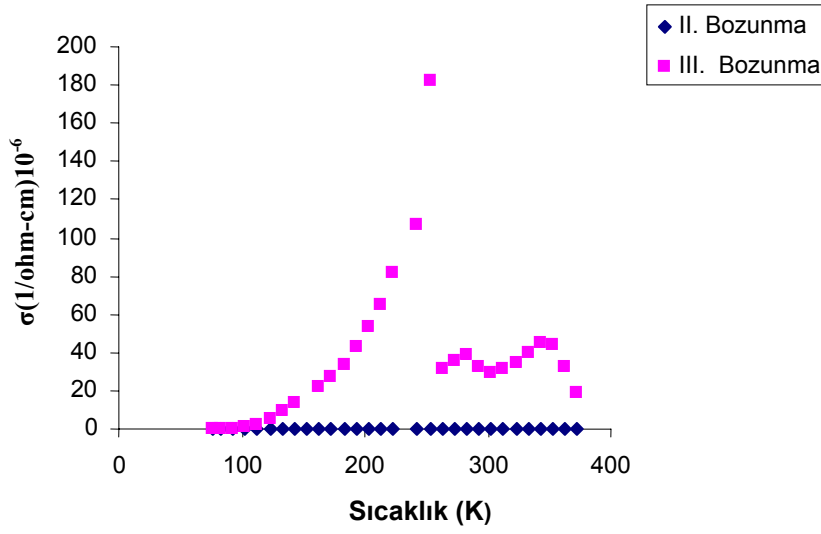
Nümunelerin bozunmamış halleri ile her bir bozunmuş hallerinin ikinci bölümde belirtildiği gibi -196 °C ile 100 °C aralığında iletkenlikleri ölçülmüş ve deney şartlarında iletken özellik gösteren nümunelerin sıcaklık-iletkenlik grafikleri aşağıda verilmiştir. Deney şartlarında yalıtkan özellik gösteren nümunelerin grafikleri çizilmemiştir. Her bir nümunenin katı hal elektriksel iletkenlik aktivasyon enerjilerinin hesaplanması için $1000/T-\ln\sigma$ grafikleri çizilmiş ve aşağıda gösterilmiştir. Grafikler çizilirken sıcaklıklar K cinsinden alınmıştır.

Komplekslerin tek kristalleri elde edilemediği için bu bölümde nümunelerin tek kristalleri ile ilgili sonuçlar bulunmamaktadır.

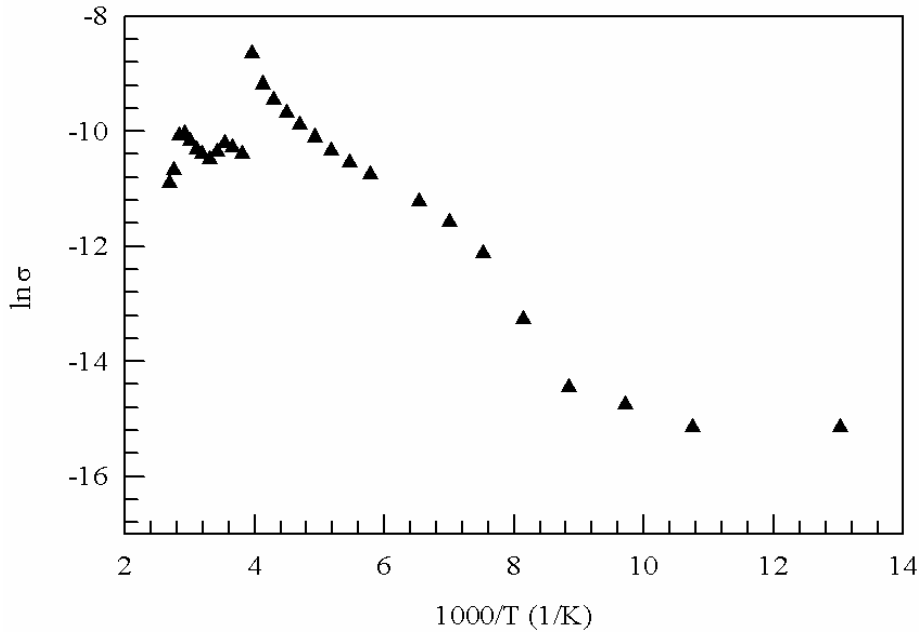
3.1. $[\text{Cu}(\text{NTP})(\text{H}_2\text{O})]2\text{H}_2\text{O}$ Kompleksi



Şekil3.1.1. $[\text{Cu}(\text{NTP})(\text{H}_2\text{O})]2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin bozunmamış ve I. bozunmuş hallerinin sıcaklık-iletkenlik grafiği.



Şekil3.1.2. $[\text{Cu}(\text{NTP})(\text{H}_2\text{O})]2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin II. ve III. bozunmuş hallerinin sıcaklık-iletkenlik grafiği.

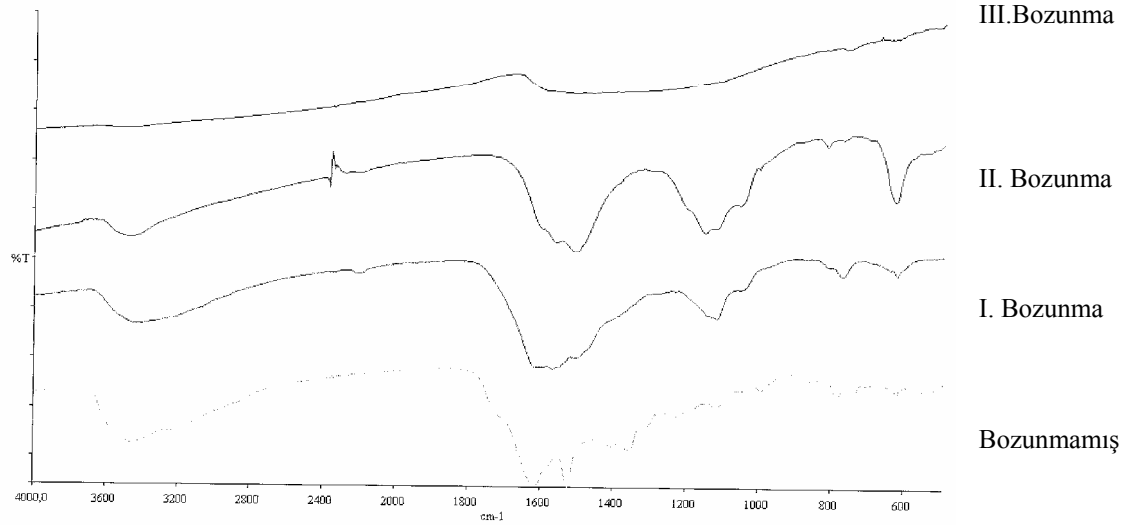


Şekil3.1.3. $[\text{Cu}(\text{NTP})(\text{H}_2\text{O})]2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin III. bozunmuş halinin $1000/T - \ln \sigma$ grafiği.

Kompleksin III. Bozunma hali için; $12,987 - 3,952 \text{ K}^{-1}$ aralığı ΔE_1 , $3,802 - 3,412 \text{ K}^{-1}$ aralığı ΔE_2 , $3,300 - 2,832 \text{ K}^{-1}$ aralığı ΔE_3 , $2,754 - 2,680 \text{ K}^{-1}$ aralığı ΔE_4 olarak hesaplanmıştır.

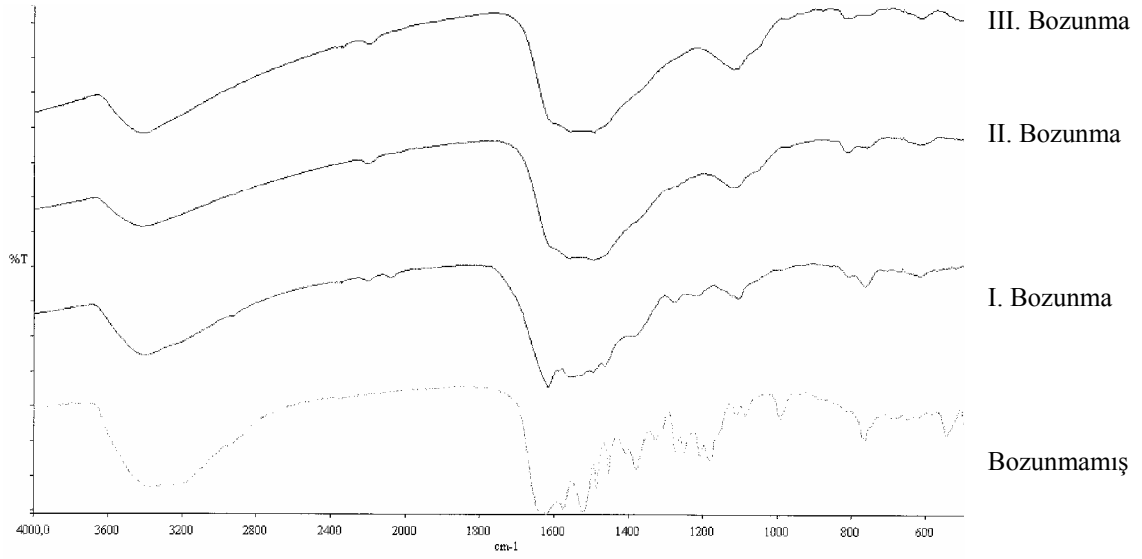
Tablo.3.1.1. [Cu(NTP)(H₂O)]2H₂O kompleksinin bozunmamış halinin ve bozunmuş hallerinin katı hal elektriksel iletkenlik aktivasyon enerjileri

[Cu(NTP)(H ₂ O)]2H ₂ O Kompleksi	ΔE (eV)
Bozunmamış	0
I. Bozunma	0
II. Bozunma	ΔE : -0,086
III. Bozunma	ΔE_1 : 0,068 ΔE_2 : -0,094 ΔE_3 : 0,088 ΔE_4 : - 0,089



Şekil.3.1.4. [Cu(NTP)(H₂O)]2H₂O kompleksinin bozunmamış halinin ve bozunmuş hallerinin IR spektrumları

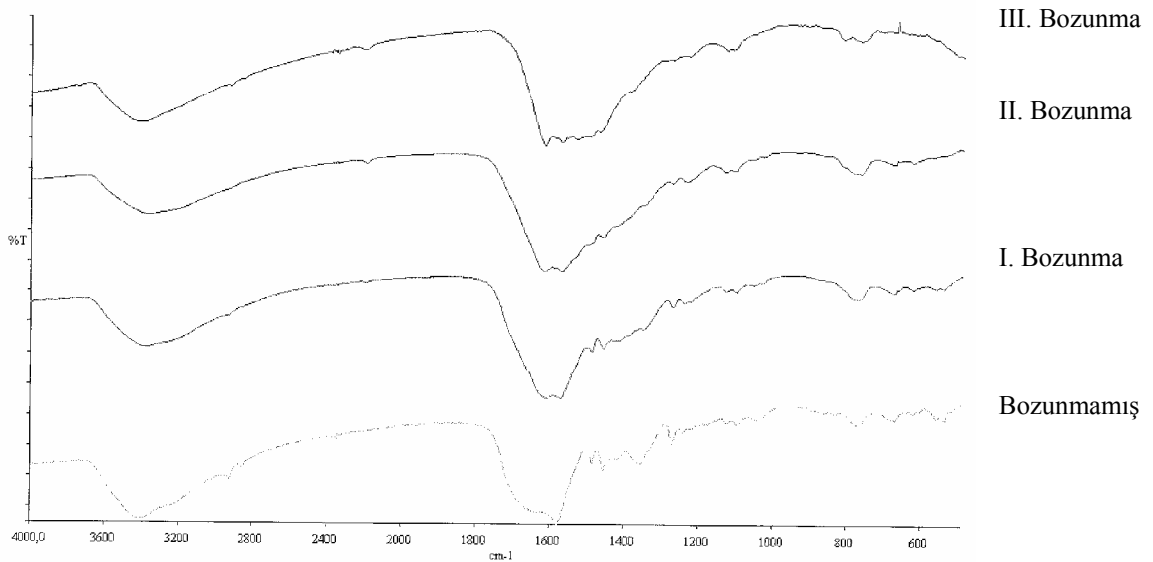
3.2. $[\text{Co}_2(\text{HTP})_2(\text{H}_2\text{O})_2]2\text{H}_2\text{O}$ Kompleksi



Şekil.3.2.1. $[\text{Co}_2(\text{HTP})_2(\text{H}_2\text{O})_2]2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin bozunmamış halinin ve bozunmuş hallerinin IR spektrumları.

Kompleksin bozunmamış hali ile bozunmuş hallerinde iletkenlik gözlenmemiştir.

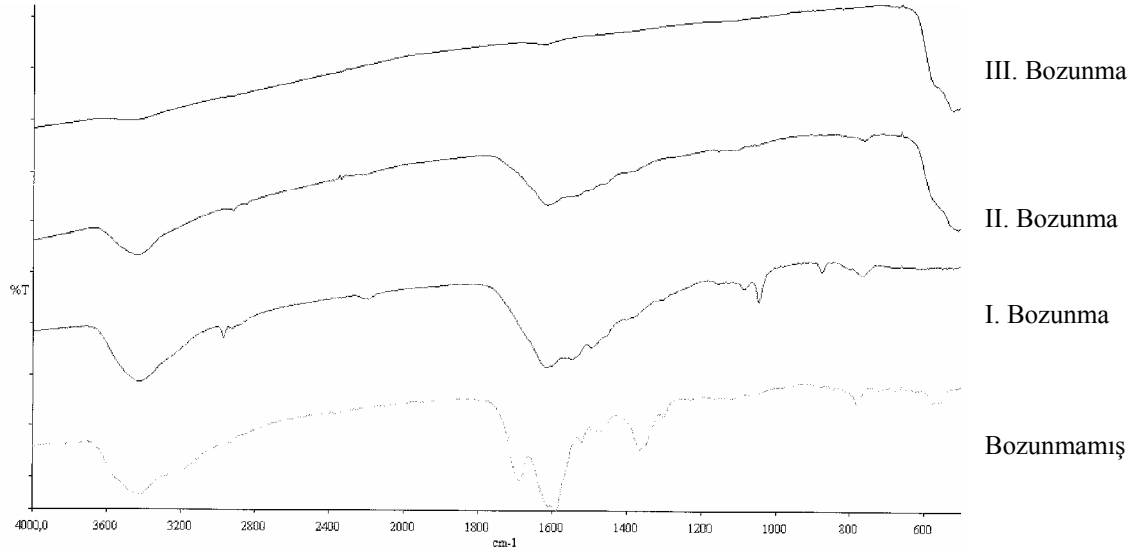
3.3. $[\text{Ni}_2(\text{HMP})_2(\text{H}_2\text{O})_2] 4(\text{H}_2\text{O})$ Kompleksi



Şekil.3.3.1. $[\text{Ni}_2(\text{HMP})_2(\text{H}_2\text{O})_2] 4(\text{H}_2\text{O})$ kompleksinin bozunmamış halinin ve bozunmaya uğradıktan sonraki hallerinin IR spektrumları.

Kompleksin bozunmamış hali ile bozunmuş hallerinde iletkenlik gözlenmemiştir.

3.4. $[\text{Cu}(\text{NP})(\text{H}_2\text{O})_3]\text{H}_2\text{O}$ Kompleksi

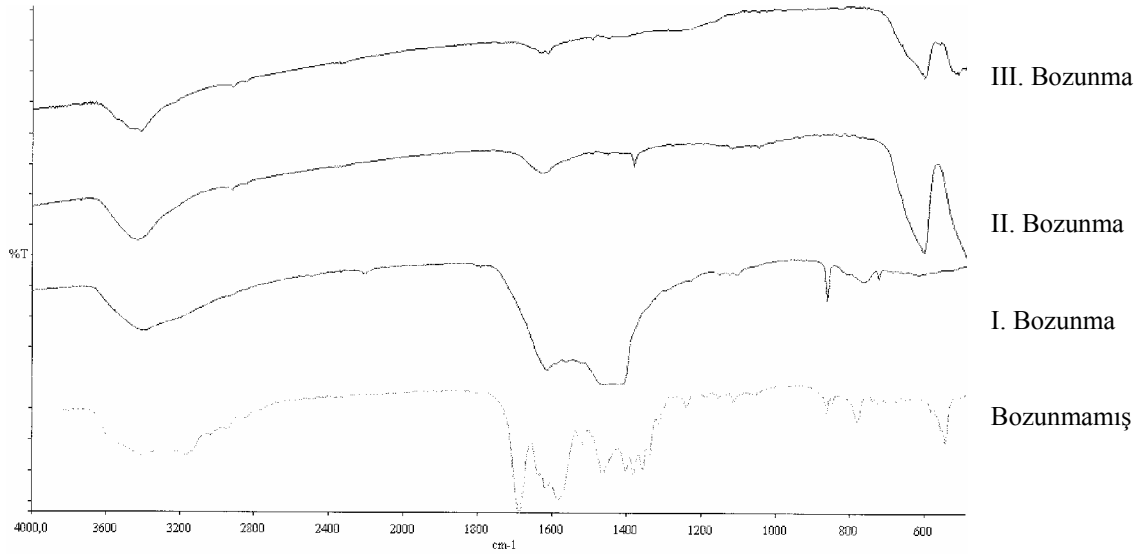


Şekil.3.4.1. $[\text{Cu}(\text{NP})(\text{H}_2\text{O})_3]\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin bozunmamış halinin ve bozunmaya uğradıktan sonraki hallerinin IR spektrumları.

Kompleksin bozunmamış hali ile bozunmuş hallerinde iletkenlik gözlenmemiştir.

Kompleksin III. bozunma ürününün IR spektrumu Cu_2O bileşiğinin IR spektrumuna benzemektedir [24].

3.5. [Mn(NPH)Cl(H₂O)]H₂O Kompleksi

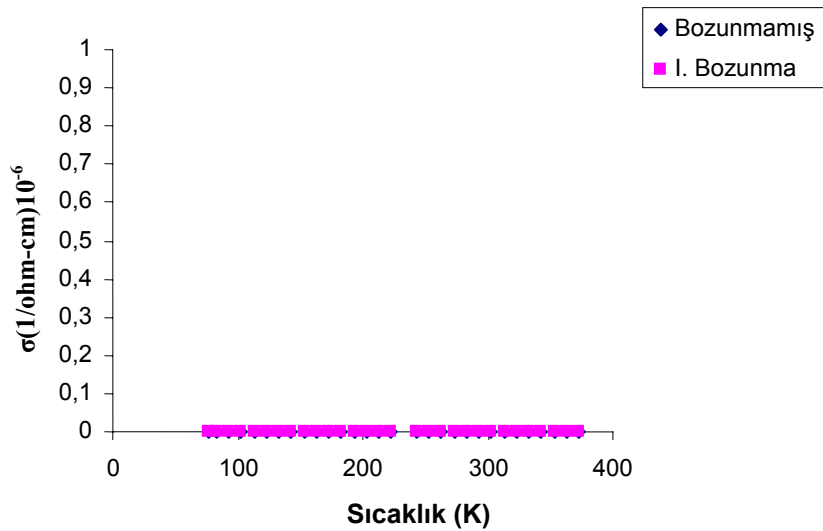


Şekil3.5.1. [Mn(NPH)Cl(H₂O)]H₂O kompleksinin bozunmamış halinin ve bozunmaya uğradıktan sonraki hallerinin IR spektrumları.

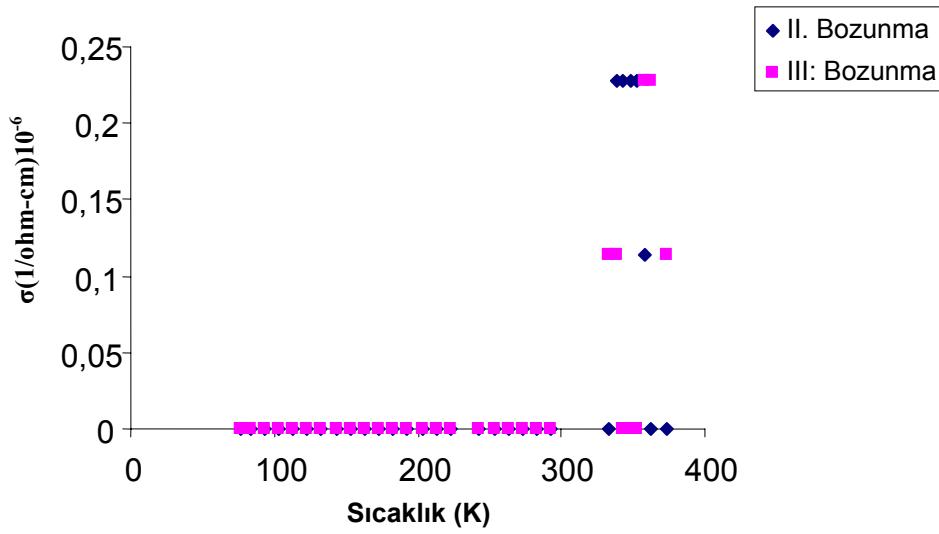
Kompleksin bozunmamış hali ile bozunmuş hallerinde iletkenlik gözlenmemiştir.

Kompleksin III. bozunma ürününün IR spektrumu MnO ve MnO₂ bileşiğinin IR spektrumuna benzemektedir [24]. III. bozunma ürünü bu bileşiklerin karışımı olabilir.

3.6. [Cd(NP)(H₂O)₂] Kompleksi

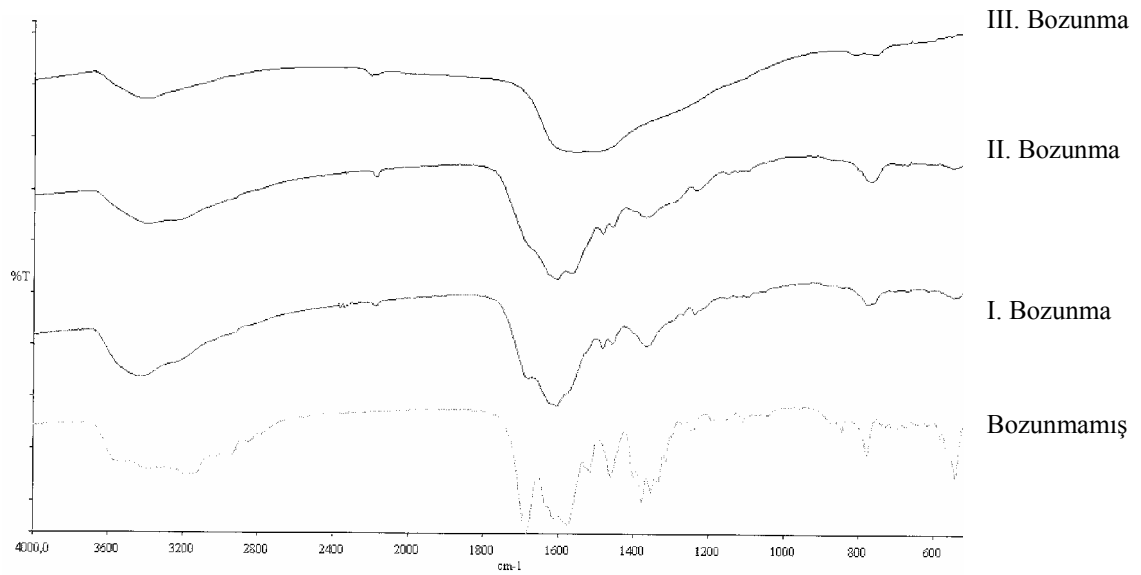


Şekil3.6.1. [Cd(NP)(H₂O)₂] kompleksinin bozunmamış ve I. bozunmuş hallerinin sıcaklık-iletkenlik grafiği.



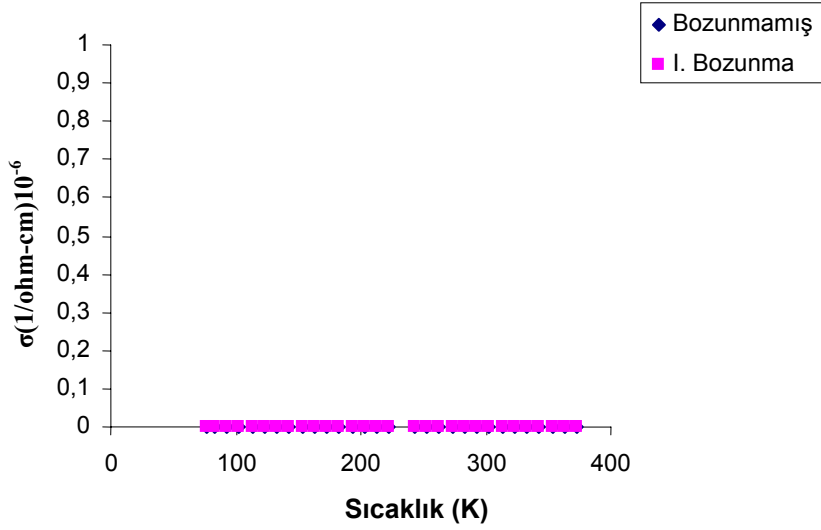
Şekil3.6.2. $[\text{Cd}(\text{NP})(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin II. ve III. bozunmuş hallerinin sıcaklık-iletkenlik grafiği.

Kompleksin II. ve III. bozunma halleri için deney şartlarında iletkenlik gözlenmiştir. Ancak bu iletkenlik dar bir bölgede meydana geldiğinden $1000/T-\ln\sigma$ grafiğindeki eğim hesabı dikkate alınmamış, bu nedenle katı hal elektriksel iletkenlik aktivasyon enerjisi de hesaplanmamıştır.

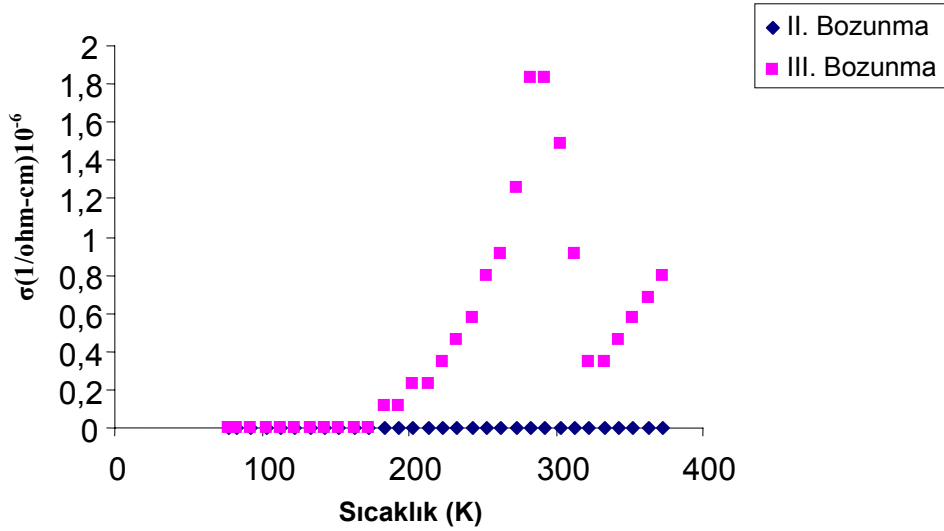


Şekil3.6.4. $[\text{Cd}(\text{NP})(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin bozunmamış halinin ve bozunmaya uğradıktan sonraki hallerinin IR spektrumları.

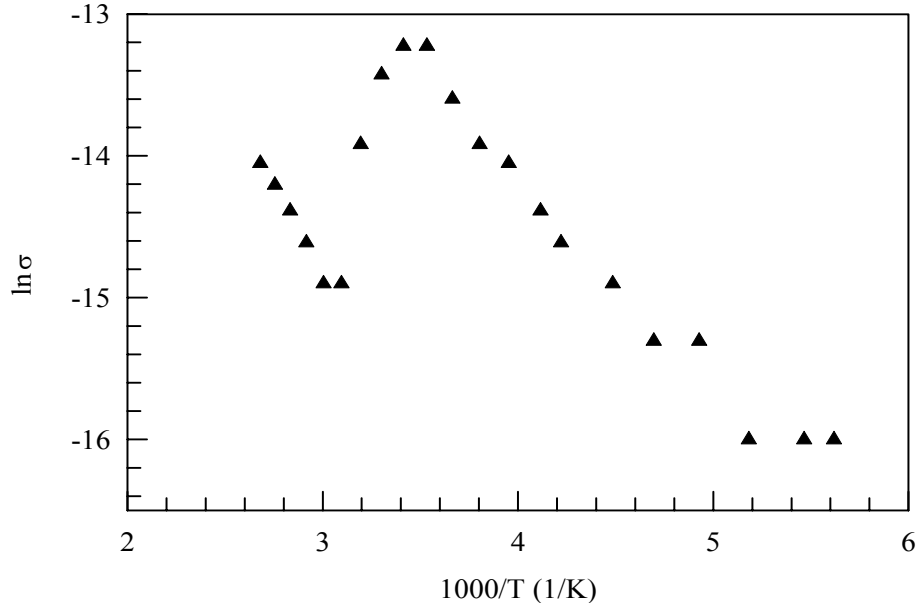
3.7. $[\text{Ni}_2(\text{HTP})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ Kompleksi



Şekil3.7.1. $[\text{Ni}_2(\text{HTP})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin bozunmamış ve I. bozunmuş halinin sıcaklık-iletkenlik grafiği.



Şekil3.7.2. $[\text{Ni}_2(\text{HTP})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin II. Ve III. bozunmuş hallerinin sıcaklık-iletkenlik grafiği.

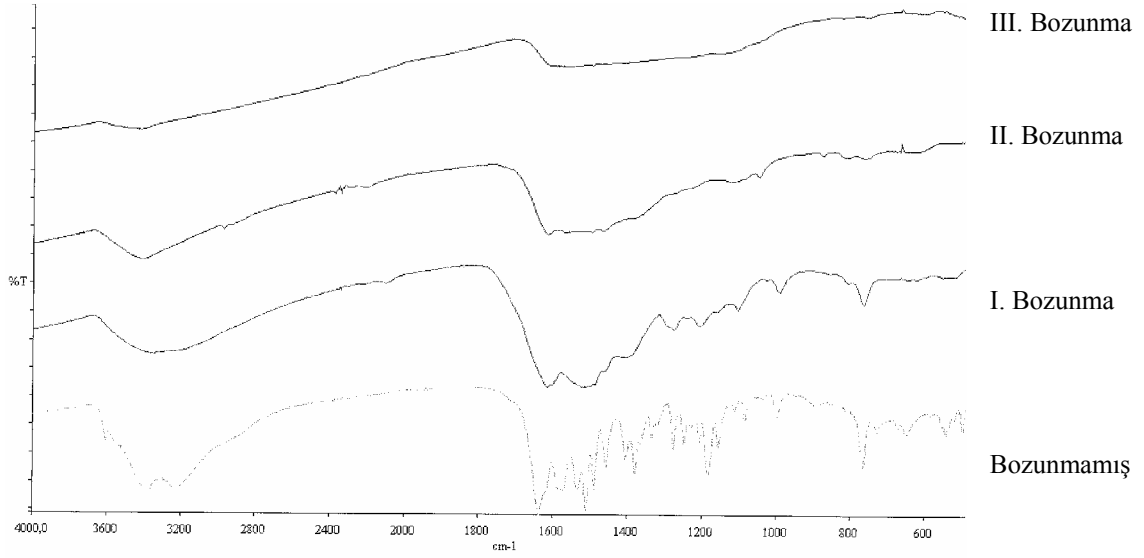


Şekil.3.7.3. $[\text{Ni}_2(\text{HTP})_2]8\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin III. bozunmuş halinin $1000/T - \ln \sigma$ grafiği.

Grafikte $5,167 - 3,412 \text{ K}^{-1}$ aralığı ΔE_1 , $3,300 - 3,003 \text{ K}^{-1}$ aralığı ΔE_2 , $2,915 - 2,680 \text{ K}^{-1}$ aralığı ΔE_3 olarak alınmıştır.

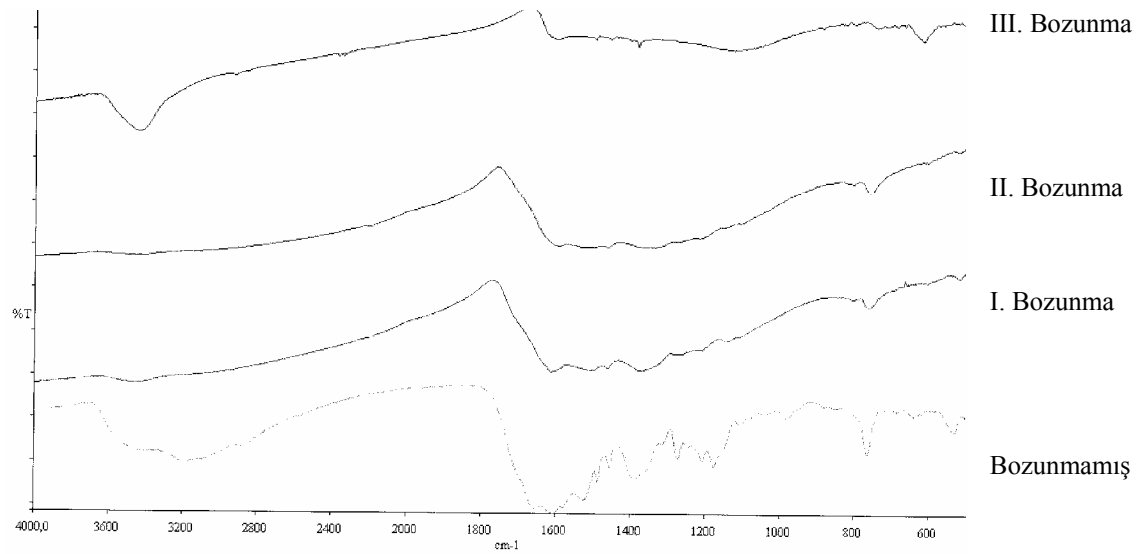
Tablo.3.7.1. $[\text{Ni}_2(\text{HTP})_2]8\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin bozunmamış halinin ve bozunmuş hallerinin katı hal elektriksel iletkenlik aktivasyon enerjileri.

$[\text{Ni}_2(\text{HTP})_2]8\text{H}_2\text{O}$ Kompleksi	ΔE (eV)
Bozunmamış	0
I. Bozunma	0
II. Bozunma	0
III. Bozunma	ΔE_1 : 0,125 ΔE_2 : - 0,471 ΔE_3 : 0,205



Şekil.3.7.4. $[\text{Ni}_2(\text{HTP})_2]8\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin bozunmamış halinin ve bozunmaya uğradıktan sonraki hallerinin IR spektrumları.

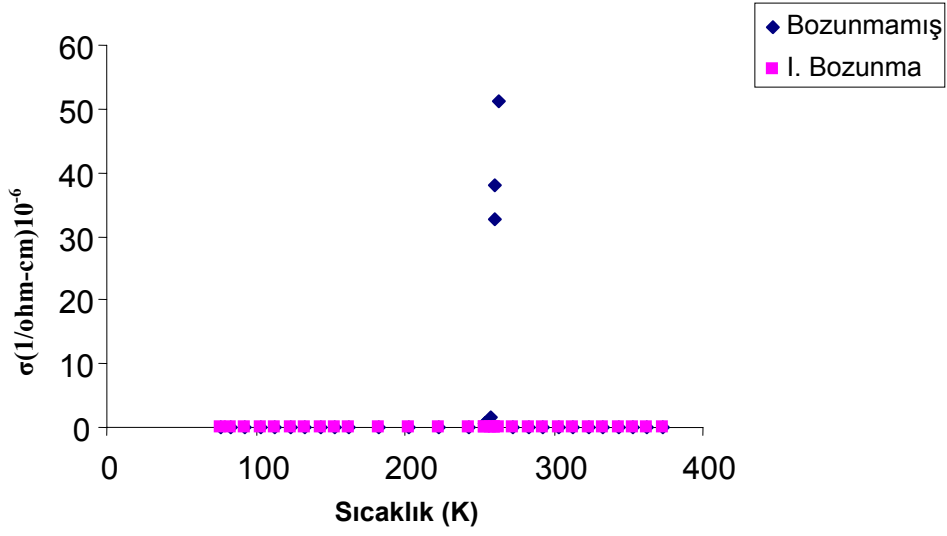
3.8. $[\text{Cu}(\text{HTP})(\text{H}_2\text{O})] (\text{H}_2\text{O})$ Kompleksi



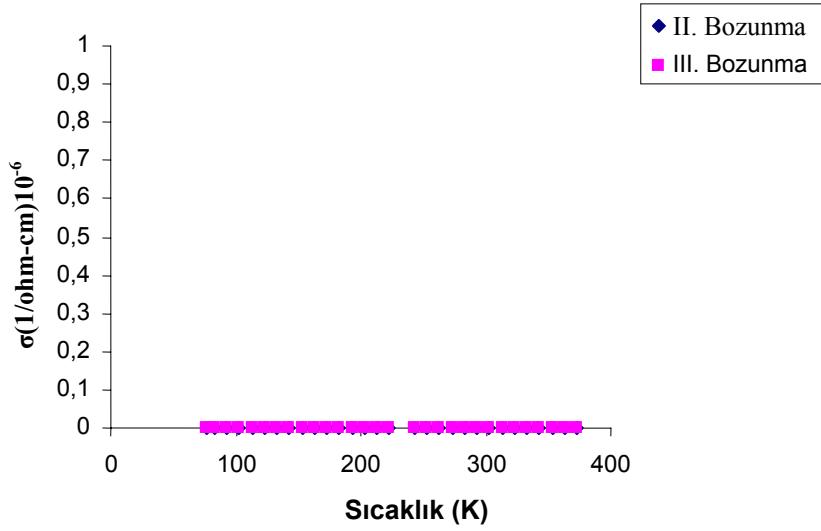
Şekil.3.8.1. $[\text{Cu}(\text{HTP})(\text{H}_2\text{O})] (\text{H}_2\text{O})$ kompleksinin bozunmamış halinin ve bozunmaya uğradıktan sonraki hallerinin IR spektrumları.

Kompleksin bozunmamış hali ile bozunmuş hallerinde iletkenlik gözlenmemiştir.

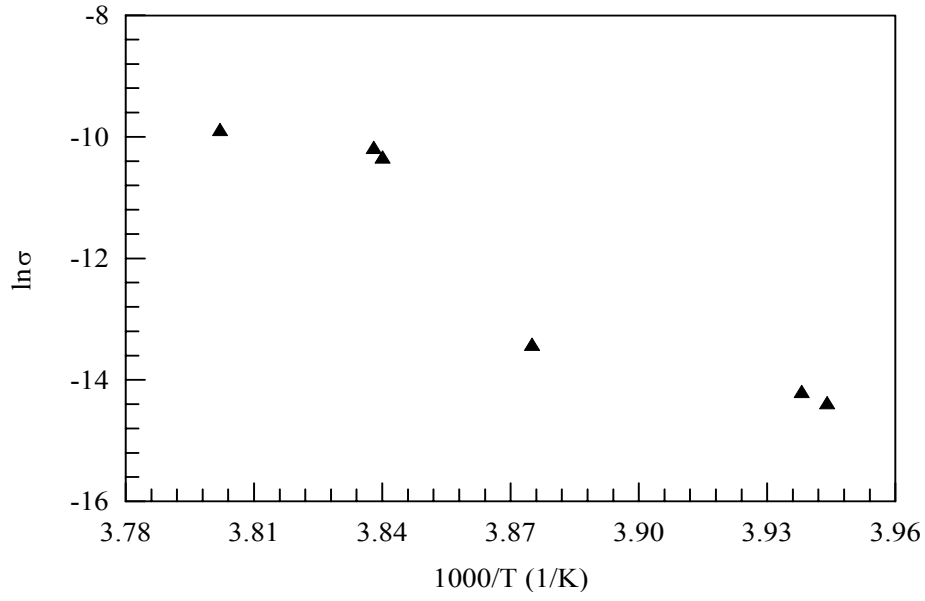
3.9. [Zn(HMP)(H₂O)] Kompleksi



Şekil3.9.1. [Zn(HMP)(H₂O)] kompleksinin bozunmamış ve I. bozunmuş hallerinin sıcaklık-iletkenlik grafiği.



Şekil3.9.2. [Zn(HMP)(H₂O)] kompleksinin II. ve III. bozunmuş hallerinin sıcaklık-iletkenlik grafiği.

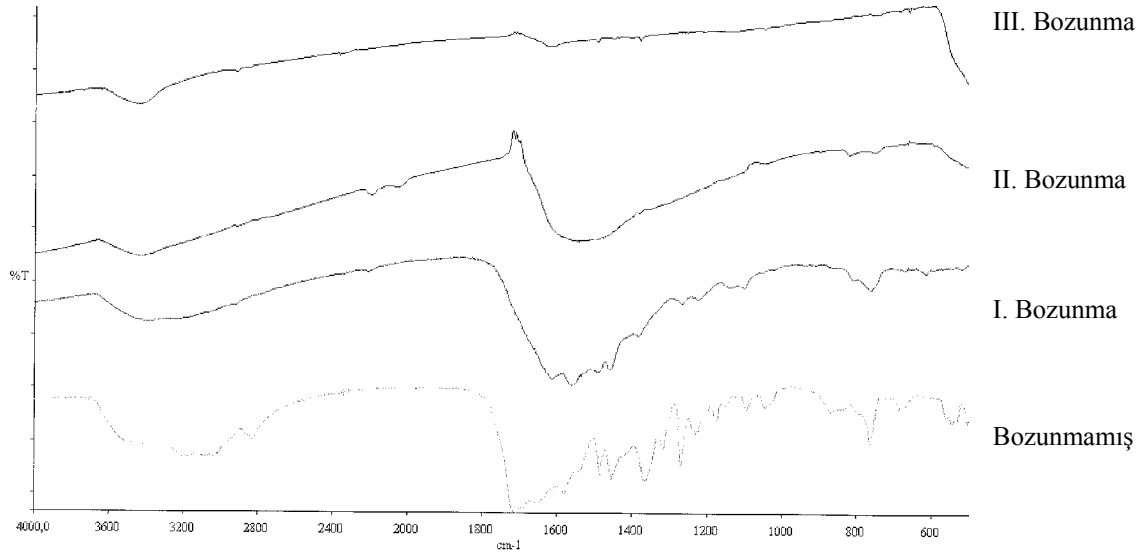


Şekil.3.9.3. [Zn(HMP)(H₂O)] kompleksinin bozunmamış halinin 1000/T – lnσ grafiği.

Grafikte 1000/T değeri 3,944 – 3,875 K⁻¹ aralığı ΔE₁, 3,875 – 3,838 K⁻¹ aralığı ΔE₂, 3,838 – 3,802 K⁻¹ aralığı ΔE₃ olarak alınmıştır.

Tablo.3.9.1. [Zn(HMP)(H₂O)] kompleksinin bozunmamış halinin ve bozunmuş hallerinin katı hal elektriksel iletkenlik aktivasyon enerjileri.

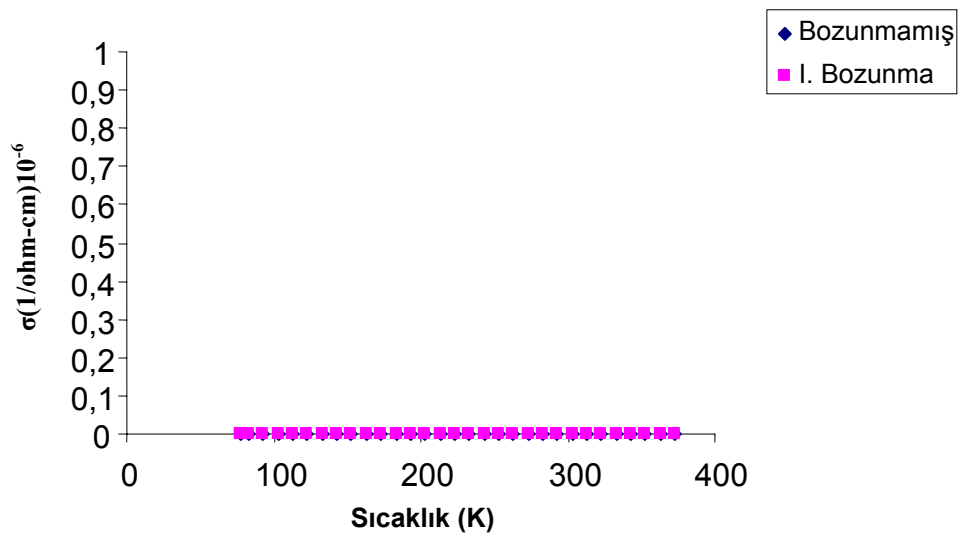
[Zn(HMP)(H ₂ O)] Kompleksi	ΔE (eV)
Bozunmamış	0
I. Bozunma	0
II. Bozunma	0
III. Bozunma	ΔE ₁ : 0,081 ΔE ₂ : 0,070 ΔE ₃ : 0,084



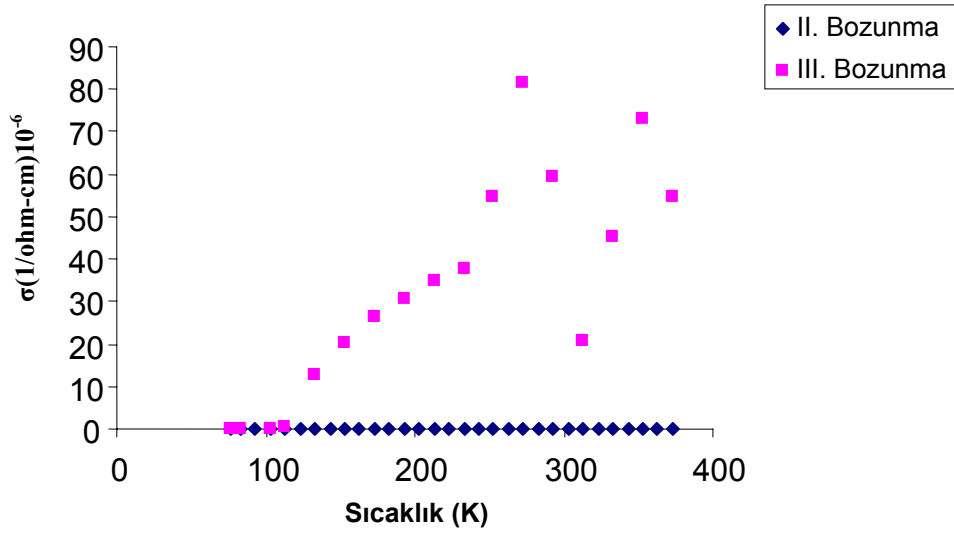
Şekil.3.9.4. $[Zn(HMP)(H_2O)]$ kompleksinin bozunmamış halinin ve bozunmaya uğradıktan sonraki hallerinin IR spektrumları.

Kompleksin III. bozunma ürününün IR spektrumu ZnO bileşiğinin IR spektrumuna benzemektedir [24].

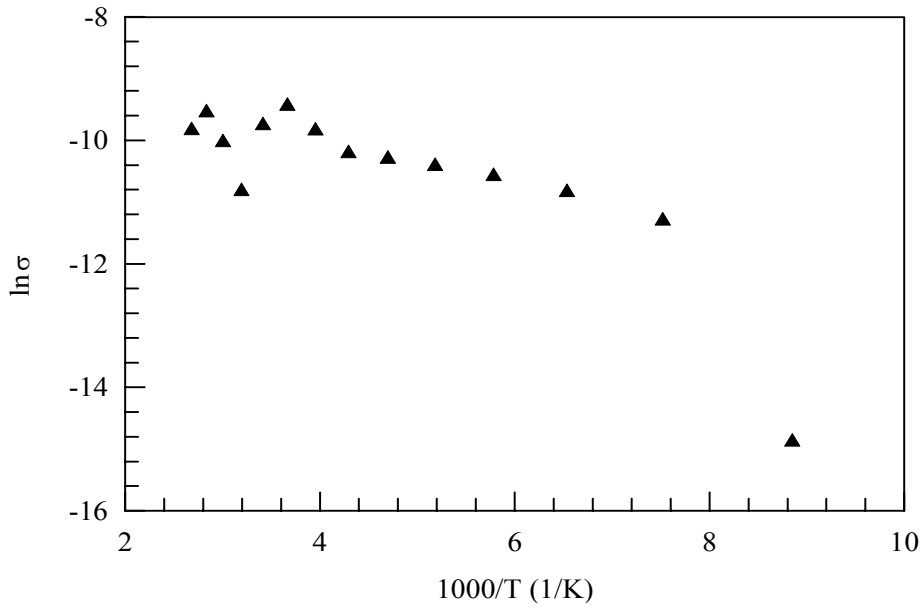
3.10. $[Ag(NPH)(H_2O)]$ Kompleksi



Şekil.3.10.1. $[Ag(NPH)(H_2O)]$ kompleksinin bozunmamış ve I. bozunma halinin sıcaklık-iletkenlik grafiği.



Şekil 3.10.2. [Ag(NPH)(H₂O)] kompleksinin I. Ve II. bozunmuş hallerinin sıcaklık-iletkenlik grafiği.

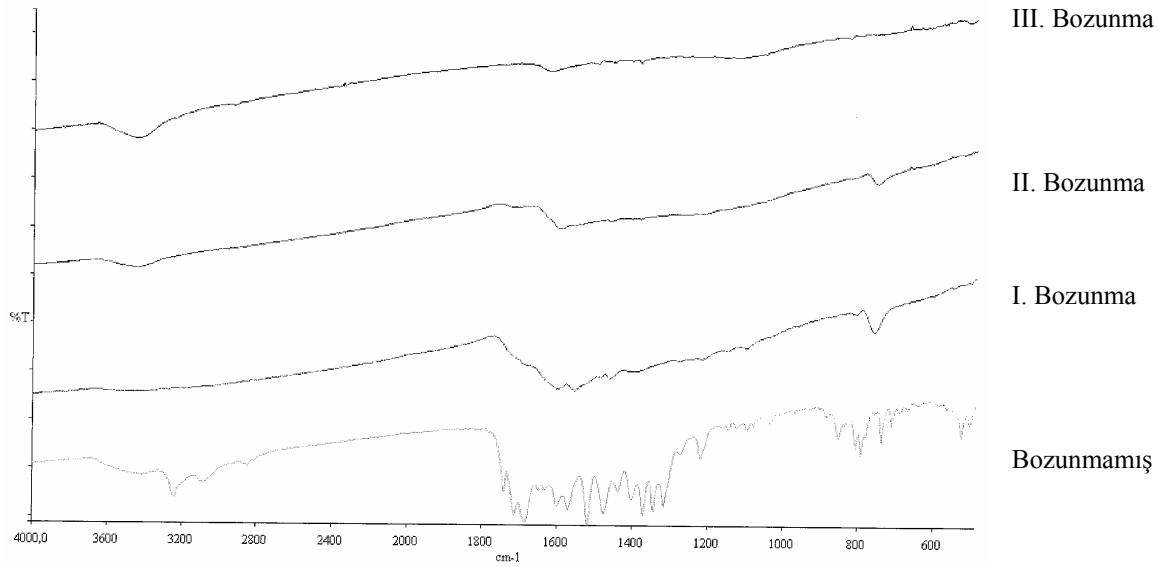


Şekil.3.10.3. [Ag(NPH)(H₂O)] kompleksinin III. bozunmuş halinin 1000/T – ln σ grafiği.

Grafikte 1000/T değeri 8,849 – 3,363 K⁻¹ aralığı ΔE₁, 3,412 – 3,194 K⁻¹ aralığı ΔE₂, 3,003 – 2,680 K⁻¹ aralığı ΔE₃ olarak alınmıştır.

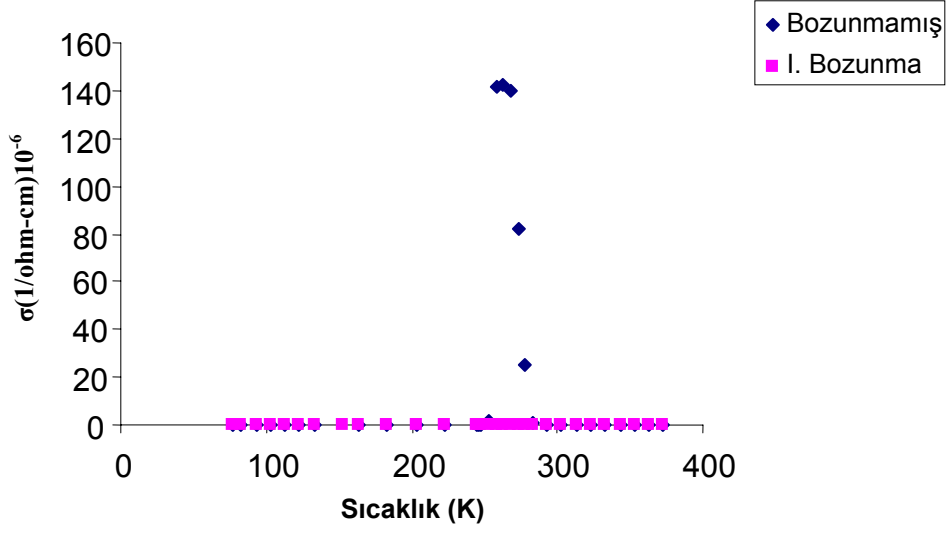
Tablo.3.10.1. [Ag(NPH)(H₂O)] kompleksinin bozunmamış halinin ve bozunmuş hallerinin katı hal elektriksel iletkenlik aktivasyon enerjileri.

[Ag(NPH)(H ₂ O)] Kompleksi	ΔE (eV)
Bozunmamış	0
I. Bozunma	0
II. Bozunma	0
III. Bozunma	ΔE_1 : 0,070 ΔE_2 : -0,420 ΔE_3 : 0,055

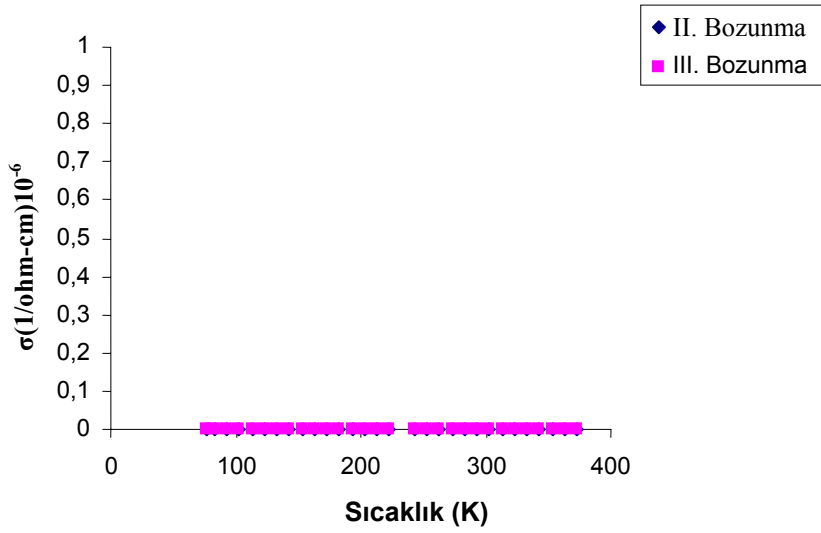


Şekil.3.10.4. [Ag(NPH)(H₂O)] kompleksinin bozunmamış halinin ve bozunmaya uğradıktan sonraki hallerinin IR spektrumları.

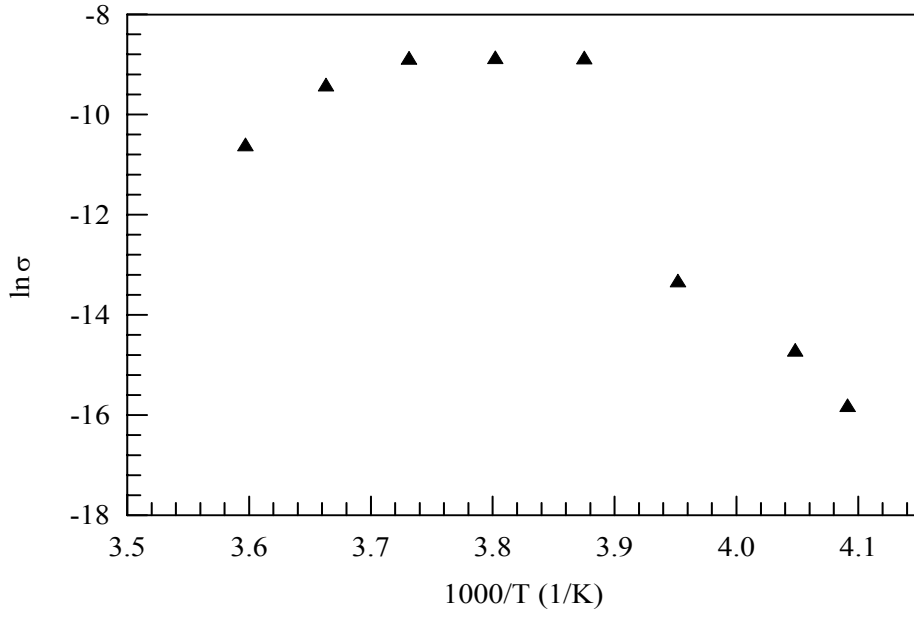
3.11. [Ag(HMP)(H₂O)] Kompleksi



Şekil.3.11.1 [Ag(HMP)(H₂O)] kompleksinin bozunmamış ve I.bozunmuş hallerinin sıcaklık-iletkenlik grafiği.



Şekil.3.11.2. [Ag(HMP)(H₂O)] kompleksinin II. ve III. bozunmuş hallerinin sıcaklık-iletkenlik grafiği

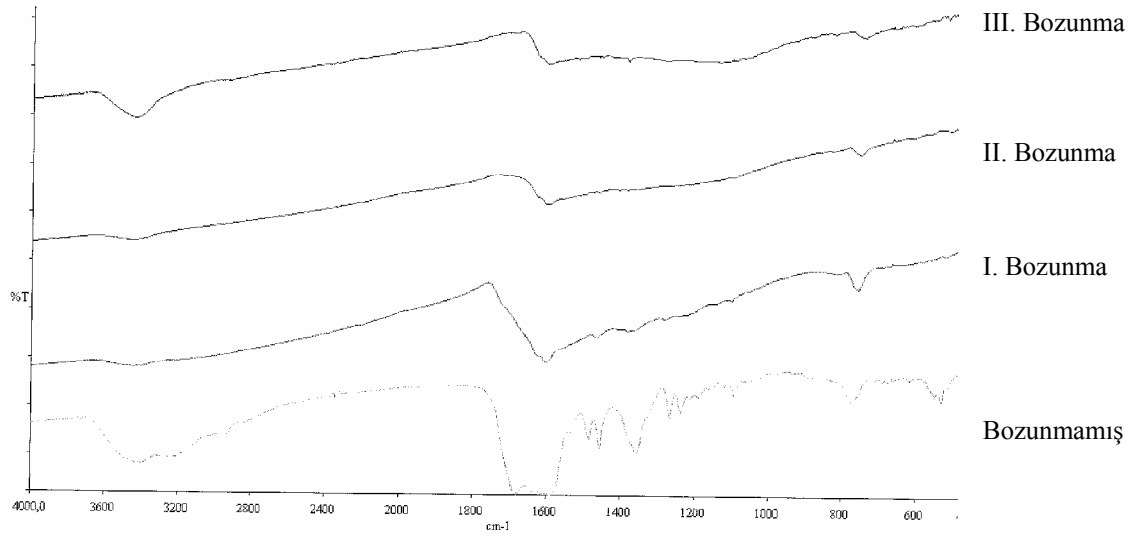


Şekil.3.11.3. [Ag(HMP)(H₂O)] kompleksinin bozunmamış halinin 1000/T – ln σ grafiği.

Grafikte 1000/T değeri 4,091 – 3,082 K⁻¹ aralığı ΔE₁, 3,802 – 3,533 K⁻¹ aralığı ΔE₂ olarak alınmıştır.

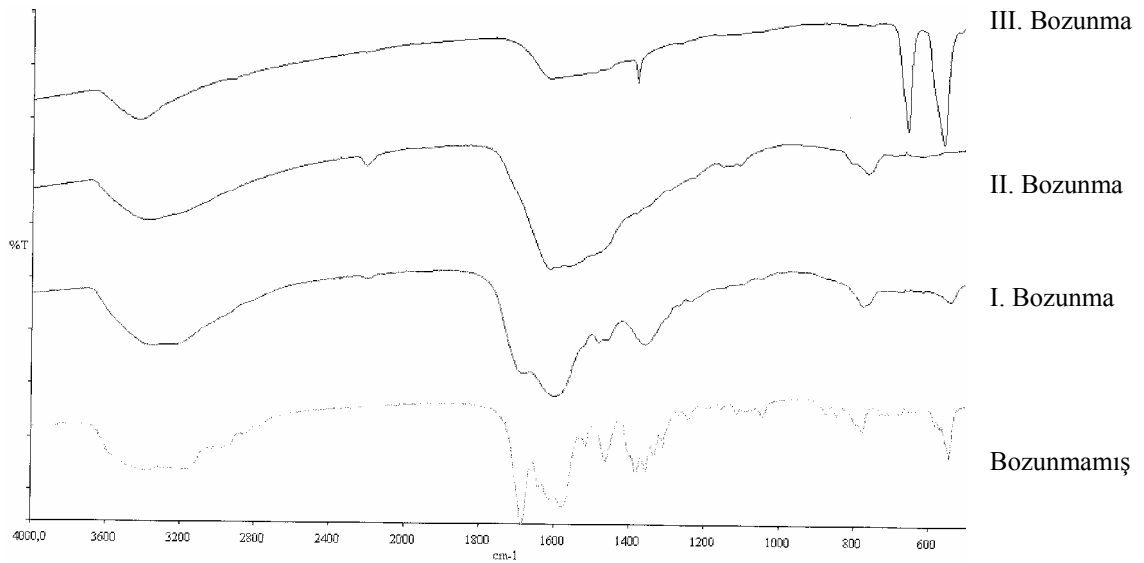
Tablo.3.11.1. [Ag(HMP)(H₂O)] kompleksinin bozunmamış halinin ve bozunmuş hallerinin katı hal elektriksel iletkenlik aktivasyon enerjileri.

[Ag(HMP)(H ₂ O)] Kompleksi	ΔE (eV)
Bozunmamış	ΔE ₁ : 2,263 ΔE ₂ :-2,222
I. Bozunma	0
II. Bozunma	0
III. Bozunma	0



Şekil.3.11.4. $[\text{Ag}(\text{HMP})(\text{H}_2\text{O})]$ kompleksinin bozunmamış halinin ve bozunmaya uğradıktan sonraki hallerinin IR spektrumları.

3.12. $[\text{Co}(\text{NP})(\text{H}_2\text{O})_3]\text{H}_2\text{O}$ Kompleksi

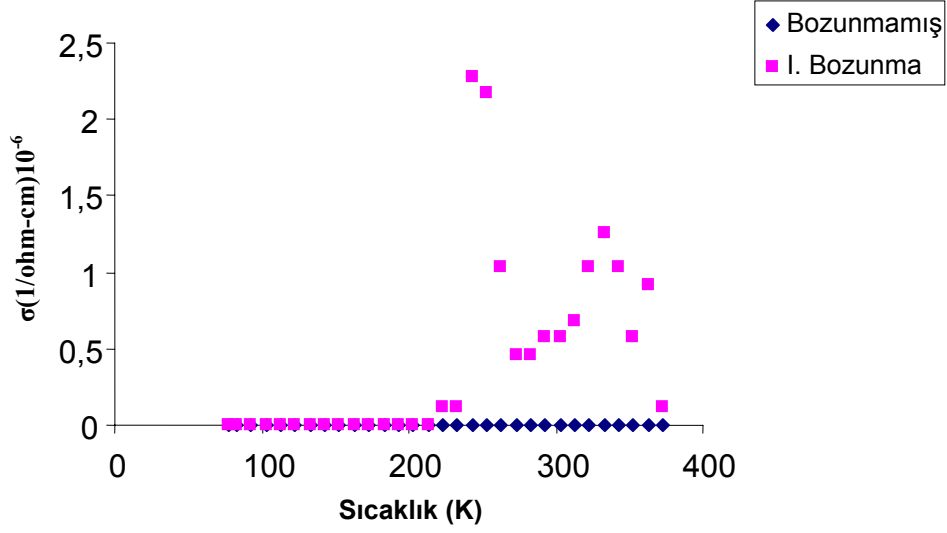


Şekil.3.12.1. $[\text{Co}(\text{NP})(\text{H}_2\text{O})_3]\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin bozunmamış halinin ve bozunmaya uğradıktan sonraki hallerinin IR spektrumları.

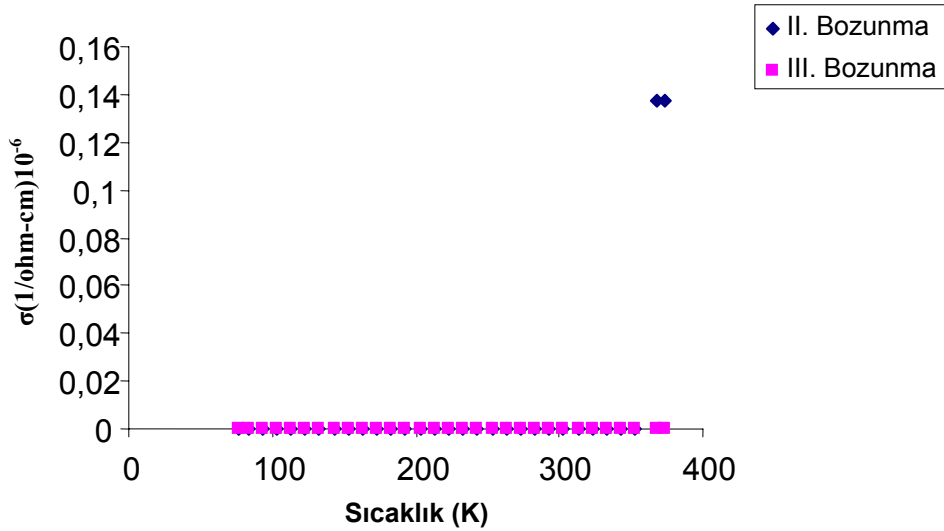
Kompleksin bozunmamış hali ile bozunmuş hallerinde iletkenlik gözlenmemiştir.

Kompleksin III. bozunma ürününün IR spektrumu Co_3O_4 bileşiğinin IR spektrumuna benzemektedir [24].

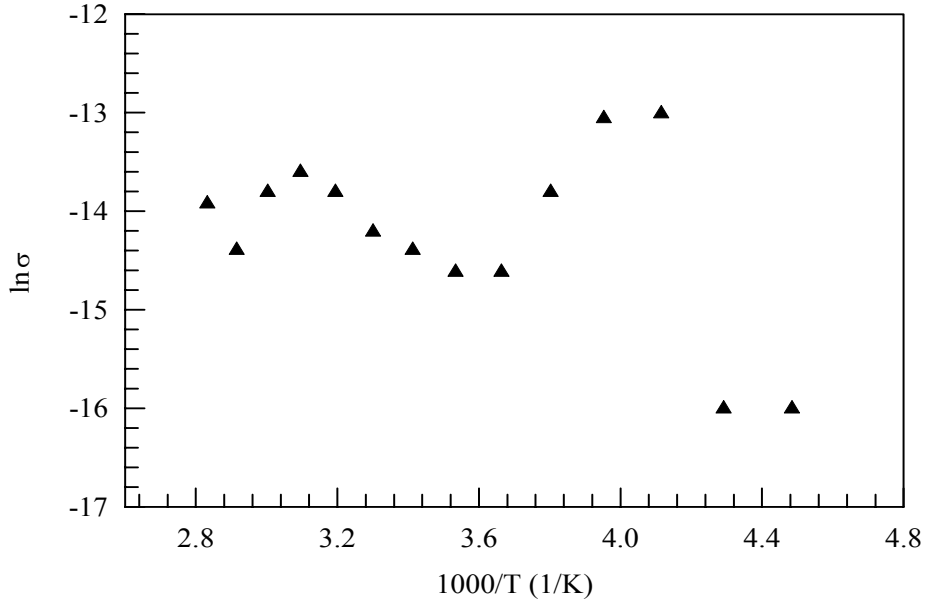
3.13. [Pb(NP)(CH₃COO)(H₂O)]H₂O Kompleksi



Şekil.3.13.1. [Pb(NP)(CH₃COO)(H₂O)]H₂O kompleksinin bozunmamış ve I.bozunmuş hallerinin sıcaklık-iletkenlik grafiği.



Şekil.3.13.2. [Pb(NP)(CH₃COO)(H₂O)]H₂O kompleksinin II. Ve III. bozunmuş hallerinin sıcaklık-iletkenlik grafiği.

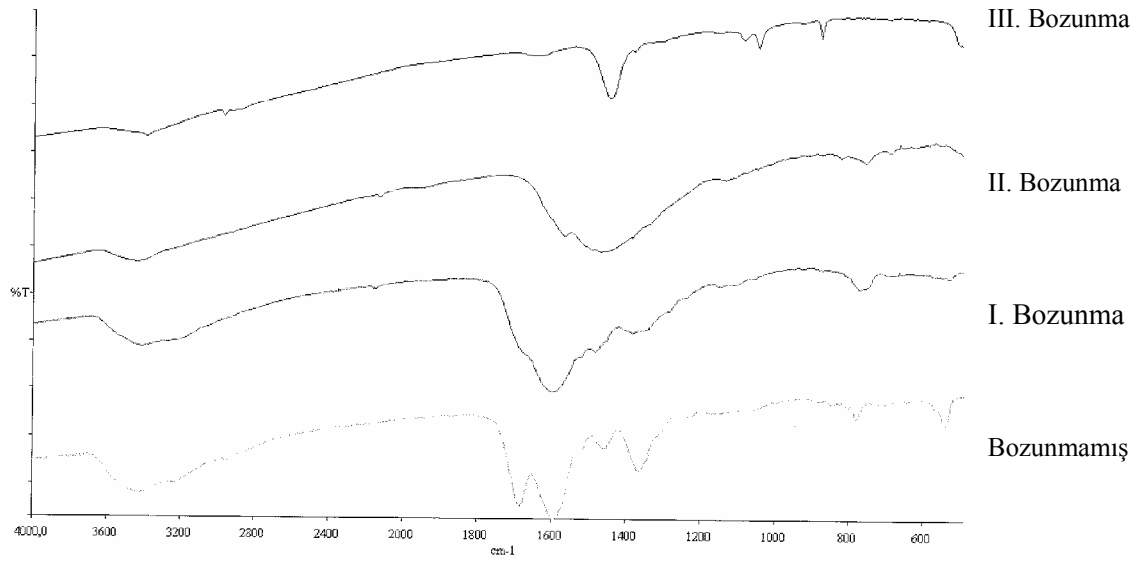


Şekil.3.13.3. $[\text{Pb}(\text{NP})(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin I. bozunmuş halinin $1000/T - \ln \sigma$ grafiği.

Grafikte $1000/T$ değeri $4,484 - 4,115 \text{ K}^{-1}$ aralığı ΔE_1 , $3,952 - 3,533 \text{ K}^{-1}$ aralığı ΔE_2 , $3,412 - 3,095 \text{ K}^{-1}$ aralığı ΔE_3 , $3,003 - 2,915 \text{ K}^{-1}$ aralığı ΔE_4 , $2,832 - 2,680 \text{ K}^{-1}$ aralığı ΔE_5 olarak alınmıştır.

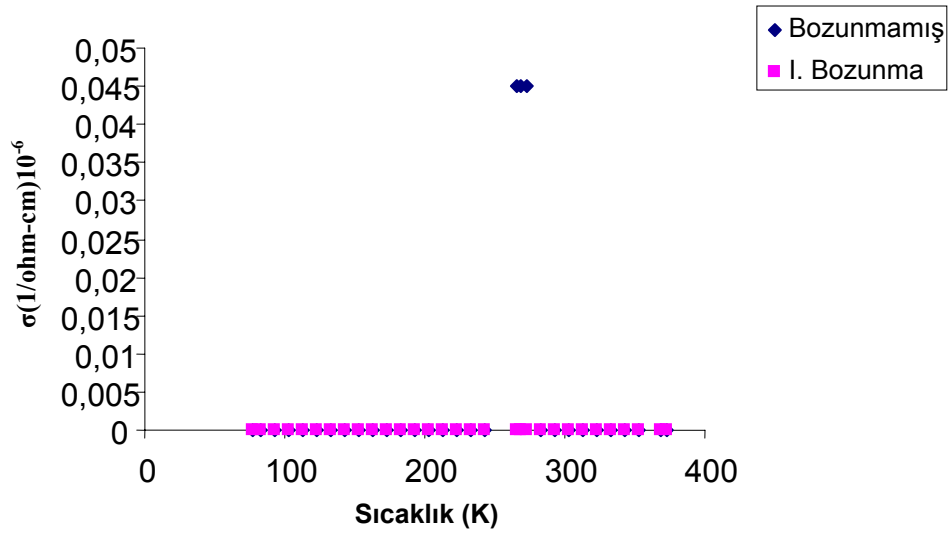
Tablo.3.13.1. $[\text{Pb}(\text{NP})(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin bozunmamış halinin ve bozunmuş hallerinin katı hal elektriksel iletkenlik aktivasyon enerjileri.

$[\text{Pb}(\text{NP})(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2\text{O}$ Kompleksi	ΔE (eV)
Bozunmamış	0
I. Bozunma	ΔE_1 : 0,687 ΔE_2 : -0,341 ΔE_3 : 0,225 ΔE_4 : -0,575 ΔE_5 : -1,029
II. Bozunma	0
III. Bozunma	0

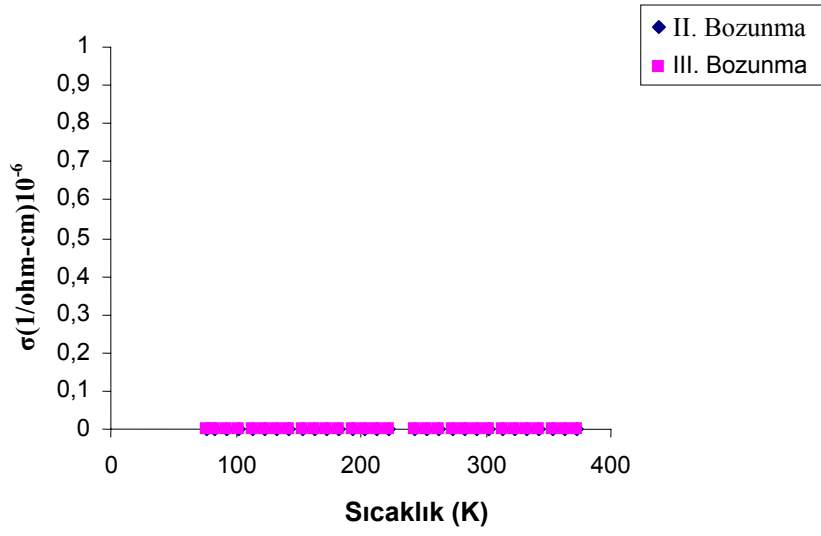


Şekil.3.13.4. $[\text{Pb}(\text{NP})(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin bozunmamış halinin ve bozunmaya uğradıktan sonraki hallerinin IR spektrumları.

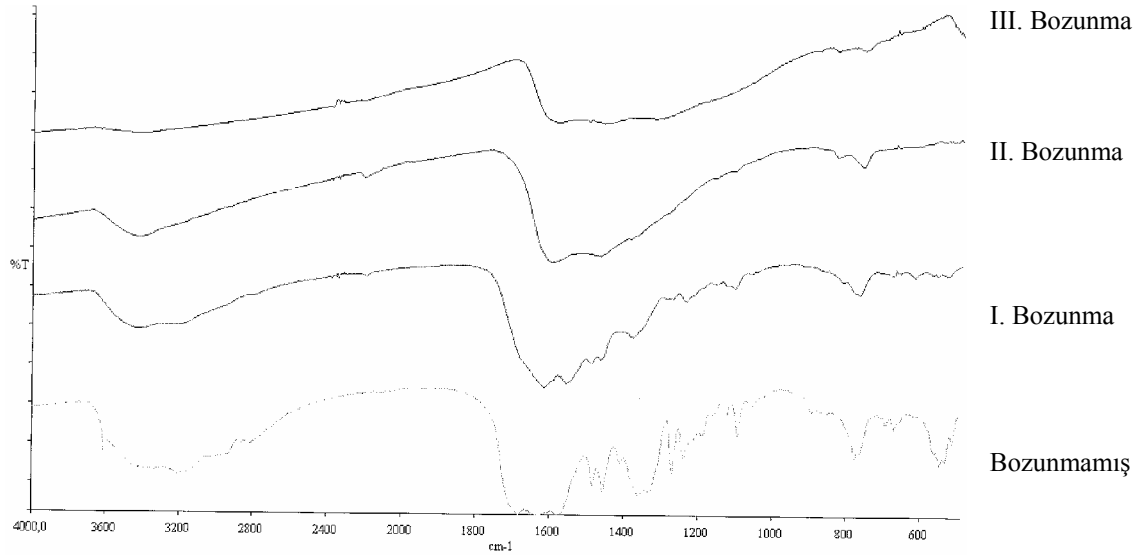
3.14. $[\text{Pb}(\text{HMP})(\text{H}_2\text{O})]$ Kompleksi



Şekil.3.14.1. $[\text{Pb}(\text{HMP})(\text{H}_2\text{O})]$ kompleksinin bozunmamış ve I.bozunmuş hallerinin sıcaklık-iletkenlik grafiği.



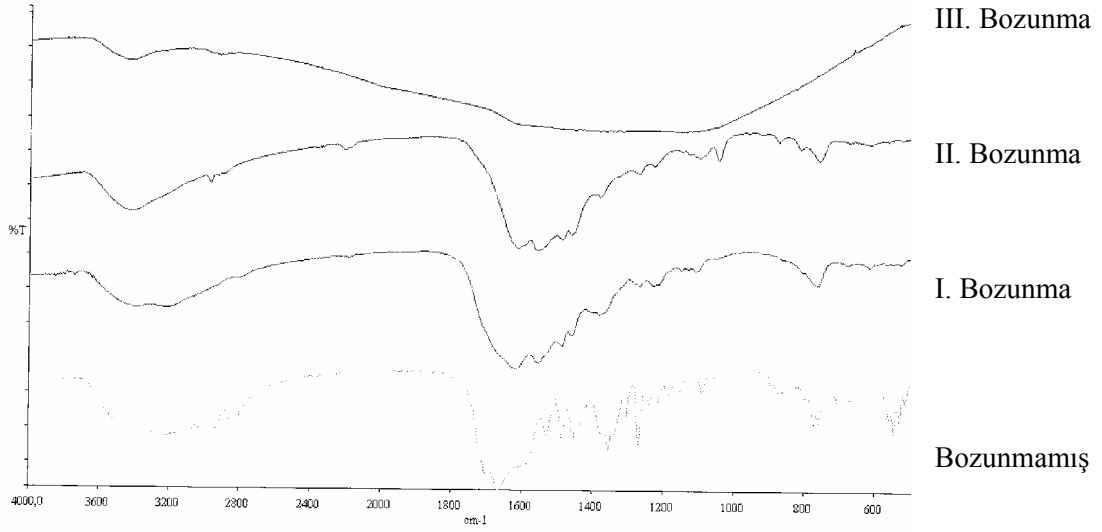
Şekil3.14.2. [Pb(HMP)(H₂O)] kompleksinin II. ve III. bozunmuş hallerinin sıcaklık-iletkenlik grafiği.



Şekil3.14.3. [Pb(HMP)(H₂O)] kompleksinin bozunmamış halinin ve bozunmaya uğradıktan sonraki hallerinin IR spektrumları.

Kompleksin III. bozunma ürününün IR spektrumu Pb₃O₄ bileşiğinin IR spektrumuna benzemektedir [24].

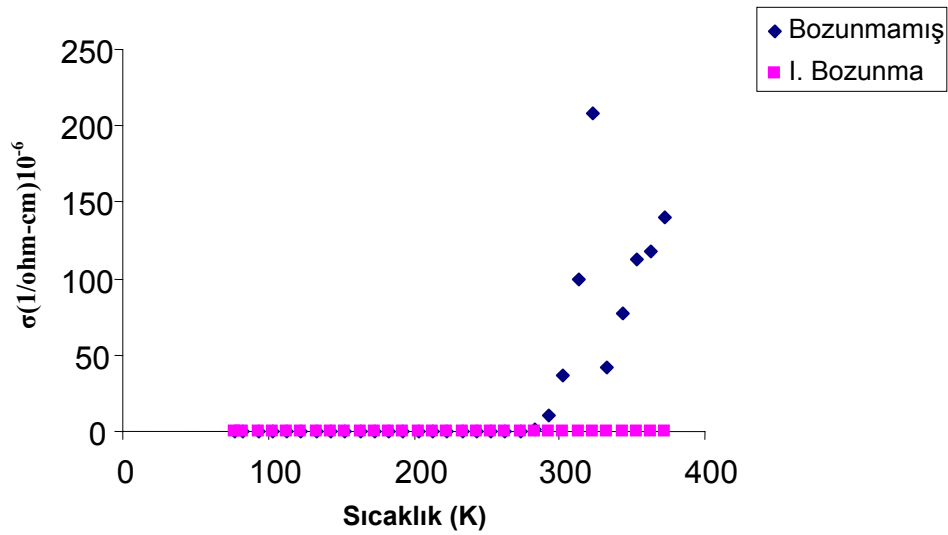
3.15. [Cd(HMP)(H₂O)] Kompleksi



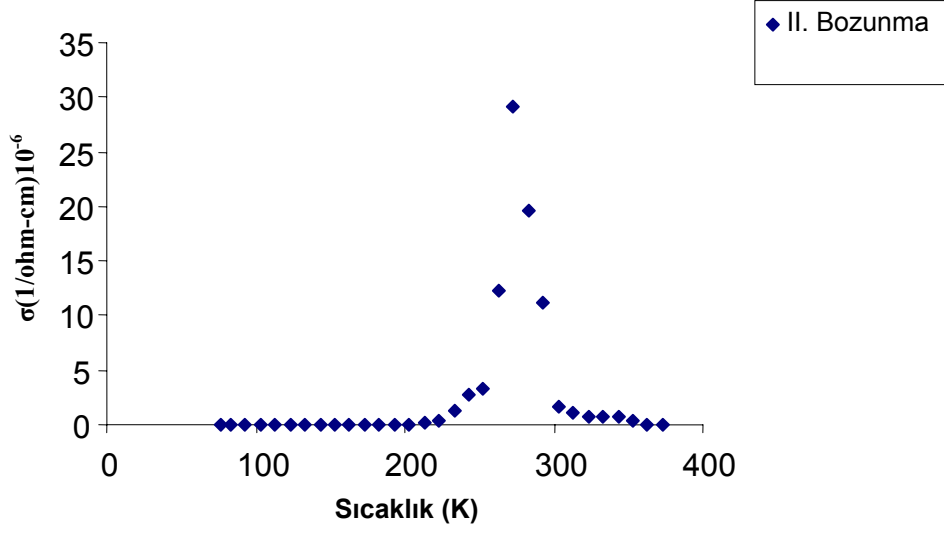
Şekil.3.15.1. [Cd(HMP)(H₂O)] kompleksinin bozunmamış halinin ve bozunmaya uğradıktan sonraki hallerinin IR spektrumları.

Kompleksin bozunmamış hali ile bozunmuş hallerinde iletkenlik gözlenmemiştir.

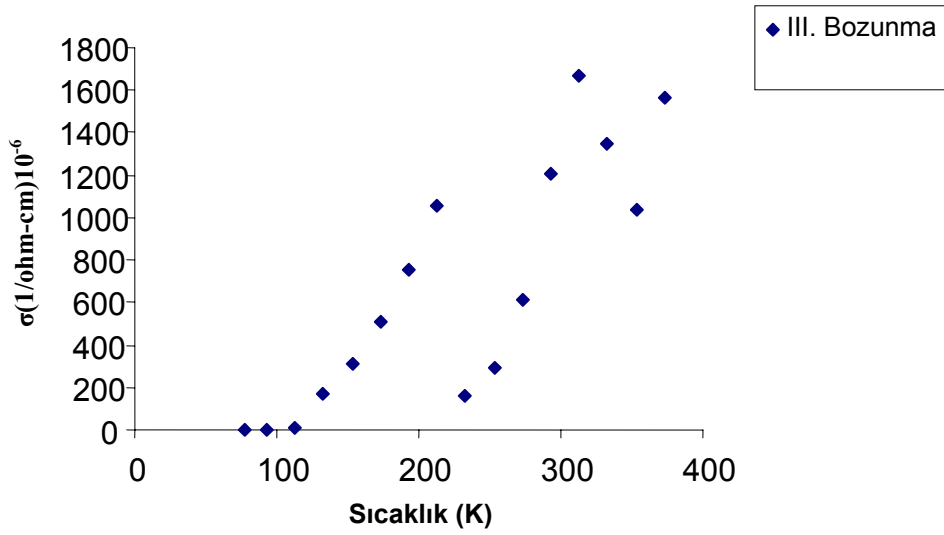
3.16. E₁ Kompleksi



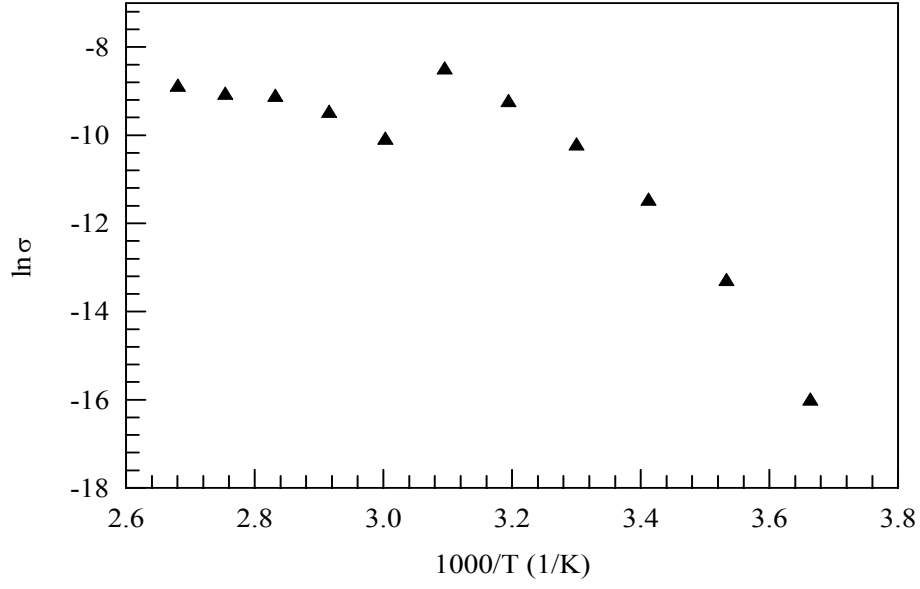
Şekil.3.16.1. E₁ kompleksinin bozunmamış ve I.bozunmuş hallerinin sıcaklık-iletkenlik grafiği.



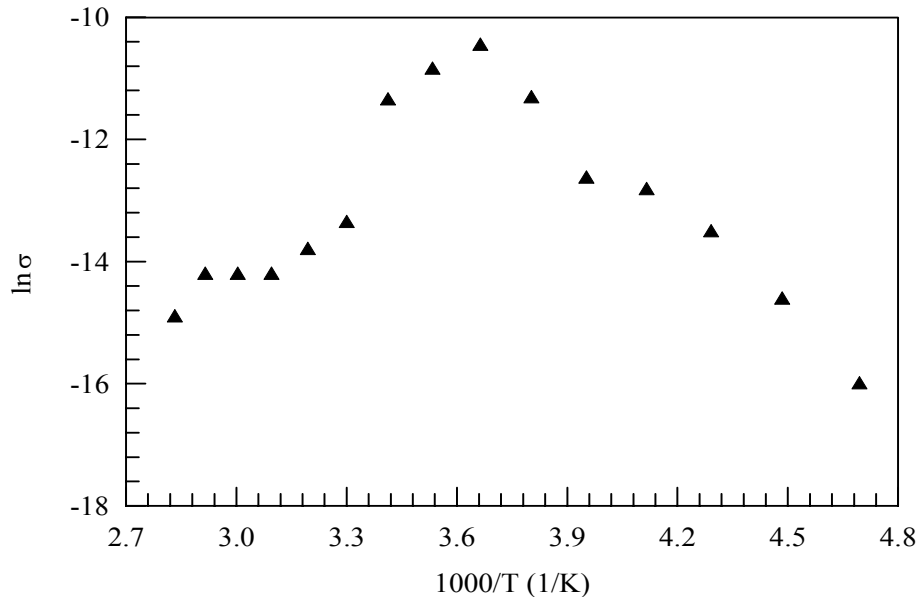
Şekil3.16.2. E₁ kompleksinin II. bozunmuş halinin sıcaklık-iletkenlik grafiği.



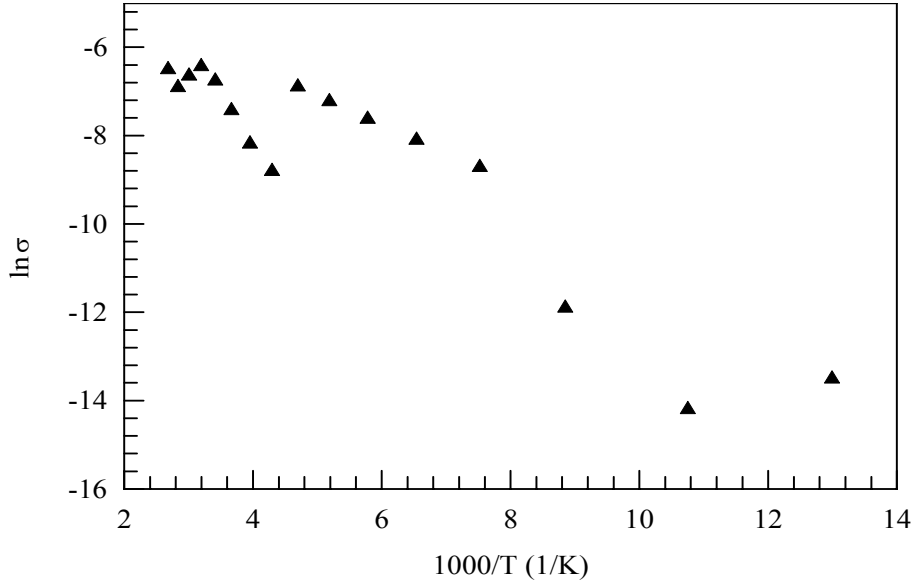
Şekil3.16.3. E₁ kompleksinin III. bozunmuş halinin sıcaklık-iletkenlik grafiği.

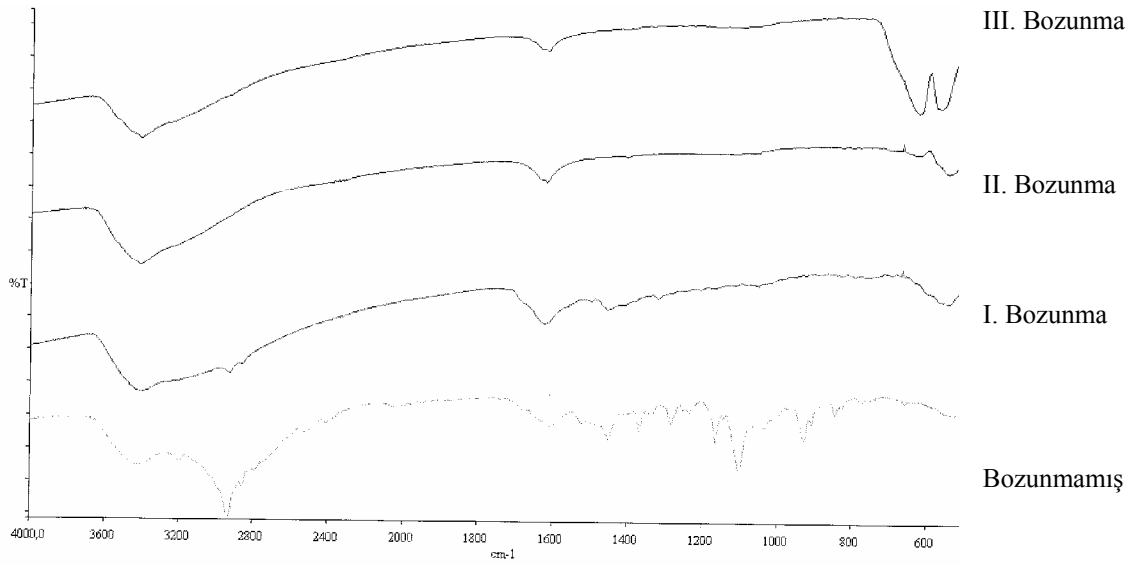


Şekil.3.16.4. E₁ kompleksinin bozunmamış halinin 1000/T – lnσ grafiği.



Şekil.3.16.5. E₁ kompleksinin II. bozunmuş halinin 1000/T – lnσ grafiği.

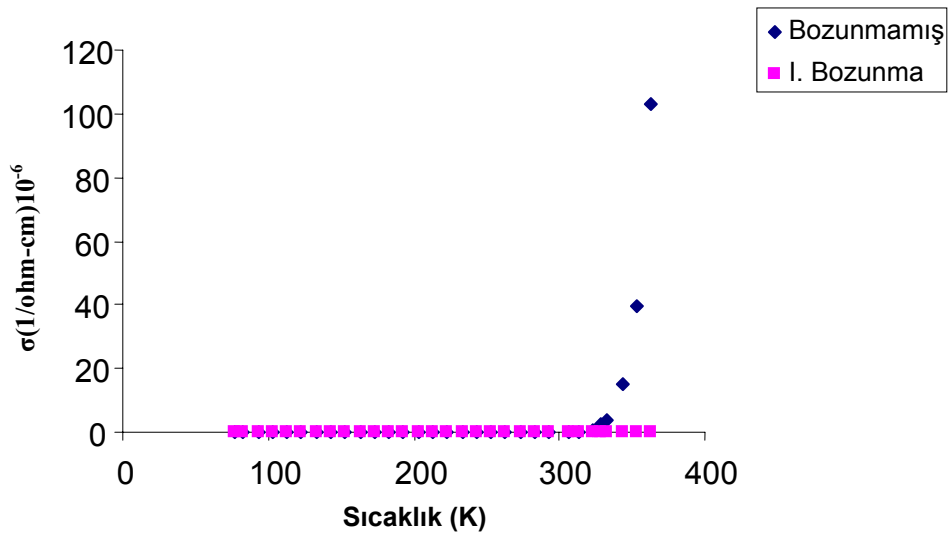




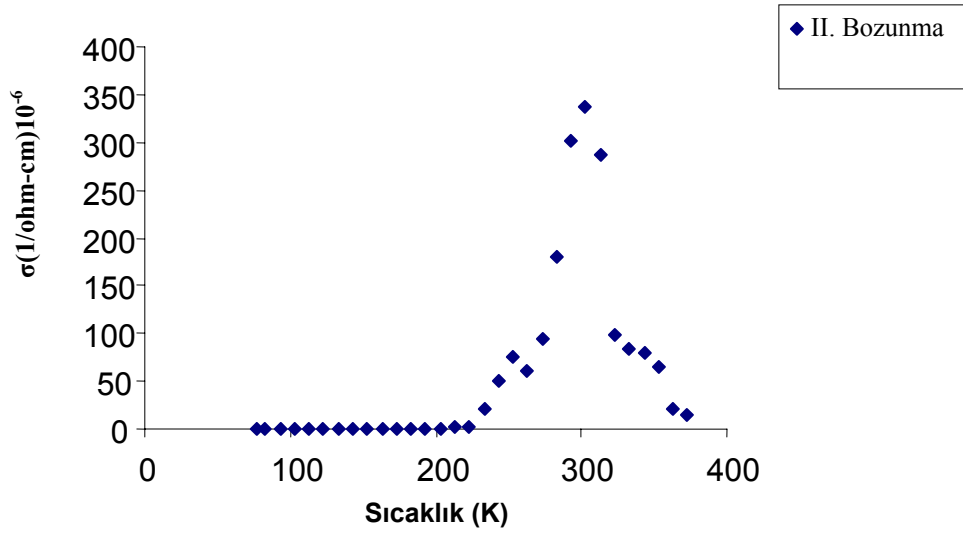
Şekil.3.16.7. E_1 kompleksinin bozunmamış halinin ve bozunmaya uğradıktan sonraki hallerinin IR spektrumları.

Kompleksin III. bozunma ürününün IR spektrumu Cr_2O_3 bileşiğinin IR spektrumuna benzemektedir [24].

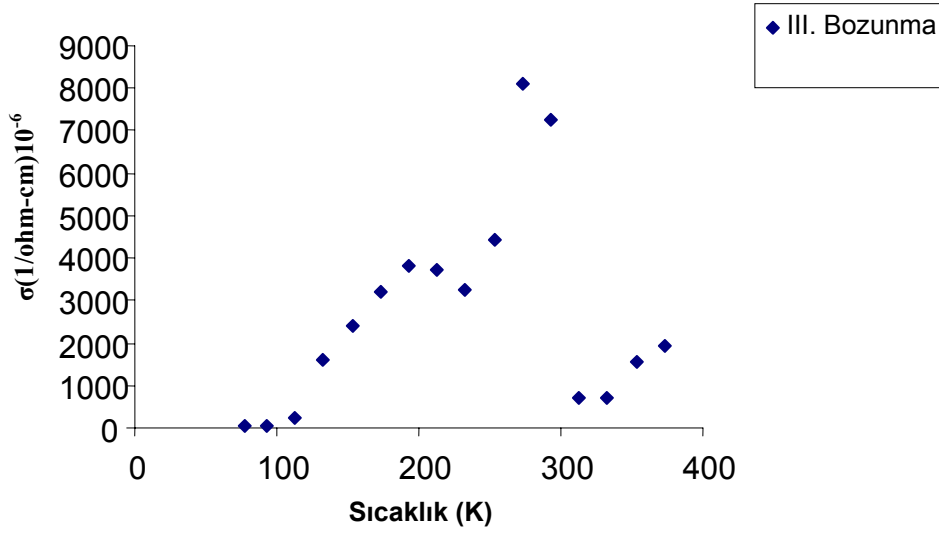
3.17. E_4 Kompleksi



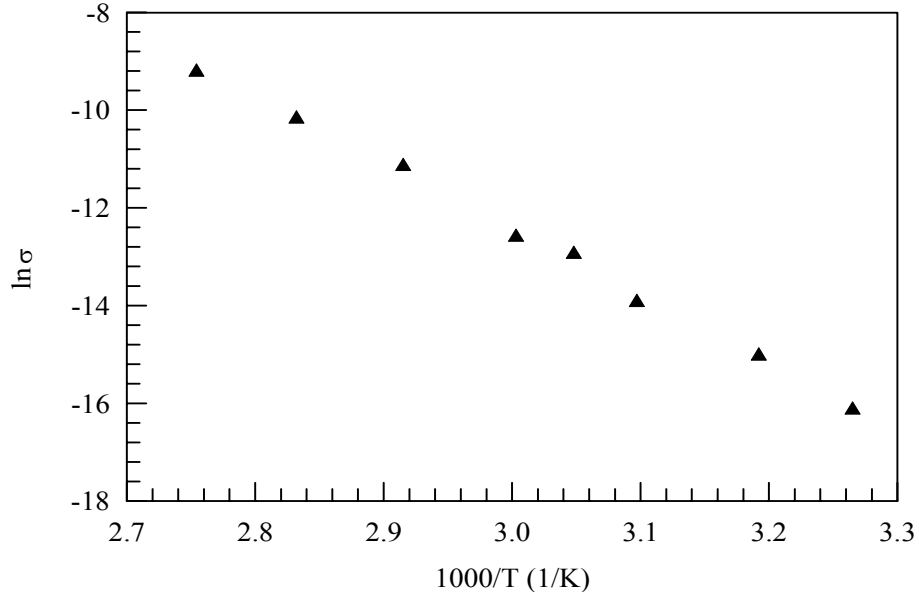
Şekil.3.17.1. E_4 kompleksinin bozunmamış ve I.bozunmuş hallerinin sıcaklık-iletkenlik grafiği.



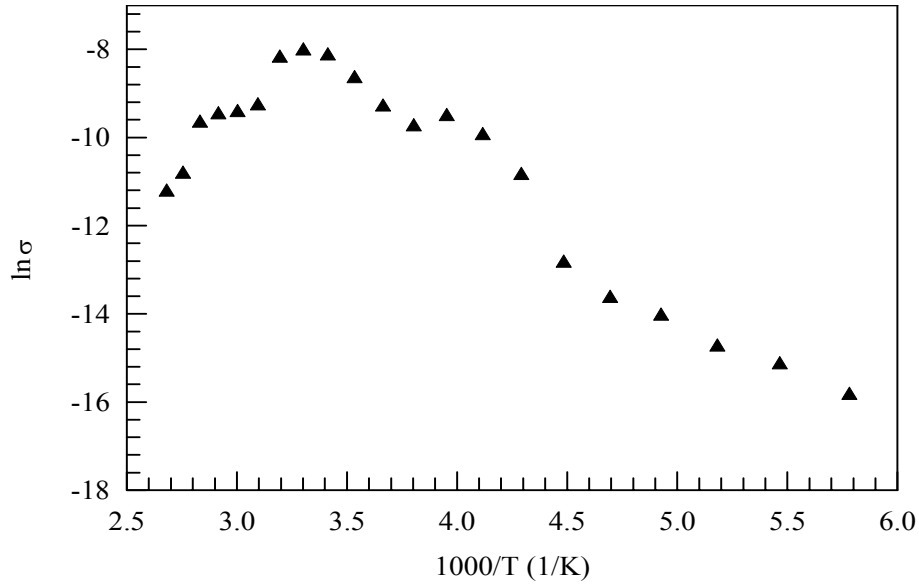
Şekil.3.17.2. E₄ kompleksinin II. bozunmuş halinin sıcaklık-iletkenlik grafiği.



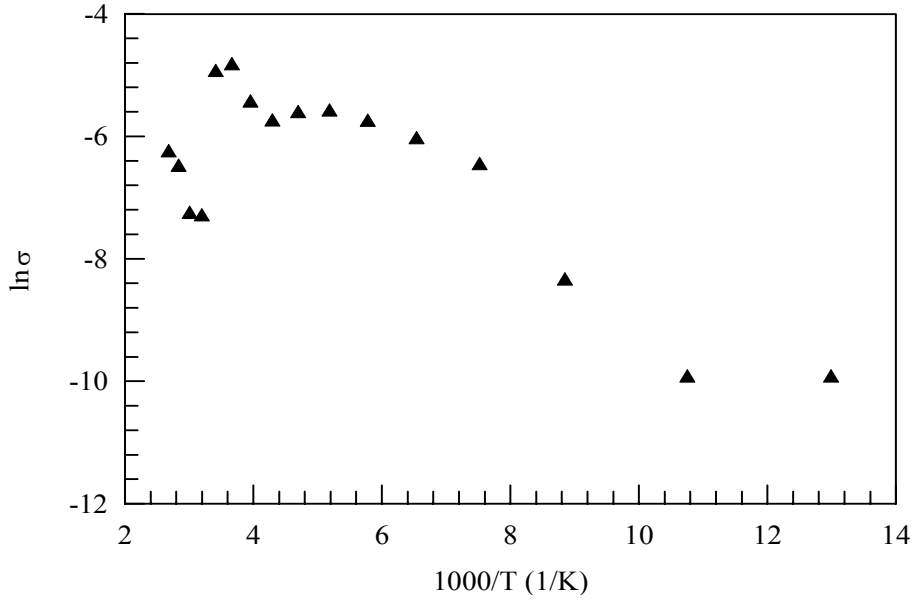
Şekil.3.17.3. E₄ kompleksinin III. bozunmuş halinin sıcaklık-iletkenlik grafiği.



Şekil.3.17.4. E₄ kompleksinin bozunmamış halinin 1000/T – ln σ grafiği.



Şekil.3.17.5. E₄ kompleksinin II. bozunmuş halinin 1000/T – ln σ grafiği.



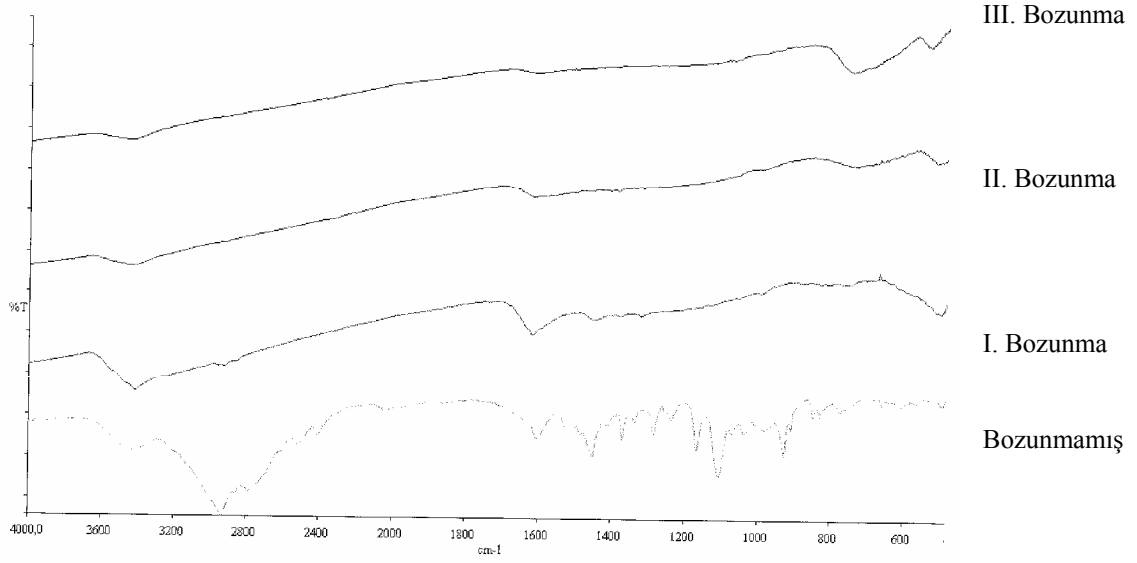
Şekil.3.17.6. E₄ kompleksinin III. bozunmuş halinin 1000/T – lnσ grafiği.

Kompleksin II. bozunma hali için grafikte 1000/T değeri 5,780 – 3,952 K⁻¹ aralığı ΔE₁, 3,952 – 3,802 K⁻¹ aralığı ΔE₂, 3,802 – 3,300 K⁻¹ aralığı ΔE₃, 3,300 – 2,680 K⁻¹ aralığı ΔE₄ olarak alınmıştır.

Kompleksin III. bozunma hali için grafikte 1000/T değeri 12,987 – 3,412 K⁻¹ aralığı ΔE₁, 3,412 – 3,194 K⁻¹ aralığı ΔE₂, 3,194 – 2,680 K⁻¹ aralığı ΔE₃ olarak alınmıştır.

Tablo.3.17.1. E₄ kompleksinin bozunmamış halinin ve bozunmuş hallerinin katı hal elektriksel iletkenlik aktivasyon enerjileri.

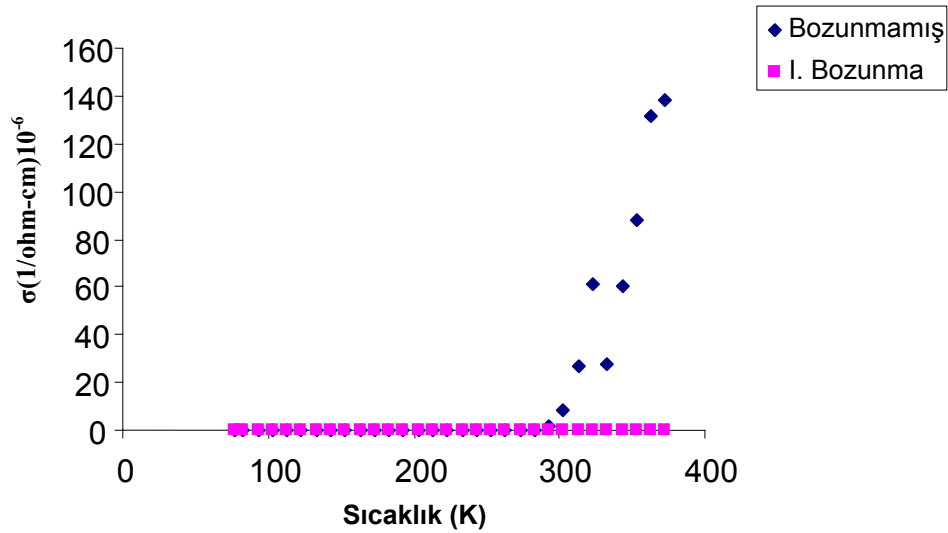
E ₄ Kompleksi	ΔE (eV)
Bozunmamış	ΔE ₁ : 1,171
I. Bozunma	0
II. Bozunma	ΔE ₁ : 3,070 ΔE ₂ : -0,133 ΔE ₃ : 0,317 ΔE ₄ : -0,424
III. Bozunma	ΔE ₁ : 0,050 ΔE ₂ : -0,930 ΔE ₃ : 0,195



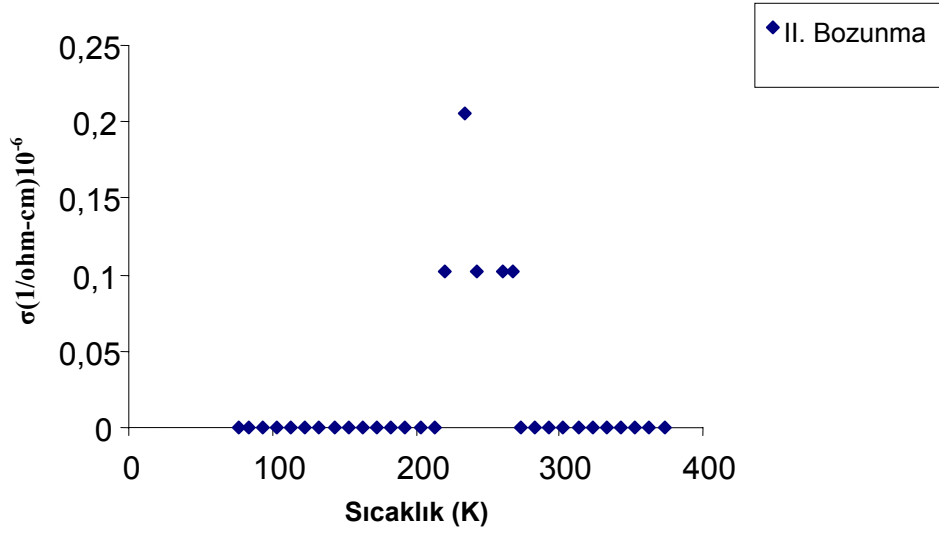
Şekil.3.17.7. E₄ kompleksinin bozunmamış halinin ve bozunmaya uğradıktan sonraki hallerinin IR spektrumları.

Kompleksin III. bozunma ürününün IR spektrumu V₂O₄ ve V₂O₅ bileşiklerinin IR spektrumuna benzemektedir [24]. III. bozunma ürünü bu bileşiklerin karışımı olabilir.

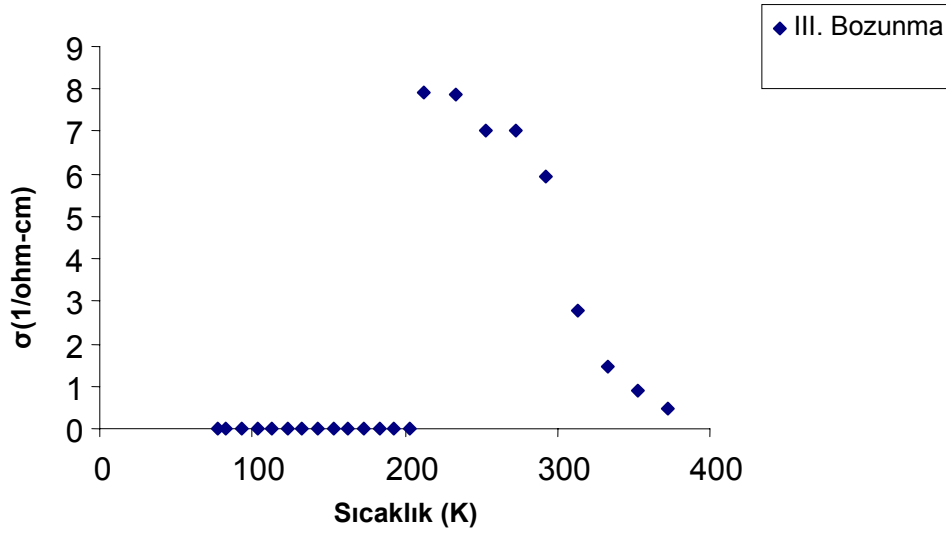
3.18. E₂ Kompleksi



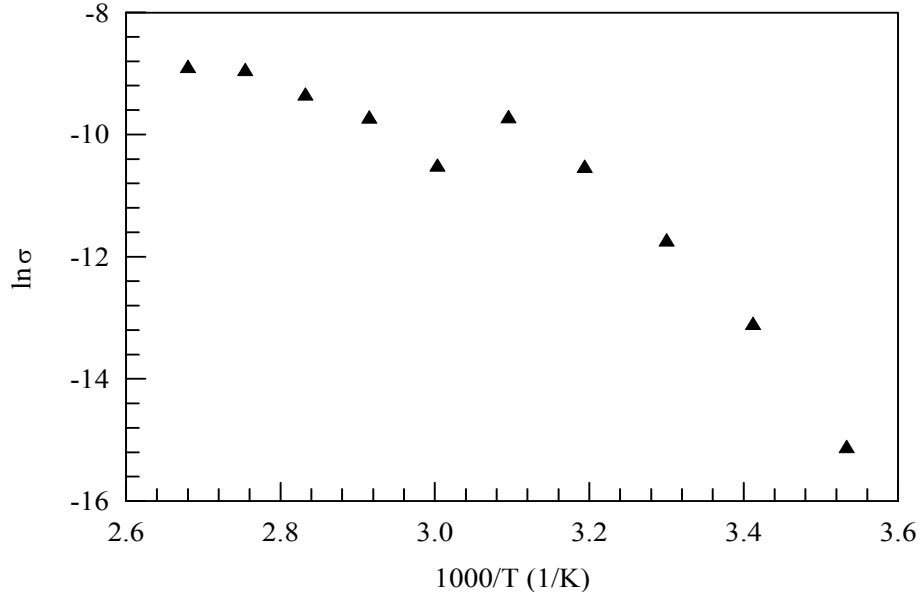
Şekil.3.18.1. E₂ kompleksinin bozunmamış ve I.bozunmuş hallerinin sıcaklık-iletkenlik grafiği.



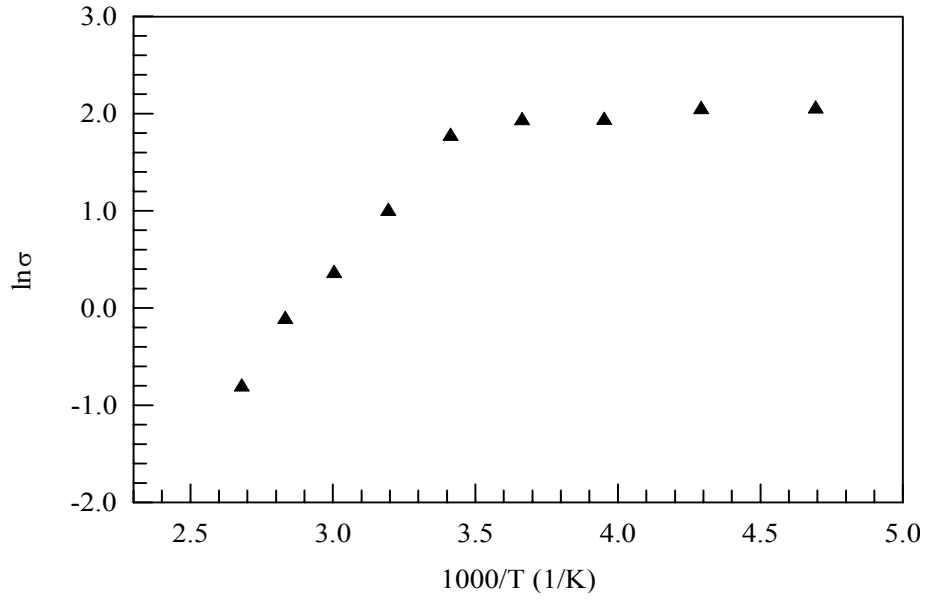
Şekil.3.18.2. E₂ kompleksinin II. bozunmuş halinin sıcaklık-iletkenlik grafiği.



Şekil.3.18.3. E₂ kompleksinin III. bozunmuş halinin sıcaklık-iletkenlik grafiği.



Şekil.3.18.4. E₂ kompleksinin bozunmamış halinin 1000/T – lnσ grafiği.



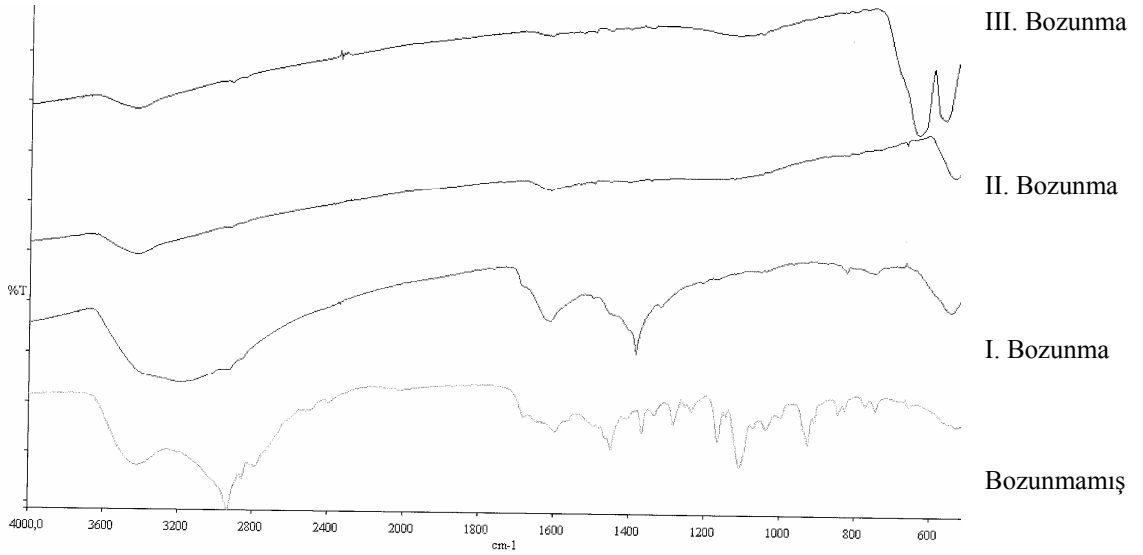
Şekil.3.18.5. E₂ kompleksinin III. bozunmuş halinin 1000/T – lnσ grafiği.

Kompleksin bozunmamış hali için grafikte $1000/T$ değeri $3,533 - 3,095 \text{ K}^{-1}$ aralığı ΔE_1 , $3,095 - 3,003 \text{ K}^{-1}$ aralığı ΔE_2 , $3,003 - 2,680 \text{ K}^{-1}$ aralığı ΔE_3 olarak alınmıştır.

Kompleksin III. bozunma hali için grafikte $1000/T$ değeri $4,694 - 3,412 \text{ K}^{-1}$ aralığı ΔE_1 , $3,194 - 2,680 \text{ K}^{-1}$ aralığı ΔE_2 olarak alınmıştır.

Tablo.3.18.1. E_2 kompleksinin bozunmamış halinin ve bozunmuş hallerinin katı hal elektriksel iletkenlik aktivasyon enerjileri.

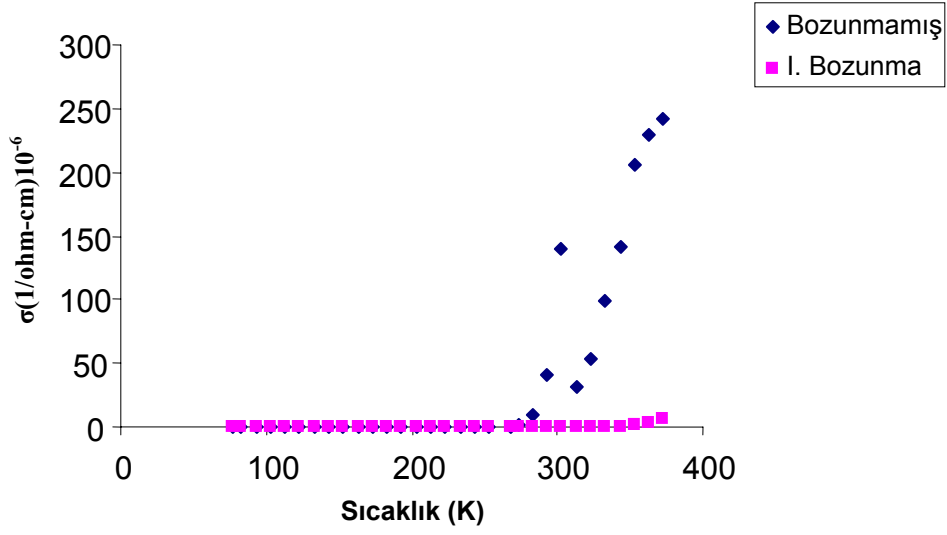
E_2 Kompleksi	ΔE (eV)
Bozunmamış	$\Delta E_1: 1,057$ $\Delta E_2: -0,743$ $\Delta E_3: 0,432$
I. Bozunma	0
II. Bozunma	0
III. Bozunma	$\Delta E_1: -0,012$ $\Delta E_2: -0,295$



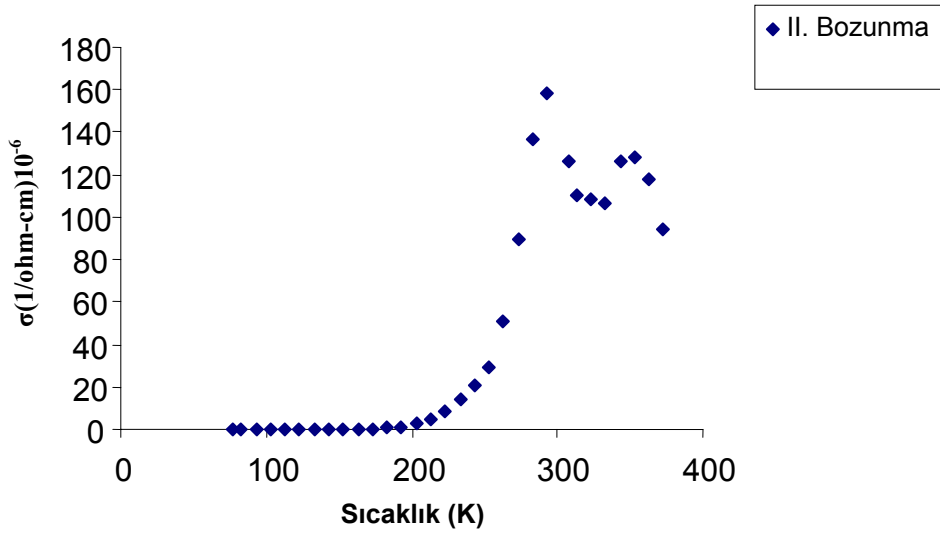
Şekil.3.18.6. E_2 kompleksinin bozunmamış halinin ve bozunmaya uğradıktan sonraki hallerinin IR spektrumları.

Kompleksin III. bozunma ürününün IR spektrumu Cr_2O_3 bileşiğinin IR spektrumuna benzemektedir [24].

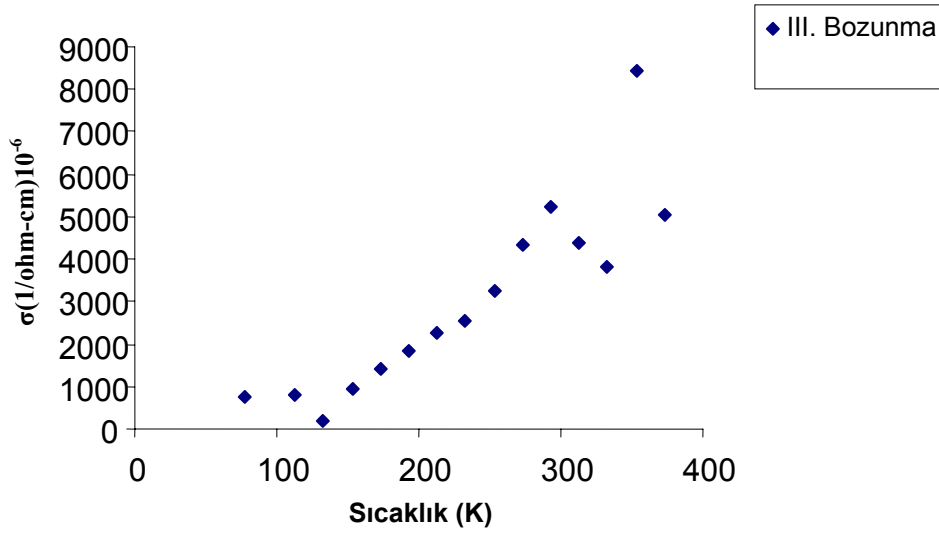
3.19. E₅ Kompleksi



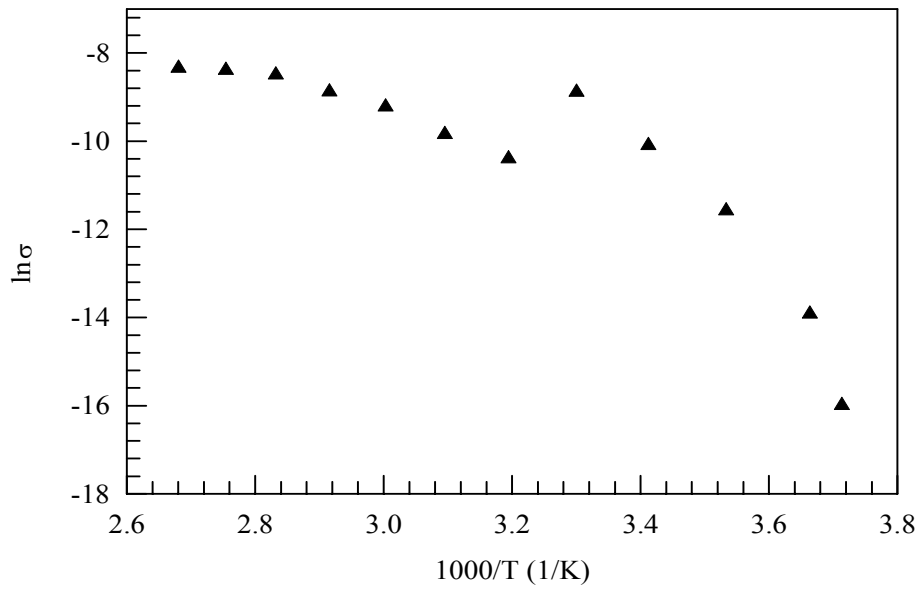
Şekil.3.19.1. E₅ kompleksinin bozunmamış ve I.bozunmuş hallerinin sıcaklık-iletkenlik grafiği.



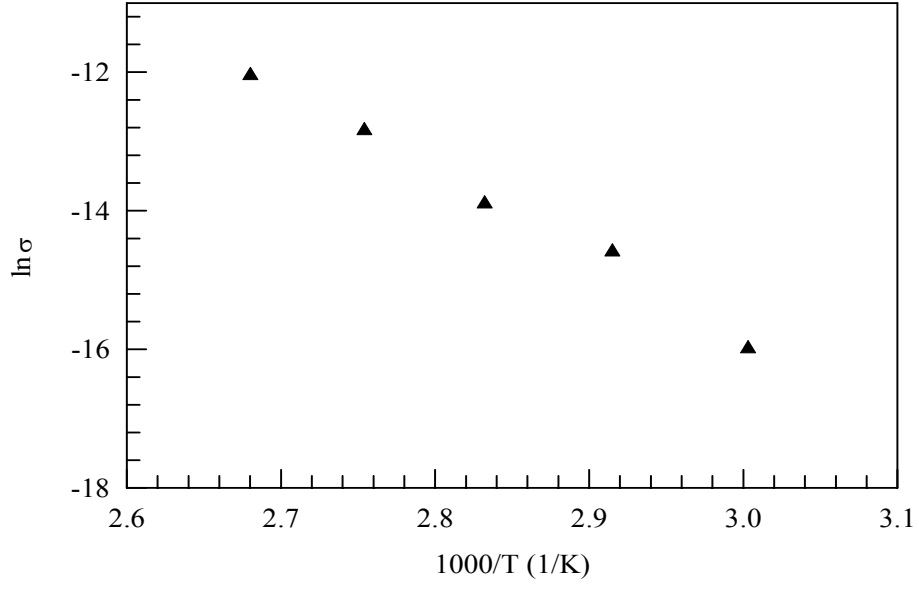
Şekil.3.19.2. E₅ kompleksinin II. bozunmuş halinin sıcaklık-iletkenlik grafiği.



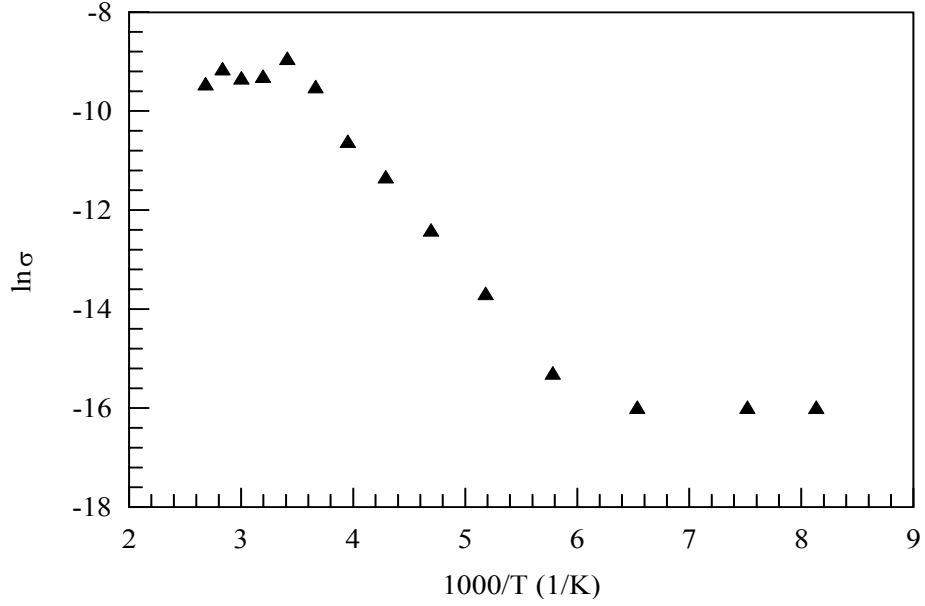
Şekil.3.19.3. E₅ kompleksinin III. bozunmuş halinin sıcaklık-iletkenlik grafiği.



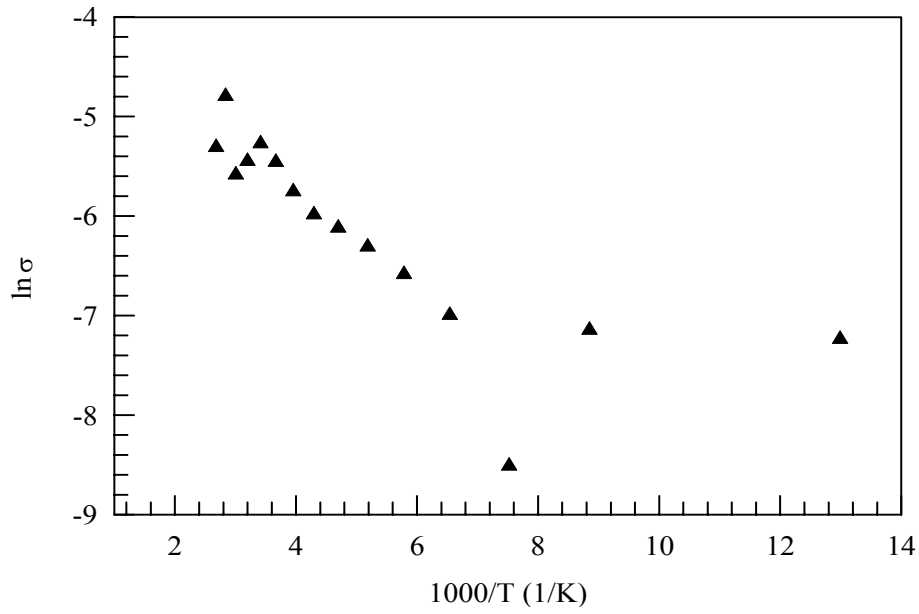
Şekil.3.19.4. E₅ kompleksinin bozunmamış halinin 1000/T – ln σ grafiği.



Şekil.3.19.5. E₅ kompleksinin I. bozunmuş halinin 1000/T – ln σ grafiği.



Şekil.3.19.6. E₅ kompleksinin II. bozunmuş halinin 1000/T – ln σ grafiği.



Şekil.3.19.7. E₅ kompleksinin III. bozunmuş halinin 1000/T – lnσ grafiği.

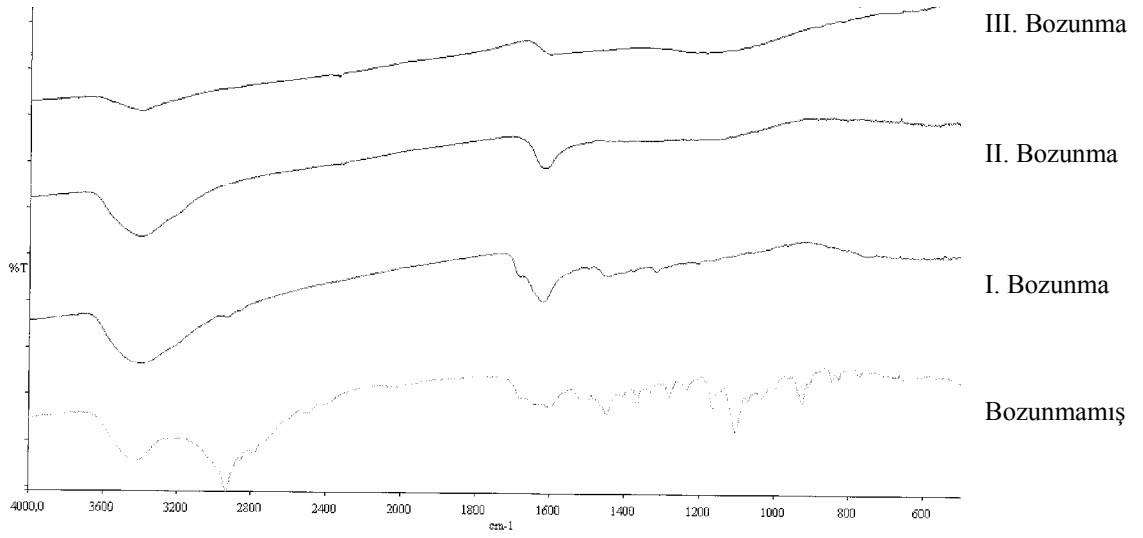
Tablo.3.19.1. E₅ kompleksinin bozunmamış halinin ve bozunmuş hallerinin katı hal elektriksel iletkenlik aktivasyon enerjileri.

E ₅ Kompleksi	ΔE (eV)
Bozunmamış	ΔE ₁ : 1,375 ΔE ₂ : -1,222 ΔE ₃ : 0,356
I. Bozunma	ΔE ₁ : 1,028
II. Bozunma	ΔE ₁ : 0,022 ΔE ₂ : 0,230 ΔE ₃ : -0,084 ΔE ₄ : 0,092 ΔE ₅ : -0,171
III. Bozunma	ΔE ₁ : 0,002 ΔE ₂ : -0,088 ΔE ₃ : 0,059 ΔE ₄ : -0,066 ΔE ₅ : 0,397 ΔE ₆ : -0,290

Kompleksün bozunmamış hali için grafikte 1000/T değeri 3,731 – 3,300 K⁻¹ aralığı ΔE₁, 3,300 – 3,194 K⁻¹ aralığı ΔE₂, 3,194 – 2,680 K⁻¹ aralığı ΔE₃ olarak alınmıştır.

Kompleksin II. bozunma hali için grafikte $1000/T$ değeri $8,130 - 5,780 \text{ K}^{-1}$ aralığı ΔE_1 , $5,780 - 3,412 \text{ K}^{-1}$ aralığı ΔE_2 , $3,412 - 3,003 \text{ K}^{-1}$ aralığı ΔE_3 , $3,003 - 2,832 \text{ K}^{-1}$ aralığı ΔE_4 , $2,832 - 2,680 \text{ K}^{-1}$ aralığı ΔE_5 olarak alınmıştır

Kompleksin III. bozunma hali için grafikte $1000/T$ değeri $12,987 - 8,849 \text{ K}^{-1}$ aralığı ΔE_1 , $8,849 - 7,518 \text{ K}^{-1}$ aralığı ΔE_2 , $7,518 - 3,412 \text{ K}^{-1}$ aralığı ΔE_3 , $3,412 - 3,003 \text{ K}^{-1}$ aralığı ΔE_4 , $3,003 - 2,832 \text{ K}^{-1}$ aralığı ΔE_5 , $2,832 - 2,680 \text{ K}^{-1}$ aralığı ΔE_6 olarak alınmıştır.



Şekil.3.19.8. E_5 kompleksinin bozunmamış halinin ve bozunmaya uğradıktan sonraki hallerinin IR spektrumları.

Kompleksin III. bozunma ürününün IR spektrumu Fe_2O_3 bileşiğinin IR spektrumuna benzemektedir [24].

4. TARTIŞMA

Bölüm 3’de belirtildiği gibi komplekslerin 77 ile 373 K arasındaki iletkenlikleri ölçülmüştür. Bunlardan $[\text{CO}_2(\text{HTP})_2(\text{H}_2\text{O})_2]2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}_2(\text{HMP})_2(\text{H}_2\text{O})_2]4(\text{H}_2\text{O})$, $[\text{Cu}(\text{NP})(\text{H}_2\text{O})_3]\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Mn}(\text{NPH})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{HTP})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$, $[\text{Co}(\text{NP})(\text{H}_2\text{O})_3]\text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Cd}(\text{HMP})(\text{H}_2\text{O})]$ komplekslerinin bozunmamış ve bozunmuş hallerinin hiçbiri iletken özellik göstermemiştir.

$[\text{Cu}(\text{NTP})(\text{H}_2\text{O})]2\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait sıcaklık iletkenlik değişimi şekil.3.1.1 ve şekil.3.1.2. de verilmiştir. Kompleks bozunmamış ve I. bozunma halinde iken deney şartlarında yalıtkan özellik göstermektedir. II. Bozunma halinde iken dar alanda (368 – 373 K arası) düşük bir iletkenlik gözlenmiştir. III. bozunma halinde kompleksin bozunma ürünü (muhtemelen oksitli bileşikler) geniş bir aralıkta yarı iletken özellik göstermiştir. Bu aralık 77 K ile 253 K arasındadır. Aslında bu bölge yaklaşık olarak iki farklı eğimde iki doğru parçası olarak alınabilir. Yani maddenin iletkenliği önce yavaş yavaş artmış sonra bu artış hızlanmıştır. $1000/K$ nin yaklaşık $3,8 - 3,4 \text{ K}^{-1}$ değerleri arasında ani bir düşüşün olduğu gözlenmektedir. Bu da sıcaklığa bağlı olarak oluşacak fiziksel (kristal) yapı değişikliğine bağlanabilir. Yarı iletken davranışların gözlemlendiği ΔE_1 ve ΔE_3 bölgesinde iletkenliğin yüksek olduğu yerlerde ΔE değerleri daha düşük olmaktadır. ΔE_2 ve ΔE_4 bölgeleri ise yarı iletken davranışın olmadığı bölgelerdir.

$[\text{Cd}(\text{NP})(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksine ait sıcaklık iletkenlik değişimi şekil.3.6.1 ve şekil.3.6.2. de verilmiştir. Kompleks bozunmamış ve I. bozunma halinde iken deney şartlarında yalıtkan özellik göstermektedir. II. Bozunma halinde iken dar bir alanda (338 K ile 353 K arası) düşük bir iletkenlik göstermiştir. III. bozunma ürünü de gene dar bir alanda (328 K ile 373 K arası) düşük bir iletkenlik göstermiştir.

$[\text{Ni}_2(\text{HTP})_2] 8\text{H}_2\text{O}$ kompleksine ait sıcaklık iletkenlik değişimi şekil.3.7.1 ve şekil.3.7.2. de verilmiştir. Kompleks bozunmamış hali ile I. ve II. bozunma hallerinde iken deney şartlarında yalıtkan özellik göstermektedir. Kompleksin III. bozunma ürünü geniş bir aralıkta (178 K ile 373 K arası) iletken özellik göstermiştir. Kompleksin III. bozunma ürünü (muhtemelen oksidi) $1000/T$ değeri $5,167 - 3,412 \text{ K}^{-1}$ aralığı (ΔE_1) ve $2,915 - 2,680 \text{ K}^{-1}$ aralığı (ΔE_3)’nda yarıiletken özellik göstermiştir. Yani sıcaklık arttıkça iletkenlik değerlerinde de artma olmuştur. Yarı iletken davranışların gözlemlendiği ΔE_1 ve ΔE_3 bölgesinde iletkenliğin yüksek olduğu yerlerde ΔE değerleri daha düşük olmaktadır. $3,300 - 3,003 \text{ K}^{-1}$ aralığı (ΔE_2) bölgesi yarı iletken davranışın olmadığı bölgedir. Çünkü bu bölgede sıcaklık artışına karşın iletkenlik değerlerinde azalma gözlenmiştir.

[Zn(HMP)(H₂O)] kompleksine ait sıcaklık iletkenlik değişimi şekil.3.9.1 ve şekil.3.9.2. de verilmiştir. Kompleksin bozunmamış halinde dar bir alanda yarıiletken özellik göstermiştir. Çünkü sıcaklık artışı ile birlikte iletkenlikte de artış gözlenmiştir. Kompleksin bozunmamış halinde dar bir alanda yarıiletken özellik gözlenmesine karşın bozunma ürünleri deney şatlarında yalıtkan özellik göstermiştir.

[Zn(HMP)(H₂O)] kompleksinin III. bozunmuş halinin IR spektrumu ZnO bileşişinin spektrumunu andırmaktadır [24].

[Ag(NPH)(H₂O)] kompleksine ait sıcaklık iletkenlik değişimi şekil.3.10.1 ve şekil.3.10.2. de verilmiştir. Kompleks bozunmamış hali ile I. ve II. bozunma hallerinde deney şatlarında yalıtkan özellik göstermiştir. III. bozunma ürünü (muhtemelen oksidi) geniş bir aralıkta (113 K ile 373 K arası) iletkenlik özelliği göstermiştir. Kompleksin bozunmamış hali ve bozunma ürünlerinin 1000/T – lnσ grafiği şekil.3.10.3.'de verilmiştir. Grafikte 1000/T değeri 8,849 – 3,363 K⁻¹ aralığı ΔE₁, 3,412 – 3,194 K⁻¹ aralığı ΔE₂, 3,003 – 2,680 K⁻¹ aralığı ΔE₃ olarak alınmıştır. Kompleksin III. bozunma ürünü ΔE₁ ve ΔE₃ bölgelerinde yarıiletken özellik göstermiştir. ΔE₂ bölgesi ise yarı iletken davranışın olmadığı bölgedir. Muhtemelen bu bölgede fiziksel etkileşmelerde veya kristal yapıda bir değişimin olduğu düşünölebilir. Yarıiletken bölgelerde ΔE değerinin düşük olduğu yerlerde iletkenlik daha yüksek görölmektedir.

[Ag(HMP)(H₂O)] kompleksine ait sıcaklık iletkenlik değişimi şekil.3.11.1 ve şekil.3.11.2. de verilmiştir. Kompleksin bozunmamış hali deney şatlarında iletkenlik özelliği göstermesine karşılık bozunma ürünleri yalıtkan özellik göstermektedir. Kompleksin bozunmamış hali ve bozunma ürünlerinin 1000/T – lnσ grafiği şekil.3.11.3.'de verilmiştir. Bu garfikte 1000/T değeri 4,091 – 3,082 K⁻¹ aralığı ΔE₁, 3,802 – 3,533 K⁻¹ aralığı ΔE₂ olarak alınmıştır. Kompleksin bozunmamış hali ΔE₁ bölgesinde yarıiletken özellik göstermektedir. Buna karşılık ΔE₂ bölgesi yarıiletken davranış göstermemektedir.

[Pb(NP)(CH₃COO)(H₂O)]H₂O kompleksine ait sıcaklık iletkenlik değişimi şekil.3.13.1 ve şekil.3.13.2. de verilmiştir. Kompleksin bozunmamış hali deney şatlarında yalıtkan özellik göstermektedir. Kompleksin I. bozunma ürünü geniş bir aralıkta (228 K ile 373 K arası) iletken özellik göstermiştir. Kompleksin II. bozunma ürünü dar bir aralıkta (366,2 K ile 373 K arası) çok düşük bir iletkenlik göstermiştir. III. bozunma ürünü (muhtemelen oksidi) ise deney şatlarında yalıtkan özellik göstermiştir. Kompleksin bozunmamış hali ve bozunma ürünlerinin 1000/T – lnσ grafiği şekil.3.13.3.'de verilmiştir. I. bozunma ürünü için grafikte 1000/T değeri 4,484 – 4,115 K⁻¹ aralığı ΔE₁, 3,952 – 3,533 K⁻¹ aralığı ΔE₂, 3,412 – 3,095 K⁻¹ aralığı ΔE₃, 3,003 – 2,915 K⁻¹ aralığı ΔE₄, 2,832 – 2,680 K⁻¹ aralığı ΔE₅ olarak alınmıştır. ΔE₁ ve ΔE₃ bölgelerinde madde yarıiletken özellik göstermektedir. Buna karşılık ΔE₂, ΔE₄ ve ΔE₅ bölgelerinde

yarıiletken davranış göstermemektedir. Yarıiletken davranışın görüldüğü bölgelerde katı hal elektriksel iletkenlik aktivasyon enerjisinin düşük olduğu yerlerde iletkenlik daha yüksektir.

[Pb(HMP)(H₂O)] kompleksine ait sıcaklık iletkenlik değişimi şekil.3.14.1 ve şekil.3.14.2. de verilmiştir. Kompleksin bozunmamış hali deney şartlarında çok dar bir alanda çok düşük iletkenlik göstermiştir. Bozunma ürünleri ise deney şartlarında yalıtkan özellik göstermiştir.

[Pb(HMP)(H₂O)] kompleksinin III. bozunmuş halinin IR spektrumu Pb₃O₄ bileşiğinin spektrumunu andırmaktadır [24].

E₁ kompleksine ait sıcaklık iletkenlik değişimi şekil.3.16.1, şekil.3.16.2. ve şekil.3.16.3.' de verilmiştir. Kompleksin bozunmamış hali ve bozunma ürünlerinin 1000/T – lnσ grafiği şekil.3.16.4, şekil.3.16.5. ve şekil.3.16.6'da verilmiştir. Kompleksin bozunmamış hali deney şartlarında geniş bir aralıkta (273 K ile 373 K arası) iletken davranış göstermiştir. Kompleksin bozunmamış hali için grafikte 1000/T değeri 3,663 – 3,095 K⁻¹ aralığı ΔE₁, 3,095 – 3,003 K⁻¹ aralığı ΔE₂, 3,003 – 2,680 K⁻¹ aralığı ΔE₃ olarak alınmıştır. Madde ΔE₁ ve ΔE₃ bölgelerinde yarıiletken özellik göstermiştir. Katı hal elektriksel iletkenlik aktivasyon enerjisinin düşük olduğu bölgede (ΔE₃) daha yüksek iletken davranış göstermiştir. ΔE₂ bölgesinde yarıiletken davranış görülmemektedir.

E₁ kompleksinin I. bozunma ürünü deney şartlarında yalıtkan davranış göstermiştir. E₁ kompleksinin II. bozunma ürünü deney şartlarında geniş bir alanda (213 K ile 358 K arası) iletken davranış göstermiştir. Kompleks ΔE₁ bölgesinde yarıiletken davranış göstermiştir ancak ΔE₂ bölgesinde yarıiletken davranış görülmemiştir. Yarıiletken davranışın görülmediği bu bölgede muhtemelen fiziksel etkileşmelerde veya kristal yapıda bir değişimin olduğu düşünülebilir.

E₁ kompleksinin III. bozunma ürünü de deney şartlarında geniş bir alanda (77 K ile 373 K arası) iletken özellik göstermiştir. Kompleksin III. bozunma hali için grafikte 1000/T değeri 12,987 – 10,752 K⁻¹ aralığı ΔE₁, 10,752 – 4,694 K⁻¹ aralığı ΔE₂, 4,694 – 4,291 K⁻¹ aralığı ΔE₃, 4,291 – 3,194 K⁻¹ aralığı ΔE₄, 3,194 – 2,832 K⁻¹ aralığı ΔE₅, 2,832 – 2,680 K⁻¹ aralığı ΔE₆ olarak alınmıştır. Madde ΔE₂, ΔE₄ ve ΔE₆ bölgelerinde yarıiletken davranış göstermiştir. Diğer bölgelerde ise yarıiletken davranış kaybolmuştur.

E₁ kompleksinin III. bozunmuş halinin IR spektrumu Cr₂O₃ bileşiğinin spektrumunu andırmaktadır [24].

E₄ kompleksine ait sıcaklık iletkenlik değişimi şekil.3.17.1, şekil.3.17.2. ve şekil.3.17.3.' de verilmiştir. Kompleksin bozunmamış hali ve bozunma ürünlerinin 1000/T – lnσ grafiği şekil.3.17.4, şekil.3.17.5. ve şekil.3.17.6'da verilmiştir. Kompleksin bozunmamış hali deney şartlarında geniş bir alanda (306,2 K ile 373 K arası) iletken özellik göstermiştir. Madde

bu alanda yarıiletken davranış göstermektedir. Kompleksin I. bozunma ürünü yalıtkan davranış göstermiştir. E_4 kompleksinin II. bozunma ürünü deney şartlarında iletken özellik göstermektedir. Grafikte $1000/T$ değeri $5,780 - 3,952 \text{ K}^{-1}$ aralığı ΔE_1 , $3,952 - 3,802 \text{ K}^{-1}$ aralığı ΔE_2 , $3,802 - 3,300 \text{ K}^{-1}$ aralığı ΔE_3 , $3,300 - 2,680 \text{ K}^{-1}$ aralığı ΔE_4 olarak alınmıştır. Madde ΔE_1 ve ΔE_3 bölgelerinde yarıiletken davranış göstermiştir. ΔE_2 ve ΔE_4 bölgelerinde yarıiletken davranış görülmemektedir. Bu bölgelerde muhtemelen fiziksel etkileşmelerde veya kristal yapıda bir değişimin olmuştur denilebilir.

E_4 kompleksinin III. bozunma ürünü de deney şartlarında iletken özellik göstermektedir. Grafikte $1000/T$ değeri $12,987 - 3,412 \text{ K}^{-1}$ aralığı ΔE_1 , $3,412 - 3,194 \text{ K}^{-1}$ aralığı ΔE_2 , $3,194 - 2,680 \text{ K}^{-1}$ aralığı ΔE_3 olarak alınmıştır. Madde ΔE_1 ve ΔE_3 bölgelerinde yarıiletken davranış göstermektedir. ΔE_2 bölgesinde yarıiletken davranış görülmemektedir. Bu bölgelerde muhtemelen fiziksel etkileşmelerde veya kristal yapıda bir değişimin olmuştur denilebilir. Ayrıca maddenin kimyasal yapısında meydana gelen değişimlerde iletkenlik davranışlarını etkilemiştir.

E_4 kompleksinin III. bozunmuş halinin IR spektrumu V_2O_4 ve V_2O_5 bileşiklerinin spektrumunu andırmaktadır [24].

E_2 kompleksine ait sıcaklık iletkenlik değişimi şekil.3.18.1, şekil.3.18.2. ve şekil.3.18.3.' de verilmiştir. Kompleksin bozunmamış hali ve bozunma ürünlerinin $1000/T - \ln\sigma$ grafiği şekil.3.18.4. ve şekil.3.18.5.'de verilmiştir. Kompleksin bozunmamış hali deney şartlarında 303 K ile 373 K arasında iletken davranış göstermiştir. Bu iletken davranış I. bozunma halinde kaybolmuştur. Kompleksin bozunmamış hali için grafikte $1000/T$ değeri $3,533 - 3,095 \text{ K}^{-1}$ aralığı ΔE_1 , $3,095 - 3,003 \text{ K}^{-1}$ aralığı ΔE_2 , $3,003 - 2,680 \text{ K}^{-1}$ aralığı ΔE_3 olarak alınmıştır. Madde ΔE_1 ve ΔE_3 bölgelerinde yarıiletken davranış göstermektedir. ΔE_2 bölgesinde yarıiletken davranış görülmemektedir. Bu bölgelerde muhtemelen fiziksel etkileşmelerde veya kristal yapıda bir değişimin olmuştur denilebilir. Kompleks II. bozunma halinde dar bir alanda zayıf bir iletken özellik göstermiştir. Kompleksin II. bozunma ürününün $1000/T - \ln\sigma$ grafiğinde bu halin katı hal elektriksel iletkenlik aktivasyon enerjisini belirleyecek kadar veri toplanamamıştır. Bu nedenle kompleksin II. bozunma ürününün $1000/T - \ln\sigma$ grafiği çizilmemiştir. Kompleksin III. bozunma hali için grafikte $1000/T$ değeri $4,694 - 3,412 \text{ K}^{-1}$ aralığı ΔE_1 , $3,194 - 2,680 \text{ K}^{-1}$ aralığı ΔE_2 olarak alınmıştır. Madde bu bölgelerin hiçbirinde yarıiletken özellik göstermemiştir.

E_2 kompleksinin III. bozunmuş halinin IR spektrumu Cr_2O_3 bileşiğinin spektrumunu andırmaktadır [24].

E_5 kompleksine ait sıcaklık iletkenlik değişimi şekil.3.19.1, şekil.3.19.2. ve şekil.3.19.3.' de verilmiştir. Kompleksin bozunmamış hali ve bozunma ürünlerinin $1000/T - \ln\sigma$

grafiği şekil.3.19.4, şekil.3.19.5, şekil.3.19.6 ve şekil.3.19.7’de verilmiştir. Kompleksin hem bozunmamış hali hem de bozunmuş ürünleri deney şartlarında iletken davranış göstermişlerdir. Kompleksin bozunmamış hali için grafikte $1000/T$ değeri $3,731 - 3,300 \text{ K}^{-1}$ aralığı ΔE_1 , $3,300 - 3,194 \text{ K}^{-1}$ aralığı ΔE_2 , $3,194 - 2,680 \text{ K}^{-1}$ aralığı ΔE_3 olarak alınmıştır. Madde ΔE_1 ve ΔE_3 bölgelerinde yarıiletken davranış göstermiştir. ΔE_2 bölgesinde yarıiletken davranış görülmemektedir. I. bozunma ürünü deney şartlarında yarıiletken davranış göstermiştir. Kompleksin II. bozunma hali için grafikte $1000/T$ değeri $8,130 - 5,780 \text{ K}^{-1}$ aralığı ΔE_1 , $5,780 - 3,412 \text{ K}^{-1}$ aralığı ΔE_2 , $3,412 - 3,003 \text{ K}^{-1}$ aralığı ΔE_3 , $3,003 - 2,832 \text{ K}^{-1}$ aralığı ΔE_4 , $2,832 - 2,680 \text{ K}^{-1}$ aralığı ΔE_5 olarak alınmıştır. Madde ΔE_1 , ΔE_2 ve ΔE_4 bölgelerinde yarıiletken davranış göstermektedir. ΔE_3 ve ΔE_5 bölgelerinde yarıiletken davranış görülmemektedir. Bu bölgelerde muhtemelen fiziksel etkileşmelerde veya kristal yapıda bir değişimin olmuştur denilebilir. Kompleksin III. bozunma hali için grafikte $1000/T$ değeri $12,987 - 8,849 \text{ K}^{-1}$ aralığı ΔE_1 , $8,849 - 7,518 \text{ K}^{-1}$ aralığı ΔE_2 , $7,518 - 3,412 \text{ K}^{-1}$ aralığı ΔE_3 , $3,412 - 3,003 \text{ K}^{-1}$ aralığı ΔE_4 , $3,003 - 2,832 \text{ K}^{-1}$ aralığı ΔE_5 , $2,832 - 2,680 \text{ K}^{-1}$ aralığı ΔE_6 olarak alınmıştır. Kompleksin III. bozunma ürünü (muhtemelen oksidi) ΔE_1 , ΔE_3 ve ΔE_5 bölgelerinde yarıiletken davranış göstermektedir. ΔE_2 , ΔE_4 ve ΔE_6 bölgelerinde yarıiletken davranış görülmemektedir. Bu bölgelerde muhtemelen fiziksel etkileşmelerde veya kristal yapıda bir değişimin olmuştur denilebilir.

E_5 kompleksinin III. bozunmuş halinin IR spektrumu Fe_2O_3 ve FeO bileşiklerinin spektrumunu andırmaktadır [24].

Komplekslerin çoğu bozunmamış hallerinde deney şartlarında yalıtkan davranış göstermişlerdir. Bu moleküller arası etkileşmelerin dolayısıyla atomlar arası etkileşmelerin elektron iletimi için yeterli düzeyde olmadığını gösterir. Bozunmamış haldeki komplekslerin deney şartlarında iletken davranış göstermesi atomlar arası etkileşmelerin elektron iletimim için yeterli düzeyde olduğunu gösterir. Bu tür numunelerde katı hal elektriksel iletkenlik aktivasyon enerjisi(ΔE) küçük olmalıdır. Çünkü bu sayede elektronu harekete geçirmek için daha az enerjiye ihtiyaç duyulur. Komplekslerin bozunma ürünleri bozunmamış haldeki gibi deney şartlarında yalıtkan davranış gösterebildiği gibi iletken davranışta gösterebilir. Bu sıcaklık uygulandıkça maddenin fiziksel (kristal) yapısındaki değişim ve moleküller arası etkileşimlerin elektron iletimini değiştirmesi olarak düşünülebilir. Ayrıca sıcaklık uygulanması sonucu numunede olabilecek muhtemel kimyasal değişikliklerde iletkenlik özelliklerinin değişmesine sebep olabilir.

Genel olarak incelenen komplekslerde III. bozunma halleri bozunmamış hallerinde I. ve II. bozunma hallerine kıyasla daha yüksek iletkenlik tespit edilmiştir. Bu da oksit bileşiklerinde

moleküller arası etkileşimin ve fiziksel yapının elektrik iletimine daha uygun olduğunu göstermektedir.

Komplekslerin indirgenme potansiyelleri ile yarıiletkenlik özellikleri arasında bir ilişki kurma imkanı bulunamamıştır. Çünkü söz konusu komplekslerin çoğunun bozunmamış hallerinin yarıiletken veya iletken özellikte olmadıkları tespit edilmiştir. Bozunmamış halleri iletken özellik gösteren E_1 , E_2 , E_4 ve E_5 komplekslerinin ise indirgenme potansiyellerini ölçmek mümkün olmamıştır.

Komplekslerin tek kristallerinin eldesi için de çalışmalar yapılmış ancak hiçbir kompleksin tek kristali elde edilememiştir. Şayet tek kristaller elde edilebilseydi, x-ışını difraksiyon yöntemi ile moleküller arasındaki etkileşimlerin türleri, yani hangi atomların etkileştikleri tespit edilebilirdi. Böylece iletkenliğin azlığı çokluğu ile bu etkileşim türleri arasında önemli ilişkiler bulunabilirdi.

KAYNAKLAR

1. P. Berges, J. Kudnig and G. Klar, Structure, Electrical Conductivity and Dielectric Relaxation of the Phenothiazine-Tetracyanoethene 1:1 Complex, Synthetic Metals, 46, 207-219, 1992.
2. Alkan, C., Şekerci, M., Kunç, Ş., Production of Hydrogen Using Frensel Lens-Solar Electrochemical Cell, International Journal of Hydrogen Energy, Vol.20, No1, pp 17-20, 1995.
3. R. C. Neville, Solar Energy, Conversion, The Solar Cell, Esevier Sientific Com., Newyork, 1978.
4. Sarıkaya, H. Y., Bazı Barbiturik Asit Türevlerinin Metal Komplekslerinin Eldesi ve Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilimdalı, 2002.
5. Şeran, E., 6,7-O-Siklohegziliden-1-Amino-4-Azoheptan Ligandının V, Cr, Mn, Fe Metallerinin Klor Tuzları ile Komplekslerinin Sentezi ve İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilimdalı, 2002.
6. Bayrak, M., Temel Elektrik ve Mağnetizma, Atlas Yayınları, İstanbul, 2002.
7. Serway, R.A., Beichner, R.J., Fen ve Mühendislik İçin Fizik, Palme Yayıncılık, Ankara, 2002.
8. Çolakoğlu, K., Fizik İlkeleri, Palme Yayıncılık, Ankara, 2000.
9. Tunalı, N.K., Özkar, S., Anorganik Kimya, Gazi Kitapevi, Ankara, 1999.
10. Özdaş, K., Fenciler ve Mühendisler İçin Fizik, Bilim Teknik Yayınları, Eskişehir, 1995.
11. Chang, R., Fen ve Mühendislik Bölümleri İçin Kimya, Beta Yayınları, İstanbul, 2000.
12. Purcell, E. M., Elektrik ve Manyetizma, Bilim Yayınları, Ankara, 1994.

13. Shriver, D. F., Atkins, P. W., Anorganik Kimya, Bilim Yayıncılık, Ankara, 1999.
14. Cafer, T., Katı Hal Elektronığı, Yıldız Teknik Üniversitesi Vakfı yayınları, İstanbul, 2000.
15. Hook, J.R., Hall, H.E., Katı Hal Fiziğı, Literatür Yayınları, İstanbul, 1999.
16. Köroğlu, H., Denel Fizik, Fen Yayınevi, Ankara, 1975.
17. Alpaut, O., Elektrokimya, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, 1978.
18. Kittel, C., Katıhal Fiziğine Giriş, Güven Kitap Yayın Dağıtım, İstanbul, 1996.
19. Kaya, M., Jeller İçinde Kristal Büyütme, Kimya ve Sanayi, 76-82, 1988.
20. Pekin, B., Modern İnorganik Kimyanın Prensipleri, Atatürk Üniversitesi Basımevi, Erzurum, 1970.
21. Masoud, M.S., El-Enein, S.A., and El-Shereafy, E.ğ 1991. Electirical Conductivity Properties of Some O-Substituted Arylazo – Barbiturate Complexes at Different Temperatures, Journal of Thermal Analysis, 37, 365-373.
22. P. Berges, J. Kudnig and G. Klar, Structure, Electrical Conductivity and Dielectric Relaxation of the Phenothiazine – Tetracyanoethene 1:1 Complex, Synthetic Metals, 46, 207-219, 1992.
23. Martinez, E.S., Calleja, R.D., Bergez, P., Kudnig, J. And Klar, G., 1989. Structure, Electrical Conductivity and Dielectric Relaxation of a 1,2-Dimethoxybenzene-Tetracyanoethene 1:1 Complex, Synt. Metals, 32, 79-89.
24. Richard, A.N., Ronald, O.K., Infrared Spectra of Inorganic Compounds, Academic Pres, Inc, 1971.

ÖZGEÇMİŞİM

1978 Yılında Elazığ'da doğdum. İlk, orta ve lise öğrenimimi Elazığ'da tamamlayıp, 1995 yılında Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümüne girdim ve 1999 yılında lisans diploması almaya hak kazandım. 1999 yılında Bitlis ilinde öğretmen olarak göreve başladım. Halen Elazığ ili Karakoçan ilçesi Nuri Özaltın İlköğretim okulunda Fen Bilgisi öğretmeni olarak görev yapmaktayım.

Mehmet BARUT