ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Duygu YAZICI

FOSFİN METAL KOMPLEKSLERİNİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

FİZİK ANA BİLİM DALI

ADANA, 2007

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FOSFİN METAL KOMPLEKSLERİNİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

Duygu YAZICI
ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANA BİLİM DALI

Danışman: Prof. Dr. Bekir ÖZÇELİK
Yıl: 2007, Sayfa: 55

Jüri : Prof. Dr. Bekir ÖZÇELİK
: Prof. Dr. Kerim KIYMAÇ
: Prof. Dr. Yıldırım AYDOĞDU

Bu çalışmadaki esas amaç, $Co(PPh_3)_2Cl_2$ ve $Ni(PPh_3)_2Cl_2$ metal komplekslerinin fiziksel, yapısal, elekriksel ve termal özelliklerinin araştırılmasıdır. XRD analizleri yardımıyla malzemelerin kristal yapısı, SEM analizi yardımıyla malzemelerin tanecikli yapısı hakkında bilgi elde edildi. İletkenliğin sıcaklığa bağlı olarak değişimi sonucunda malzemelerin belirli sıcaklıktan sonra yarıiletken bir yapı gösterdiği saptandı. Termal Gravimetri (TG) ölçümleri alınarak sıcaklığa bağlı kütle kayıplarının hangi sıcaklık aralığında olduğu bulundu. Ayrıca malzemelerin termal iletkenliği, ısı kapasitesi ve termal difüziviteleri DSC aracılığı ile elde edildi.

Anahtar Kelimeler: Metal kompleks, Aktivasyon enerjisi, Termal iletkenlik, Isı kapasitesi, Termal difüziviteleri

ABSTRACT

MSc THESIS

THE PHYSICAL PROPERTIES OF PHOSPHINE METAL COMPLEXES

Duygu YAZICI
DEPARTMENT OF PHYSICS
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
UNIVERSITY OF CUKUROVA

Supervisor: Prof. Dr. Bekir ÖZÇELİK
Year: 2007, Pages: 55
Jury : Prof. Dr. Bekir ÖZÇELİK
: Prof. Dr. Kerim KIYMAÇ
: Prof. Dr. Yıldırım AYDOĞDU

The main purpose of this work is to investigate the physical, structural, electrical and thermal properties of $Co(PPh_3)_2Cl_2$ ve $Ni(PPh_3)_2Cl_2$ metal complexes. The crystal structures and the grain structures of samples have been obtained by XRD analysis and SEM analysis. By the virtue of the electrical conductivity the semiconducting behaviour of the samples have been found above the definite temperature. The mass losses depending on the temperature were analysed by taking Thermal Gravimeter (TG) measurements. In addition, thermal conductivity, spesific heat capacity and thermal diffusivity of materials were determined by DSC.

Keywords: Metalic Complexes, Activation Energy, Thermal Conductivity, Spesific Heat Capacity, Thermal Diffusivity

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen danışmanım Sayın Prof. Dr. Bekir ÖZÇELİK'e, malzeme temininde ve numunelerin sentezlenmesi aşamasında yardımcı olan Prof. Dr. Osman SERİNDAĞ ve Arş. Gör. Mustafa KELEŞ'e, laboratuar çalışmalarım sırasında göstermiş oldukları yardımlardan dolayı Fırat Ün. Fizik Bölümü Öğr. Üyelerinden Prof. Dr. Yıldırım AYDOĞDU, Yrd. Doç. Fethi DAĞDELEN ve Arş. Gör. Mediha KÖK'e teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER **SAYFA**

ÖZ …….....I
ABSTRACT ……...II
TEŞEKKÜR ……...III
İÇİNDEKİLER ……..IV
TABLOLAR DİZİNİ……..VI
ŞEKİLLER DİZİNİ ……..VII
SİMGELER VE KISALTMALAR……..……..IX
1. GİRİŞ..……...…….1
1.1. Yarıiletken Malzemeler…….……5
1.1.1. Katkısız (saf) Yarıiletkenler.……..……5
1.1.2. Katkılı Yarıiletkenler…….……6
1.1.3. Organik Yarıiletkenler……...……6
1.1.4. İnorganik Yarıiletkenler ……7
1.2. Yarıiletkenlerin Elektrik ve Elektronik Özellikleri……8
1.2.1. Katkısız Yarıiletkenlerde Taşıyıcı Konsantrasyonu……..……8
1.2.2. Katkılı Yarıiletkenlerde Taşıyıcı Konsantrasyonu……...……10
1.2.3. Elektriksel İletkenlik……10
1.3. Yarıiletkenlerde İletim Mekanizmaları……..……..……13
1.3.1. Amorf Yarıiletkenlerde İletim Mekanizmaları……13
1.3.2. Kristal Yarıiletkenlerde İletim Mekanizması…...……14
1.4. Yarıiletkenlerin Termal Özellikleri…….…….16
1.4.1. Isı Kapasitesi……...…….……16
1.4.2. Termal İletkenlik……..……17
1.4.2.1. Yarı İletkenlerde Termal İletkenlik……..18
1.4.3. Termal Difüzivite…….……18
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR……21
3. MATERYALVE METOD……26
3.1. $NiCl_2(PPh_3)_2$ Kompleksinin Sentezlenmesi…….....……26
3.2. $CoCl_2(PPh_3)_2$ Kompleksinin Sentezlenmesi..……..……26

3.3. Metod……..……26
3.3.1. X-Işını Kırınımı Analizleri (XRD)……..26
3.3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizleri (SEM)…..…….……27
3.3.3. İletkenlik-Sıcaklık (I-T) Ölçümleri……27
3.3.4. Yarıiletkenlerin Termal Özellikleri……..……29
3.3.4.1. DSC İle Termal İletkenlik Ölçüm Metodu...……30
3.3.4.2. DSC İle Isı Kapasitesi Ölçüm Metodu…..……32
4. BULGULAR VE TARTIŞMA ……..……..……34
4.1. X-Işınları Toz Kırınım Ölçümleri ……...……34
4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi (SEM) Sonuçları…….……...…36
4.3. İletkenliğin Sıcaklığa Bağlılığı ……...……40
4.4. DSC-TGA Ölçümleri ……..……42
4.4.1. Termal İletkenlik……...……..….45
4.4.2. Isı Kapasitesi…...…….....46
4.4.3. Termal Difüzivite…….47
5. SONUÇ VE ÖNERİLER…...……...……49
5.1. Sonuçlar…….……..……49
5.2. Öneriler…..……...……50
KAYNAKLAR…..……..……51
ÖZGEÇMİŞ…..……...……55

TABLOLAR DİZİNİ **SAYFA**

Tablo 3.1. Sensör malzemelerin erime sıcaklıkları…….……31

Tablo 4.1. $Co(PPh_3)_2Cl_2$ Numunesi için EDAX verileri…….……...….39

Tablo 4.2. $Ni(PPh_3)_2Cl_2$ Numunesi için EDAX verileri……..……40

Tablo 4.3. $Ni(PPh_3)_2Cl_2$ numunesine ait termal iletkenlik değerleri……..….…….45

Tablo 4.4. $Co(PPh_3)_2Cl_2$ numunesine ait termal iletkenlik değerleri……..46

Tablo 4.5. $Co(PPh_3)_2Cl_2$ numunesine ait termal difüzivite değerleri……...47

Tablo 4.6. $Ni(PPh_3)_2Cl_2$ numunesine ait termal difüzivite değerleri……48

ŞEKİLLER DİZİNİ **SAYFA**

Şekil 1.1.(a) Metalin (Fe) özdirencinin sıcaklıkla değişimi……..……2
Şekil 1.1.(b) Yarıiletkenin(Si) özdirencinin sıcaklıkla değişimi……..……2
Şekil 1.2.(a) Temiz(özden) yarıiletkenin enerji bandları……..4
Şekil 1.2.(b) Temiz(özden) yarıiletkenin enerji band diyagramının şematik gösterimi……..4
Şekil 1. 3. Amorf bir yarıiletkende durum yoğunluğunun enerjiye Bağlılığı.……...…14
Şekil 1.4. Oda sıcaklığında çeşitli malzemelerin termal iletkenlik aralığı.……..…...……17
Şekil 3. 1. İki nokta uç ölçüm tekniği için hazırlanan numunenin şekli. d; numune kalınlığı, r; kontak yarıçapı…….28
Şekil 3.2. Elektriksel iletkenlik ölçüm sistemi……...…….28
Şekil 3.3. Standart DSC de termal iletkenlik ölçümü için numune düzenlemesi…….…..30
Şekil 3.4. Sensör ve numune+sensör malzemenin DSC eğrileri……30
Şekil 3.5. a) Boş kabın verileri, b)referans malzemenin verileri, c)Numune verileri……...……32
Şekil 4.1. $Co(PPh_3)_2Cl_2$ Numunesi için X- Işını Kırınım Deseni…….…….……..35
Şekil 4.2. $Ni(PPh_3)_2Cl_2$ Numunesi için X- Işını Kırınım Deseni…….....……35
Şekil 4.3. $Co(PPh_3)_2Cl_2$ Numunesi için EDAX grafiği…….…...…….37
Şekil 4.4. $Ni(PPh_3)_2Cl_2$ Numunesi için EDAX grafiği……...….....38
Şekil 4.5. $Co(PPh_3)_2Cl_2$ numunesine ait SEM fotoğrafı……...…….…...…38
Şekil 4.6. $Ni(PPh_3)_2Cl_2$ numunesine ait SEM fotoğrafı……...…….…….39
Şekil 4.7. $Ni(PPh_3)_2Cl_2$ numunesine ait 1000/T-Inσ grafiği…….……..…..41
Şekil 4.8. $Co(PPh_3)_2Cl_2$ numunesine ait 1000/T-Inσ grafiği…….…….....42
Şekil 4.9. $Co(PPh_3)_2Cl_2$ numunesinin TGA eğrisi…….…….....43
Şekil 4.10. $Ni(PPh_3)_2Cl_2$ numunesinin TGA eğrisi……...……..…44

Şekil 4.11. $Co(PPh_3)_2Cl_2$ numunesinin DSC eğrisi……..……..…..44

Şekil 4.12. $Ni(PPh_3)_2Cl_2$ numunesinin DSC eğrisi……..……...……...….45

Şekil 4.13. $Co(PPh_3)_2Cl_2$ numunesi için sıcaklığa bağlı ısı kapasitesi Grafiği…….……....46

Şekil 4.14. $Ni(PPh_3)_2Cl_2$ numunesi için sıcaklığa bağlı ısı kapasitesi grafiği……...47

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simge			Birimi
A	:	Kontak Alanı	cm^2
ΔE	:	(E_a) Aktivasyon enerjisi	(eV)
E_g	:	Yasak Enerji Aralığı	(eV)
E_c	:	İletim Bandı Minimum Enerji Seviyesi	(eV)
E_v	:	Valans Bandı Maksimum Eneji Seviyesi	(eV)
n_i	:	Elektron Durum Yoğunluğu	(cm^{-3})
p_i	:	Boşluk Konsantrasyonu	(cm^{-3})
g_e	:	Elektron Durum Yoğunluğu	(cm^{-3})
g_h	:	Boşluk Durum Yoğunluğu	(cm^{-3})
E_F	:	Fermi Enerjisi	(eV)
N_a	:	Alıcı Atomların Konsantrasyonu	(cm^{-3})
N_d	:	Verici Atomların Konsantrasyonu	(cm^{-3})
T	:	Mutlak Sıcaklık	(K)
m^*	:	Etkin Kütle	(g)
V_{bi}	:	Hacimsel Potansiyel (veya V_d=difüzyon potansiyeli)	eV
n	:	İdealite Faktörü	-
ρ	:	Elektriksel Özdirenç	(ohm-cm)
J	:	Akım Yoğunluğunun Büyüklüğü	(A/cm^2)
J_o	:	Doyma Akım Yoğunluğunun Büyüklüğü	(A/cm^2)
μ	:	Hareketlilik(mobilite)	($cm^2/V.s$)
α	:	Soğurma Katsayısı	(cm^{-1})
χ	:	Elektron Alınganlığı	eV
Φ_m	:	Metalin İş Fonksiyonu	eV
Φ_s	:	Yarı İletkenliğin İş Fonksiyonu	eV
Φ_{Bn}	:	Engel Yüksekliği	eV
Δ_Φ	:	Engel Yüksekliğinin Minimumu	eV
C_v	:	Sabit Hacimde ısı Kapasitesi	J/g°C
C_p	:	Sabit Basınçta Isı Kapasitesi	J/g°C

k	:	Termal İletkenlik Katsayısı……..……...……..W/m°C
α	:	Termal Genleşme Katsayısı…….…...……...1/°C
a	:	Termal Difüzyon Katsayısı……...……m²/s
σ	:	Elektriksel İletkenlik……..……S/cm
k_B	:	Boltzman Sabiti……...……...……..1,38.10^{-23} J/K
R	:	Genel Gaz Sabiti……...……...……8,314 J/K mol
N_A	:	Avagadro Sayısı……..……6,022.10^{23} (g.mol)$^{-1}$

1. GİRİŞ

Katı cisimler elektrik özelliklerine(özdirencine) göre üç gruba ayrılırlar: metaller, yalıtkanlar ve yarıiletkenler. Katı cisimlerin sınıflandırılması şöyledir:

1. Metaller: $\rho=10^{-6}$-10^{-4} ohm.cm
2. Yarıiletkenler: $\rho=10^{-4}$-10^{10} ohm.cm
3. Yalıtkanlar: $\rho \geq 10^{10}$ ohm.cm

Özdirenç kriteri açık değildir. Çünkü bir cisimden diğerine geçtiğimizde özdirenç değerleri üst üste gelmektedir. Metaller ve yarıiletkenler arasındaki fark, onların sıcaklıkla değişiminden daha açık görülmektedir. Kimyasal olarak temiz metallerde özdirenç sıcaklıkla lineer olarak artmaktadır ve

$$\rho \propto \rho_0 \alpha T \tag{1.1}$$

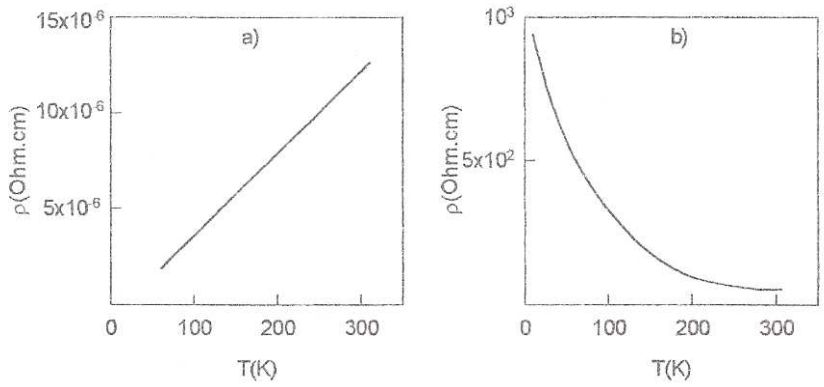
şeklinde verilmektedir. Burada ρ_0, metalin 0^0C'de özdirenci α, $\frac{1}{273}$ metalin termal genleşme katsayısı T, mutlak sıcaklıktır.

Şekil 1.1.a'da görüldüğü gibi, metallerde sıcaklık arttıkça özdirenç artar. Katkısız yarıiletkenin özdirenci, metalin aksine sıcaklık arttıkça eksponansiyel olarak küçülür. (Şekil 1.1.b) ve

$$\rho = A \exp\left(\frac{E_g}{kT}\right) \tag{1.2}$$

ifadesi ile verilir.

Burada, E_g yarıiletkenin yasak band genişliği, k Boltzman sabiti ve A bir sabittir.



Şekil 1.1.(a) Metalin(Fe) ve **(b)** yarıiletkenin (Si) özdirencinin sıcaklıkla değişimi (Caferov,1998).

Metallerin ve yarıiletkenlerin özdirenci (ρ) veya iletkenliği (σ)

$$\rho=\frac{1}{\sigma}=\frac{1}{ne\mu} \tag{1.3}$$

ile verilir.

Burada n elektronların konsantrasyonu, e elektronların yükü ($e=1.6\times10^{-19}$ C) ve μ elektronların mobilitesidir. Metallerde atomlar tam iyonlaşmış durumdadır. Bu nedenle elektronların konsantrasyonu metallerde çok yüksektir. ($n\approx10^{22}$ cm^{-3}) ve sıcaklığa bağlı değildir. Metallerde sıcaklık arttıkça elektronların konsantrasyonu değişmemekte, fakat mobiliteleri bir miktar küçülmektedir. Bunların sonucunda (1.3) eşitliğine uygun olarak metallerin özdirenci sıcaklıkla artmakta veya iletkenliği küçülmektedir. Katkısız (saf) yarıiletkenlerde, metallerin aksine elektronların konsantrasyonu sıcaklık arttıkça eksponansiyel olarak artmakta ve elektronların mobilitesi az miktarda küçülmektedir. Bu iki işlemin sonucunda, yarıiletkenlerin özdirenci sıcaklık arttıkça (1.3) eşitliğine uygun olarak keskin azalmaktadır.

Elektrik akımını geçiren iki tür iletken olabilir: elektronik geçişli ve iyonik geçişli iletkenler. Metallerde elektrik akımı taşıyıcıları elektronlar olduğu için metaller elektronsal iletkenlerdir. İyonik iletkenlerde elektrik akımı malzemenin iyonları ile taşınır ve iyonik iletkenin kompozisyonu akımın geçtiği zamanla değişmektedir. Yarıiletkenler hem elektron hem de iyon iletkenliğine sahip olabilirler.

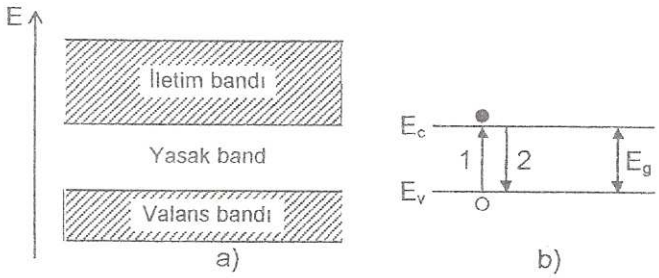
Isı enerjisi etkisiyle yarıiletkenlerde serbest yük taşıyıcılarının (elektronların ve deşiklerin) konsantrasyonu artmaktadır. Bu yöntemle meydana gelen yük taşıyıcılarına ısısal veya dengeleyici yük taşıyıcıları denir. Bunda başka, serbest yük taşıyıcıları, ışık, elektrik alan, basınç ve γ- ışınları gibi hızlı parçacıkların etkisiyle de oluşabilir. Bu yöntemlerle meydana gelen yük taşıyıcıları denkleştirilmemiş yük taşıyıcıları olarak tanımlanır.

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

Serbest yük taşıyıcılarının oluşma yöntemleri yarıiletkenin kristal yapısına, kompozisyonuna, ve katkı atomlarının bulunmasıyla ilişkilidir. Çok az miktarda ki (% 10^{-3}- 10^{-8}) katkı atomları yarıiletkenin iletkenliğini keskin (10^{8} kata kadar) değiştirebilir.

Kuantum teorisine göre izole edilmiş atomda elektronların enerjisi kesikli olarak değişebilir. Pauli ilkesine göre atomun her enerji düzeyine en çok iki ters yönlenmiş spinlerle elektron yerleşebilir. Yarıiletken malzeme oluştuğunda yani atomlar birbirine çok yaklaştığında ($10^{-8} cm$) komşu atomların kuvvetli elektrik alanı etkisiyle valans elektronlarının düzeyi banda ayrılır. Valans elektronlarından oluşmuş enerji bandına valans bandı denir. (Şekil 1.2a) Atomlardaki valans

elektronlarının uyarılma düzeylerinden oluşan band serbest veya iletim bandı olarak adlandırılır. İletim ve valans bandının arasında yasak band bulunmaktadır. Katkısız yarıiletkenlerin iletim bandı şekil 1.2b'de gösterilmiştir. Burada E_c iletim bandındaki elektronların en küçük enerjisidir. Bu enerji düzeyine iletim bandının dibi denir. E_v valans bandındaki elektronların en büyük enerjisidir ve bu enerji valans bandının tavanı olarak adlandırılır. İletim bandının dip ve valans bandının tavan enerjilerinin farkı E_c-E_v=E_g yarıiletkenin yasak enerji band genişliğini ifade eder. Yarıiletkenlerin yasak band genişliği 0,1 eV ile 5 eV arasındadır.



Şekil 1.2.(a) Saf (Katkısız) yarıiletkenin enerji bantlarının ve **(b)** enerji band diyagramının şematik gösterimi (Caferov, 1998)

Yarıiletkenlerin yasak band genişliği sıcaklık arttıkça değişir. Bu olayın nedenleri kristaldeki atomların ısısal titreşim genliğinin ve atomlar arası uzaklığın sıcaklıkla değişmesine bağlıdır. Yarıiletkenlerin çoğunda sıcaklık arttıkça yasak band genişliği küçülmektedir.

Isı enerjisinin etkisiyle kristaldeki atomlar arası bağlar kopabilir. Ve bu bağın elektronu serbest kalabilir. Atomlar arası bağdan kopan elektronun yerinde boşluk meydana gelir ve bu boşluğa deşik denir. Bu olayın sonucunda iletim bandında serbest elektron ve valans bandında serbest deşik meydana gelir. Aynı zamanda yarıiletkende bu olayın tersini de gözlemek mümkündür. Bu olaya elektron deşik-çiftlerinin birleşmesi (veya rekombinasyonu) denir. Şekil 1.2'de bu olay elektron deşik çiftlerinin oluşması ve birleşmesi şematik olarak 1 ve 2 geçişleriyle

gösterilmektedir. Termodinamik denge durumunda yük taşıyıcılarının (elektronların ve deşiklerin) oluşma ve birleşme olayları karşılıklı denkleştirilmiştir. Bu durumda yarıiletkende dengeleyici elektronlar (n_0 konsantrasyonlu) ve deşikler (p_0 konsantrasyonlu) gözlenmektedir. Isısal olmayan etkiyle de (ışık, elektrik alan, basınç vb) yarıiletkende yeni yük taşıyıcıları meydana getirebilir. Bu durumda elektronların (n) ve deşiklerin (p) dengeleyici olmayan konsantrasyonu onların dengeleyici konsantrasyonundan (n_0 ve p_0) daha fazladır. (Caferov, 1998) Yani;

$\Delta n = n - n_0$ ve $\Delta p = p - p_0$

1. 1. Yarıiletken Malzemeler

1. 1. 1. Katkısız (saf) Yarıiletkenler

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

1. 1. 2. Katkılı Yarıiletkenler

Bir yarıiletkendeki yük taşıyıcılarının sayısı uygun safsızlıkların yarıiletkenin kristal örgüsü içine ilave edilmesi ile artırılabilir. Safsızlık ilavesi ile kristaldeki elektron veya boşluk yoğunluğu değiştirilebilir. Bir yarıiletkende çoğunluk taşıyıcıları elektronlar azınlık taşıyıcıları boşluklar olursa bu tür yarıiletkenler n-tipi yarıiletken, çoğunluk taşıyıcıları boşluklar ve azınlık taşıyıcıları elektronlar olursa bu tür yarıiletkenler ise p tipi yarıiletken olarak adlandırılırlar.

Katkısız bir yarıiletken safsızlık atomlarıyla katkılandırıldığında, malzemenin mevcut elektronik durumları değişir ve yarıiletkenin özelliğinde önemli değişiklikler oluşur. Bu özellikler safsızlıklara bağlı olduğundan, malzeme katkılı yarıiletken olarak adlandırılır. Safsızlık atomlarıyla meydana gelen iletkenliğe de katkılı iletkenlik denir. Örneğin, IV. grup elementi olan silisyum (Si), V. grup elementi olan arsenik (As) atomu ile katkılandırıldığında, As atomunun en dış yörüngesinde bulunan 5 elektrondan 4 tanesi, Silisyumun atomuyla kovalent bağ yaparlar. Geride kalan bir elektron ise zayıf bağlı olarak kalır. Katkılanan As atomu serbest elektron vermek suretiyle akıma katkı sağlar. Bu durumda çoğunluk taşıyıcıları elektronlar olduğundan bu tip yarıiletkenlere, n-tipi yarıiletken malzemeler denir. Eğer, Si kristali, III. grup elementi olan bor (B) atomu ile katkılanırsa, bor atomunun en dış yörüngesinde bulunan 3 elektron, Si kristalinin dört serbest elektronunun üçü ile bağ yapar. Silisyum ile bor atomu arasında bir bağ boşta kalır, bu boş bağ pozitif yük taşıyıcısı olarak davranır ve iletim boşluklar tarafından sağlanmış olur. Bu durumda, çoğunluk taşıyıcıları boşluklar olduğundan bu tür malzemelere p-tipi yarıiletkenler denir.

1. 1. 3. Organik Yarıiletkenler

Bu yapılar karbon ve hidrojen atomlarından meydana geldikleri için organik yarıiletkenler olarak adlandırılırlar. Organik yarıiletkenlerin elektriksel iletkenliği sıcaklıkla üstel bir artış göstermektedir. İletkenlik mekanizmaları yarıiletkenlerinkine

benzerdir. En çok bilinen organik yarıiletken antrasen (anthracene) (C_6H_4: $(CH)_2$:C_6H_2) dir (Smith,1978).

1. 1. 4. İnorganik Yarıiletkenler

İnorganik yarıiletken malzemelere örnek olarak silisyum (Si), germanyum (Ge) ve galyum arsenik (GaAs) verilebilir. Bunlar aynı zamanda katkısız, katkılı ve bileşik yarıiletkenler sınıfındaki bazı yarıiletkenleri de kapsar. Bu tür malzemelerin başlıcaları, bileşik yarıiletkenler, alaşım yarıiletkenler, oksit yarıiletkenler ve kompleks yarıiletkenler olarak da sınıflandırılır.

Bileşik yarıiletkenlere, periyodik tablonun III-V ve II-VI grup elementlerinin oluşturduğu yarıiletkenler örnek verilebilir. III-V grubu bileşiklerin en iyi bilinenleri GaAs, InSb, GaP, InAs ve GaSb ve II-VI grubu bileşikler ise CdS ve ZnS gibi bileşiklerdir. Bu bileşiklerin büyük çoğunluğu ZnS yapıda kristallenir ve kimyasal bağlanma kovalenttir.

Alaşım yarıiletkenler, $CuFeS_2$, $CuInSe_2$, $AgInSe_2$ ve $CuFeSnS_4$ gibi üçlü ve dörtlü alaşımlardan üretilir. Bunları katkılandırmak zor olduğundan dolayı fazla ilgi görmemişlerdir. Bunların yasak enerji aralıkları 0.55-3.5 eV aralığında bulunmuştur ve band yapıları III-V ve II-VI grubu yarıiletkenlerinden farklılıklar gösterir. Bu malzemeler doğrudan(direk) band yapısına sahip olduklarından, opto-elektronik, lüminesans ve lazerde kullanılmaktadırlar (Smith,1978).

Oksit yarıiletkenler de inorganik yarıiletkenler sınıfına alınabilir. Metal oksitler büyük yasak enerji aralığına sahip yarıiletkenlerdir. Bunlar genellikle d kabuklarında elektron eksikliğine sahiptirler. Bilinen en iyi oksit yarıiletkenler Cu_2O, ZnO ve ReO_3 dır. VO_2 ve V_2O_3 gibi oksitler ise yüksek sıcaklıkta metalik iletkenlik gösterirken, kritik bir sıcaklık değerinden sonra direnç değerlerinde ani bir düşme göstererek, düşük sıcaklıklarda yarıiletken özellik sergiler. $SrTiO_3$ ve $BaTiO_3$ oksitlerin ise katkılama ile yarıiletken özellik gösterdikleri bulunmuştur(Smith,1978). Yarıiletken özellik gösteren geçiş metal kompleksleri de inorganik yarıiletken malzeme sınıfına alınabilir. Metal kompleksler, ortaklanmamış elektron çiftlerine

sahip olan ligand moleküllerine geçiş metallerinin kimyasal olarak bağlanmasıyla oluşan bileşiklerdir.

Kompleks malzemelerin yarıiletken özellik sergilemeleri, son yıllarda kompleks yarıiletken malzemeler üzerine ilgiyi arttırmıştır. Bu tür malzemeler katkısız yarıiletken özellik sergilediği gibi katkılı yarıiletken özellik de sergiler. Bunların elektriksel özellikleri ve elektronik parametreleri, malzemenin komposizyonuna bağlı olduğu gibi yapı içindeki örgü kusurlarına ve tane sınırlarına da bağlıdır. Bu tür malzemelerde iletkenlik yönü metalden liganda veya ligandan–metale doğru meydana gelmektedir, yani taşıyıcı yükler ya metalden liganda yada liganddan metale geçer. Bu malzemelerde iletkenlik mekanizması, malzemenin amorf yada kristal olmasına göre sıçrama ile iletkenlik mekanizması veya farklı mekanizmalarla açıklanabilir (Moharram, 1997).

1. 2. Yarıiletkenlerin Elektrik ve Elektronik Özellikleri

1. 2. 1. Katkısız Yarıiletkenlerde Taşıyıcı Konsantrasyonu

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

$$n = 2\left(\frac{2\pi m_e^* kT}{h^2}\right)^{3/2} e^{-(E_C - E_F)/kT} \qquad (1.4)$$

eşitliği ile, valans bandındaki boşlukların konsantrasyonu ise,

$$p = 2\left(\frac{2\pi m_h^* kT}{h^2}\right)^{3/2} e^{-(E_F - E_V)/kT} \qquad (1.5)$$

eşitliği ile verilir. Burada, E_F = Fermi seviyesi, E_V = değerlik bandının üst sınırı, E_C = iletkenlik bandının alt sınırı, m_e^*= elektronların etkin kütlesi ve m_h^* = boşlukların etkin kütleleridir. Katkısız bir yarıiletkende n = p olduğundan Fermi seviyesi enerjisi,

$$E_F = \frac{1}{2}E_g + \frac{3}{4}kT\log(\frac{m_h^*}{m_e^*}) \tag{1.6}$$

ifadesiyle verilir. Burada $m_h^* = m_e^*$ alınırsa $E_F = E_g/2$ olur, yani katkısız bir yarıiletkende Fermi seviyesi yasak enerji aralığının ortasında bulunur. Katkısız bir yarıiletkende taşıyıcı konsantrasyonu,

$$n_i = 2\left(\frac{kT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}(m_e^*/m_h^*)^{3/4}e^{-E_g/2kT} \tag{1.7}$$

eşitliği ile, iletkenlik ise,

$$\sigma_i = \sigma_o e^{-E_g/2kT} \tag{1.8}$$

eşitliği ile verilir (Kittel,1986). Elektronların ve boşlukların durum yoğunlukları katkısız bir yarıiletken için,

$$g_e(E) = \frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2}\right)^{3/2}(E-E_c)^{1/2} \quad , \quad E > E_c \text{ için} \tag{1.9}$$

$$g_h(E) = \frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{2m_h^*}{\hbar^2}\right)^{3/2}(E_v-E)^{1/2} \quad , \quad E < E_v \text{ için} \tag{1.10}$$

eşitlikleriyle verilir (Kittel,1986).

1. 2. 2. Katkılı Yarıiletkenlerde Taşıyıcı Konsantrasyonu

Katkısız bir yarıiletken malzemeye katkılama iki durumda yapılır. İlk durum, verici atom (dönor) sayısının alıcı atom (akseptör) sayısından büyük olduğu durumdur, yani $N_d > N_a$ dir. Bu durumda elektronların konsantrasyonu etkindir ve verici atomların iyonlaşma enerjisi küçüktür. Tüm verici atomlar iyonlaştığında elektronlar iletim bandına geçer ve böylelikle $n=N_d$ olur. Taşıyıcı konsantrasyonu,

$$np = 4\left(\frac{kT}{2\pi\hbar^2}\right)(m_e^* m_h^*)^{3/2} e^{-E_g/kT} \tag{1.11}$$

denklemi ile verilir. Burada n; elektron konsantrasyonu, p; boşluk konsantrasyonudur (McKelvey, 1966).

İkinci durumda yani, $N_a > N_d$ olduğu durumda, tüm alıcı atomlar iyonlaşır ve böylelikle elektron konsantrasyonu küçük olur. Böyle bir malzeme p-tipi yarıiletken olarak bilinir.

1. 2. 3. Elektriksel İletkenlik

Bir maddenin elektriksel iletkenliği, o maddede atom başına düşen serbest elektrik yükü sayısıyla belirlenir. Serbest elektrik yükünün madde ortamında hareket edebilme yeteneğini ifade eden hareketlilik (mobilite) elektriksel iletkenliğin belirlenmesinde rol oynayan başka bir parametredir. Mobilite elektrik alanı başına serbest elektrik yükünün hızı olarak tanımlanır.

Serbest elektrik yükünün içinde hareket ettiği elektrik alanının büyüklüğü E ile elektrik yükünün hızı v ile gösterilirse mobilite;

$$\mu = \frac{v}{E} \tag{1.12}$$

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

$$\rho = \frac{E}{J} \tag{1.13}$$

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

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \tag{1.14}$$

olarak tanımlanır. Malzemenin uçlarına uygulanan gerilime bağlı olarak oluşan J akım yoğunluğunun büyüklüğü,

$$J = q\ n\ v \tag{1.15}$$

bağıntısıyla ifade edilir. Burada q elektrik yükü, n birim hacimdeki iletim elektronlarının sayısıdır. Elektriksel iletkenlik ise, mobilite cinsinden,

$$\sigma = q\ n\ \mu \tag{1.16}$$

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

$$\sigma_i = q\ n_i\ (\mu_n + \mu_p) \tag{1.17}$$

bağıntısıyla verilir. Burada σ_i, katkısız elektriksel iletkenlik, n_i katkısız taşıyıcı sayısı, μ_n ve μ_p elektronların ve boşlukların mobiliteleri ve q elektronun yüküdür.

Yarıiletken madde bir miktar katkılandırıldığında artık serbest elektron ve boşluk sayıları eşit değildir. Bundan dolayı katkılı bir yarıiletkende elektriksel iletkenlik;

$$\sigma = q\, n\, \mu_n + q\, p\, \mu_p \tag{1.18}$$

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

$$\rho = 1/(q\, n\, \mu_n + q\, p\, \mu_p) \tag{1.19}$$

olur. Yarıiletkenin n-tipi olması durumunda (1.19) bağıntısında, paydadaki birinci terim ikinci terimden çok büyüktür. Yani $q\, n\, \mu_n >> q\, p\, \mu_p$ dir. Bu durumda, n-tipi yarıiletkende özdirenç,

$$\rho_n \cong 1/(q\, n\, \mu_n) \tag{1.20}$$

olarak bulunur ve p-tipi yarıiletkende ise $qp\mu_p >> qn\mu_n$ olduğundan özdirenç,

$$\rho_p \cong 1/(q\, n\, \mu_p) \tag{1.21}$$

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

$$\sigma = \sigma_o \exp(-E_a/kT) \tag{1.22}$$

denklemi ile verilir. Burada σ_o, bir sabittir ve E_a, iletkenlik için termal aktivasyon enerjisidir (Lubianiker ve Ark.,1997). Yarıiletkenlerin iletkenliği sıcaklıktan başka, elektrik alan, manyetik alan, aydınlanma, dış basınç gibi çevre şartlarına da bağlıdır.

Bunun yanında, kendi özellikleri olan yük taşıyıcıların mobilitesi, sayısı ve kristal yapıdaki kusurların yoğunluğu da iletkenlikte etkilidir.

1. 3. Yarıiletkenlerde İletim Mekanizmaları

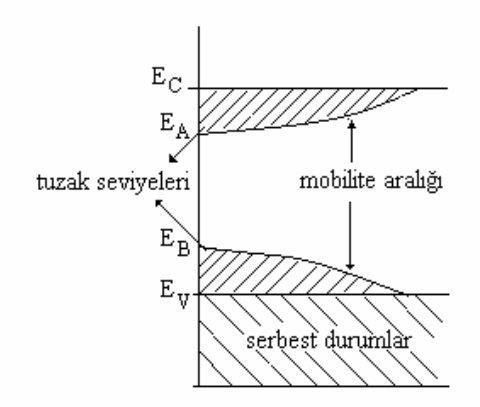
1. 3. 1. Amorf Yarıiletkenlerde İletim Mekanizmaları

Amorf yarıiletkenlerin elektriksel iletkenliğini açıklamak için farklı band modelleri önerilmiştir. Çoğu model, band kuyruklarındaki tuzak durumlarıyla ilgilenir. Tuzak durumlarının oluşması, amorf malzemelerdeki düzensizliğin neden olduğu potansiyeldeki bölgesel dalgalanmalardan dolayı meydana gelir. Mott-Davis modelinde, tuzak durumlarının kuyrukları, yasak band aralığında yaklaşık olarak 0.1 eV mertebesindedir. Mott ve Davis sıcaklığa bağlı olarak amorf yarıiletkenler için aşağıdaki gibi farklı iletkenlik mekanizmaları önermişlerdir;

a) Düşük sıcaklıklarda, iletkenlik Fermi seviyesindeki durumlar arasında tünellemeyle oluşur.
b) Yüksek sıcaklıklarda, taşıyıcılar genişlemiş veya serbest durumlardaki mobilite aralığını geçerek iletkenliği sağlarlar.

   Amorf bir yarıiletkende durum yoğunluğunun enerjiye bağlılığı Şekil (1.3) deki gibi verilir. Burada. E_A ve E_B değerleri mobilite sınırları olarak tanımlanır.
c) Oda sıcaklığında, yük taşıyıcıları band kuyruklarının tuzak durumlarına uyarılırlar ve bu tuzak durumlarındaki taşıyıcılar, sıçrayışla iletim bandına geçerek iletkenliğe katkı sağlarlar.

Sıçrayışla iletim, farklı bölgelerde elektronik olarak tuzaklanmış durumlar arasında fonon yardımıyla oluşur. Amorf yarıiletkenlerde, sıçrama iletkenlik mekanizması,



Şekil 1.3. Amorf bir yarıiletkende durum yoğunluğunun enerjiye bağlılığı (Mott ve Davis,1979).

$$\sigma = \sigma_o \exp\left[-\left(\frac{T_o}{T}\right)^{1/n}\right] \tag{1.23}$$

denklemi ile verilir ve burada, T_o; numune için karakteristik sıcaklık, n ; iletkenliğin boyutunu belirleyen bir sabit olup, n = 2 için bir-boyutlu sıçrayış, n = 3 için iki-boyutlu ve n = 4 için üç-boyutlu sıçrayış iletkenlik mekanizmasını verir.
Eğer iletkenlik değişken aralıklı sıçrayış iletkenliği (variable hopping conduction) yada termal uyarılma davranışı gösterirse, aktivasyon enerjisi (E_a)

$$\mathrm{Log}E_a = \frac{1}{n}\log T_o + \log(\frac{1}{n}) - \frac{1}{n}\log T \tag{1.24}$$

denklemi ile verilir (Kittel,1986).

1. 3. 2. Kristal Yarıiletkenlerde İletim Mekanizması

Düşük elektrik alanlarında, sürüklenme hızı E elektrik alanı ile orantılı olup (1.12) denklemi ile verilen hareketlilik cinsinden,

$$\upsilon = \mu E \tag{1.25}$$

olarak yazılabilir. Burada mobilite farklı saçılma mekanizmalarıyla önemli ölçüde etkilenir. Bu saçılmalar;

a) Safsızlık iyonlarıyla meydana gelen saçılmalar,
b) Termal örgü titreşimleriyle veya fononlar ile,
c) Safsızlık atomlarıyla,
d) Boşluk veya nokta kusurlarıyla,
e) Çizgi kusurlarıyla,
f) Tane sınırlarıyla meydana gelir. Taşıyıcı yüklerin hareketliliği (mobilitesi), zamana bağlı olarak aşağıdaki gibi yazılabilir;

$$\mu = q\langle\tau\rangle / m^* = \mu(T) \tag{1.26}$$

Burada τ sistemin dengeye gelme zamanı, m^* etkin kütledir.

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

$$\mu = L\frac{q}{(2\pi m^* kT)^{1/2}}\exp(\frac{-E_B}{kT}) \tag{1.27}$$

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

$$\sigma = \sigma_{ot} T^{-1/2}\exp(\frac{-E_B}{kT}) \tag{1.28}$$

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

$$N_t^{\,2} = \frac{8\varepsilon n_t E_B}{e^2} \tag{1.29}$$

durum yoğunluğu ve n_t; taşıyıcı konsantrasyonudur.

1.4. Yarıiletkenlerin Termal Özellikleri

Bir malzemenin termal özellikleri içinden önemli olanları ısı kapasitesi, termal iletkenlik ve termal difüzivitedir.

1.4.1. Isı Kapasitesi

Bir malzeme kendi çevresinden ısı soğurduğu zaman, sıcaklığı yükselir. Bu bilinen gözlem malzemelerin ana özelliklerinden biri olan ısı kapasitesi (C) olarak nitelendirilir ve

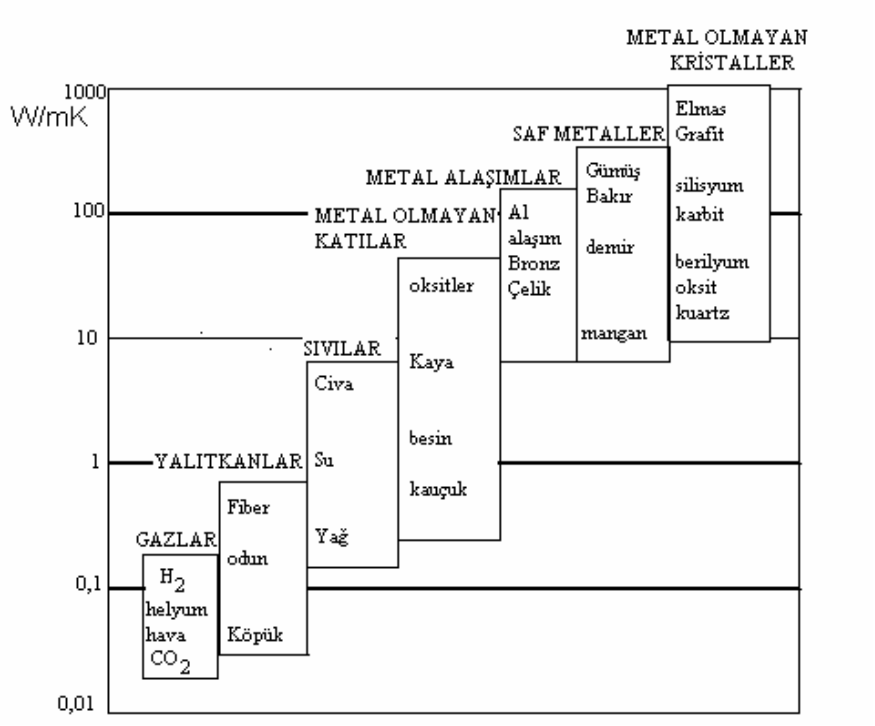
$$C = \frac{dQ}{dT} \tag{1.30}$$

denklemi ile hesaplanır. Burada *dQ*, *dT* sıcaklık değişimi için gerekli enerjidir. Çevre şartlarına göre bu özelliği ölçmede iki yol vardır. Birincisi; sabit hacimdeki ısı kapasitesi C_v, diğeri sabit basınçta ısı kapasitesi C_p dir. C_p her zaman C_v den büyüktür. Bu fark oda sıcaklığı ve altındaki sıcaklıkta bulunan çoğu katılar için önemsizdir. Isı kapasitesi malzemenin enerjisi ile yakından ilgilidir ve malzemelerin diğer özellikleri içerisinde hassas değişim gösterir. Isı kapasitesinin düşük olmasının anlamı malzeme boyunca enerji hareketinin az olmasıdır.

1.4.2. Termal İletkenlik

Malzemelerin termal iletkenliği birim sıcaklık farkında, birim alanda birim uzunluk boyunca ısı transferinin oranı olarak tanımlanır. Malzemelerin termal iletkenliği malzeme içinde ısının ne kadar hızlı aktığının ölçüsüdür. Yüksek termal iletkenlik değerleri malzemenin iyi ısı iletkeni olduğunu gösterir. Düşük termal iletkenlik değerleri malzemenin kötü ısı iletkeni, yalıtkan olduğunu gösterir (Çengel ve Turner, 2001).

Geniş aralıktaki çeşitli malzemelerin termal iletkenlik değerleri şekil 1.4. ’te gösterilmiştir. Şekilden anlaşılacağı gibi, saf kristaller ve metaller en yüksek termal iletkenliğe sahipken, gazlar ve yalıtkan malzemeler en düşük termal iletkenliğe sahiptir (Çengel ve Turner, 2001).



Şekil 1.4. Oda sıcaklığında çeşitli malzemelerin termal iletkenlik aralığı (Çengel ve Turner, 2001)

Termal iletkenlik teorisinde ana problem iki tanedir. Birincisi ısıyı taşıyan şeyin ne olduğunun bilinmesidir. Bilinen mekanizmalardan bir tanesi; metallerde elektron yoluyla, diğeri ise yalıtkanlarda atomların termal titreşimleri yoluyladır. İkinci problem; bu mekanizmaların taşıma kapasitesi sınırının ne olduğunun bulunmasıdır. Bunlardan birincisi için iletim, ikincisi için direnç olduğu söylenebilir.

1.4.2.1. Yarıiletkenlerde Termal İletkenlik

Yarıiletkenlerde termal iletkenlik hem fononlar hem de elektronlarla olur. Yarıiletkenlerin enerji aralığı küçük olduğundan elektronlar kolaylıkla aktive olurlar ve fononların yanında termal iletkenliğe önemli katkıda bulunurlar. Düşük sıcaklıklarda fononlar enerjinin ana taşıyıcılarıdır. Ancak yüksek sıcaklıklarda elektronlar küçük enerji aralığında iletim bandına doğru hareket ettiği için termal iletkenlik önemli ölçüde yükselir (Onaran,1985).

1.4.3. Termal Difüzivite

Termal difüzivite, malzeme boyunca ısı yayılımının hızlılığının ölçüsüdür. Durgun olmayan durumlarda ısı iletimi içeren bütün problemlerde önemli bir özeliktir. Formülsel olarak tanımı ise; Isı transferi olayında, termal iletkenlik katsayısının ısı kapasitesine oranı önemli bir özellik olup, *a* termal difüzivite katsayısı olarak adlandırılır.

$$a = \frac{k}{\rho C_p} \tag{1.31}$$

Burada *k*, Termal iletkenlik katsayısı ρ ise malzemenin yoğunluğudur.

a değeri kısaca malzemelerin ısıl enerjiyi iletme yeteneğinin ısıl enerjiyi depolama yeteneğine oranıdır. *a* değeri büyük olan malzemeler bulundukları ısıl çevredeki

değişmelere çabucak cevap verirken küçük *a* ya sahip malzemeler daha yavaş cevap verecek, yeni denge haline erişmeleri daha uzun zaman alacaktır.

Termal iletkenlik, termal difüzivite ve ısı kapasitesinin her biri çeşitli yöntemlerle ölçülebilir. Fakat bunların ikisinin ölçümü, üçüncüsünün bulunmasına sebep olur. Bunu denklem (1.31) den görebiliriz.

Ayrıca termal difüzivite , ısı transferinin meydana geldiği kararsız durumda sıcaklığın zamanla değişimidir. Dolaylı ölçüm yöntemiyle ve doğrudan ölçüm yöntemiyle hesaplanır. Dolaylı ölçüm yönteminde termal iletkenlik, yoğunluk ve ısı kapasitesi belirlenerek ölçülür. Doğrudan ölçüm yöntemleri de lineer eğri yöntemi ve logaritmik yöntemdir. Bu yöntemlerin uygulandığı cihaz, su banyosu ve numune ile dolu difüzyon tüpünden oluşmaktadır. İki yöntem aynı cihaza uygulanmaktadır ama bazı farklılıklar vardır.

Numuneler için yüksek termal difüziviteye yüksek termal iletkenlik, düşük yoğunluk ve düşük ısı kapasitesi ile ulaşılır.

Son zamanlarda, organik kimya ve katıhal fiziğinde ortaya çıkan hatırı sayılır gelişmeler birçok araştırmacıyı organik katıhal araştırmalarına itmiştir. Bu dalda yapılan araştırmalar, artık salt kimyacıların veya fizikçilerin konusu olmaktan çıkmış aynı zamanda elektronik mühendislerinin, biyologların hatta tıbbi araştırmacıların da çalışma konusu olmuştur. Gerek teorik, gerekse deneysel çalışmalar açısından, inorganik katılar, organik katılara nazaran henüz tam olarak anlaşılamamıştır. Yarıiletken organik katı maddeler genellikle, moleküler kristal grubu içerisinde yük transferli, kompleksler ve polimerler olarak isimlendirilirler. Öte yandan inorganik yarıiletkenler konusu teknolojik uygulama bakımından geleceği parlak olan araştırma dallarının başını çekmektedir. (Dağdelen, 2004)

Fosfinler, 1910 yılında katalizör olarak kullanılmaya başlanmış, 1950 yılında homojen katalizör olarak yaygınlaşmıştır. Teknolojinin ilerlemesiyle hızla artan yakıt tüketimi, özel ve yeni kimyasal maddelere duyulan gereksinimin hızla artması, özellikle homojen katalizörlerin önemini daha da artırmıştır. Ayrıca son yıllarda fosfin ligandlarının özellikle anti tümör tedavisinde uygulanabilirliği gözlenmiş ve endüstriden sonra ilginin farmakoloji alanına kaymasına neden olmuştur. (Keleş,2001)

Bu çalışmada, birçok araştırma dalını ilgilendiren fosfinli metal komplekslerin ($Co(PPh_3)_2Cl_2$ ve $Ni(PPh_3)_2Cl_2$) yapısal, elektriksel ve termal özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Chat (1958), trifenilfosfin m-sülfat sentezini gerçekleştirdikten sonra anilin, Arsin ve fosfin ligandlarının Ag kompleksini oluşturarak kararlılığını ve suda çözünebilir kiral fosfinler iki fazlı sistemlerde geçiş metal katalizörü olarak kullanmıştır. Özellikle sülfolanmış kiral yapıdaki iki dişli metal komplekslerinin oldukça geniş kullanım alanlarına sahip olduğunu belirtmiştir (Keleş,2001).

Wilkinson ve arkadaşları (1987), $[RuCl_2(PPh_3)_3]$ kompleksi ve bundan türetilmiş olan komplnekslerin hidrojenasyon reaksiyonlarında anahtar roller oynadığını göstermişlerdir. $[RuCl_2(PPh_3)_3]$ kompleksi Et_3N gibi bir baz varlığında hidrojenle tepkime vererek katalitik çevrimin başlangıç bileşiği olan $[RuH(Cl)(PPh_3)_3]$ kompleksini oluşturur (Keleş,2001).

$$[RuCl_2(PPh_3)_3] + H_2 + Et_3N \rightarrow [RuH(Cl)(PPh_3)_3] + Et_3NHCl$$

Eğer ortamda oluşan HCl'i nötralize edecek bir baz mevcut değilse başlangıç periyodu uzayabilir. Ayrıca polar bir çözücünün kullanılması da hidrojenasyon hızını artırır.

Y. Aydoğdu ve arkadaşları (1999), 1-amino-3-(N-benzylamino) propan ligandı içeren metal (Cu^{+2}, Ni^{+2} ve Cd^{+2}) komlekslerinden $[CdL_1](Cl_2)$-M2, $[CuL_2](NO_3)$-M3, $[CuL_2](CL_2)$-M4 ve $[NiL_2](Cl_2)$-M5 olarak isimlendirilmiş ve bu bileşiklerin yapısal elektriksel ve optiksel özelliklerini belirlemişlerdir. Sıcak uç ve termoelektrik güç ölçümleri M2, M3, M4 ve M5 numunelerinin n-tipi elektriksel iletkenliğe sahip olduğunu belirlemiş ve optiksel band aralıklarını sırasıyla 1.66, 1.31, 1.25 ve 1.29 eV olarak hesaplamışlardır.

Y. Aydoğdu ve arkadaşları (2000), 8,9-bis(hidrosimino)-4, 7, 10, 13-tetraaza-1, 2, 15, 16-O-diklopentylidenehexadecane ligandı içeren metal (LH_2) komplekslerinin optiksel, yapısal ve elektriksel özelliklerini incelemişlerdir. L-Cu, L-Ni, L-Ca n tipi elektriksel iletkenliğe sahip olduğunu belirlemişler, optiksel ve

elektriksel band aralıklarının sırasıyla 1.46-1.36, 2.68-2.71, 1.40-1.32 eV olduğunu bulmuşlardır.

Y. Aydoğdu ve arkadaşları (2001), (NaCO) (Sodyum Oksalat) ligandı içeren metal ($Fe\,II$) kompleksinin kristal yapısını ve elektriksel özelliklerini incelemişlerdir. X-ışını saçılım verileri sonucundan, numunenin birim hücre parametrelerinin; a=4.8283 $\overset{0}{A}$, b=3.9195 $\overset{0}{A}$, c=12.7633 $\overset{0}{A}$ ve birim hücre hacminin V=239.30 $\overset{0}{A}^{3}$ olarak hesaplamışlar ve bu değerlere göre numunenin triklinik yapıya sahip olduğunu belirlemişlerdir.

Y. Aydoğdu ve arkadaşları (2001), $C_{36}H_{76}N_2O_9ClNa$ ve $C_{14}H_{12}N_2O_4TeBr_2$ inorganik metal komplekslerini elde ederek bu komplekslerin optiksel ve elektriksel özelliklerini incelemişlerdir. İletkenlik-sıcaklık ölçümlerinden numunelerin iletkenliklerinin sıcaklığa bağlı olarak arttığını gözlemlemişler, lnσ-1000/T grafikleri yardımıyla aktivasyon enerjilerini hesaplamışlardır. 200-1100 nm dalga boyu aralığında optiksel soğurma spektrumları belirlenmiş, soğurma spektrumundan soğurma katsayıları ve optiksel enerji band aralıkları hesaplanmıştır. $C_{36}H_{76}N_2O_9ClNa$ kompleksinin doğrudan band aralığına sahip olduğu ve yasak enerji aralığının 4.49 eV olduğu, $C_{14}H_{12}N_2O_4TeBr_2$ numunesinin optiksel band kıyısının 1.45 eV ile dolaylı optiksel soğurmaya sahip olduğu bulunmuştur.

Y. Aydoğdu ve arkadaşları (2002), ($Na_2C_2O_4$) (Sodyum Oksalat) ligandı içeren $Na_2[Co(C_2O_4)_2]$, $Na_2[Ni(C_2O_4)_2]$ ve $Na_2[Cu(C_2O_4)_2]$ metal komplekslerinin kristal yalarını, mikro yapılarını ve elektriksel özelliklerini incelemişlerdir. Numunelerin oda sıcaklığındaki kristal yalarını X-ışını kırınımı (XRD) ile, mikro yapılarını ise SEM analizleriyle saptamışlardır. Bu numunelerin ortalama iletkenlikleri ve aktivasyon enerjilerine göre inorganik yarıiletken olduğunu bulmuşlardır. Sırasıyla O-Co, O-Ni ve O-Cu olarak isimlendirilen numunelerin oda sıcaklığındaki iletkenliklerinin sırasıyla 6.43×10^{-9}, 3.85×10^{-7} ve 2.10×10^{-6} S/cm olduğunu saptamışlardır. Yük taşıyıcı konsantrasyonu ve mobilite değerlerini uzay yükü sınırlı bölgedeki (SCLC) akım-gerilim eğrisinden hesaplamışlardır.

F. Dağdelen (2004), Na[Cd(CO)]2, 6HO, Na[Cd(CO)Cl], Na[Co(CO)3HO]1, 5HO ve Na[Co(CO)1, 7HO]2,3HO oksalat komplekslerinin kristal yapı tayini, optik özellikleri, termal özellikleri ve yarıiletkenlik özelliklerini incelemiştir. Toz difraktometresi ile alınan X- ışınları difraktogramlarının analizleri sonucunda numunelerin kristal yapıda oldukları belirlenmiştir. TG analizleriyle komplekslerin bozunma sıcaklıkları belirlenmiştir. İletkenik-sıcaklık ölçümlerinden numunelerin sıcaklığa bağlı olarak iletkenliklerinin arttığı ve üç farklı iletim bölgesine sahip oldukları gözlenmiştir. Inσ-1000/T grafikleri çizilerek aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.(αhν)=f(hν) grafiklerinden komplekslerinin doğrudan band aralığına sahip olduğu ve yasak enerji aralıklarının sırasıyla 1.84 eV ve 1.81 eV olduğu bulunmuştur.

F. Yakuphanoğlu ve arkadaşları (2003), 1,3-Dipiperidin-1-ylpropan-2-O-xanhate içeren potasyum tuzunun optiksel ve elektriksel özelliklerini incelemişlerdir. Bileşiğin sıcaklığa bağlı iletkenlik ölçümleri 270-330 K aralığında yapılmış ve artan sıcaklıkla birlikte elektriksel iletkenliğinin de arttığı gözlenmiştir. Optiksel band aralığı enerjisi optiksel soğurma metoduyla ölçülmüştür. Numunenin oda sıcaklığındaki elektriksel iletkenliği 2.7×10^{-7} $S.cm^{-1}$, aktivasyon enerjisi E=0.42 eV ve optiksel band aralığı E=1.74 eV bulunmuştur. Optiksel band aralığının 2 eV'un altında oluşu ve artan sıcaklıkla birlikte elektriksel iletkenliğinin de artması nedeniyle numunenin yarıiletken yapıda olduğu kararına varılmıştır.

F. Yakuphanoğlu ve arkadaşları (2003), Cu(II), Ni(II) ve Co(II) metal komplekslerinin optiksel özelliklerini, kristal yapılarını, elektriksel ve termal iletkenliklerini incelemişlerdir. Komplekslerin kristal yapıları X-ışını kırınımı (XRD) ile belirlenerek numunelerin polikristal yapıda olduğu saptanmıştır. Numunelerin iletim mekanizmasını aktivasyon enerjisi oluşum süreciyle belirlemişlerdir. Komplekslerin, DC iletim için aktivasyon enerjisi, Fermi enerjisindeki lokalize bölgelerin yoğunlukları gibi elektronik parametreleri hesaplanmıştır. Elektriksel iletkenlik ölçümleri üç boyutlu sıçrama iletkenliği (three dimensional hopping conduction) sergilemiş olup, optiksel soğurma mekanizmalarının doğrudan geçiş gösterdiği belirtilmiştir. Numunelerin iletkenliklerinin artan sıcaklıkla artması ve

doğrudan optiksel band aralıklarına sahip olmaları nedeniyle komplekslerin yarıiletken özellik gösterdiği sonucuna varılmıştır.

S. Sarkar ve arkadaşları (2004), Oxovanadium(IV) komplekslerinin X-ışını kırınımı, ısısal, elektriksel ve optiksel özelliklerini incelemişlerdir. X-ışını kırınımı desenlerinden komplekslerin monoklinik yapıda olduğu saptanmıştır. Komplekslerin aktivasyon enerjilerinin 0.48-1.48 eV arasında değiştiğini Arrhenius grafiklerinden bulmuşlardır. 190-1100 nm arasındaki dalga boylarında yapılan optiksel ölçümlerde komplekslerin optiksel band genişliklerinin 3.45, 2.65 ve 2.8 eV olduğu hesaplanmıştır. Elektriksel iletkenlik ölçüm sonucunda, iletkenliğin artan sıcaklıkla arttığı ve yarıiletken bir davranış sergilediği rapor edilmiştir.

H. Gündoğmuş (2006), $Ni(PPh_3)_2Cl_2$ ve $Co(PPh_3)_2Cl_2$ metal komplekslerinin soğurma ve geçirgenlik spektrumlarını, oda sıcaklığında, 200-1100 nm dalga boyu aralığında ölçmüştür. $Ni(PPh_3)_2Cl_2$ numunesinin optiksel band genişliğini (E_g) direkt izinli soğurma için 2.35 eV, direkt yasaklanmış soğurma için 2.26 eV, $Co(PPh_3)_2Cl_2$ numunesi için ise direkt izinli soğurma için 3.1 eV, direkt yasaklanmış soğurma için 2.9 eV olarak ölçmüştür. Her iki numune için Urbach enerjilerinin sırasıyla 2.24 eV ve 2.69 eV olduğunu belirlemiştir.

M. Kök (2006), DSC kullanarak PP, PVC, PS, YYPE ve AYPE malzemelerinin önemli termal özelliklerinden; termal iletkenliklerini, ısı kapasitelerini ve termal difüzivite katsayılarını belirlemiştir. Termal iletkenlik değerleri 48 ^{0}C ile 156.6 ^{0}C sıcaklıklarında; PVC için 0.128-0.099 W/m^0C , PS için 0.192-0.492 W/m^0C, YYPE için 0.490-0.434 W/m^0C ve AYPE için 0.113 0.0600 W/m^0C aralıklarında bulmuştur. Isı kapasitesi değerleri oda sıcaklığı ile 200 ^{0}C aralığında; PVC için 0.576-1.752 J/g^0C, PS için1.318-2.388 J/g^0C, PP için 1.149-2.232 J/g^0C, YYPE için 2.124-3.135 J/g^0C ve AYPE için 1.788-2.516 J/g^0C aralıklarında bulunmuştur. Termal difüzivite katsayıları 48 ^{0}C ile 156.5 ^{0}C sıcaklık aralığında; PVC için 1.2510 m^2/s ile 0.6210 m^2/s, PS için 1.0010 m^2/s ile 0.62310 m^2/s, PP için 1.2010 m^2/s ile 3.210 m^2/s, YYPE için 2.4610 m^2/s ile

1.8710 m^2/s, AYPE için 0.7410 m^2/s ile 0.3910 m^2/s bulunmuştur. Belirlenen bu değerler diğer ölçüm yöntemleriyle belirlenen değerlere yakın çıkmıştır. Buradan, tek bir cihazla üç tane temel termal özelliğin belli sıcaklık aralığında bulunabileceği rapor edilmiştir.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. $NiCl_2(PPh_3)_2$ Kompleksinin Sentezlenmesi

30 ml etanolde çözülmüş trifenilfosfin (PPh_3, 1.20 g, 4.6 mmol) ligandı 10ml sıcak etanolde çözünmüş $NiCl_2.6H_2O$ (0.55 g, 2.3 mmol) ile reaksiyona sokularak 90 dak. karıştırıldı. Çözücünün (etanolün) fazlası uçurulduktan sonra eter ile çöktürüldü ve süzüldü. Verim 1.50 g (85%). Oluşan kompleks koyu yeşil renktedir.

$$NiCl_2.6H_2O + 2PPh \rightarrow [NiCl_2(PPh_3)_2]$$

3.2. $CoCl_2(PPh_3)_2$ Kompleksinin Sentezlenmesi

30 ml etanolde çözülmüş trifenilfosfin (PPh_3, 1.20 g, 4.6 mmol) ligandı 10ml sıcak etanolde çözünmüş $CoCl_2.6H_2O$ (0.75 g, 2.3 mmol) ile reaksiyona sokularak 90 dak. karıştırıldı. Çözücünün (etanolün) fazlası uçurulduktan sonra eter ile çöktürüldü ve süzüldü. Verim 1.60 g (82 %). Oluşan kompleks mavi renktedir.

$$CoCl_2.6H_2O + 2PPh \rightarrow [CoCl_2(PPh_3)_2]$$

3.3. Metod

3.3.1. X-Işını Kırınımı Analizleri (XRD)

Kristal malzemelerdeki değişik kristal yapıları (fazlar) veya kristal yapı parametrelerini tespit etmek için X-ışını kırınımı yöntemi kullanılır. Bu yöntemin temeli Bragg yansımasına dayanır. Gönderilen x-ışını örnek üzerinden yansır (kırılır)

ve bir dedektör yardımıyla algılanan ışın software aktarılarak yansıma şiddetine karşılık 2θ değerinde grafiğe geçilir.

X-ışınları analizleri Rigaku RadB-DMAX II bilgisayar kontrollü X-ışını difraktometresi ile CuK_{α} radyasyonu kullanılarak alınmıştır.

3.3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizleri (SEM)

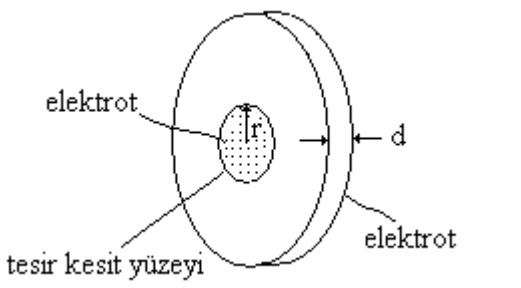
Elektron mikroskobu yüksek voltaj altında hızlandırılmış elektronların malzeme yüzeyine çarptırılıp yansıma prensibine dayanır. Bu yansıyan elektronlar ve buna bağlı olarak x-ışınları kullanılarak değişik analizler yapılıp yüzeyin topografisi elde edilir.

Numunelerin mikro yapısal özelliklerinin analizi için yüksek çözünürlüğe sahip taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanıldı. Ölçek olarak 1000 kat büyütme alındı. Bu yolla, numunelerin yüzey yapısı, tane boyutları, geometrisi hakkında bilgi edinildi.

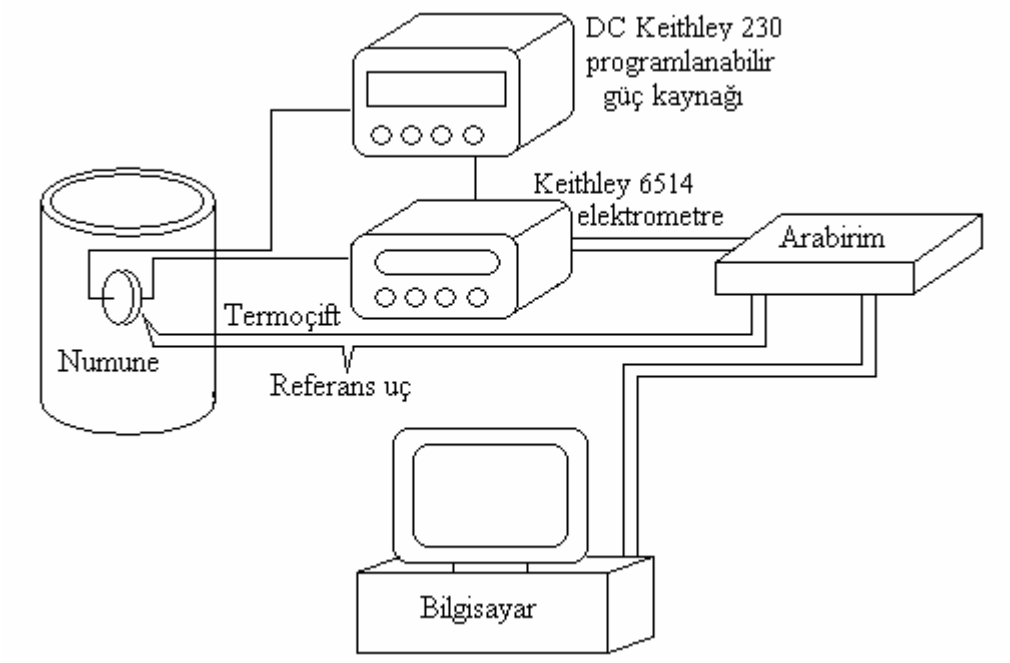
SEM analizleri, İnönü Üniversitesi Fizik Bölümü'nde Leo EVP-40×VP model elektron mikroskobu kullanılarak yapıldı.

3.3.3. İletkenlik-Sıcaklık (I-T) Ölçümleri

İletkenlik-sıcaklık (I-T) ölçümleri için $Ni(PPh_3)_2Cl_2$ ve $Co(PPh_3)_2Cl_2$ toz numunelerinden ayrı ayrı ve 35mg alınarak $2x10^9$ Pa basınç altında 0.86 mm kalınlığında ve 6 mm çapında diskler elde edildi. Disk haline getirilen numuneler, bakır elektrotlar kullanılarak gümüş pasta ile her iki yüzünden kontak yapılarak iki nokta uç ölçüm metodu için hazırlandı (Şekil 3.1.). Elektriksel iletkenlik-sıcaklık ölçümleri için Keithley 6514 elektrometre ve DC Keithley 230 voltaj kaynağı kullanıldı. Sıcaklık ölçümleri için bakır-constant termoçifti kullanıldı.



Şekil 3.1. İki nokta uç ölçüm tekniği için hazırlanan numunenin şekli. d; numune kalınlığı, r; kontak yarıçapı.



Şekil 3.2. Elektriksel iletkenlik ölçüm sistemi.

Öncelikle kontakların omik davranış gösterip göstermedikleri ölçüldü. Omik davranış sergiledikleri görüldü ve numunelere uygulanması gereken minimum voltaj değerinin 10 mV olması gerektiği belirlendi. Daha sonra Şekil 3.2' de verilen ölçüm sistemi kullanılarak elektriksel iletkenlik-sıcaklık ölçümleri yapıldı.

3.3.4. Yarıiletkenlerin Termal Özellikleri

Termal analiz yöntemi, kontrollü bir sıcaklık değişimine tabi tutulan bir maddede meydana gelen fiziksel ve kimyasal değişimlerin belirlenmesidir. Bu fiziksel veya kimyasal değişim esnasında numune ya ısı alır ya da ısı verir. Bu durum sırasıyla endotermik ve ekzotermik kimyasal olaylara karşılık gelir. Bilinen bazı termal analiz yöntemleri, Termogravimetri (TG), Differansiyel Termal Analiz (DTA), Differansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)'dir.

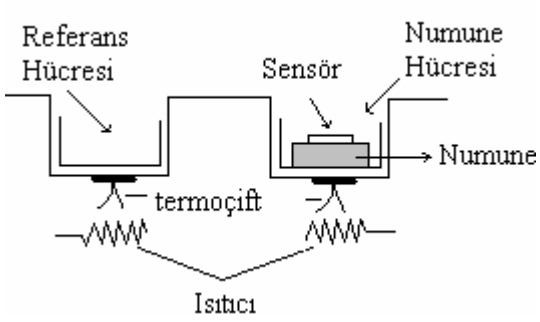
Termogravimetri, bir malzemenin ağırlık kaybını zaman ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak izleme tekniğidir. Eğer sabit bir ısıtma hızında sıcaklıkla ağırlık kaybı incelenecekse buna dinamik termogravimetri; sabit bir sıcaklıkta zamanın bir fonksiyonu olarak ağırlık inceleniyorsa izotermal termogravimetri denir. Termogravimetrik analiz sonunda bir malzemenin bozulmaya başladığı sıcaklığı, ağırlık kayıplarını, artık ürün miktarını, bozulma mekanizmalarını belirleyebiliriz. Ayrıca değerlendirme tekniklerinden yararlanılarak malzemelerin bozunma tepkimelerinin derecesi ve termal aktivasyon enerjileri belirlenebilir.

Diferansiyel Termal Analiz yöntemi ile kontrollü şartlarda sıcaklığın bir fonksiyonu olarak örnek malzeme ile referans maddenin sıcaklığı arasındaki farklar ölçülür. Numune ısıtılırken ekzotermik bir olay gerçekleşirse, numunenin sıcaklığı referans sıcaklığından daha fazla yükselecektir. Endotermik bir olay da ise ters yönde bir sıcaklık farkı meydana gelir. Numunelerin termal analiz ölçümlerinde Perkin Elmer Pyris Diamond model TG/DTA sistemi kullanıldı. TG ölçümlerinde Al numune kabı ile 10 mg numune kullanıldı. TGA ölçümleri 20 C/dak ısıtma hızı ile hava atmosferinde alınmıştır.

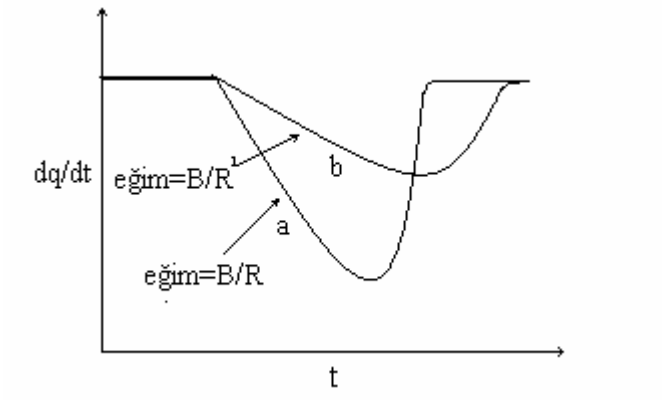
Malzemelerin termal özelliklerini analiz etmede kullanılan yöntemlerden biri de Differansiyel Taramalı Kalorimetri'dir. DSC ve DTA' nın analiz yöntemleri birbirine benzemesine rağmen DTA numune ile referans kap arasındaki sıcaklık farkını ölçerken, DSC de numune ile referans madde arasındaki sıcaklık eşit seviyede tutar. Numune ile referans maddenin sıcaklığını eşit tutabilmek için, numune ve referansa sağlanacak ısı miktarı, uygulanan sıcaklık aralığında sürekli bir şekilde ölçülür. Bu kaydedilen ısı akışı belirli bir termal olayda alınan veya salınan enerji

miktarının ölçüsünü verir. DSC ile malzemelerin termal iletkenlikleri ve ısı kapasiteleri ölçülebilir. Bu ölçümlerden malzemelerin termal difüziviteleri hesaplanabilir.

3.3.4.1. DSC İle Termal İletkenlik Ölçüm Metodu



Şekil 3.3. Standart DSC de termal iletkenlik ölçümü için numune düzenlemesi (Khanna, Taylor ve Chomyn, 1988).



Şekil 3.4. Sensör ve numune+sensör malzemenin DSC eğrileri

DSC ile termal iletkenlik ölçümü için şekil (3.3)' teki düzenek kurulur. Bu düzenekte sensör malzeme ve numune+sensör malzemenin DSC eğrileri elde edilir (Şekil 3.4.). Bu eğriler, sensör malzeme ve numune+sensör malzemenin dq/dt nin sıcaklığa karşı değişimini gösteren DSC eğrileridir. Burada; B ısıtma oranı, R

kalorimetre ile sensör malzeme arasındaki termal direnç, R^1 kalorimetre ile sensör+numune arasındaki termal dirençtir. Buradan pelet halindeki numunenin termal direnci

$$R_S=R^1-R \tag{3.1}$$

Tablet numunenin termal iletkenliği ise

$$k = \frac{L}{A\left(R^{\prime} - R\right)} = \frac{L}{AR_S} \tag{3.2}$$

dir. Burada L numunenin boyu, A numune ile sensör malzeme arasındaki yüzey temas alanıdır.

Termal iletkenlik ölçümü için Perkin Elmer Sapphire DSC Kullanıldı. Bu ölçümler 10 ºC/dak ısıtma hızıyla 50 ml/dak argon atmosferinde gerçekleşti. Ölçüm için, Joseph H. Flynn ve David M. Levin nin yöntemi kullanıldı. Bu yönteme göre çeşitli sıcaklıklarda keskin erime piki veren tablo 3.1. deki sensör malzemeler seçilip bu sensör malzemelerin eridikleri sıcaklıktaki değerlere göre; numunelerimizin termal iletkenlik değerleri hesaplandı.

Sensör Malzeme	**Erime Sıcaklığı (^0C)**
Benzofenon	48
Phenantren	99
Fluorene	112
Benzamid	127
İndium	156,6

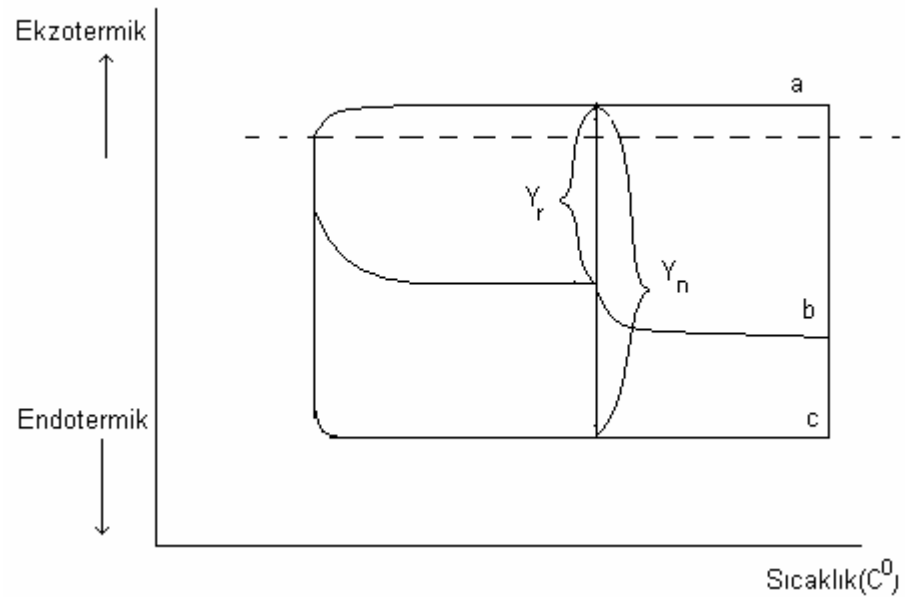
Tablo 3.1. Sensör malzemelerin erime sıcaklıkları

3.3.4.2. DSC İle Isı Kapasitesi Ölçüm Metodu

DSC ile malzemelerin ısı kapasitelerini bulabilmek için üç ölçümün verilerine ihtiyaç vardır. Bunlar; boş kabın verisi, ısı kapasitesi bilinen bir referans malzemenin verisi ve numunenin verisidir. Bu verileri kullanarak aşağıdaki formülden ısı kapasitesi hesaplanabilir.

$$C_{pn} = \frac{Y_n}{Y_r}\frac{M_r}{M_n}C_{pr} \qquad (3.3.)$$

Şekilden de anlaşılacağı gibi Y_n boş kap ile numune arasındaki DSC eğrisinin farkı, Y_r referans malzeme ile boş kap arasındaki DSC eğrisinin farkıdır. C_{pn}, C_{pr} sırasıyla numunenin ısı kapasitesi ve referans malzemenin ısı kapasitesidir. M_n numunenin kütlesi, M_r referans malzemenin kütlesidir (Perkin Elmer Sapphire DSC Kataloğu,2005).



Şekil 3.5. a) Boş kabın verileri, b)referans malzemenin verileri, c)Numune verileri (Perkin Elmer Sapphire DSC Kataloğu,2005).

Numunelerin hava atmosferinde 10 ºC/dak ısıtma hızıyla 20-200 ºC sıcaklık aralığında sıcaklığa bağlı ısı kapasitesi ölçümü yapıldı. Bu ölçüm için Perkin Elmer Sapphire DSC (Differantial Scanning Calorimeter) kullanıldı. Malzemenin Cp ölçümü için Boş kap, standard malzeme ve numunelerin ısı akısı eğrileri gerekir. Bu eğrilerin herbiri de üç sıcaklık basamağında olmalıdır.

1. 20 ºC de 6 dakika izotermal
2. 20ºC den 200ºC ye 10 ºC/dak ısıtma hızıyla artan sıcaklık
3. 200 ºC de 6 dakika izotermal

Bu üç basamak gözönüne alınarak öncelikle boş kap (baseline) ısı akısı eğrisi için iki alimunyum boş kap ve kapak DSC fırınının numune ve referans kısmına koyularak ölçüm yapıldı. Daha sonra numune kısmındaki boş kaba standard malzeme olan alumina koyularak standard malzeme eğrisi elde edildi. Son olarak numune kısmına yuvarlak numune koyularak numune ısı akısı eğrisi elde edildi. Sıcaklığa bağlı ısı kapasitesi bu eğrilerden PKI Muse standard analiz programı kullanılarak bulundu.

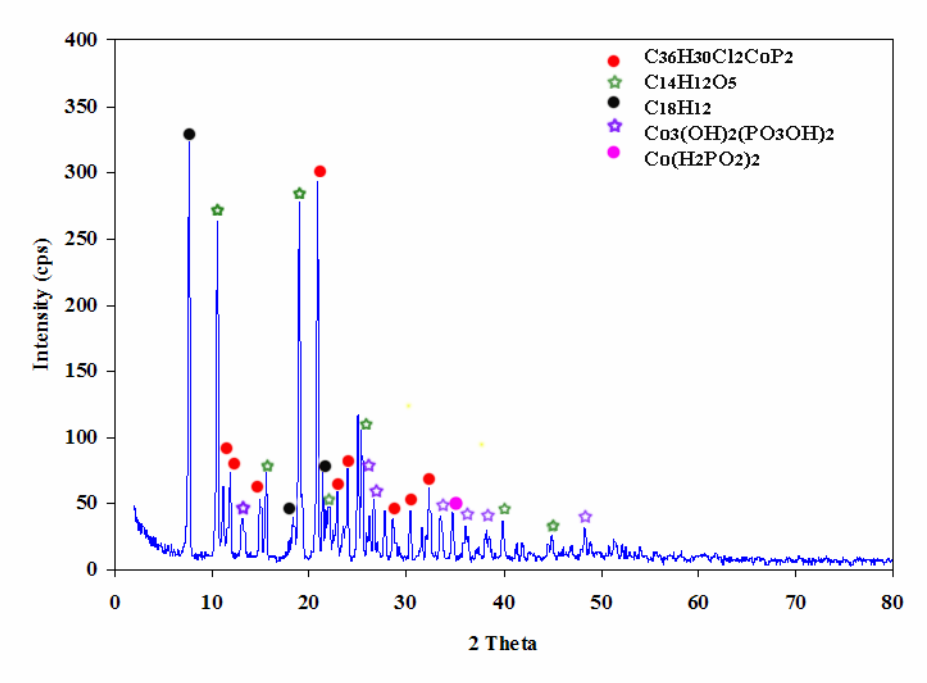
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. X-Işınları Toz Kırınım Ölçümleri

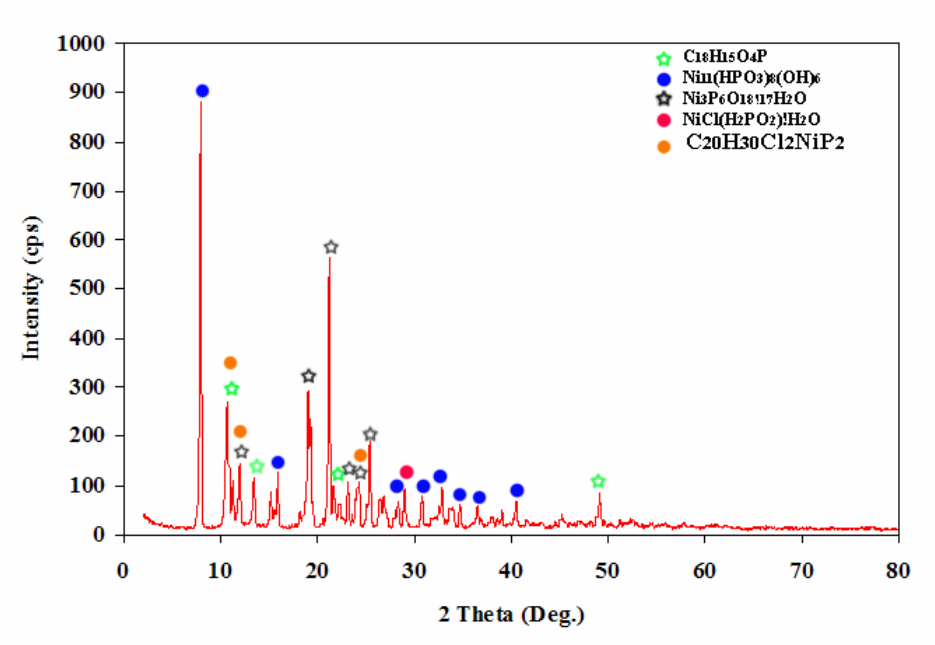
$Co(PPh_3)_2Cl_2$ ve $Ni(PPh_3)_2Cl_2$ örneklerinin x-ışını kırınım desenleri sırasıyla Şekil-4.1. ve Şekil-4.2.'de verilmektedir. Şekil-4.1.'den de görülebileceği gibi $Co(PPh_3)_2Cl_2$ numunesi için elde edilen desenlerde, şiddeti en büyük olan pikler, $2\theta=7.699^0$, $2\theta=10.543^0$, $2\theta=18.397^0$ ve $2\theta=18.940^0$ açılarına ait fazlara aittir. Bu fazlardaki atom düzlemleri arasındaki mesafeler sırasıyla, $d=11.4731^0$, $d=8.3842^0$, $d=4.8186^0$ ve $d=4.6817^0$ değerleri civarında ölçülmüştür. Yine Şekil-4.1.'den görülebileceği gibi $C_{36}H_{30}Cl_2CoP_2$ (Cobalt triphenylphophine chloride) fazına ait pik sayısı diğerlerine göre daha fazla olarak işaretlenmiştir. İkinci sırada $C_{14}H_{12}O_5$ (4,9-dimetoxhy-7-methyl-5H-Furo) ve $CO_3(OH)_2(PO_3OH)_2$ (Cobalt hydrogen Psophate Hyroxide) fazları gelmektedir. Daha sonra sırasıyla $C_{18}H_{12}$ (Crysene) ve $Co(H_2PO_2)_2$ (Cobalt hydrogen phosphite) fazları gelmektedir.

$Ni(PPh_3)Cl_2$ örneği için Şekil-4.2.'de verilen x-ışını kırınım deseninde, şiddeti en büyük olan pikler $2\theta=7.939^0$ ve $2\theta=21.200^0$ açılarına ait fazlardır. Bu fazlardaki atom düzlemleri arasındaki mesafeler sırasıyla, $d=11.1267^0$ ve $d=4.1873^0$ değerleri civarında ölçülmüştür. Şekilden de görülebileceği gibi $Ni_{11}(HPO_3)_8(OH)_6$ (Nickel hydrogen phosphite hydroxide) fazına ait pik sayısı diğerlerine göre daha fazladır. Daha sonra sırasıyla $Ni_3P_6O_{18}17H_2O$ (Nickel phosphate hydrate), $C_{18}H_{15}O_4P$ (Triphenyl phosphate) ve $NiCl(H_2PO_2)!H_2O$ (Nickel hydrogen chloride phosphite hydrate) fazları gelmektedir.

X-ışını kırınım desenlerinden de anlaşılacağı gibi, tek bir yapıya sahip bir kristalden ziyade birden fazla kristale (polikristal) sahip bir yapı elde edilmiştir. Buradan elde ettiğimiz örneklerin karmaşık bir kristal yapısına sahip olduğu ve bu nedenle de kristallerin örgü parametrelerini elde etmenin oldukça zor ve hatta imkansız olduğunu söyleyebiliriz.



Şekil 4.1. $Co(PPh_3)_2Cl_2$ Numunesi için X- Işını Kırınım Deseni

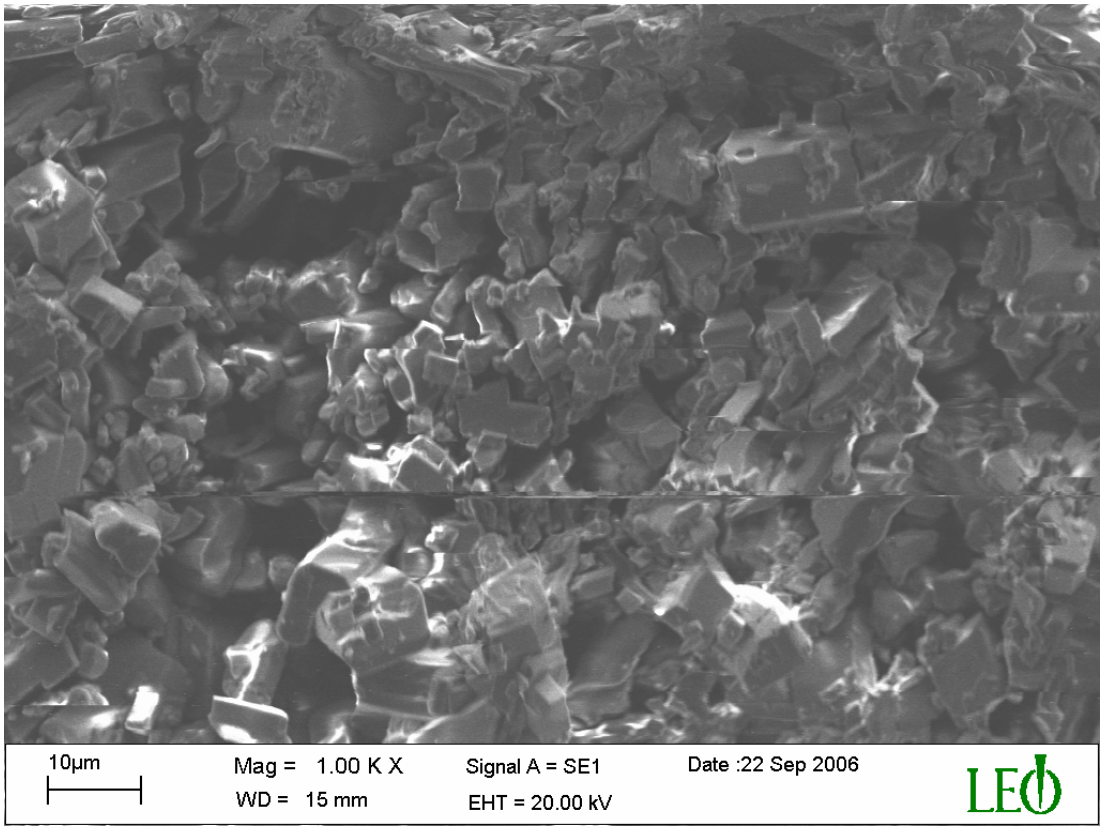


Şekil 4.2. $Ni(PPh_3)_2Cl_2$ Numunesi için X- Işını Kırınım Deseni

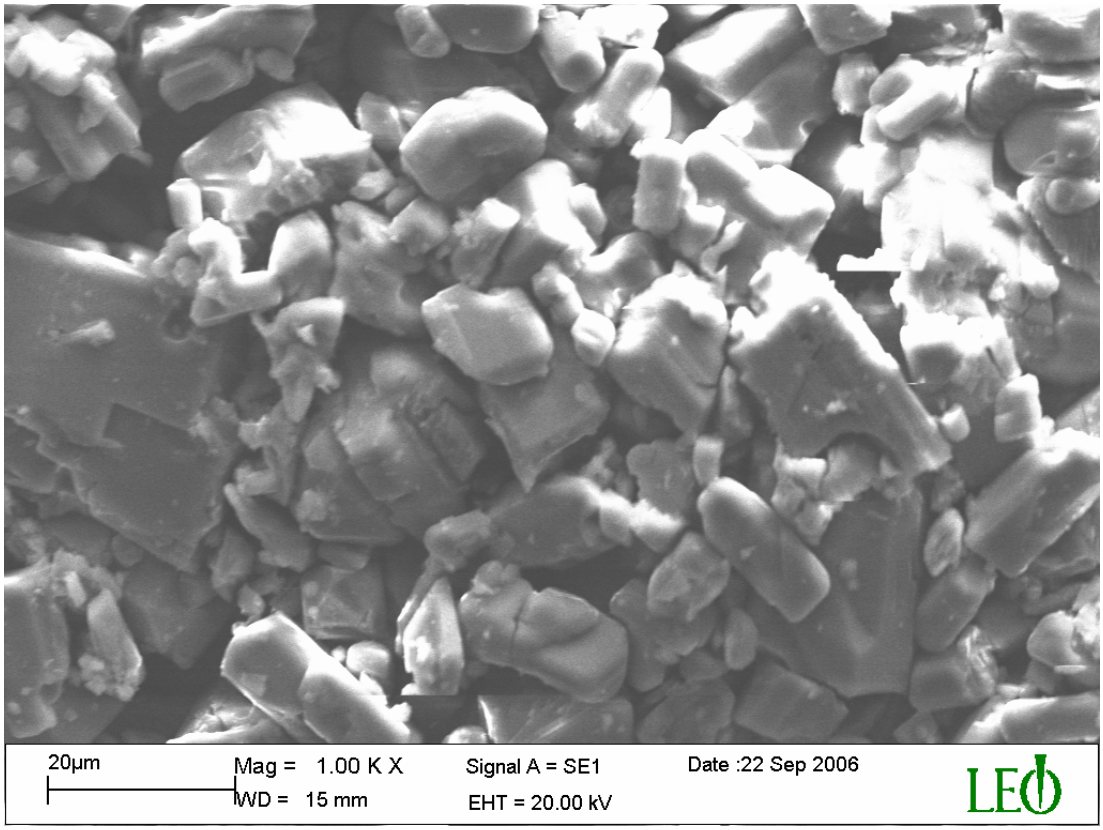
4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi (SEM) Sonuçları

$Co(PPh_3)_2Cl_2$ ve $Ni(PPh_3)_2Cl_2$ örneklerine ait SEM(Scanning electron micrograph) sonuçları Şekil-4.3. ve Şekil-4.4.'de verilmektedir. Her iki örneğe ait SEM fotoğraflarından da görülebileceği gibi, değişik boyutlara sahip tabakalı (granüler) yapı özelliğinin yanı sıra yapı aralarında boşluklara da rastlanmaktadır. Bu denli rastgele tanecik büyüklüğüne ve boşluklara sahip olan yapının, numunelerin elektriksel ve ısısal iletkenliklerini olumsuz yönde etkileyeceği kanısındayız.

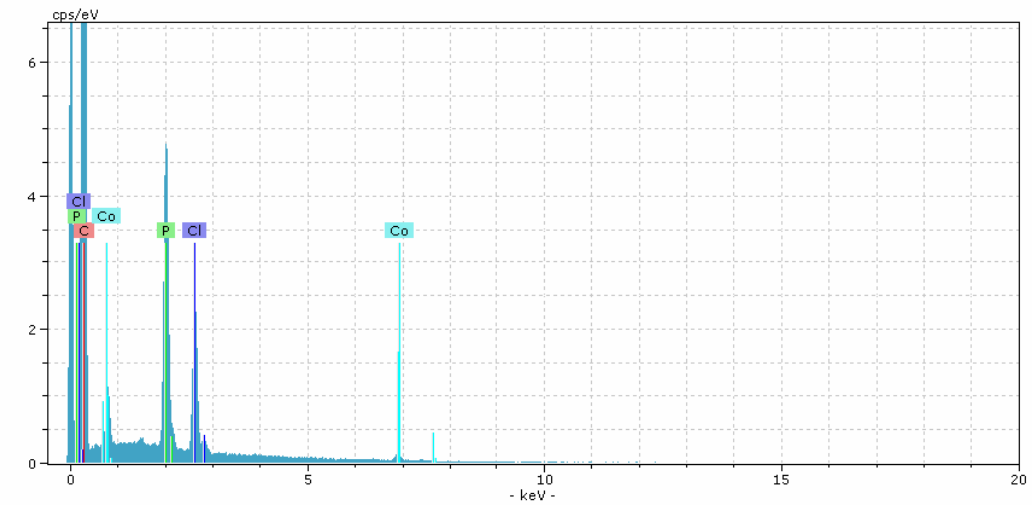
Şekil-4.5. ve Şekil-4.6.'de $Co(PPh_3)_2Cl_2$ ve $Ni(PPh_3)_2Cl_2$ örneklerine ait EDAX sonuçları ve Tablo 4.1. ve 4.2. de ise edax verileri verilmiştir. Tablolardan da görülebileceği gibi $Co(PPh_3)_2Cl_2$ numunesi için ortalama % atomik dağılımı C: 95.26, P: 3.00, Cl: 1.43, Co: 0.32 olarak $Ni(PPh_3)_2Cl_2$ numunesi için ortalama % atomik dağılımı ise C: 98.07, P: 1.29, Cl: =0.54, Ni: 0.09 olarak bulunmuştur.



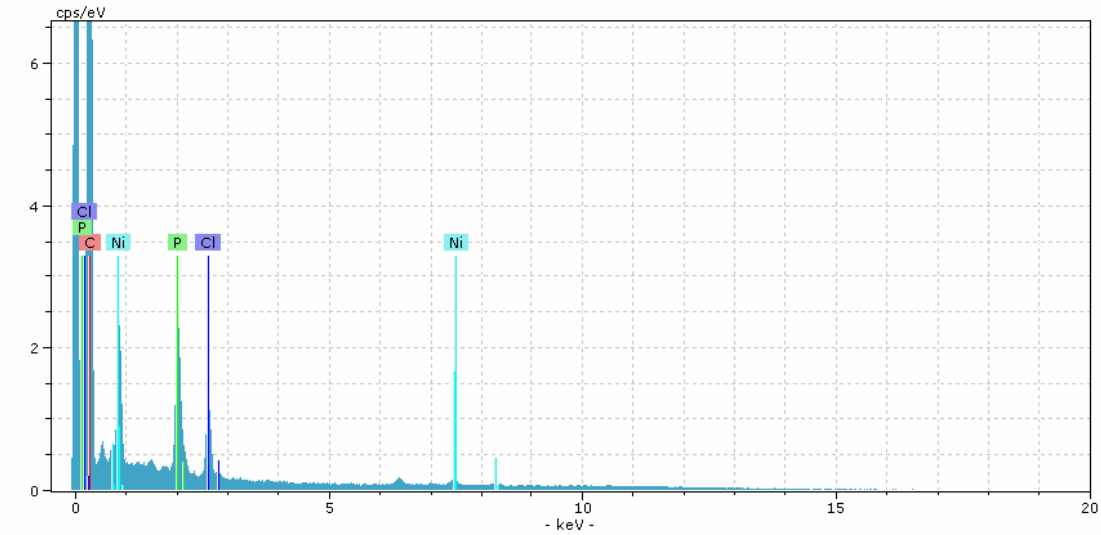
Şekil 4.3. $Co(PPh_3)_2Cl_2$ numunesine ait SEM fotoğrafı



Şekil 4.4. $Ni(PPh_3)_2Cl_2$ numunesine ait SEM fotoğrafı



Şekil 4.5. $Co(PPh_3)_2Cl_2$ Numunesi için EDAX grafiği



Şekil 4.6. $Ni(PPh_3)_2Cl_2$ Numunesi için EDAX grafiği

El	AN	Line	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [At.%]
C	6	K-series	87.58	87.59	95.26
P	15	K-series	7.10	7.10	3.00
Cl	17	K-series	3.87	3.87	1.43
Co	27	K-series	1.44	1.44	0.32
Total: 100.0%					

Tablo 4.1. $Co(PPh_3)_2Cl_2$ Numunesi için EDAX verileri

El	AN	Line	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [At.%]
C	6	K-series	94.79	94.79	98.07
P	15	K-series	3.21	3.21	1.29
Cl	17	K-series	1.55	1.55	0.54
Ni	28	K-series	0.45	0.45	0.09
Total: 100.0%					

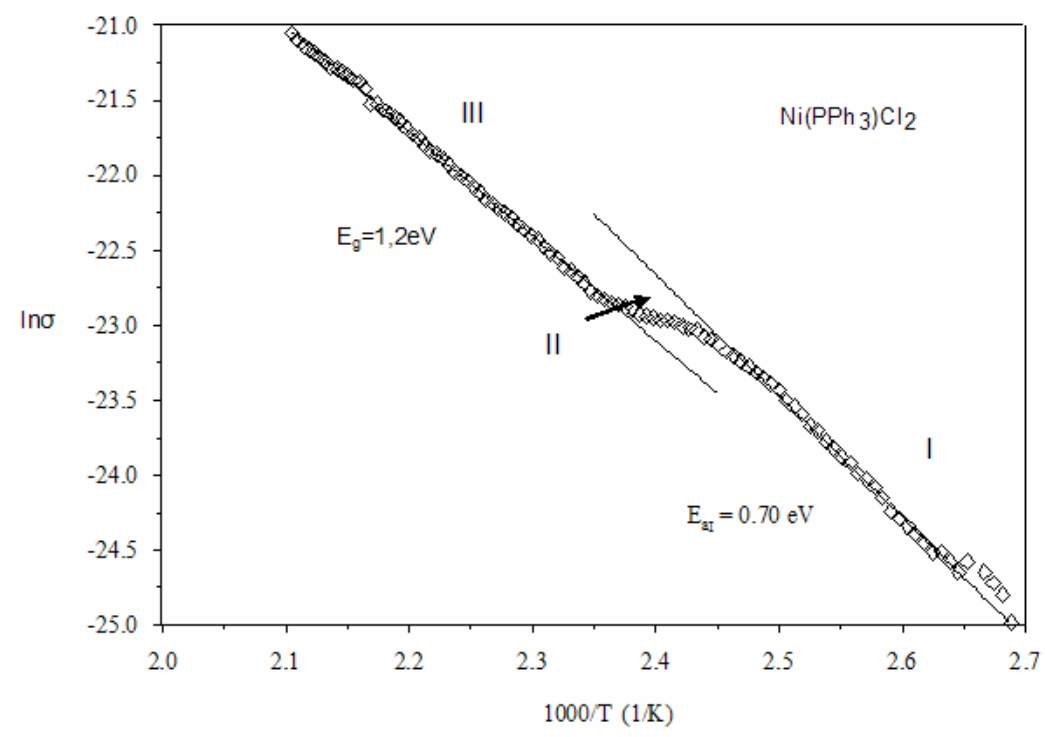
Tablo 4.2. $Ni(PPh_3)_2Cl_2$ Numunesi için EDAX verileri

4.3. İletkenliğin Sıcaklığa Bağlılığı

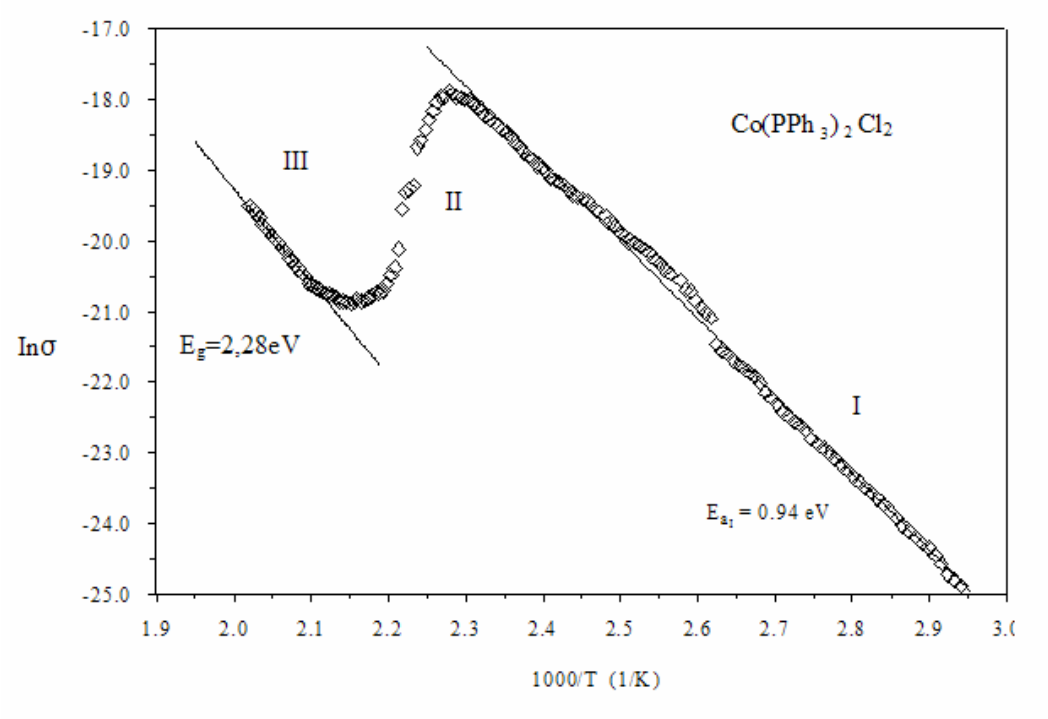
Şekil 4.7. ve 4.8. de malzemelerin iletkenliklerinin ölçüm sonuçlarından elde edilen verilerden çizilen $\ln\sigma$-$1000/T$ grafikleri görülmektedir. Şekillerden de görüldüğü gibi gibi numuneler yarıiletken özelliği sergilemektedirler. Numunelerin iletkenlik eğrilerinin sıcaklığa bağlılığı üç bölge sergilemiştir. $Ni(PPh_3)_2Cl_2$ örneği için I ve III. bölgelerde sıcaklık artırıldıkça iletkenlikte artmaktadır. I. bölge katkılı iletkenlik olup III. bölge katkısız iletkenlik bölgesidir. I ve III bölgeleri pozitif sıcaklık katsayılı, II. bölge ise doyma bölgesidir. Bu bölgelere ait aktivasyon enerjileri denklem 1.22'den faydalanarak hesaplandı ve Ea_I =0.70 eV, Ea_{III} =0.60 eV olarak bulundu ki bu E_g=1,2eV'a karşılık gelmektedir. $Co(PPh_3)_2Cl_2$ örneği için ise şekilden de görüldüğü gibi yine I ve III bölgelerinde sıcaklık artırıldıkça iletkenlikte artmakta II. bölgede ise sıcaklık artırıldıkça iletkenlik azalmaktadır. Bu sıcaklık aralığında iletkenliğin azalmasının nedeni, örgü titreşimlerinden dolayı fononlar tarafından taşıyıcıların saçılmasıdır. II. bölge negatif sıcaklık katsayılıdır. I. bölge katkılı iletkenlik, III. bölge katkısız iletkenlik bölgesi olup pozitif sıcaklık katsayılıdır. Bu bölgelere ait aktivasyon enerjileri Ea_I = 0.94 eV, Ea_{III} =1.14eV olarak bulundu ki bu E_g=2,28eV'a karşılık gelir.

Numunelerin yüksek aktivasyon enerji değerleri iletkenlik bandının altındaki tuzak seviyelerden ya da valans bandı ile iletkenlik bandı arasındaki elektronik

geçişlerden kaynaklanmaktadır (Dağdelen,2004). Düşük aktivasyon enerji değerleri elektronların sıçrama mekanizması ile ilgilidir. Bu mekanizma verici ve alıcı moleküller arasındaki zayıf etkileşmeler ile açıklanabilir. Düşük sıcaklık bölgesinde safsızlık saçılmaları etkili, yüksek sıcaklık bölgesinde ise termal saçılmalar daha etkilidir. II. Bölgelerde ki değişim büyük ölçüde kompleksin yapısına bağlıdır ve safsızlık saçılmaları ve termal saçılmalar bu bölgede etkilidir. Bu bölgede sıcaklık, vericileri tamamen iyonize etmek için yeterlidir. Fakat örgüdeki elektronları iyonize etmek için yeterli enerjiye sahip değildir. Bu nedenle II. bölgedeki taşıyıcı yoğunluğunu sıcaklık yeteri kadar etkileyemeyecektir.



Şekil 4.7. $Ni(PPh_3)_2Cl_2$ numunesine ait 1000/T-Inσ grafiği



Şekil 4.8. $Co(PPh_3)_2Cl_2$ numunesine ait 1000/T-Inσ grafiği

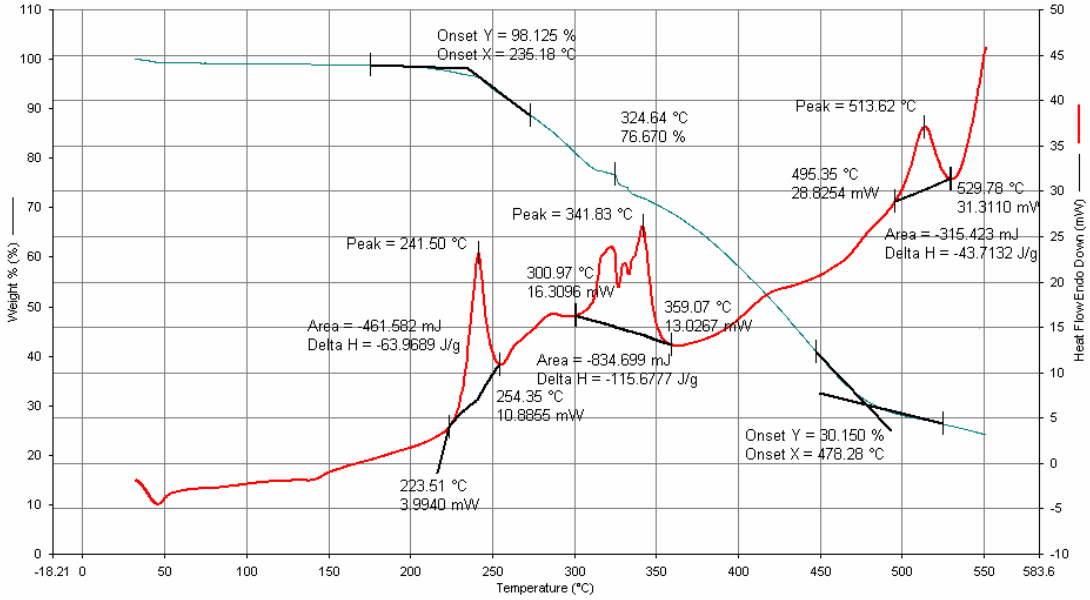
4.4. DSC-TGA Ölçümleri

$Co(PPh_3)_2Cl_2$ ve $Ni(PPh_3)_2Cl_2$ numunelerinin Termal Gravimetri (TGA) hava ortamında 20 $^0C/dak$ tarama hızı ile ölçümleri alındı. $Co(PPh_3)_2Cl_2$ numunesinin TGA ölçümleri 30-500 ^{0}C sıcaklık aralığında alınmıştır. Şekil 4.9'da $Co(PPh_3)_2Cl_2$ örneğinin TGA diyagramında gözlendiği gibi sıcaklık artışıyla bu sıcaklık aralığında %70' lik kütle kaybı gerçekleşmiştir. Bu numunenin 235 ^{0}C sıcaklığına kadar kütlesinde azalma yok denecek kadar azdır. 235 ^{0}C-478 ^{0}C sıcaklık aralığında kütle kaybı gerçekleşmiştir. Bu kaybın nedeni, malzemenin temelini oluşturan fosfinin bozunmasıdır.

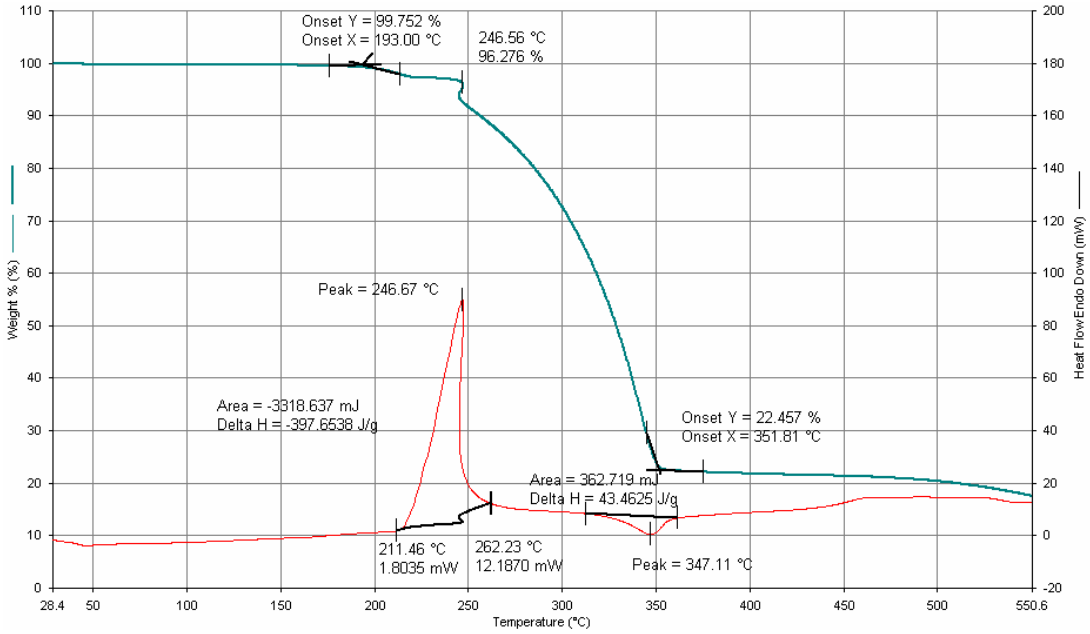
$Ni(PPh_3)_2Cl_2$ örneğine ait TGA diyagramı ise Şekil 4.10.'da verilmiştir. 28 ^{0}C-500 ^{0}C sıcaklık aralığında alınan ölçümlerde toplam kütle kaybı %78 kadardır. Bu numunenin ise 193 ^{0}C sıcaklığına kadar kütlesindeki azalma önemsenmeyecek

kadar azdır. 193 ^{0}C ile 246 ^{0}C aralığında kütlesi %4, 246 ^{0}C ile 351 ^{0}C aralığında ise %74 azalmıştır. 193 ^{0}C ile 246 ^{0}C aralığında ki kütle kaybı numunede ki nem kaybından, 246 ^{0}C ile 351 ^{0}C aralığında ki kayıp ise fosfinin bozunmasından kaynaklanmaktadır.

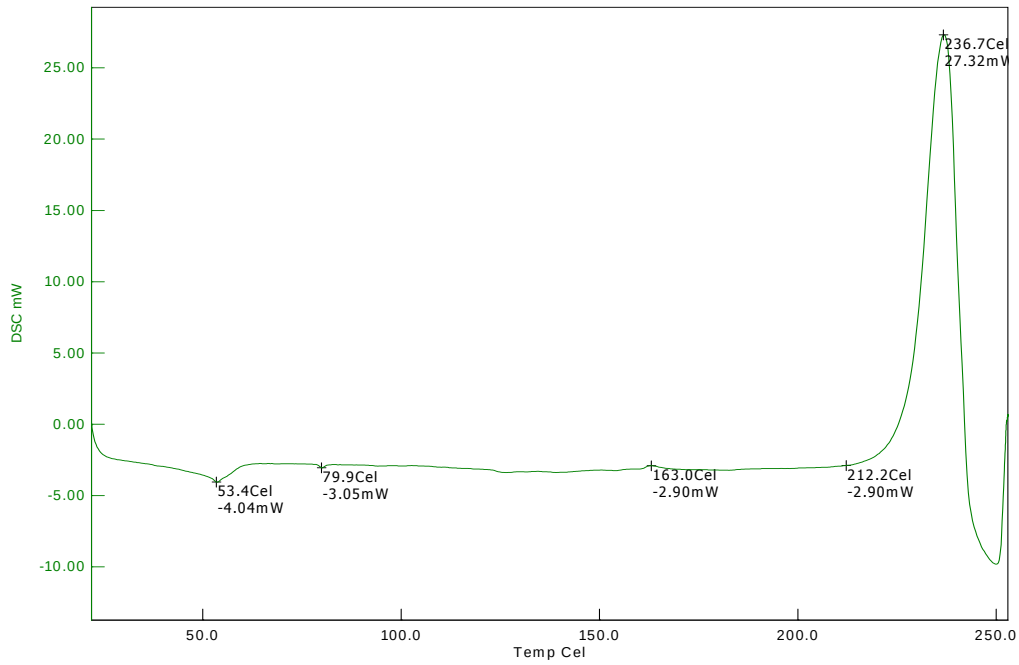
Şekil 4.11'de verilen $Co(PPh_3)_2Cl_2$ numunesinin DSC ölçüm sonuçlarına göre, uygulanan sıcaklık 212 ^{0}C sıcaklık civarına yaklaştığı zaman sistemin ısı akışı lineer olmayan biçimde artış göstermektedir. Sıcaklık artırılmasıyla sistem katılaşma konumunu tamamlayarak, erime sıcaklığına kadar ısı akışındaki artışını sürdürmeye devam edecektir. 236 ^{0}C fosfin bozunumunun başladığı sıcaklıktır ve bozunma 250 ^{0}C'ye kadar devam etmektedir. Erime esnasındaki fosfinin bozunması kütle kaybı olarak ortaya çıkmaktadır. Şekil 4.12'de verilen $Ni(PPh_3)_2Cl_2$ örneğine ait DSC sonuçlarına göre, uygulanan sıcaklık 213 ^{0}C civarına yaklaştığı zaman sistemin ısı akışında artış gözlenmektedir. 233 ^{0}C civarında fosfin bozunumu başlamıştır ve yine bozunma 250 ^{0}C' ye kadar devam etmektedir.



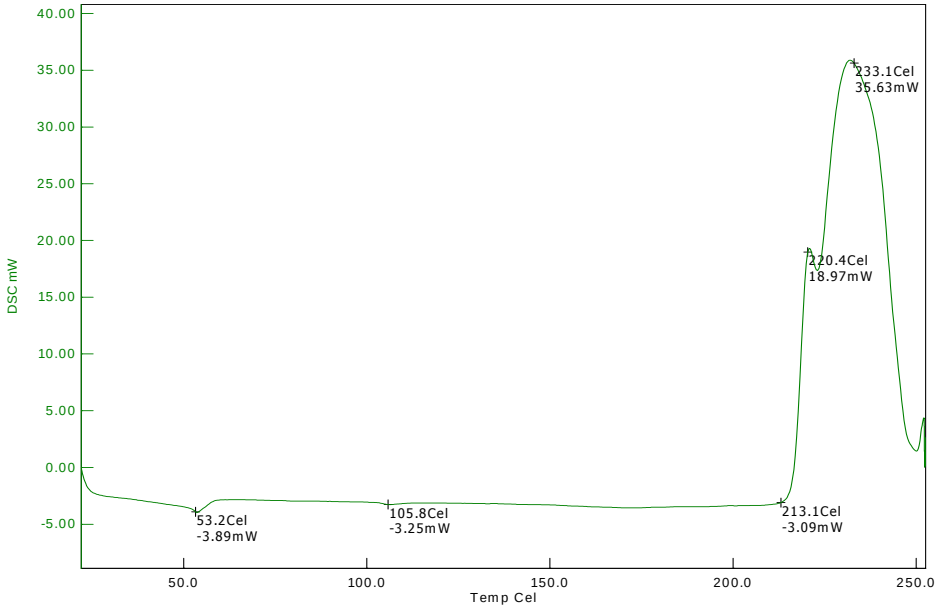
Şekil 4.9. $Co(PPh_3)_2Cl_2$ numunesinin TGA eğrisi



Şekil 4.10. $Ni(PPh_3)_2Cl_2$ numunesinin TGA eğrisi



Şekil 4.11. $Co(PPh_3)_2Cl_2$ numunesinin DSC eğrisi



Şekil 4.12. $Ni(PPh_3)_2Cl_2$ numunesinin DSC eğrisi

4.4.1. Termal İletkenlik

Termal iletkenliği bulmak için, 10 ºC/dak. Isıtma hızı ile 50 ml/dak argon gazı altında 590 MPa basınç uygulanan 6 mm çaplı tablet halindeki malzemelerin üzerine erime sıcaklığı 48 ºC ile 156 ºC aralığında değişen 499 MPa basınç uygulanan 5 mm çaplı tablet halindeki 5 sensör malzeme kullanılarak DSC ölçümleri alındı. Bu DSC eğrileri numunenin kalınlığı ve ısıtma hızı göz önüne alınarak termal iletkenlik hesaplaması yapıldı. Sonuçlar Tablo 4.3. ve 4.4.' de verilmiştir.

Onset Sıcaklığı (°C)	49	101	118	127	158
Termal İletkenlik (W/m°C)	0,200	0,134	0,126	0,112	0,265

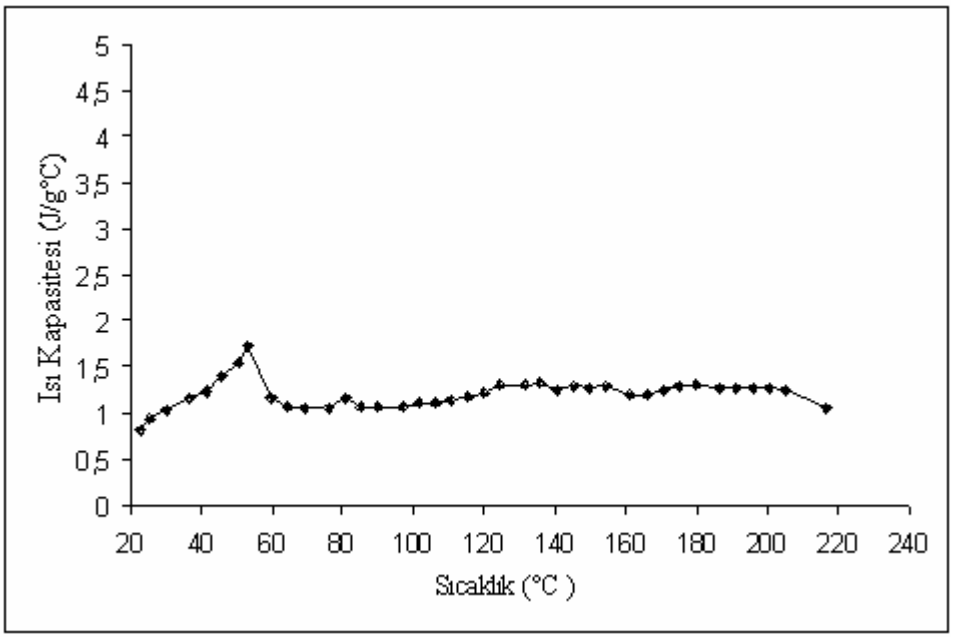
Tablo 4.3. $Ni(PPh_3)_2Cl_2$ numunesine ait termal iletkenlik değerleri

Onset Sıcaklığı (°C)	50	101	117	127	158
Termal İletkenlik (W/m°C)	0,112	0,159	0,108	0,124	0,153

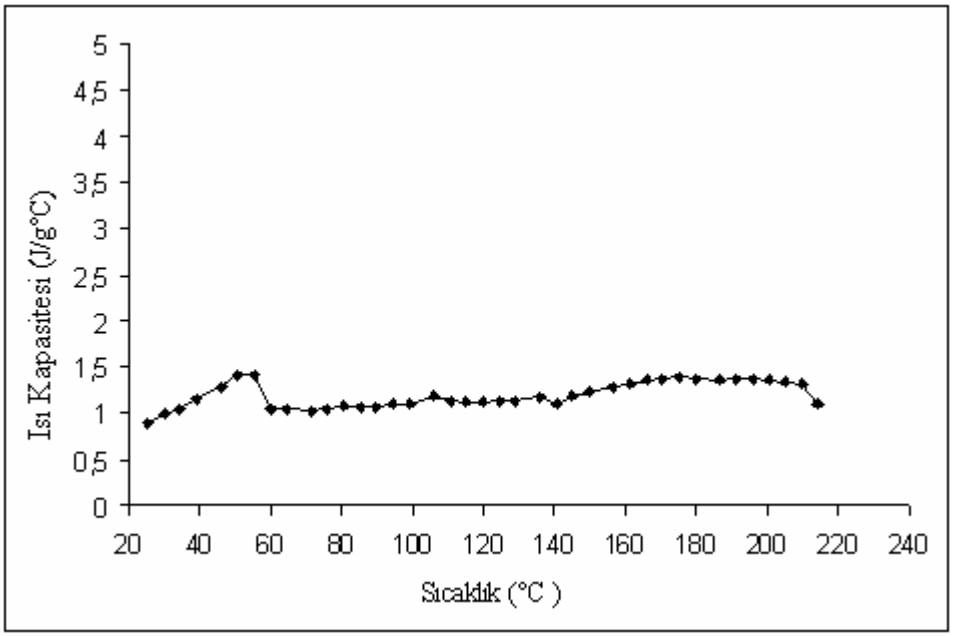
Tablo 4.4. $Co(PPh_3)_2Cl_2$ numunesine ait termal iletkenlik değerleri

4.4.2. Isı Kapasitesi

Numunelerin sıcaklık ile ısı kapasitesi değişimi 10 ºC/dak ısıtma hızı ile hava atmosferi altında 3 eğri yöntemi ile Perkin Elmer Muse Software kullanılarak bulundu. Isı kapasitesinin sıcaklık ile değişim eğrileri Şekil 4.13. ve 4.14.'te verildi. Isı kapasitesi değerleri $Co(PPh_3)_2Cl_2$ numunesi için 0.8138-1.7239 $J/g.^0C$, $Ni(PPh_3)_2Cl_2$ örneğin için ise 0.8984-1.4123 $J/g.^0C$ aralıklarında bulundu.



Şekil 4.13. $Co(PPh_3)_2Cl_2$ numunesi için sıcaklığa bağlı ısı kapasitesi grafiği



Şekil 4.14. $Ni(PPh_3)_2Cl_2$ numunesi için sıcaklığa bağlı ısı kapasitesi grafiği

4.4.3. Termal Difüzivite

Özgül ısı kapasitesi, termal iletkenlik ve yoğunluk değerleri denklem 1.31' de yerine yazılarak termal difüzivite katsayısı hesaplandı. $Co(PPh_3)_2Cl_2$ numunesi için termal difüzivite katsayısı 50 ^{0}C ile 158 ^{0}C sıcaklık aralığında $0{,}05.10^{-6}$ m^2/s ile $0{,}08.10^{-6} m^2/s$, $Ni(PPh_3)_2Cl_2$ örneğin için ise 49 ^{0}C ile 158 ^{0}C sıcaklık aralığında $0{,}1.10^{-6}$ m^2/s ile $0{,}15.10^{-6}$ m^2/s bulundu. $Co(PPh_3)_2Cl_2$ ve $Ni(PPh_3)_2Cl_2$ örneklerine ait termal difüzivite değerleri sırasıyla Tablo 4.5 ve Tablo 4.6'da verilmiştir.

Sıcaklık (^{0}C)	50	101	117	127	158
Termal difüzivite (m^2/s)	$0{,}05.10^{-6}$	$0{,}1.10^{-6}$	$0{,}06.10^{-6}$	$0{,}065.10^{-6}$	$0{,}08.10^{-6}$

Tablo 4.5. $Co(PPh_3)_2Cl_2$ numunesine ait termal difüzivite değerleri

Sıcaklık (^{0}C)	49	101	118	127	158
Termal difüzivite (m^2/s)	$0,1.10^{-6}$	$0,09.10^{-6}$	$0,08.10^{-6}$	$0,17.10^{-6}$	$0,15.10^{-6}$

Tablo 4.6. $Ni(PPh_3)_2Cl_2$ numunesine ait termal difüzivite değerleri

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bu çalışmada $Co(PPh_3)_2Cl_2$ ve $Ni(PPh_3)_2Cl_2$ metalik komplekslerinin yapısal, elektriksel ve termal özellikleri belirlenmeye çalışılmıştır. Bunun için örnekler üzerinde XRD, SEM, EDAX, DSC, TGA analizleri ile sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik ölçümleri yapılmıştır.

XRD analizleri, numunelerin tek bir kristalden ziyade polikristal yapıda olduğunu göstermektedir. SEM fotoğraflarından örneklerin değişik boyutlara sahip granüler yapı özelliği gösterdiği ve yapı aralarında boşlukların olduğu gözlenmiştir. EDAX analizleri ile yapı içerisindeki % atomik dağılımları belirlenmiştir.

Sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik ölçümlerinden, her iki numunenin de yarıiletken özellik gösterdiği belirlenmiştir. Çizilen $\ln\sigma$-$1000/T$ grafiklerinden görüldüğü gibi numunelerin iletkenlik eğrilerinin sıcaklığa bağlılığı üç bölge sergilemiştir. I ve III numaralı bölgelerde sıcaklık artırıldıkça iletkenlikte artmaktadır. II numaralı bölge ise doyum bölgesidir. II numaralı bölgede ki değişim büyük ölçüde kompleksin yapısına bağlıdır ve bu bölgede safsızlık saçılmaları ile termal saçılmalar etkilidir.

Numunelerin TGA analizlerinden, sıcaklığa bağlı kütle kayıpları belirlenmiştir. Her iki numunede ki önemsiz sayılabilecek ilk kütle kayıplarının örneklerde ki nemin kaybından, $Co(PPh_3)_2Cl_2$ numunesi için $193\,^0C$ ile $246\,^0C$ aralığında, $Ni(PPh_3)_2Cl_2$ numunesi için $246\,^0C$ ile $351\,^0C$ aralığında gözlenen kütle kaybının ise örneklerde ki fosfinin bozunmasından kaynaklandığı düşünülmüştür.

DSC ölçümlerinden numunelerin termal iletkenlik ve ısı kapasitesi değerleri belirlenmiştir. $Co(PPh_3)_2Cl_2$ numunesi $\approx 90\,^0C$ ve üzerinde, $Ni(PPh_3)_2Cl_2$ numuneside $\approx 100\,^0C$ ve üzerinde elektriksel iletkenlik göstermektedir. DSC ile termal iletkenlik ölçüm metodu sadece yalıtkan (elektriksel iletken olmayan) bölgelerde doğru sonuç verdiği için bu sıcaklık değerlerinin üzerinde ölçülen termal

difüzivite değerlerinin güvenilmez olduğu düşünülmüştür. DSC ile ısı kapasitesi ölçümü her türlü malzeme için doğru sonuç vermektedir.

5.2. Öneriler

Bu çalışmada, sentezlenen $Co(PPh_3)_2Cl_2$ ve $Ni(PPh_3)_2Cl_2$ numunelerine herhangi bir ısıl işlem uygulanmadan ölçüm alınmıştır. Numuneler, kalsinasyon işleminden geçirilerek toz karışımın içindeki karbondioksitlerin, oksitlerin ve yabancı maddelerin sıcaklıkla ayrışması sağlanabilir. Sinterleme işlemi ile de karışımı oluşturan atomlar arasında ki bağlar kuvvetlendirilebilir ve kristal kusurları ortadan kaldırılabilir. Bu işlemlerin elektriksel ve termal iletkenlikleri olumlu yönde etkileyebileceği ve ayrıca malzemelerin DC manyetik ölçümlerinin de ilginç sonuçlar vereceği kanısındayız.

6. KAYNAKLAR

ASKELAND, D.R., çeviri, ERDOĞAN, M., Malzeme Bilimi ve Mühendislik Malzemeleri, Nobel yayınları, Ankara, 296s.

AYDOĞDU, Y., 1994, III-V Grubu Bileşiklerin Elektrik/Elektronik Özelliklerine Dislokasyonların Elastik Zorlanma Enerjisinin Etkisinin İncelenmesi, Doktora Tezi, F. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.

AYDOĞDU, Y., YAKUPHANOĞLU, F., AYDOĞDU, A., SAYDAM, S., SEKERCİ, M., BOYDAĞ, F.S., 2001 Metal Complexes of (LH_2) Ligand:8,9-Bis(hydroxyimino)-4,7,10,13-tetraaza-1,2,15,16,O-dicyclopentylinenehexadecane Crystal Structure, Electrical and Optical Properties, Synthetic Metals, 122/2, 331-337.

AYDOĞDU, Y., YAKUPHANOĞLU, F., AYDOĞDU, A., SEKERCİ, M., ALKAN, C. and AKSOY, I., 2002, XRD, SEM Studies and Electrical Properties of Metal Complexes Including Sodium Oxalate Ligand($Na_2C_2O_4$), Materials Letters, 54/5-6, 352-358.

AYDOĞDU, Y., YAKUPHANOĞLU, F., AYDOĞDU, A., SEKERCİ, M., ALKAN, C., 1999, Electrical Conductivity Properties of Some Metal Complexes of the Ligands Includings 1,3-Dioxocycloalcane and Alkylamino Groups, Balkan Physics Letter, 7, 4, 294-299.

AYDOĞDU, Y., YAKUPHANOĞLU, F., AYDOĞDU, A., SEKERCİ, M., BALCI, Y. AND AKSOY, I., 1999, X-Ray Diffraction Studies, Electrical and Optical Properties of Some Metal Complexes of the Ligand Including 1- Amino-3-(N-benzylamino) Propane, Synthetic Metals, 107, 191-196.

AYDOĞDU, Y., YAKUPHANOĞLU, F., AYDOĞDU, A., TEMEL, H., SEKERCİ, M., HOSGOREN, H., 2001, Electrical and Optical Properties of Inoganic Complexes($C_{36}H_{76}N_2O_9ClNa$) and ($C_{14}H_{12}N_2O_4TeBr_2$), Solid State Sciences, 3, 377-382

AYDOĞDU, Y., YAKUPHANOĞLU, F., DAĞDELEN, F., SEKERCİ, M., AKSOY, I., 2001, X-ray diffraction study and lectrical properties of the metal

complex Fe(II) including sodium oxalate ligand($Na_2C_2O_4$), Materials Letters, 57,23-241.

CAFEROV, T. 1998, Yarı İletken Fiziği-1, Yıldız Teknik Üniv. Fen. Edebiyat Fak. Birinci Baskı, İstanbul, 226s.

CALLISTER, D. W., Fundamental of Materials Science and Engineering, John Wiley&Sons, New York,311s.

ÇENGEL Y.A, TURNER R.H, 2001, Fundamentals of Thermal-Fluid Sciences, New York,156s.

DAĞDELEN, F. 2004, Metal- Kopleks, Yarı İletken Schottky Diyotların Elektronik Özelliklerinin Blirlenmesi, Doktora Tezi, F. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ,75s.

DİKİCİ, M., 1993, Katıhal Fiziğine Giriş, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları, Samsun.314s.

EL-SHEKEIL, A., KHALID, M.A., AL-MAYDAMA, H. and AL-KARBOOLY, A., 2001, DC electrical conductivty of polydithiooxamide-metal complexes, Europan Polymer Journal, 35, 575-579

FLYNN J.H., LEVIN D.M, 1988, A method fort he determination of thermal conducivity of sheet materials by DSC, Thermochimica Acta, 126, 93-100

GÜNDOĞMUŞ H., 2006, Fosfin Metal Komplekslerinin Optiksel Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, ADANA, 56s.

KELEŞ M., 2001, Suda Çözünebilen Fosfin Bileşikleri ve Metal Kompleksleri, Yüksek Lisans Tezi Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, ADANA, 42s.

KHANNA, Y.P., TAYLOR, T.J. and CHOMYN, G., 1988, A New Differantial Scanning Calorimetry Based Approach For The Estimation of Thermal Conductivity of Polymer Solids and Melts, Polymer Engineering and Science, 28(16), 1033-1041

KITTEL, C., 1986, Introduction to Solid State Physics, 6 Th Edition, John Wiley & Sons, Inc. New York, 234s.

KODAM, K., KOSHIBA, T., YAMATO, H. and WERNET, W., 2001, Electrical charge tarnsport in polypyrole/sulfated poly(β-hydroxethers) blends, Polymer, 42, 153-1539.

KÖK,M.,2006, DSC ile Termal İletkenlik Ölçümü ve Uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, ELAZIĞ,43s.

LUBIANIKER, Y., and BALBERG, I., 1997, Observation of a Meyer-Neldel rule for hopping conductivity, Phys. Stat.Sol.(b),205,119-124.

MCKELVEY, J.P., Solid and Semiconductor Physics, 1966, Harper and Row Publishers, New York.334s.

MOHARRAM, M.A., SOLIMAN, M.A. AND EL-GENDY, H.M., 1997, Electrical conductivity of poly(arclic acid) polyerylamide complexes, Journal of Applied Polymer Science, 68, 1049-2055.

MOTT, N. F. and DAVIS, E. A., 1979, Electronic Processes in Non-Crystalline Materials, Clarendon Press Oxford,195s.

ONARAN, K., 1985, Malzeme Bilimi, Çağlayan Basımevi, İstanbul,212s.

OUMOUS, H. and HADIRI, H., 2001, Optical and electrical properties of annealed CdS thin films obtained from a chemical solution, This Solid Films, 386, 87-90.

PERKIN ELMER SAPPHIRE DSC Kataloğu,2005

SANTOS W.N, MUMMERY P., WALLWOK A., 2005 Thermal diffusivity of polymers by the laser flash tecnique, Polymer Testing, 24, 628-634

SERİN. N., 1990, Entegre Devreler, Ankara Üniv. Fen. Fak. Birinci Baskı, Ankara,186s.

SIXOU, B., PEPIN-DONAT, B. and NECHTSCHEIN, M., 1997, The routes towards three-dimensional conducting polymers:2. transport properties of fully conjugated gels of poly(3-n-octylthiophene), Polymer, 38, (7), 1581-1587.

SMITH R. A., 1978, Semiconductors, Second edition, Cambridge, University Press, Cambridge, 178s.

WANG S., TAN Z., DI Y., XU F., ZHANG H., SUN L., ZHANG T., 2004, Heat capacity and thermodynamic properties of 2,4-diclorobenzaldehyde, J. Chem. Thermodynamics, 36, 93-399.

WEIDENFELLER, B., HOFER, M., SCHILLING, F.R., 2004, Thermal Conductivity, Thermal Diffusivity, and Specific Heat Capacity of Particle Filled Polyproplylene, Composites Part A, 35, 423-429

YAKUPHANOĞLU, F., GÖRGÜLÜ, A.O, AYDOĞDU, Y., AYDOĞDU, A., ARSLAN, M., 2003 The Synthesis, Characterization, and Electrical Conductivity of the potassium Salt of 1,3-Dipperidin-1-ylpopan-2-O-xanthate. Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry, 33(5):911-923.

YAKUPHANOĞLU, F.,DAĞDELEN, F., AYDOĞDU, Y., AYDOĞDU, A., SEKERCI, M., 2003, Electrical and Optical properties of Semiconducting Metal Complexes. Materials Letters, 57:3330-3340.

ÖZGEÇMİŞ

01.01.1980 yılında Adana'da doğdu. İlköğrenimini 1986 yılında Atatürk İlköğretim Okulunda, orta ve lise öğrenimini 1997 yılında Artvin Anadolu Lisesinde tamamladı. 1998 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümüne kayıt oldu. 2003 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans Öğrenimine başladı.