

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FTALOSİYANİNLERİN EMPEDANS
SPEKTROSKOPİ YÖNTEMİYLE
KARAKTERİZE EDİLMESİ

Necmettin KILINÇ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

GEBZE
2006

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FTALOSİYANİNLERİN EMPEDANS
SPEKTROSKOPİ YÖNTEMİYLE
KARAKTERİZE EDİLMESİ

Necmettin KILINÇ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Prof. Dr. Zafer Ziya ÖZTÜRK

GEBZE
2006

ÖZET

TEZ BAŞLIĞI : Ftalosiyanın Empedans Spektroskopisi Yöntemiyle Karakterize Edilmesi.

YAZAR ADI : Necmettin KILINÇ

Püskürtme (jet-spray) yöntemiyle cam altlık kullanılarak yapılan interdigital transducers (IDT) üzerine ince filmleri oluşturulmuş alkitiya (SC_6H_{13} - $\text{SC}_{16}\text{H}_{33}$) zincirleri içeren tetra lutesyum bis-ftalosiyanın [$\text{Pc}_2\text{Lu(III)}$] komplekslerinin dc ve ac elektriksel özellikleri incelendi. Bu numunelerin dc elektriksel özelliklerini belirlemek için Akım-Voltaj (I-V) ölçümleri oda sıcaklığında karanlık ve farklı ortamlarda (atmosfer ortamında, vakumda ve azot akışı ortamında) yapıldı ve ayrıca azot akışı ortamında belirlenen sabit sıcaklık noktalarında ölçümler yapıldı. Bu numunelerin ac elektriksel özelliklerini belirlemek için frekansa bağlı kapasite, ac iletkenlik, reel empedans, sanal empedans ve empedans ölçümleri oda sıcaklığında karanlık ve farklı ortamlarda (atmosfer ortamında, vakumda ve azot akışı ortamında) gerçekleştirildi ve ayrıca azot akışı ortamında belirlenen sabit sıcaklık noktalarında ölçümler yapıldı. I-V ölçümlerinden maddelerin farklı ortamdaki ve sıcaklığa bağlı iletkenlikleri hesaplandı. Oda sıcaklığındaki iletkenlik değeri azot akışı ortamında alkil zincirindeki karbon sayısı sırasıyla 6 ve 16 olan **1** ve **5** nolu numuneler için 1.3×10^{-5} S/cm ve 9.96×10^{-9} S/cm olarak elde edildi. Alkil zincirindeki karbon sayısı arttıkça iletkenlik değerinin logaritmik olarak azaldığı gözlemlenmiştir. Isıl uyarımlı akım ölçümleri azot akışı (yaklaşık 20 sccm) ortamında 20-145°C sıcaklık aralığında yapıldı. Bu sıcaklık bölgesinde [$\text{Pc}_2\text{Lu(III)}$] komplekslerinin katı, yalancı sıvı ve sıvı kristal faz geçişleri izlendi ve bu fazlardaki aktivasyon enerjileri belirlendi. Katı faz bölgesinde **1** ve **5** nolu numuneler için bu değer 0.12eV ve 0.38eV olarak hesaplandı. Alkil zincirindeki karbon sayısı arttıkça aktivasyon enerjisi de artmaktadır.

[$\text{Pc}_2\text{Lu(III)}$] komplekslerinin ac elektriksel özelliklerini belirlemek ve malzemenin eşdeğer devresini elde etmek için empedans spektroskopisi yöntemi kullanıldı. [$\text{Pc}_2\text{Lu(III)}$] komplekslerinin empedans spektroskopisi yöntemiyle elde edilen eşdeğer devreleri, birbirine paralel bir direnç ve bir kapasiteden oluşmaktadır.

SUMMARY

THESIS TITLE: The characterization of phthalocyanines with impedance spectroscopy technique.

AUTHOR : Necmettin KILINÇ

Using jet-spray method dc and ac electrical properties of tetra lutetium bis-phthalocyanine [$\text{Pc}_2\text{Lu(III)}$] derivatives' thin films which were coated on interdigital transducers have been investigated. Interdigital transducers (IDT) are produced using glass pad. For these samples' dc electrical properties, Current-Voltage (I-V) measurements are done in dark at room temperature and different ambient (atmosphere, vacuum and steady nitrogen flow). Additionally I-V measurements are done under steady nitrogen flow at certain constant temperatures. For these samples' ac electrical properties frequency dependent capacitance, ac conductivity, real impedance, imaginary impedance and impedance measurements are obtained in dark at room temperature and in different ambient (atmosphere, vacuum and nitrogen flow). Additionally ac measurements are done under steady nitrogen flow at certain constant temperatures. The conductivities of these samples in different ambient and temperatures are calculated from I-V measurements. The conductivity values for sample **1** and **5** which have 6 and 16 carbon atoms in their alkyl chains are obtained as 1.3×10^{-5} S/cm and 9.96×10^{-9} S/cm. The conductivity is observed to decrease logarithmically with increasing carbon atom number in the alkyl chain. Thermally stimulated current measurements are done under nitrogen flow and 20-145⁰C temperature range. Solid, pseudo liquid and liquid crystal phase transitions of [$\text{Pc}_2\text{Lu(III)}$] derivatives are observed in this temperature range and the activation energies in these phases are determined. Solid phase activation energies for samples **1** and **5** are found to be 0.12 eV and 0.38 eV respectively. The activation energy increases with increasing carbon number in alkyl chain.

Impedance spectroscopy method is used to investigate ac electrical properties and equivalent circuit of [$\text{Pc}_2\text{Lu(III)}$] derivatives. The equivalent circuit of [$\text{Pc}_2\text{Lu(III)}$] derivatives consist of a resistance and a capacitance in parallel.

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasını konu olarak veren, ölçümlerini alırken ve hazırlarken emeğini, sabrını, bilgi ve tecrübesini esirgemeyen değerli hocam Sayın Prof. Dr. Zafer Ziya Öztürk'e teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca tez çalışmamın maddelerini sentezleyen, bilgi ve birikimlerini esirgemeyen Kimya Bölümü'nden Prof. Dr. Vefa Ahsen'e, Doç. Dr. Ayşe Gül Gürek'e ve Yrd. Doç. Dr. Devrim Atilla'ya teşekkür ederim.

Çalışmamın ölçümlerini almak için kullandığım aletleri temin etmemde ve laboratuvarlarındaki aletleri kullanmama izin veren Bölüm Başkanımız Prof. Dr. Bekir Aktaş'a, Doç. Dr. Engin Başaran'a ve TUBİTAK-MAM Malzeme Enstitüsü Sensör Araştırma Grubunun her bir üyesine teşekkür ederim. IDT üretmede sürekli yardımcı olan ayrıca sürekli sorularla baktırdığım ve değerli fikirlerinden yararlandığım Marmara Ünv. Fen-Edeb. Fak. Fizik Bölümü'nden Yrd. Doç. Dr. Ahmet Altındal'a, Yrd. Doç. Dr. Fatih Dumludağ'a ve tezi hazırlama sırasında kaynak konusunda yardımcı olan Araş. Gör. Murat Erdem'e teşekkür ederim. GYTE sensör grubunun her ay yapılan toplantısında değerli fikirlerinden yararlandığım grubun tüm üyelerine ve özellikle aynı laboratuvar da çalıştığımız ve sürekli değerli fikirlerinden yararlandığım arkadaşım Arş. Gör. Ali Şems Ahsen'e teşekkür ederim. Deney sırasında kullandığım aletlerin bilgisayar ile kontrolü ile ilgili değerli bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen Arş. Gör. Levent Tümbek'e teşekkür ederim.

Tez çalışmamda maddi manevi desteklerini esirgemeyen eşim Canan Kılınç'a ve gelişile hayatımıza renk katan kızım Nisa Nur Kılınç'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLOLAR DİZİNİ	xiii
 1. GİRİŞ	 1
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1. Elektriksel Karakterizasyon	4
2.1.1. DC Elektriksel Karakterizasyon ve Önerilen Modeller	4
2.1.1.1. Uzay Yüğü ile Sınırlanmış İletkenlik (Space-Charge-Limited Conductivity)	5
2.1.1.2. Poole-Frenkel Etkisi	6
2.1.1.3. Hoplama (Hopping) Modeli	7
2.1.1.4. Tünelleme (Tunnelling) Modeli	8
2.1.1.5. Schottky Etkisi	9
2.1.1.6. Diyot Tipi İletkenlik Mekanizması	10
2.1.2. AC Elektriksel Karakterizasyon	10
2.1.2.1. Empedans Spektroskopisi Yöntemi	11
2.2. Ftalosiyanimler	16
2.3. Sıvı Kristaller	17
3. DENEYSEL YÖNTEM	20
3.1. İnterdigital Transduser İmalı	20
3.1.1. Taban Malzemesinin Seçilmesi ve Temizlenmesi	22
3.1.2. Metal Kaplama İşlemi	22
3.1.3. Fotoresist Kaplama	23
3.1.4. Pozlama ve Banyo	24
3.1.5. Metal Aşındırma	25
3.2. Tetra Lutesyum Bis-Ftalosiyanim ve Film Kaplama	27

3.3. Deneysel Düzenekler ve Ölçümler	31
3.3.1. Isıl Uyarımlı Akım Ölçümleri	33
3.3.2. I-V Ölçümler	33
3.3.3. Ac Ölçümler	33
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	34
4.1. Isıl Uyarımlı Akım Karakteristiği	34
4.2. I-V Karakteristiği	39
4.3. Ac Karakteristiği	49
5. SONUÇ VE YORUM	70
KAYNAKLAR	73
ÖZGEÇMİŞ	76

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

η	: Diyodun kalite (idealite) faktörü
τ	: Durulma zamanı
$\Delta\phi_s$	: Metal/yarıiletken ara yüzeyindeki potansiyel bariyeri
β_{PF}	: Poole-Frenkel alan azaltma sabiti
A^*	: Richardson sabiti
J_s	: Ters doyum akımı
β_s	:Schottky alan-azaltma (field-lowering) sabiti
γ	: Ortamın boyutunu belirleyen bir parametre
ϵ_0	: Boş uzayın dielektrik sabiti
ϵ_r	: Materyalin dielektrik sabiti
μ	: Hareketlilik (mobilité)
Ac	: Alternatif akım
C	: Sığa (kapasite)
Dc	: Doğru akım
e	: Elektron yükü
E_t	: Kesikli (discrete) enerji seviyesi
F	: Uygulanan alan
G	: Ac iletkenlik
GYTE	: Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
IDT	: Interdigital Transduser
J	: Akım yoğunluğu
k	: Boltzmann sabiti
K	: Kelvin
M	: Elektrik modülü
m	: Serbest elektronun kütlesi
$N_{t(s)}$	: Kesikli (discrete) enerji düzeyine yerleşmiş tuzak konsantrasyonu
N_v	: Değerlik bandındaki etkin durum yoğunluğu
P	: Polarizasyon
p_0	: Boşluk (hole) yük yoğunluğu

- R : Reel empedans
 s : Sıcaklığa bağlı üstel parametre
 $sccm$: Standard Cubic Centimeters per Minute (Dakikada standart cm^3)
 $SCLC$: Uzay yükü ile sınırlanmış iletkenlik (Space-Charge-Limited Conductivity)
 T : Mutlak sıcaklık
 T_0 : Elektronik dalga fonksiyonlarının yerelleşmesinin derecesi ile ilişkili bir büyüklük
 V : Uygulanan gerilim
 V_t : Geçiş voltajı
 w : Frekans
 X : Sanal empedans
 Z : Empedans
 θ : Serbest yüklerin tuzaktaki yüklere oranı
 σ : İletkenlik
 $[Pc_2Lu(III)]$: Tetra lutesyum bis-ftalosiyanın

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Bir lineer sistemde uygulanan sinüsel potansiyele karşı sinüsel akım cevabı.	12
2.2 a) Bir lineer sistemde cole cole plot ve b) Elektronik eşdeğer devresi	14
2.3. Bir ftalosiyanın yapısı.	16
2.4. Sütunlu sıvı kristal faz yapısı	18
3.1. İnter dijital Transduser yapısı	21
3.2. İnter dijital Transduser imalatının işlem basamakları	26
3.3. $[Pc_2Lu(III)]$ komplekslerinin moleküler yapısı	27
3.4. Polarize mikroskop ile sıvı kristal fazda çekilen fotoğraflar, a, b ve c sırasıyla 1, 3 ve 5 nolu maddeler içindir.	29
3.5. Püskürtme (Jet-spray) sistemi	30
3.6. Ölçüm düzeneği	32
3.7. Ölçüm düzeneğinin fotoğrafı	32
4.1. $[Pc_2Lu(III)]$ komplekslerinin azot akışı ortamında I-T grafikleri, burada a, b, c, d ve e sırasıyla 1, 2, 3, 4 ve 5 nolu maddeler için ve K, S ve SK sırasıyla katı, sıvı ve sıvı kristal bölgeleri için kısaltmalardır	36
4.2. $[Pc_2Lu(III)]$ komplekslerinin azot akışı ortamında $\ln I-1000/T$ grafikleri, burada a, b, c, d ve e sırasıyla 1, 2, 3, 4 ve 5 nolu maddeler için ve K, S ve SK sırasıyla katı, sıvı ve sıvı kristal bölgeleri için kısaltmalardır	37
4.3. $[Pc_2Lu(III)]$ komplekslerinin oda sıcaklığında ısıtmadan önce farklı ortamlarda (atmosfer ortamında, vakumda ve azot akışı ortamında) I-V grafikleri, burada a, b, c, d ve e sırasıyla 1, 2, 3, 4 ve 5 nolu maddeleri içindir.	40
4.4. $[Pc_2Lu(III)]$ komplekslerinin oda sıcaklığında, azot akışı ortamında ısıtmadan önce ve ısıtmadan sonra I-V grafikleri, burada a, b, c ve d sırasıyla 1, 2, 3 ve 5 nolu maddeler içindir	42
4.5. $[Pc_2Lu(III)]$ komplekslerinin oda sıcaklığında, azot akışı ortamında ısıtmadan önce I-V grafikleri, burada a; 1, 2, 3, 4 ve 5 nolu maddeler için ve b; 2, 3, 4 ve 5 nolu maddeler içindir	43
4.6. $[Pc_2Lu(III)]$ komplekslerinin oda sıcaklığında, azot akışı ortamında ısıtmadan önce ve ısıtmadan sonra logaritma iletkenlik- alkil zincirindeki karbon sayısı grafiği.	44

- 4.7. $[Pc_2Lu(III)]$ komplekslerinin azot akışı ortamında, ısıtıcı uyarımlı akım karakteristiğinde elde edilen maksimum ve minimum sıcaklık noktalarında I-V grafikleri, burada a, b, c, ve d sırasıyla **1**, **2**, **3** ve **5** nolu maddeler içindir. 48
- 4.8. 1 nolu $[Pc_2Lu(III)]$ 'nin oda sıcaklığında azot akışı ortamında C-f, G-f, R-f, Z-f ve X-R grafikleri. 51
- 4.9. 2 nolu $[Pc_2Lu(III)]$ 'nin oda sıcaklığında farklı ortamlarda (atmosfer ortamında, vakumda ve azot akışı ortamında) C-f, G-f, R-f, Z-f ve X-R grafikleri. 53
- 4.10. 3 nolu $[Pc_2Lu(III)]$ 'nin oda sıcaklığında farklı ortamlarda (atmosfer ortamında, vakumda ve azot akışı ortamında) C-f, G-f, R-f, Z-f ve X-R grafikleri. 55
- 4.11. 5 nolu $[Pc_2Lu(III)]$ 'nin oda sıcaklığında farklı ortamlarda (atmosfer ortamında, vakumda ve azot akışı ortamında) C-f, G-f, R-f, Z-f ve X-R grafikleri. 57
- 4.12. **1**, **2**, **3** ve **5** nolu $[Pc_2Lu(III)]$ 'lerin oda sıcaklığında azot akışı ortamında C-f, G-f, R-f, Z-f ve X-R grafikleri. 59
- 4.13. **1** ve **2** nolu $[Pc_2Lu(III)]$ 'lerin oda sıcaklığında azot akışı ortamında LEVMRUN ve LEVMVIEW programı kullanılarak fit edilen X-R grafikleri. 60
- 4.14. **3** ve **5** nolu $[Pc_2Lu(III)]$ 'lerin oda sıcaklığında azot akışı ortamında LEVMRUN ve LEVMVIEW programı kullanılarak fit edilen X-R grafikleri. 61
- 4.15. LEVMRUN ve LEVMVIEW programı kullanılarak fit edilen X-R grafikleri için önerilen eşdeğer devre. 62
- 4.16. 2 nolu $[Pc_2Lu(III)]$ 'nin azot akışı ortamında ısıtıcı uyarımlı akım ölçümlerinde elde ettiğimiz faz geçiş sıcaklıklarının maksimum ve minimum noktalarında C-f, G-f, R-f, Z-f ve X-R grafikleri. 65
- 4.17. 3 nolu $[Pc_2Lu(III)]$ 'nin azot akışı ortamında ısıtıcı uyarımlı akım ölçümlerinde elde ettiğimiz faz geçiş sıcaklıklarının maksimum ve minimum noktalarında C-f, G-f, R-f, Z-f ve X-R grafikleri 67
- 4.18. 5 nolu $[Pc_2Lu(III)]$ 'nin azot akışı ortamında ısıtıcı uyarımlı akım ölçümlerinde elde ettiğimiz faz geçiş sıcaklıklarının maksimum ve minimum noktalarında C-f, G-f, R-f, Z-f ve X-R grafikleri. 69

TABLOLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
3.1 [Pc ₂ Lu(III)] komplekslerinin sıcaklığa bağlı polarize mikroskopta gözlenen faz sıcaklık bölgeleri	27
4.1. Püskürtme yöntemiyle ince filmleri hazırlanmış [Pc ₂ Lu(III)] komplekslerinin (1-5) farklı faz bölgelerinde azot akışı ortamında hesaplanan aktivasyon enerjileri	38
4.2. Püskürtme yöntemiyle ince filmleri hazırlanmış [Pc ₂ Lu(III)] komplekslerinin (1-5) oda sıcaklığında atmosfer ortamında, vakumda ve azot akışı ortamında hesaplanan iletkenlik değerleri.	45
4.3. Literatürde farklı kaplama yöntemleri ile hazırlanan Pc ₂ Lu'lerin iletkenlik ve aktivasyon enerji değerleri.	46
4.4 [Pc ₂ Lu(III)] koplekslerinin oda sıcaklığında farklı ortamlarda (atmosfer ortamında, vakumda ve azot akışı ortamında) fit programı ile elde edilen R, C ve τ parametreleri.	63
4.5 [Pc ₂ Lu(III)] koplekslerinin oda sıcaklığında farklı ortamlarda (atmosfer ortamında, vakumda ve azot akışı ortamında) fit programı ile elde edilen R, C ve τ parametreleri.	63

1 GİRİŞ

20. yüzyılın başlarında bulunan ftalosiyaninler, üzerinde yapılan araştırmalar çoğaldıkça kullanım alanları da artmıştır. Boya maddesi olarak kullanılan ftalosiyaninler ayrıca CDROM'larda, optik disklerde, alan etkili transistörlerde, [G. Guillaud et al, 1990] fotovoltaiik aygıtlarda, [H. Liu et al, 2002] güneş pillerinde, [A. S. Riad et al, 1999] foto dinamik kanser terapisinde, gaz sensörlerinde [A. S. Riad et al, 1999] ve daha birçok alanda kullanılmaktadırlar.

Gelişen teknoloji ile beraber insan ihtiyaçları ve gereksinimleri de artmaktadır. Ftalosiyaninlerin bunca kullanım alanı olması bu maddeler üzerinde yapılan çalışmaların artarak devam etmesini sağlamıştır. Yapılan bir kısım çalışma ftalosiyaninlerin kullanıldığı aygıtları ve kullanıldığı alanları daha da geliştirmek yönünde, başka bir kısım çalışma uygulama alanlarına yönelik yeni ftalosiyanin türevi sentezlemek yönünde ve diğer bir kısım ise yeni sentezlenen ftalosiyaninlerin özelliklerini belirleme yönündedir.

Lutesyum ftalosiyaninleri diğer metalli ftalosiyaninlerden ayıran temel özellikler; elektriksel iletkenliklerinin yüksek olması, ısıl aktivasyon enerjilerinin düşük olması band aralığının dar olmasıdır. [J. J. Andre et al, 1985] and [P. Turek et al, 1987] Bu yüzden Lutesyum ftalosiyaniler, üzerinde en çok çalışma yapılan ftalosiyaninlerdendir.

Üzerinde çokça araştırma yapılan ve uygulama alanı bu kadar fazla olan ftalosiyanilerin elektriksel özelliklerinin belirlenmesi de önem arz etmektedir. Elektriksel özelliklerden ac metod, dc metoda göre madde hakkında daha fazla bilgi edinmemizi sağlar. Ac metod, empedans spektroskopisi olarak da bilinmektedir. Empedans spektroskopisi; bataryalar, yarıiletkenler, biosensörler, kimyasal sensörler nano parçacıklar, korozyon ve korozyon önleyiciler, yakıt hücreleri, seramikler, biolojik nesneler, madde testleri, kristallenme ve daha başka birçok alanda kullanılmaktadır.

Lutesyum ftalosiyeninlerin elektriksel özelliklerini belirlemek için şu ana kadar yapılan çalışmalardan bazıları şunlardır. Tek kristal ve ince filmi oluşturulan Bis(phthalocyaninato) lutesyumun elektriksel ve manyetik özelliği araştırıldı. [J. J. Andre et al, 1985] Tek kristal ve ince filmi oluşturulan Bis(phthalocyaninato) lutesyumun dc elektriksel özelliği ve ayrıca pelet haline getirilen maddenin dc ve ac elektriksel özelliği incelendi. [Turek et al, 1987] Bis(octa-oktadecyloxymethylphthalocyaninato) lutesyum [Belarbi et al, 1988] ve Bis(phthalocyaninato) lutesyum [Belarbi et al, 1989]'un ac elektriksel özellikleri katı, sıvı kristal ve sıvı fazda incelendi. Preslenerek pelet haline getirilen lutesyum ftalosiyenin dc elektriksel özelliği dört uç yöntemi ile incelendi. [Padilla and Hatfield, 1989] İnce film alan etkili transistor yapımında kullanılan lutesyum bisftalosiyenin dc elektriksel özellikleri belirlendi. [Guillaud et al, 1990] Buharlaştırma yöntemiyle ince filmleri oluşturulmuş lutesyum diftalosiyenin dc elektriksel özelliğinin filmin yapısına bağlılığı tespit edildi. [Clarisse et al, 1990] Sadwich haline getirilen (Au/Pc₂Lu/Au) monoazacrown ether-substituted lutesyum diftalosiyenin dc ve ac elektriksel özellikleri belirlendi. [Z. Z. Öztürk et al, 1992] Buharlaştırma yöntemiyle ince filmleri oluşturulmuş lutesyum ftalosiyenin dc elektriksel özelliğinin altılığın sıcaklığına bağlılığı bulundu. [Bassoul et al, 1993] Langmuir-Bloget tekniği ile filmleri hazırlanan unsubstitute ve substitute lutesyum ftalosiyenin dc elektriksel özelliği sıcaklığa ve film kalınlığına bağlı olarak incelendi. [Jones et al, 1997] PR-TMRC (pulse-radiolysis time-resolved microwave conductivity) tekniği ile iki lutesyum ftalosiyenin faz geçişlerinde iletkenlikte düşüş olduğu belirlendi. [Ohta et. al, 1999] Ayrıca yine aynı yöntemle sıvı kristallerin fazları arasındaki geçişlerde de iletkenlikte değişim elde edildi. [Azumai et. al, 2002] Üç farklı lutesyum (unsubstitute, octa substitute ve tetra substitute) bisftalosiyenin elektriksel özelliklerinin film hazırlama yöntemine bağlılığı araştırıldı ve film hazırlama yöntemine (püskürtme ve damlatma) bağlı olduğu bulundu. [Erdem, 2004] Yapısal düzenlenmenin döndürme (spin coating) yöntemiyle ince filmi oluşturulmuş lutesyum bisftalosiyenin dc elektriksel özelliğine bağlılığı incelendi. [Basova et al, 2006] ve yine aynı yöntemle ince filmi hazırlanan bis(double-decker lutesyum(III) ftalosiyenin)'nin dc ve ac elektriksel özelliği belirlendi. [Altındal et al, 2005]

Ac elektriksel özellikleri belirlemede önemli bir yere sahip olan empedans spektroskopisi yöntemi ile maddelerin elektronik eşdeğer devreleri belirlenebilir. Ftalosiyanın bu yöntemle elektronik eşdeğer devrelerinin belirlenmesi hakkında yapılan çalışmalar çok azdır. Bunlardan birkaç tanesi şöyledir. Empedans spektroskopisi yöntemi ile hava ve argon ortamında bakır ftalosiyanınlar incelendi. [G. L. Pakhomov et al, 1997] Yine aynı yöntemle kurşun ve vanaftal ftalosiyanınların özellikleri ve elektronik eşdeğer devreleri araştırıldı. [G. L. Pakhomov et al, 2002]

Ayrıca ısıtılabilir akım yöntemi, maddelerin dc elektriksel özelliklerini aydınlatma hususunda önemlidir. Yine bu yöntemle ftalosiyanınların dc elektriksel özelliklerini belirlenmesi hakkında çok az çalışma vardır. Bunlardan birkaç tanesi şöyledir. Isıl ısıtılabilir akım yöntemi ile polietilen içine yayılmış β -form oksitanyum ftalosiyanın ince filminin tuzak özellikleri aydınlatıldı. [T. Enokida et al, 1991] Beta nikel ftalosiyanın ince filminin dc iletkenliği ve ısıtılabilir akım ölçümlerinden yararlanılarak dc elektriksel özellikleri belirlendi. [T. G. Abdel-Malik, 1992]

Bu çalışmada Kimya Bölümü’den Yrd. Doç. Dr. Devrim Atilla’nın yeni sentezlenmiş olduğu beş farklı alkil zincirine sahip (SC_6H_{13} - $SC_{16}H_{33}$), tetra lutesyum bis-ftalosiyanın [$Pc_2Lu(III)$] komplekslerinin püskürtme (jet-spray) yöntemiyle ince filmleri oluşturularak dc ve ac elektriksel özellikleri incelendi. Dc elektriksel özellikleri belirlemek için ısıtılabilir akım karakteristiği ve Akım-Gerilim (I-V) karakteristiği ölçümlerinden yararlanıldı. Isıl ısıtılabilir akım karakteristiği ile [$Pc_2Lu(III)$] komplekslerinin faz geçişlerinin belirlenebileceği tespit edildi. Ac elektriksel özellikleri belirlemek için empedans spektroskopisi yöntemi kullanıldı. Empedans spektroskopisi yöntemi ile maddelerin elektronik eşdeğer devreleri ve bu devrelerdeki devre elemanlarının büyüklüğü LEVMRUN ve LEVMVIEW programı kullanılarak belirlendi.

2 GENEL BİLGİLER

Bu bölüm kullanılan madde ve kullanılan yöntem ile ilgili bilgiler içermektedir. Bu bölümün ilk kısımda ftalosiyanın dc elektriksel karakterizasyonu ve ac elektriksel karakterizasyonu hakkında genel bilgiler verildi. İkinci kısımda genel olarak ftalosiyanınle ilgili bilgiler verilirken ftalosiyanın kullanım alanlarından kısaca bahsedildi. Üçüncü kısımda $[Pc_2Lu(III)]$ komplekslerinin belli sıcaklıklarda sıvı kristal özellik göstermesi açısından sıvı kristallere bir miktar değinildi.

2.1 Elektriksel Karakterizasyon

Genelde dc elektriksel karakterizasyon uygulanan sabit gerilime veya akıma karşı, akım veya gerilimin ölçülmesi ile yapılır. Ac elektriksel karakterizasyon ise uygulanan gerilim veya akım zamana bağlı olarak sinüsel değişmekte ve buna karşı akım veya gerilimin ölçülmesi ile belirlenir

2.1.1 DC Elektriksel Karakterizasyon

Bu kısımda ftalosiyanın ince filmleri için çeşitli dc iletim mekanizmaları hakkında bilgi verildi. Genelde bu tür maddeler için bant teorisi iletim mekanizmalarını açıklamak için uygundur. [Gould, 1996] Hareketlilik (Mobilite) değerinden yola çıkarak iletim mekanizması hakkında fikir beyan etmek mümkün. Hareketlilik (Mobilite) değerinin $10^{-4} \text{ m}^2.V^{-1}.s^{-1}$ değerinden büyük olması halinde bant teorisi, küçük olması durumunda ise hoplama (hopping) modeli ile iletim mekanizması açıklanabilir. [Gould, 1996]

Ölçüm sırasında kullanılan elektrodun cinsi ve maddenin kendisi iletim mekanizmasını büyük ölçüde etkiler. Ftalosiyanın elektriksel iletim mekanizması hacimsel sınırlanmış, elektrotla sınırlanmış olmak üzere iki kısma ayrılır. Yani ftalosiyanın elektriksel iletim mekanizmasını malzemenin

kendisinden kaynaklanan ve kullanılan elektrotlarla etkileşimden kaynaklanan olmak üzere iki kısma ayrılabilir. Hacimsel sınırlanmış iletim mekanizmasında yük taşıyıcıları malzemenin kendisindedir ve iletme bu yük taşıyıcıları katkıda bulunur. Elektrotla sınırlanmış iletim mekanizmasında ise elektrot ile malzeme arasında yük akışını engelleyen bir potansiyel bariyer bulunur. Bu bariyer kullanılan kontak elektrotlarına bağlıdır. Genelde kontaklar iki kısımdır; ohmik kontak ve Schottky kontak olmak üzere.

Hacimsel sınırlanmış ve elektrotlarla sınırlanmış iletim mekanizmasının her ikisi de üçer kısma ayrılarak açıklanabilir. Bunlar sırasıyla aşağıda verildi.

2.1.1.1 Uzay Yüğü ile Sınırlanmış İletkenlik (Space-Charge-Limited Conductivity)

İlk hacimsel sınırlanmış iletim mekanizması Uzay yüğü ile sınırlanmış iletkenlik (SCLC)' dir. SCLC ftalosiyanın ince filmlerinin iletim mekanizmasını açıklamada çok önemli paya sahiptir. SCLC, ohmik kontak ve yük depolamanın olduğu durumda mümkündür. Yük depolamadan kasıt yüklerin madde içerisinde bir kısımda birikebilir olmasıdır. Düşük gerilimler uygulandığında akım yoğunluğu (J) ohm kanunu ile verilebilir. [Gould, 1996]

$$J = p_0 e \mu \frac{V}{d} \quad (2.1)$$

Burada p_0 ; boşluk (hole) yük yoğunluğu (genelde ftalosiyanınler p tip yarıiletken olduğu için sadece boşluk yük yoğunluğu var), μ ; hareketlilik (mobilité), V ; uygulanan gerilim ve d ; film kalınlığıdır. Kontaklar ohmik olduğunda, materyalin içindeki (enjekte edilen) çoğunluk taşıyıcıları bir bölgede toplandığında ve bu çoğunluk yük yoğunluğu, ısıtılarak yük yoğunluğunu aştığında SCLC baskın duruma geçer. Materyaller içinde var olan tuzaklar büyük ölçüde bu kısımda var olan yük taşıyıcılarının durmasını sağlar. Eğer tuzaklar sığ ve değerlik bandının üzerinde kesikli (discrete) enerji E_t ' ye yerleşmiş ise SCLC şu şekilde ifade edilir.

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon_r \varepsilon_0 \theta \mu \frac{V^2}{d^3} \quad (2.2)$$

ε_r ; materyalin dielektrik sabiti, ε_0 ; boş uzayın dielektrik sabiti ve θ ; serbest yüklerin tuzaktaki yüklere oranıdır. θ değeri aşağıdaki şekilde tanımlanmıştır; [Gould, 1996]

$$\theta = \frac{N_v}{N_{t(s)}} \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) \quad (2.3)$$

Burada N_v ; değerlik bandındaki etkili durum yoğunluğu, $N_{t(s)}$; kesikli (discrete) enerji düzeyine yerleşmiş tuzak konsantrasyonu, k ; Boltzmann sabiti ve T ; mutlak sıcaklıktır. Denklem (2.1) ve (2.2)' deki akım yoğunluğu ifadeleri arasında bir geçiş olduğu açıktır. Bu geçiş voltajı, bir kısımda toplamış taşıyıcı yük yoğunluğu ısıtılmış taşıyıcı yoğunluğunu aştığında ortaya çıkar. Bu geçiş voltajı şu şekilde ifade edilir; [Gould, 1996]

$$V_t = \frac{8ep_0d^2}{9\theta\varepsilon_r\varepsilon_0} \quad (2.4)$$

2.1.1.2 Poole-Frenkel Etkisi

İkinci hacimsel sınırlanmış iletim mekanizması Poole-Frenkel etkisidir. Aslında Poole-Frenkel etkisi, değerlik bandı kenarında ve safsızlık düzeylerindeki taşıyıcılar arasında düşük bir potansiyel bariyerden kaynaklanır. Bir taşıyıcı bir merkezde tuzaklandığında, taşıyıcı potansiyel bariyeri ϕ ' yi aşmadıkça iletkenliğe katkıda bulunmaz. Tuzaklanan bir yükün aşması gereken potansiyel bariyer, yüksek elektrik alanda eFx miktarı kadar azalır. Burada e elektrik yükü, F uygulanan alan ve x merkezden uzaklıktır. Aşağıdaki eşitlikte uygulanan alana bağlı olarak potansiyel bariyerdeki düşüş verilmektedir.

$$\Delta\phi_{PF} = \beta_{PF} F^{1/2} \quad (2.5)$$

Burada $\beta_{PF} = \left(\frac{e^3}{\pi \epsilon_r \epsilon_0} \right)^{1/2}$ Poole-Frenkel alan azaltma sabitidir. Birimi $eVm^{1/2}V^{1/2}$, dir. Bu durumda akım yoğunluğu aşağıdaki ifade ile gösterilir.

$$J = J_0 \exp\left(\frac{\beta_{PF} F^{1/2}}{kT}\right) \quad (2.6)$$

Burada $J_0 = \sigma_0 F$ düşük alan akım yoğunluğudur. Bu denklemdeki J_0 , F 'e bağlı; değişim üstel terimden oldukça düşüktür ve karşılaştırmalarda sık sık ihmal edilir. Uygulanan alan paralel plakalar için $F = V/d$, dir. Denklem (2.6) tekrar yazılırsa; [Gould, 1996]

$$J = J_0 \exp\left(\frac{\beta_{PF} V^{1/2}}{kTd^{1/2}}\right) \quad (2.7)$$

denklemi elde edilir. Böylece $\log J$ ile $V^{1/2}$ arasında doğrusal bir ilişki olduğu görülür. Buradan yola çıkarak Poole-Frenkel azaltma sabiti elde edilebilir ve denklem (2.5)' teki teorik hesaplama ile karşılaştırılabilir.

2.1.1.3 Hoplama (Hopping) Modeli

Üçüncü hacimsel sınırlanmış iletim mekanizması hoplama mekanizmasıdır. Kristal olmayan (amorf) maddeler için hoplama modeli iyi bilinen bir iletim mekanizmasıdır. Böyle maddelerde yerleşmiş enerji seviyeleri bulunmaktadır ve geniş bir kısma yayılmışlardır. Bu tür maddelerde iletme katkıda bulunan yükler bu yerleşmiş enerji seviyelerinden atlayarak veya hoplayarak iletimi sağlarlar. Bant ortasında yerleşmiş durumlar arasında taşıyıcı hoplaması ya düşük sıcaklıklarda veya katkı durum yoğunluğunun yüksek olduğu malzemelerde yüksek sıcaklıklarda da gözlenen bir mekanizmadır. [Gould, 1996]

Bu tür maddelerde $\log \sigma - 1/T$ karakteristiğinde iletkenlik farklı bölgelerde farklı davranış gösterir. Hoplama modeli de kendi içinde birkaç kısımda incelenebilir. Bunlardan iki tanesi değişken erimli hoplama (variable-range hopping) ve

Kendiliğinde Açıklayıcı en Yakın Komşu Hoplama (self-explanatory nearest-neighbour hopping)dır. Değişken erimli hoplama mekanizmasının diğerinden farkı, iki yerelleşmiş durum arasındaki uzaklık büyük ancak durumlar arasındaki enerji küçüktür. Değişken erimli hoplama için iletkenlik aşağıdaki ifade ile tanımlanabilir.

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right)^\gamma \quad (2.8)$$

Burada σ_0 iletkenliğin yüksek sıcaklık limiti, T_0 elektronik dalga fonksiyonlarının yerelleşmesinin derecesi ile ilişkili bir büyüklük γ ise 1, 2 ve 3 boyutlu sistemler için sırasıyla 1/2, 1/3 ve 1/4 değerlerini alabilen ortamın boyutunu belirleyen bir parametredir.

2.1.1.4 Tünelleme (Tunnelling) Modeli

Tünelleme modeli, elektrotla sınırlanmış iletim mekanizmasından ilkidir. Bu model yüksek elektrik alanın uygulandığı ve kalınlığının 10 nm' den daha düşük olan ince filmlerde görülür. Bu nedenle kalın filmleri yapılan ftalosiyanin filmlerde görülmez. Tünelleme kuantum mekaniksel bir etkidir. Kuantum mekaniksel olarak yük taşıyıcının dalga fonksiyonunun, çok ince bir bariyerden karşı tarafa geçme olasılığı var. Tünelleme mekanizması, iş fonksiyonu değerinin ve uygulanan voltajın değişik koşulları göz önünde bulundurularak genişçe anlatılmış. [Simmons, 1971] Özellikle d_t kalınlıklı arayüzey bölgesindeki tünelleme için uygulanabilir Fowler-Nordheim bağıntısı düzenlendi. Bariyerde elektrik alan yeteri kadar yüksek ve d_t kalınlığı yaklaşık 5nm' dir. Bu durumda akım yoğunluğunun voltaj ve bariyer kalınlığına bağlılığı aşağıdaki ifade ile verilir.

$$J = \frac{e^3 V^2}{8\pi h \phi d_t^2} \exp\left(-\frac{8\pi(2m)^{1/2} \phi^{3/2} d_t}{3ehV}\right) \quad (2.9)$$

Burada h ; Plank sabiti, ϕ ; tünelleme bariyerinin yüksekliği, d_t ; tünelleme bariyerinin etkili kalınlığı ve m ; serbest elektronun kütlesidir.

2.1.1.5 Schottky Etkisi

Schottky etkisi elektrotla sınırlanmış iletim mekanizmasından ikincisidir ve kullanılan (enjekte edilen) elektrottaki potansiyel bariyerin alan etkisi ile azalmasıdır. Hacimsel sınırlanmış iletim mekanizmalarından Poole-Frenkel etkisi ile benzer özellik gösterir. Bu tip iletim mekanizması, tünellemenin olabileceği kalınlıktan çok daha kalın filmlerde görülür. Metal/yarıiletken ara yüzeyindeki potansiyel bariyeri $\Delta\phi_s$ kadar azaltılır. $\Delta\phi_s$ ifadesi şöyledir;

$$\Delta\phi_s = \beta_s F^{1/2} \quad (2.10)$$

burada $\beta_s = \left(\frac{e^3}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0} \right)^{1/2}$ Schottky alan-alzaltma (field-lowering) sabitidir.

[Gould, 1996] Daha önceki Poole-Frenkel alan azaltma sabiti (β_{PF}) ile karşılaştırıldığında $\beta_{PF} = 2\beta_s$ olduğu görülür. Temel Richardson termiyonik yayılma denklemi şu şekildedir;

$$J = A^* T^2 \exp\left(-\frac{\phi}{kT}\right) \quad (2.11)$$

Burada ϕ ; potansiyel bariyer yüksekliği, T ; sıcaklık ve A^* ; Richardson sabitidir. Richardson sabitinin teorik değeri $1,2 \cdot 10^6 \text{ Am}^{-2}$ dir. Burada akım yoğunluğu sadece bariyer yüksekliğine ve sıcaklığa bağlıdır. Ancak uygulanan voltaja açıkça bağlı değildir. Eğer ϕ_0 , herhangi bir gerilim yokken ki bariyer yüksekliği ise ve alanla azaltılmış bariyer yüksekliğini $\phi = \phi_0 - \Delta\phi_s$ şeklinde ifade edersek denklem (2.11) şöyle olur.

$$J = A^* T^2 \exp\left(-\frac{\phi_0}{kT}\right) \exp\left(\frac{\beta_s F^{1/2}}{kT}\right) \quad (2.12)$$

$$\text{veya} \quad J = A^* T^2 \exp\left(-\frac{\phi_0}{kT}\right) \exp\left(\frac{\beta_s V^{1/2}}{kTd^{1/2}}\right) \quad (2.13)$$

Böylece genel olarak Schottky ve Poole-Frenkel etkilerini ayırabilmek için alan-azaltma (field-lowering) sabitine bakılabilir.

2.1.1.6 Diyot Tipi İletkenlik Mekanizması

Diyot tipi iletkenlik mekanizması elektrotla sınırlanmış iletim mekanizmasından üçüncüsüdür. Eğer gerilim ön besleme yönünde uygulanıyor ve akım yoğunluğu diyot denkleminde bağılı olarak artıyorsa akım yoğunluğu aşağıdaki gibi diyot denklemi ile ifade edilir.

$$J = J_s \left[\exp\left(\frac{eV}{\eta kT}\right) - 1 \right] \quad (2.14)$$

Burada J_s ters doyma akım yoğunluğudur ve aşağıdaki şekilde ifade edilir. [Gould, 1996]

$$J_s = A^{**} T^2 \exp\left(-\frac{\phi_b}{kT}\right) \quad (2.15)$$

Burada A^{**} ; etkili Richardson sabiti, ϕ_b ; bariyer yüksekliği ve η ; diyodun kalite (idealite) faktörüdür.

2.1.2 AC Elektriksel Karakterizasyon

Ac elektriksel karakterizasyonunda asıl olan maddeye uygulanan elektriksel sinyalin ve elektriksel cevabının frekansın fonksiyonu olmasıdır. Genel olarak tüm düzensiz (amorf) yarıiletkenlerde frekansa bağılı iletkenlik, frekansın artışıyla artar. Ac elektriksel iletkenliğin frekansa bağılılığı aşağıdaki şekildedir.

$$\sigma(\omega) = A\omega^s \quad (2.16)$$

Burada A ve s sıcaklığa bağlı parametrelerdir. Ac iletkenlik G veya $\sigma(\omega)$ ile gösterilir. Düzensiz yarıiletkenler için $s \leq 1$ 'dir. Dc elektriksel iletkenlik bant iletimine, ac elektriksel iletkenlik ise durulma zamanına bağlıdır. Hem dc hemde ac elektriksel iletkenliği içeren toplam iletkenlik şu şekilde ifade edilmektedir. [Elliott,1987]

$$\sigma_T(\omega) = \sigma_{dc} + \sigma(\omega) \quad (2.17)$$

Burada $\sigma_T(\omega)$ ve σ_{dc} sırasıyla toplam elektriksel iletkenlik ve dc elektriksel iletkenliği göstermektedir.

2.1.2.1 Empedans Spektroskopi Yöntemi

Direnç, bir maddenin yük akışına (akım) karşı koyma özelliğinin bir ifadesidir. Bir direnç ohm kanununda voltaj V ve akım I arasındaki oranın terimi olarak tanımlanır. R ile gösterilir.

$$R = \frac{V}{I} \quad (2.18)$$

Bu ideal bir direnç için iyi bilinen bir ilişkidir. Bir ideal direnç için birkaç temel özellik şu şekildedir.

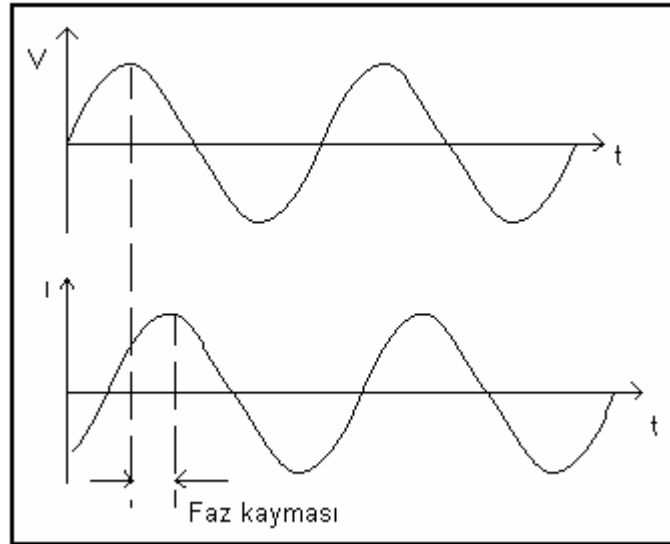
- Tüm akım ve voltaj değerlerinde ohm kanununa uyar.
- Direnç değeri frekanstan bağımsızdır.
- Ac akım ve voltaj sinyalleri bir dirençte birbiri ile aynı fazdadır.

Gerçekte ise yukarıdaki temel özelliklerden tamamının doğru olduğu maddeler ancak yapay olarak elde edilebilir. Onun için daha çok kompleks davranış gösteren ve direncin basit tanımı ile açıklanamayan madde davranışı empedans kavramı ile açıklanır. Tanım olarak empedans da direnç gibi maddenin geçen yük akışına (akım)

karşı koyma özelliğinin bir ifadesidir. Empedans yukarıda belirtilen özellikler ile sınırlanmaz.

Empedans genelde bir numuneye sinüsel potansiyel uygulayarak ve hücreden geçen akım ölçülerek elde edilir. Maddeye bir sinüsel potansiyel uygulandığında bu potansiyele karşı maddeye bağlı olarak bir akım cevabı elde edilir. Bu akım cevabı uygulanan potansiyel genliğine ve potansiyelin frekansına bağlıdır. Bu akım cevabının analizi ile empedans ve diğer ac parametreler elde edilir. Akım cevabının analizi lineer sistemlerde kolay iken lineer olmayan sistemlerde çok karmaşık ve zordur.

Bir lineer sistemde akım cevabının frekansı ile uygulanan gerilimin frekansı aynıdır. Akım cevabı ile uygulanan gerilim arasında faz farkı ve genlik farkı olabilir. Numunenin cevabının yaklaşık lineer olması için küçük genlikli sinyal uygulanır. Şekil 2-1’de bir lineer sistem için uygulanan ac potansiyel ve bu potansiyele karşı akım cevabı görülmektedir.



Şekil 2.1. Bir lineer sistemde uygulanan sinüsel potansiyel ve sinüsel akım cevabı.

Uygulanan sinüsel potansiyel ve sinüsel akım cevabı aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$V(t) = V_0 \sin(\omega t) \quad (2.19)$$

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t - \varphi) \quad (2.20)$$

Burada $V(t)$ ve $I(t)$ sırasıyla t anında uygulanan potansiyel ve akım cevabıdır. V_0 ve I_0 sırasıyla uygulanan potansiyelin ve akım cevabının genliğidir. $\omega = 2\pi f$ açısal frekans ve φ faz kaymasını göstermektedir.

Lineer bir sistemde ohm kanunu sistemin empedansını hesaplamamızı sağlar.

$$Z = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t - \varphi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t - \varphi)} \quad (2.21)$$

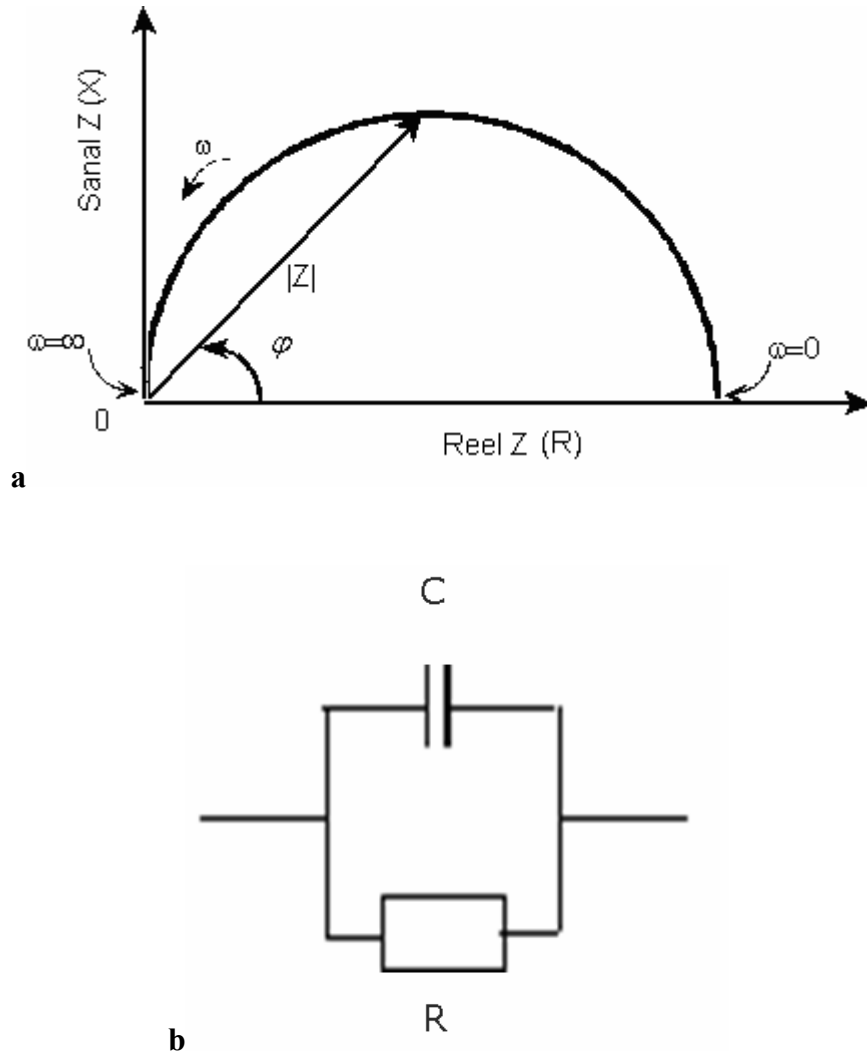
Uygulanan sinüsel potansiyel ve sinüsel akım cevabı için Euler formülasyonu kullanılırsa;

$$V(t) = V_0 \exp(j\omega t) \quad (2.22)$$

$$I(t) = I_0 \exp(j\omega t - j\varphi) \quad (2.23)$$

$$Z = \frac{V(t)}{I(t)} = Z_0 \exp(j\varphi) = Z_0 (\cos \varphi + j \sin \varphi) \quad (2.24)$$

şeklinde empedans ifadesi elde edilir. Denklem 2.24'de görüldüğü gibi empedansın hem reel hem de sanal kısmı bulunmaktadır. Sanal empedans ile reel empedans arasında çizilen grafiğe Nyquist plot veya cole cole plot denmektedir. Cole cole plottaki her bir nokta bir frekans noktasındaki sanal empedans ile reel empedans değerlerini göstermektedir. Şekil 2.2a'de en basit Cole cole plot verilmiştir. Şeklin sağ tarafı düşük frekans noktalarının bölgesini sol tarafı ise yüksek frekans bölgesini göstermektedir.



Şekil 2.2 a) Bir lineer sistemde cole cole plot ve b) Elektronik eşdeğer devresi

Cole cole plotta empedans uzunluğun bir $|Z|$ (Z_0) vektörü ile gösterilir ve bu vektörün x eksenini (reel Z) ile yaptığı açı φ 'dir. Empedans spektroskopisi yönteminde cole cole plottan yararlanarak ölçülen numunenin elektronik eşdeğer devresinin bulunması çok önemlidir. Şekil 2.2a'deki cole cole plot için eşdeğer devre şekil 2.2b'de verilmiştir.

Empedans spektroskopisi ac elektriksel karakterizasyon olarak da bilinmektedir. Empedans spektroskopisi ile ac elektriksel karakterizasyon arasındaki fark yorumlanan

parametrelerden (σ_{ac} ve Z) kaynaklanmaktadır. Bunlar da aslında birbirinin çarpıma göre tersi parametrelerdir.

Empedans spektroskopisi; bataryalar, yarıiletkenler, biosensörler, kimyasal sensörler nano parçacıklar, korozyon ve korozyon önleyiciler, yakıt hücreleri, seramikler, biyolojik nesneler, madde testleri, kristallenme ve daha başka birçok alanda kullanılmaktadır.

Herhangi bir maddeyi empedans spektroskopi yöntemi ile karakterize etmek için iki yol takip edilebilir. Empedans spektroskopi deneylerinden datalar elde edilir. Bu datalar için;

1. Alınan datalar için teori belirlenir, sonra fiziksel ve matematiksel model belirlenerek grafik fit edilir ve böylece sistem karakterize edilmiş olur.
2. Alınan datalar için eşdeğer devre belirlenir, bu eşdeğer devre için grafikler fit edilir ve böylece karakterizasyon yapılmış olur.

Bu çalışmada maddelerin karakterizasyonu için ikinci yol tercih edildi.

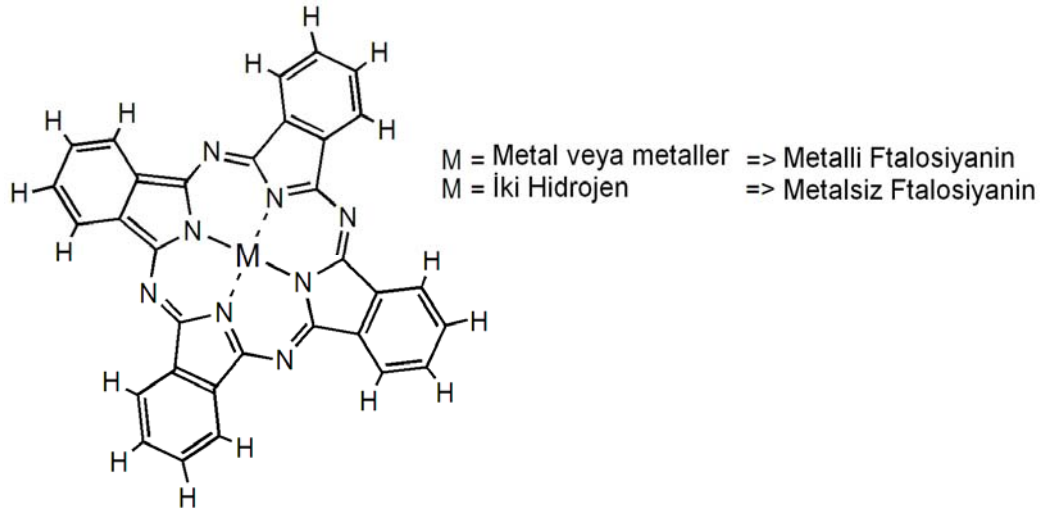
Empedans spektroskopide önemli rol oynayan empedansa bağlı birkaç parametre modulus fonksiyonu (M), admittance (Y) ve dielektrik sabiti (ϵ)'dir. Empedans ve bu parametrelerin toplamına immitans denir. Empedans ile bu parametreler arasındaki ilişki şöyledir: [Barsoukov and Macdonald, 2005]

$$Z = \mu M^{-1} = Y^{-1} = \mu^{-1} \epsilon^{-1} \quad (2.31)$$

Ölçülen parametreye göre spektroskopi ismi değişmektedir. Empedans spektroskopi, modulus spektroskopi, admittance spektroskopi ve dielektrik spektroskopi olarak isimlendirilebilir.

2.2 Ftalosiyeninler

20. yüzyılında başında bulunan ftalosiyeninler birbirini izleyen azot, karbon ve hidrojen atomlarının bağlanması ile oluşan moleküllerdir. Şekil 2.3’de genel olarak bir ftalosiyenin şekli görülmektedir. Merkezde metal (M) veya metaller varsa metalli ftalosiyenin, metal yerine iki hidrojen atomu varsa metalsiz ftalosiyenin olarak adlandırılırlar.



Şekil 2.3. Bir ftalosiyenin yapısı.

Ftalosiyeninler yazıcı mürekkebi, boya, plastik ve tekstilde renklendirici olarak kullanılmaktadır. Ayrıca CDRM’larda, optik disklerde, alan etkili transistörlerde, fotovoltaiik aygıtlarda, güneş pillerinde, foto dinamik kanser terapisinde, gaz sensörlerinde kullanılmaktadırlar. Ftalosiyeninlerin algıladığı gazlar; ozon (O_3) [Bauvet et al, 2001], halojenler (Cl_2 , Br_2) [Altındal et al, 2001], uçucu organikler [Öztürk et al, 1995], azot oksitler (NO_2) [Krier and Azim-Araghi, 1997] ve diğer indirgeyici yükseltgeyici gazlardır.

2.3 Sıvı Kristaller

Sıvı kristaller ile ilgili çalışmalar 1888 yılında Avusturyalı botanikçi Friedrich Reinitzer'in cholesteryl benzoate maddesinin birbirinden farklı iki erime noktasının olduğunu belirlemesi ile başladı. İlk erime noktası biraz puslu bir yapıda iken, ikinci erime noktası tamamen saydam ve net sıvı olduğunu gözlemlemiştir. Reinitzer'in yeni keşfettiği bu yeni madde fazına sıvı kristal dendi. Bundan sonra sıvı kristaller hakkında daha kapsamlı araştırmalar yapıldı ve teknolojiye birçok kullanım alanı buldu.

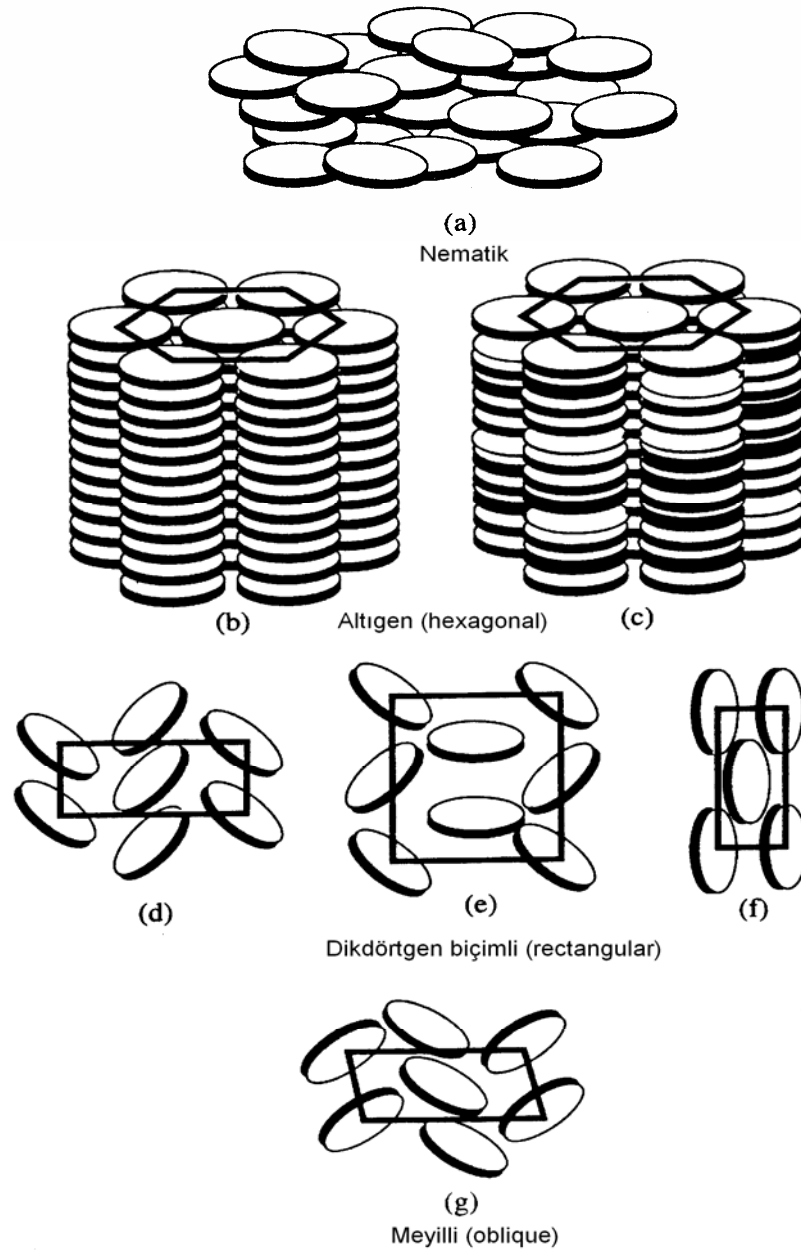
Maddenin katı kristal ve izotropik sıvı arasındaki yeni bir faz olan sıvı kristaller hem sıvıya hem de katıya ait özellikler gösterirler. Sıvı kristaller; kendilerine özgü bir yapıya sahip moleküllerin düzgün bir yapı oluşturacak biçimde düzenlenmeleriyle oluşan sistemlerdir. Sıvı kristaller sıvılara özgü akışkanlık, ıslatılabilirlik, damla oluşumu gibi temel özellikleri ve katı kristal yapıya özgü uzun erişimli yönelimsel molekül düzeni gibi belirgin özellikleri taşır. Bu nedenle ileri düzeyde anizotropik sıvı olarak da adlandırılabilirler. Sıvı kristal faz, katı fazdan farklıdır çünkü akışkan bir yapıdadır. Sıvı fazdan da farklıdır çünkü belli bir düzenlilik vardır ve kolay yönlenebilme özelliğine sahiptir.

Sıvı kristaller de kendi içerisinde moleküllerin dizilişine göre farklı fazlara ayrılmaktadır. Bunlar nematik, smektik ve sütunlu faz olmak üzere üç gruptur.

Nematik faz, hiçbir duruş düzenine sahip olmayan fakat aynı istikamette yönelmeye meyilli sıvı kristal fazdır. Bu fazda moleküller çubuksu şekilde durmaktadırlar.

Smektik fazda, nematik sıvı kristal faz gibi moleküller çubuksu şekilde durmaktadırlar. Bu fazda moleküller yönelim düzenine ek olarak konumsal bir düzenlemede gösterir. Üstelik ortam içinde moleküller tabakalı bir yerleşim sergilemektedirler. Böylece moleküllerin kendi eksenleri etrafında dönmeleri serbest olmakla beraber tabakalar arası geçişleri sınırlanmaktadır. Nematik fazdan farklı olarak tabakalı bir yönelim söz konusudur.

Sütunlu sıvı kristaller disk şeklinde moleküllerin üst üste gelerek sütun halinde dizilirler. Sütunlar halinde dizildiği için iki boyutlu kristal dizilişi söz konusudur. Şekil 2.4’de sütunlu sıvı kristal faz yapısı gösterilmektedir. Sütunlu fazda moleküller disk şeklinde düzenlenirken, Smektik ve nematik fazlarda moleküller çubuksu şekilde düzenlenirler.



Şekil 2.4. Sütunlu sıvı kristal faz yapısı.

Sütunlu sıvı kristal faz da moleküllerin dizilişine göre kendi içerisinde dört kısma ayrılmaktadır. Bunlar; nematik, altıgen (hexagonal), dikdörtgen biçimli (rectengular) ve meyilli (oblique) sütunlu sıvı kristal faz olarak ayrılmaktadırlar. Şekil 2.4’ de sütunlu sıvı kristalin çeşitleri gösterilmiştir.

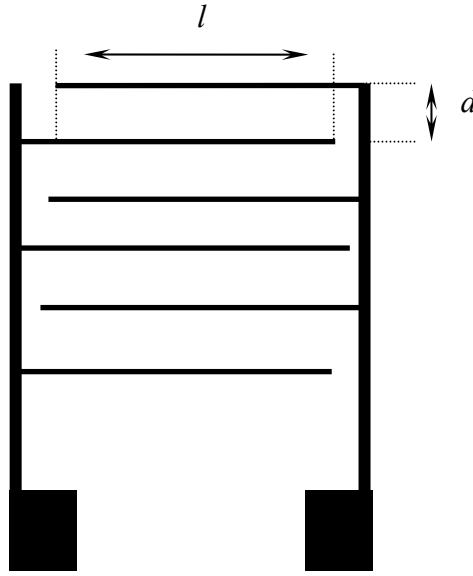
Bu çalışma sırasında incelediğimiz $[Pc_2Lu(III)]$ kompleksleri bazı sıcaklıkların üzerinde altıgen (hexagonal) sütunlu sıvı kristal fazda bulunmaktadır.

3 DENEYSEL YÖNTEM

Bu kısımda kullanılan yöntem ve materyaller hakkında genel bilgiler verildi. Ölçümlerin nasıl alındığı, ölçülen numune, ölçme tekniği, film oluşturma ve deneysel düzeneklerin nasıl olduğuna değinildi.

3.1 Inter Dijital Transduser (IDT) ve Üretimi

Malzemelerin elektriksel iletkenliklerini belirlemek için malzemenin iletkenlik değerine bağlı olarak farklı ölçme teknikleri kullanılmaktadır. Mesela iletkenlik değeri metallerin iletkenliği civarında veya daha yüksek olan malzemelerin iletkenliklerini ölçmek için Dört Uç Yöntemi, yalıtkan ve yarıiletken malzemelerin iletkenliklerini ölçmek için cam altlık kullanılarak yapılan Interdigital Transduser (IDT) üzerine malzemenin kaplanması ile ölçülebilir. IDT'nin bu tip malzemelerin iletkenliklerinin ölçülmesinde kullanılmasının nedeni ölçülecek akım veya gerilimin ölçüm cihazlarının ölçebileceği seviyeye getirilmesini sağlamasıdır. Bu çalışmada iletkenliğini ölçmek istediğimiz tetra lutesyum bis-ftalosiyanın[$\text{Pc}_2\text{Lu(III)}$] organik yarı iletken malzemesi için IDT kullanıldı. Bir IDT iç içe geçmiş parmaklı bir yapıya sahip elektrotlardan oluşur. Aşağıdaki şekil 3.1'de bir IDT'nin görünümü verilmektedir. Burada d , elektrotlar arası mesafe l , elektrotların örtüşme uzunluğu ve n de parmak sayısıdır.



Şekil 3.1. İnterdijital Transduser Yapısı

İnce filmlerin elektriksel özelliklerini belirlemek için IDT'nin geometrik yapısına bağlı olarak iletkenlik,

$$\sigma = \frac{J}{E} = \frac{I.A}{(V/d)} = \frac{I}{V} \frac{d}{(2n-1)l.h} \quad (3.1)$$

denklemleriyle ifade edilir. Denklem (3.1)' de J akım yoğunluğu, E elektrik alan, I ölçülen akım, A elektrotlar arasının kesit alanı, h elektrot kalınlığı ve V uygulanan gerilim değeridir. [A. W. Snow and W. R. Barger, 1989]

Fotolitografi tekniği kullanılarak IDT üretimi gerçekleştirildi. Bu tekniğin kullanılmasıyla IDT üretimi için izlenecek yollar sırasıyla aşağıda belirtilmiştir.

- Taban malzemesinin seçilmesi ve temizlenmesi
- Metal Kaplama İşlemi
- Fotoresist Kaplama
- Pozlama ve Banyo
- Metal Aşındırma

3.1.1. Taban Malzemesinin Seçilmesi ve Temizlenmesi

Elde edilecek elektrotlu altlık yapı için taban malzemesinin seçilmesinde, malzemenin temiz, ısıl ve kimyasal işlemlere dayanıklı ayrıca elektriksel özellikleri bakımından yalıtkan olması son derece önemlidir. Bu çalışmada taban malzemesi olarak, uygun fiyatlı, 76 x 26 mm boyutlarında, 1mm kalınlığında mikroskop lamaları kullanılmıştır. Lamalar, kaplama işlemine hazır hale getirilirken bir dizi temizleme işleminden geçirilir.

Bu işlemler sırasıyla şunlardır;

- 70 °C’ de ultrasonik banyoda 18MΩ deiyonize su ve sıvı deterjan (Micro 90) ile yıkama, 10 dakika
- 70 °C’ de ultrasonik banyoda 18MΩ deiyonize su ile durulama, iki kere 15 er dakika
- 70 °C’ de ultrasonik banyoda asetonla yıkama, 10 dakika
- 70 °C’ de ultrasonik banyoda 18MΩ deiyonize su ile durulama, 15 dakika
- Azot ile kurutma, 3 dakika
- Sıcaklığı 95 °C ye ayarlanmış etüv de kurutma, 25–30 dakika

3.1.2. Metal Kaplama İşlemi

Bu işlem için Kuantum Elektroniği Laboratuvarı’nda bulunan LEYBOLD UNIVAX – 450 vakum kaplama ünitesi kullanıldı. Bu ünitenin vakum hücresinde, vakumu bozmadan dört farklı madde kaplanabilir ve kaplanan maddelerin kalınlığı hücrenin içinde bulunan Quartz Crystal Microbalance (QCM) ile belirlenebilir. Kaplama sırasında vakum hücresinin kenarında bulunan pencere sayesinde içerisi rahatlıkla görülür. Bu da cam gibi şeffaf taban malzemelerin kaplama sırasında kaplanıp kaplanmadığını görmemizi sağlar.

Kaplanacak malzemeye bağlı olarak farklı pota çeşidi kullanılır. Metaller için genelde tungsten potalar kullanılır. Kaplanacak maddeler, potalar ve örnek tutucu vakum hücresine yerleştirilmeden önce vakum hücresi, kaplamaya safsızlıkların girmemesi (özellikle potaların çevresinin çok ısınmasından kaynaklanan) ve vakum

hücresinin çeper yüzeyinin düşürülmesi için temizlenir. Öncelikle su zımparası (1000 lik) kullanılarak önceki kaplamalardan hücre çeperlerine kaplanan maddeler temizlenir. Özellikle potaların yerleştirileceği kısımlara daha bir özen gösterilerek zımparalanır. Daha sonra aseton ile temizlenir.

Vakum hücresine lamaların boyutuna göre hazırlanmış örnek tutucu yerleştirilir. Bu örnek tutucu üzerine temizlenmiş olan lamaların sadece bir yüzeyi kaplanacak şekilde yerleştirilir. Ardından bu hücredeki iki ayrı tungsten potaya sırasıyla %99.99 saflıklarda bir miktar krom ve 0.5-0.7gr altın metalleri yerleştirilir. Kromdan bir miktar potaya konması, cama iyi yapışmayan altının cama iyi yapışmasını sağlamak içindir. Vakum hücresinde vakum seviyesi, önce mekanik pompa kullanılarak 5×10^{-2} mbar vakum seviyesine çıkarılır ve bu vakum seviyesinde turbo moleküler pompa devreye alınarak 10^{-6} mbar'lık vakum seviyesi elde edilir. Lamaların yüzeyine ilk olarak yaklaşık 1000Å kalınlıkta krom metali, sonra 1300Å kalınlıkta altın metali kaplanmıştır.

3.1.3. Fotoresist Kaplama

Fotoresist malzemesi UV (ultraviolet) ışıpta bozunma ve asite dayanma özelliklerine sahiptir. Özellikle yarı iletken teknolojisinde aşındırma işlemleri için kullanılan bir madde olarak bilinir Bu işlem sarı ışıklı temiz bir odada gerçekleştirildi. Fotoresist film kaplamak için P6700 model döndürerek kaplama (spin coating) cihazı kullanıldı. Cihaz, kısaca ortasında delik bulunan bir örnek tutucu, bu örnek tutucuyu döndüren mil ve örnek tutucunun ortasındaki deliği vakum yapmak için bir vakum pompasından oluşur. Cihaz, örnek tutucu üzerine konan numuneyi istenen hızda, istenen süre zarfında döndürerek numune üzerine konan çözeltinin homojen ince bir film oluşmasını sağlar.

Cihazdaki örnek tutucuya lamın kaplanmayan yüzeyi yerleştirilerek örnek tutucunun ortasındaki delik kısımdan vakum yapılır ve lamın örnek tutucu üzerinde sabitlenmesi sağlanmış olur. Sonra lamın metal kaplı olan yüzeyine bir damlalık ile fotoresist her tarafa yayılacak şekilde damlatılır. Daha sonra cihaz istenilen devirde ve süre zarfında çalıştırılarak fotoresist film elde edilmiş olur. Fotoresist kaplama

işleminin ardından lamalar 90°C ' ye ayarlanmış hot plate cihazının üzerinde 25-30 dakika bekletilir. Böylece fotoresist filmi tavllanmış olur.

3.1.4. Pozlama ve Banyo

Pozlama işleminde hemen her tür transduser için kritik olan, maske ile taban malzemesi arasında boşluğun, herhangi bir kirliliğin ve tozun olmamasıdır. Bu tür istenmeyen durumların olması durumunda ya elektrotlardan bir kısmı kopuk olur ya da elektrolar arasında kısa devre olur Bu işlem de sarı ışıklı temiz bir odada gerçekleştirildi. Ayrıca bu işlem için önemli diğer bir husus ise kullanılan ışık kaynağının ışıma süresi ve şiddetidir.

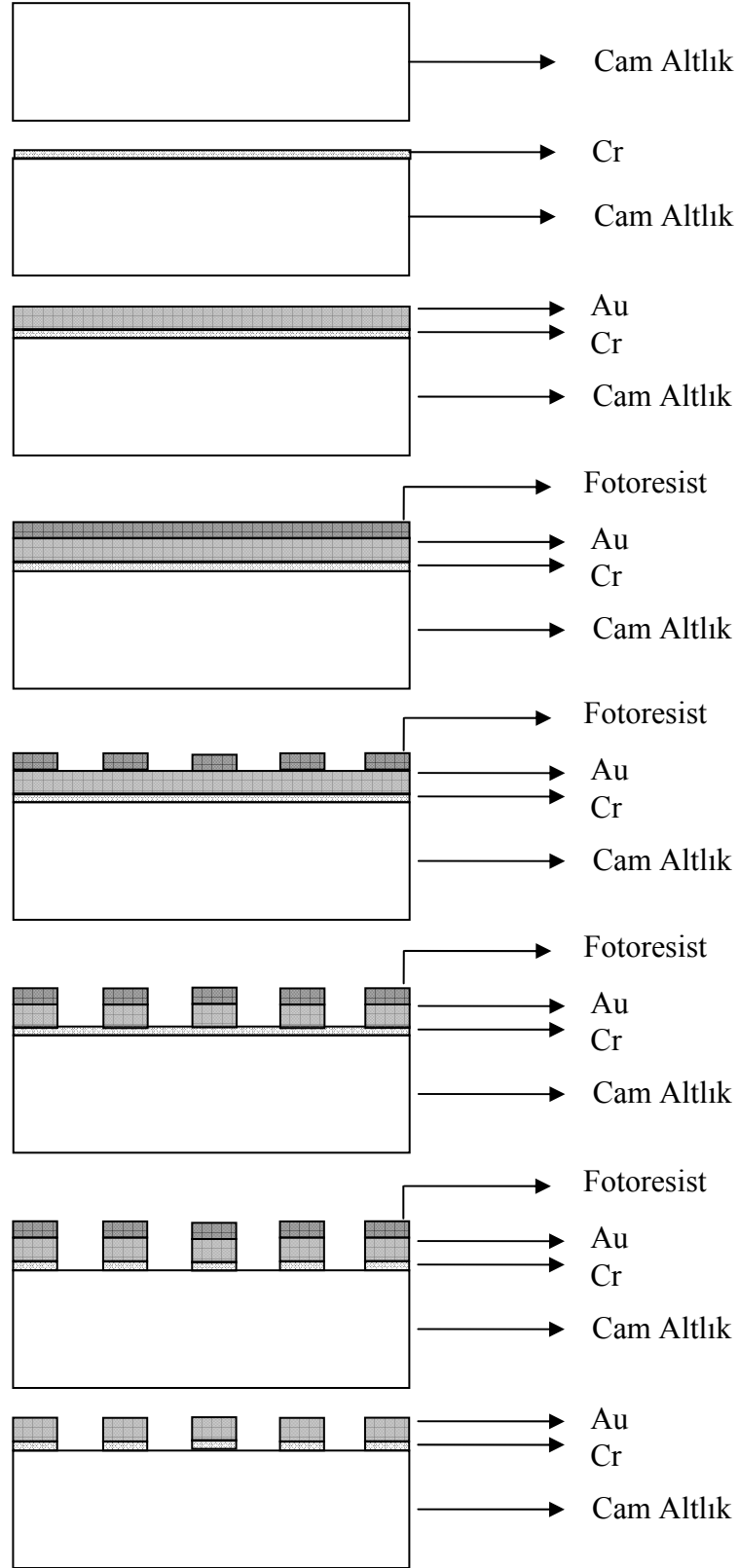
Pozlama işlemi, el yapımı pozlama ünitesinde 300W' lık UV lamba kullanılarak yapıldı. Çalışmada IDT yapısındaki maske (pozitif film) fotoresist kaplı lam yüzeyine dikkatli bir şekilde yerleştirilir ve kaymaları önlemek için maskenin üzerine temiz bir lam konur. Daha sonra pozlama ünitesinde 3 dakika UV ışığa maruz bırakılır. Optimum pozlama süresi kullanılan fotoresiste ve ışık kaynağının şiddetine bağlı olarak değiştiğinden bu süre deneme yanılma ile belirlenir.

Pozlama işlemi bittikten sonra, UV ışık maskenin siyah kısımlarının dışındaki kısımlarından geçerek bu kısımlardaki fotoresist filmi bozar. Işığın etkisiyle IDT elektrotlarının üstündeki bozulmamış fotoresist haricinde kalan bozulmuş fotoresist bölge %6 lık NaOH çözeltisinde bir süre bekletilir. Böylece bozunmuş fotoresist çözeltide kalır. Bu süre çözeltinin yoğunluğuna, fotoresist filmin kalınlığına ve tavlama işlemlerine bağlıdır. IDT yapısının lam yüzeyinde belirginleştiği gözlemlendiğinde banyolama işlemi tamamlanmış demektir.

Banyolama işleminde süre oldukça önemlidir. Çünkü sürenin kısa olması bozulan fotoresistin yüzeyde kalmasına neden olur. Bu da sonraki metal aşındırma işlemini engeller. Sürenin uzun olması halinde bozunmamış fotoresistin de çözeltide yavaş yavaş çözünmesine neden olur. Banyo işlemi biten numunenin üzerinde kalan çözelti damlalarını temizlemek için deiyonize su ile yıkanır ve ardından da kurutulur.

3.1.5. Metal Aşındırma

Bu kısımda metal kaplı (Au ve Cr) lamın üzerindeki IDT yapısında önceki işlemde oluşturulmuş bozunmamış fotoresiste zarar verilmeden aşındırma işleminin kontrollü bir şekilde gerçekleştirilmesi bilhassa önemlidir. Böylece numune ilk olarak IDT yapının (bozunmamış fotoresist) haricinde kalan altın kaplı bölge özel bir altın aşındırma çözeltisine daldırılır. Genelde altın aşındırma işlemleri için “kral suyu” adlı çözelti kullanılır. Aşındırılarak temizlenen altının (Au) altında kalan krom tabakalı lam numune, % 37 lik HCl çözeltisine daldırılır ve çözelti 60-70°C ye kadar ısıtılır. Sonra krom tabakasının lam yüzeyinden kalktığı gözlenene kadar çözeltide bekletilir. Bu işlemin sonunda IDT yapısı elde edilir. Numunenin her iki çözeltide kalma süresi oldukça önemlidir. Fazla kalması durumunda elde edilen elektrotlar ince olur, az kalması durumunda ise elektrotlar arasında aşınmamış altın veya krom kalır. Sonra IDT yapının elektrotları üzerindeki bozulmamış fotoresist asetonla temizlenerek 18M Ω deiyonize su ile yıkanır ve ardından da azot ile kurutulur. Bu işlemler şekil. 3.2’de gösterilmiştir.

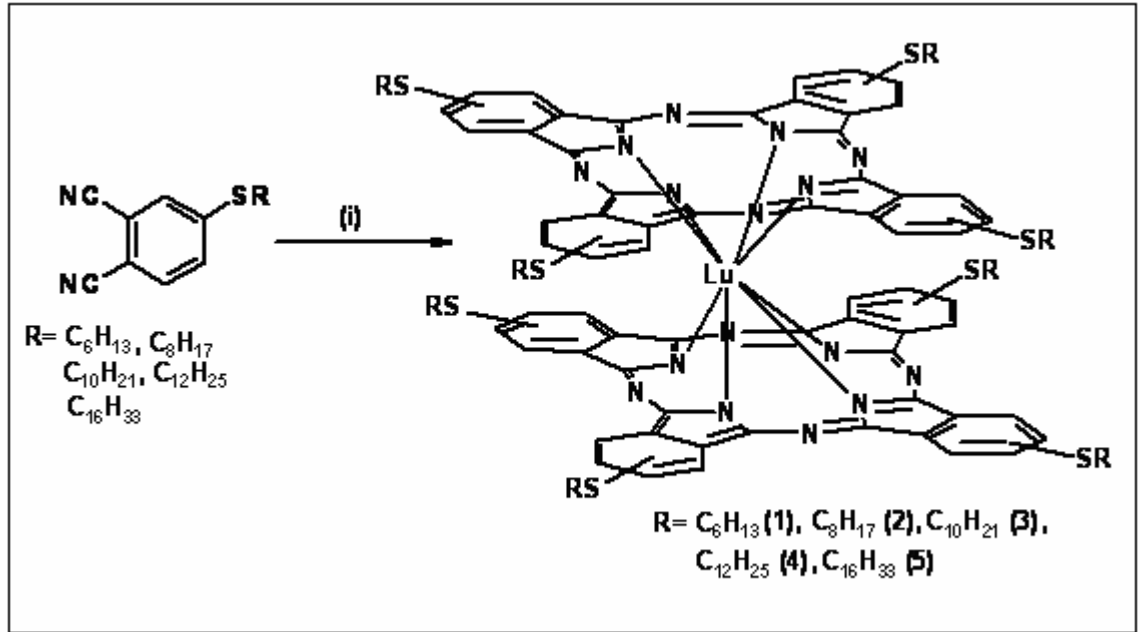


Şekil 3.2. İnterdijital Transduser imalatının işlem basamakları

3.2 Tetra Lutesyum Bis-Ftalosiyanin ve Film Kaplama

Şekil 3.3’de GYTE Kimya Bölümü’den Yrd. Doç. Dr. Devrim ATİLLA tarafından sentezlenen $[\text{Pc}_2\text{Lu(III)}]$ komplekslerinin sentez basamağı ve moleküler yapısı gösterilmektedir. R moleküle bağlanan alkil zincirini göstermektedir. R’nin değişimine bağlı olarak maddeleri şu numaralar ile sürekli gösterileceklerdir.

- 1 nolu $[\text{Pc}_2\text{Lu(III)}]$ $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_{13}$, 6 karbon içermektedir (Kodu:301–9201)
- 2 nolu $[\text{Pc}_2\text{Lu(III)}]$ $\text{R}=\text{C}_8\text{H}_{17}$, 8 karbon içermektedir. (Kodu:303–9501)
- 3 nolu $[\text{Pc}_2\text{Lu(III)}]$ $\text{R}=\text{C}_{10}\text{H}_{21}$, 10 karbon içermektedir. (Kodu:303–9301)
- 4 nolu $[\text{Pc}_2\text{Lu(III)}]$ $\text{R}=\text{C}_{12}\text{H}_{25}$, 12 karbon içermektedir. (Kodu:303–9601)
- 5 nolu $[\text{Pc}_2\text{Lu(III)}]$ $\text{R}=\text{C}_{16}\text{H}_{33}$, 16 karbon içermektedir. (Kodu:303–9401)



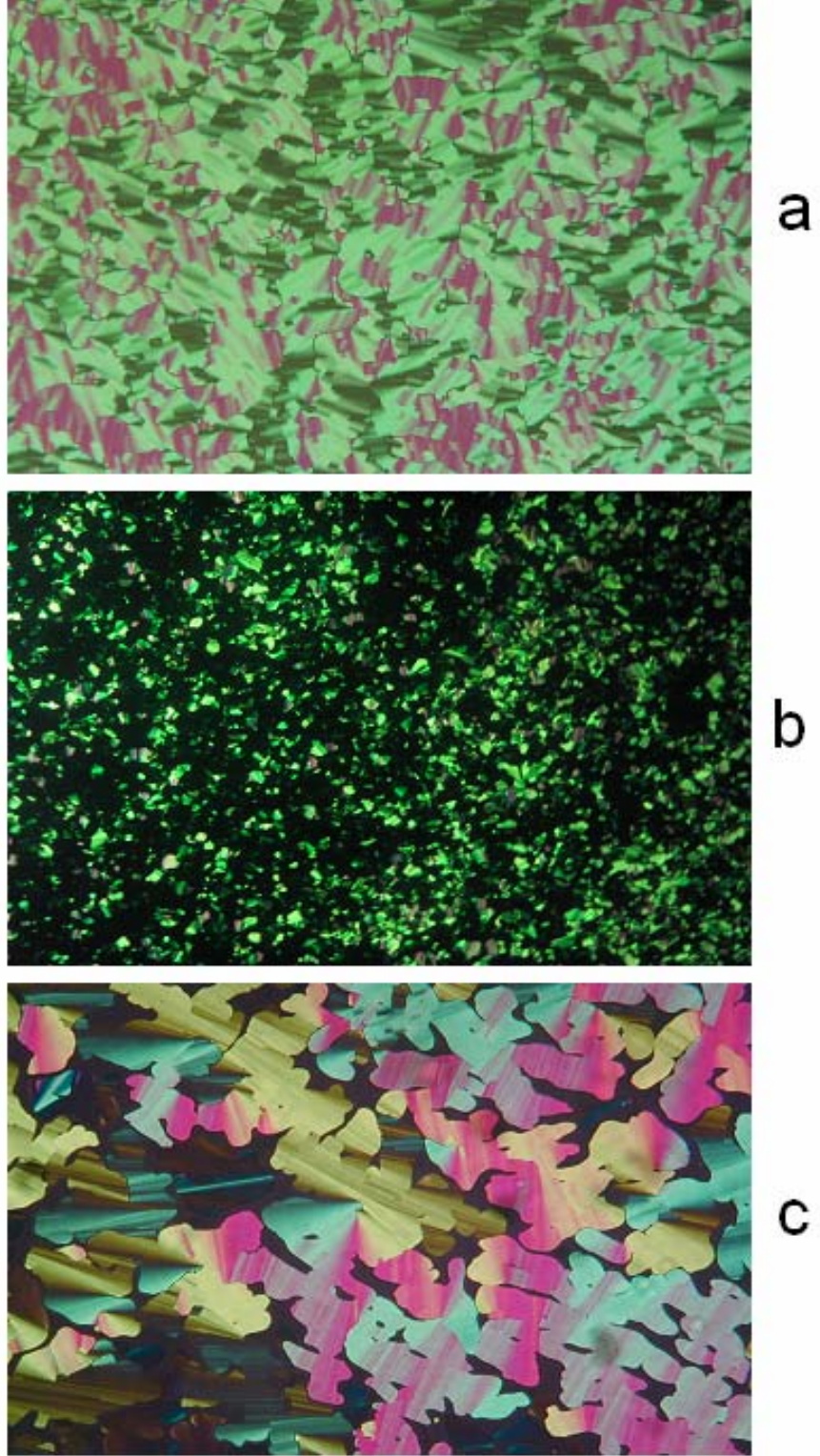
Şekil 3.3. $[\text{Pc}_2\text{Lu(III)}]$ komplekslerinin moleküler yapısı.

GYTE Kimya Bölümü'den Yrd. Doç. Dr. Devrim ATİLLA tarafından sentezlenen ve polarize mikroskopta faz geçişleri gözlemlenen $[Pc_2Lu(III)]$ komplekslerinin sıcaklığa bağlı gözlenen faz geçiş sıcaklıkları aşağıdaki tablo 3.1'de verilmiştir. Maddeler oda sıcaklığından $250^{\circ}C$ 'ye kadar $10^{\circ}C/dak.$ ısıtma hızı ile ısıtıldı. $250^{\circ}C$ 'den oda sıcaklığına kadar $10^{\circ}C/dak.$ ısıtma hızı ile soğutuldu. 1 nolu $[Pc_2Lu(III)]$ 'de diğerlerinden farklı olarak yalancı sıvı fazı yok. Yani madde direk katı halden sıvı kristal hale geçiyor. Ayrıca diğerlerinde maddeler soğutulduğunda faz geçişleri geri dönüşümlü iken 1 nolu madde soğutulduğunda düzenli halini koruyor ve sıvı kristal yapı bozulmuyor.

Tablo 3.1 $[Pc_2Lu(III)]$ komplekslerinin sıcaklığa bağlı polarize mikroskopta gözlenen faz sıcaklık bölgeleri.

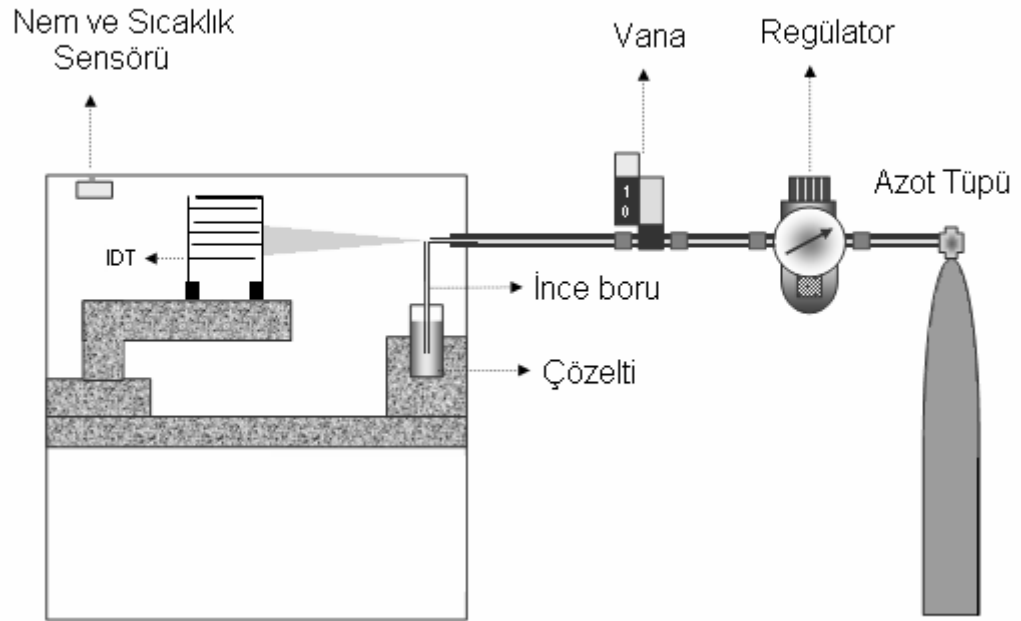
Numuneler		Katı($^{\circ}C$)	Yalancı Sıvı($^{\circ}C$)	Sıvı Kristal($^{\circ}C$)	Sıvı ($^{\circ}C$)
1 (6C)	Isıtırken	25-35	Yok	35-280	
	Soğuturken	Yok	Yok	25-280	
2 (8C)	Isıtırken	25-60	60-130	130-230	230-
	Soğuturken	25-50	50-120	120-220	
3 (10C)	Isıtırken	25-60	60-90	90-250	
	Soğuturken	25-50	50-90	90-250	
4 (12C)	Isıtırken	25-60	60-110	110-250	
	Soğuturken	25-50	50-90	90-250	
5 (16C)	Isıtırken	25-60	60-140	140-220	220-
	Soğuturken	25-50	50-120	120-210	

Polarize mikroskop ile 1, 3 ve 5 nolu maddeler için sıvı kristal fazda çekilen fotoğraflar şekil 3.4 de gösterilmiştir. 40x büyütme oranı ile görüntüler alınmıştır.



Şekil 3.4. Polarize mikroskop ile sıvı kristal fazda çekilen fotoğraflar, a, b ve c sırasıyla 1, 3 ve 5 nolu maddeler içindir.

Elektriksel özellikleri incelenen $[Pc_2Lu(III)]$ komplekslerinin ince filmleri püskürtme (jet-spray) tekniği ile oluşturuldu. Püskürtme tekniği basınç farkının oluşturulması prensibine dayanır. Şekil 3.5’de püskürtme sistemi gösterilmektedir. Püskürtme sisteminde IDT numunelerinin kaplandığı kısım, vakum yapılabilir, gaz akışı ortamı oluşturulabilir veya istenilen gaz ortamı oluşturulabilir. Ayrıca ortamın nem ve sıcaklığı sensör aracılığı ile belirlenebilir. Azot şekil 3.5’de görüldüğü gibi çözeltiye daldırılmış ince boru üzerinden belli bir hızla geçirilerek borunun ucunda düşük basınç elde edilir. Borunun ucu düşük basınçlı olduğundan çözelti yukarı doğru çıkar ve hızla akan gaz ile IDT numunesi üzerine püskürtülmüş olur. Çözeltide kullanılan çözücü uçucu bir madde olarak seçilir ki gazla beraber çözelti IDT numunesi üzerine giderken çözücü uşsun. Böylece IDT numunesi üzerine istenilen madde kaplanmış olur.



Şekil 3.5. Püskürtme (Jet-spray) sistemi

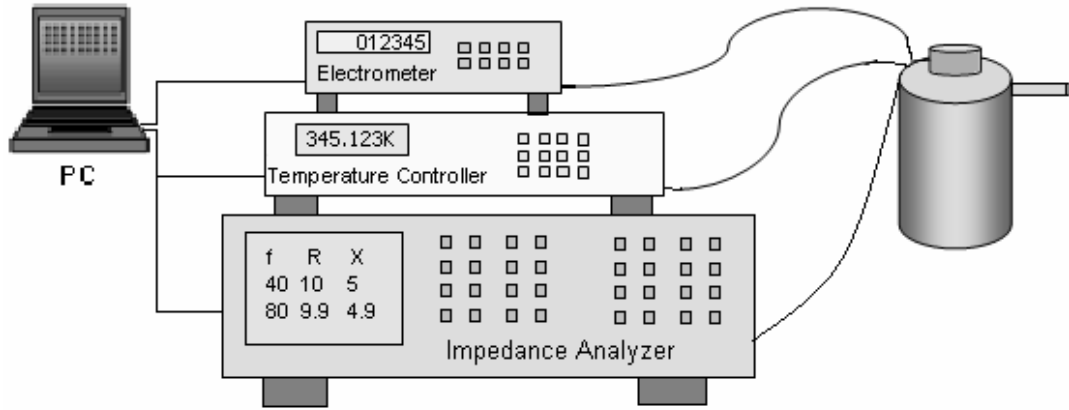
$[Pc_2Lu(III)]$ kompleksleri kloroformda (2.5mg madde + 5ml kloroform) çözülerek oda sıcaklığında ve azot ortamında püskürtme tekniği ile IDT numuneleri üzerine kaplandı. Püskürtme tekniği ile oluşturulan filmlerin elektriksel özelliklerini etkileyen önemli faktörler; ortam sıcaklığı, IDT numunesi sıcaklığı, çözelti

konsantrasyonu, azot akış hızı, IDT numunesi ile çözeltinin çıktığı boru ucu arasındaki mesafe ve kaplama ortamıdır.

3.3 Deneysel Düzenek ve Ölçümler

İnce filmleri oluşturulan $[Pc_2Lu(III)]$ komplekslerinin elektriksel karakterizasyonu farklı atmosfer ortamlarında ve sıcaklığa bağlı olarak yapıldı. Şekil 3.6'de ölçüm düzeneği ve şekil 3.7'de ölçüm düzeneğinin fotoğrafı görülmektedir. Dc ölçümler için Keithley marka 6517A Elecmeter/High Resistance Meter model elektrometre kullanıldı. Ac ölçümler için HP marka 4194A Impedance/Gain-Phase Analyzer model Empedans analizör kullanıldı. Sıcaklık ölçme ve sıcaklık kontrolü için Lakeshore marka 340 Temperature Controler modeli kullanıldı. Şekil 3.7'deki fotoğrafta görülen ölçüm hücresi tasarlandı ve ELPAŞ firmasına yaptırıldı. Ölçüm hücresinde Pt-100 sıcaklık sensörü ve numuneyi ısıtmak için seramik dirençler bulunmaktadır. Ayrıca hücrede hem vakum yapılabilmekte hem de gaz akışı sağlanabilmektedir. Ölçüm hücresini vakum yapmak için Leybold marka mekanik pompa kullanıldı. Hücreye gaz vermek ve hücreden gaz akışını kontrol etmek için MKS marka 647C Multi Gas Controler model kütle kontrolör kullanıldı.

$[Pc_2Lu(III)]$ komplekslerinin elektriksel karakterizasyonu için ölçümler şu sıra ile yapıldı. Oda sıcaklığında öncelikle farklı atmosfer ortamlarında (atmosfer ortamında, vakumda ve azot akışı ortamında) I-V ve Ac ölçümleri alındı. Daha sonra azot akışı ortamında ısıtılabilir akım ölçümleri yapıldı. Son olarak azot akışı ortamında belirlediğimiz sıcaklık noktalarında (faz geçişlerinin olduğu noktalardan önce ve sonra) I-V ve Ac ölçümleri alındı. Ölçümler için bilgisayarda hazırlanan programlar kullanıldı.



Şekil 3.6. Ölçüm düzeneği



Şekil 3.7. Ölçüm düzeneğinin fotoğrafı

3.3.1. Isıl Uyarımlı Akım Ölçümleri

İnce filmleri hazırlanan $[Pc_2Lu(III)]$ komplekslerinin ısıtma hızı 0.5 °C/dk ve 1 volt sabit gerilim uygulandı. Elde edilen ölçüm sonuçlarından logaritmik akıma karşı sıcaklığın çarpımına göre tersi ($\log I - 1000/T$) grafikleri çizilerek iletim mekanizması aydınlatılmaya çalışıldı.

3.3.2. I-V Ölçümler

İnce filmleri hazırlanan $[Pc_2Lu(III)]$ komplekslerinin I-V ölçümleri oda sıcaklığında farklı ortamlarda (atmosfer ortamında, vakumda ve yaklaşık 20sccm azot akışı ortamında) alındı. Daha sonra azot akışı ortamında, ısıtma hızı 0.5 °C/dk ve 1 volt sabit gerilim uygulandı. Elde edilen ölçüm sonuçlarından logaritmik akıma karşı sıcaklığın çarpımına göre tersi ($\log I - 1000/T$) grafikleri çizilerek iletim mekanizması aydınlatılmaya çalışıldı.

3.3.3. Ac Ölçümler

İnce filmleri hazırlanan $[Pc_2Lu(III)]$ komplekslerinin ac ölçümleri oda sıcaklığında farklı ortamlarda (atmosfer ortamında, vakumda ve yaklaşık 20sccm azot akışı ortamında) alındı. Daha sonra azot akışı ortamında, ısıtma hızı 0.5 °C/dk ve 1 volt sabit gerilim uygulandı. Elde edilen ölçüm sonuçlarından logaritmik akıma karşı sıcaklığın çarpımına göre tersi ($\log I - 1000/T$) grafikleri çizilerek iletim mekanizması aydınlatılmaya çalışıldı.

4 BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Isıl Uyarımlı Akım Karakteristiği

IDT üzerine ince filmleri hazırlanan $[Pc_2Lu(III)]$ komplekslerinin ısııl uyarımlı akım ölçümleri yaklaşık 20 sccm azot akışı ortamında, 20-145°C sıcaklık aralığında yapıldı. Isıtma hızı 0.5°C/dk ve uygulanan gerilim sabit 1V olarak alındı.

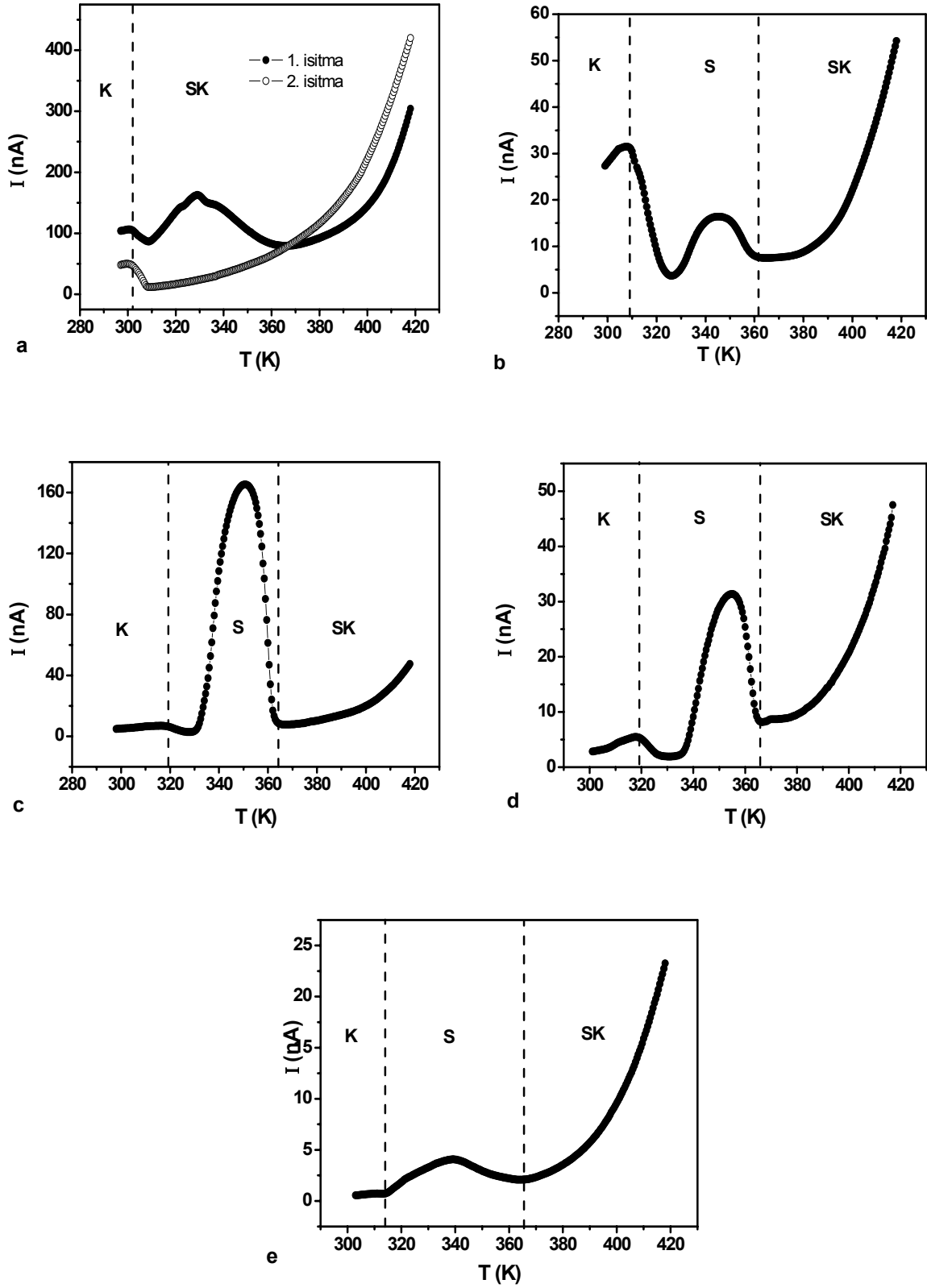
3. bölümde, tablo 3.1’de $[Pc_2Lu(III)]$ komplekslerinin faz geçişlerinin olduğu sıcaklıklar verildi. Şekil 4.1’de $[Pc_2Lu(III)]$ komplekslerinin ısııl uyarımlı akım ölçümlerinden elde edilen I-T grafikleri verilmiştir. Sıcaklık artışıyla beraber akım da artmakta, ancak faz geçişlerinde akımda hızlı ve belirgin bir azalma görülmektedir. Şekil 4.1a’da 1 nolu maddenin I-T grafiğinde ilk ısıtmada oluşan pik, ikinci ısıtmada gözlenmiyor. Bu madde bir defa sıvı kristal faza geçtikten sonra soğutulduğunda düzenli halini koruyor. Bu yüzden ilk ısıtma ile ikinci ısıtmada elde edilen I-T grafiğinde farklılık olmaktadır. İkinci ve daha sonraki ısıtmalarda sıvı kristal faz geçiş sıcaklığında akımda belirgin düşüş olmaktadır.

Şekil 4.1b’da 2 nolu maddenin I-T grafiğinde maddenin katı fazdan yalancı sıvı faza geçişte akımda düşüş olmakta ve sonra sıcaklık artışıyla akım da artmaktadır. Madde yalancı sıvı fazdan sıvı kristal faza geçerken yine akımda düşüş olmakta ve daha sonra sıcaklık artışıyla akım da artmaktadır. 2 nolu madde ile benzer faz geçişleri olan 3, 4 ve 5 nolu maddelerin I-T grafiklerinde de faz geçişlerinde akımda belirgin bir düşüş olmakta ve daha sonra sıcaklık artışıyla akım da artmaktadır. Şekil 4.1c, Şekil 4.1d ve Şekil 4.1e sırasıyla 3, 4 ve 5 nolu maddelerin I-T grafiklerinde maddelerin faz geçişlerinde akımdaki düşüş ve yükselişler görülmektedir.

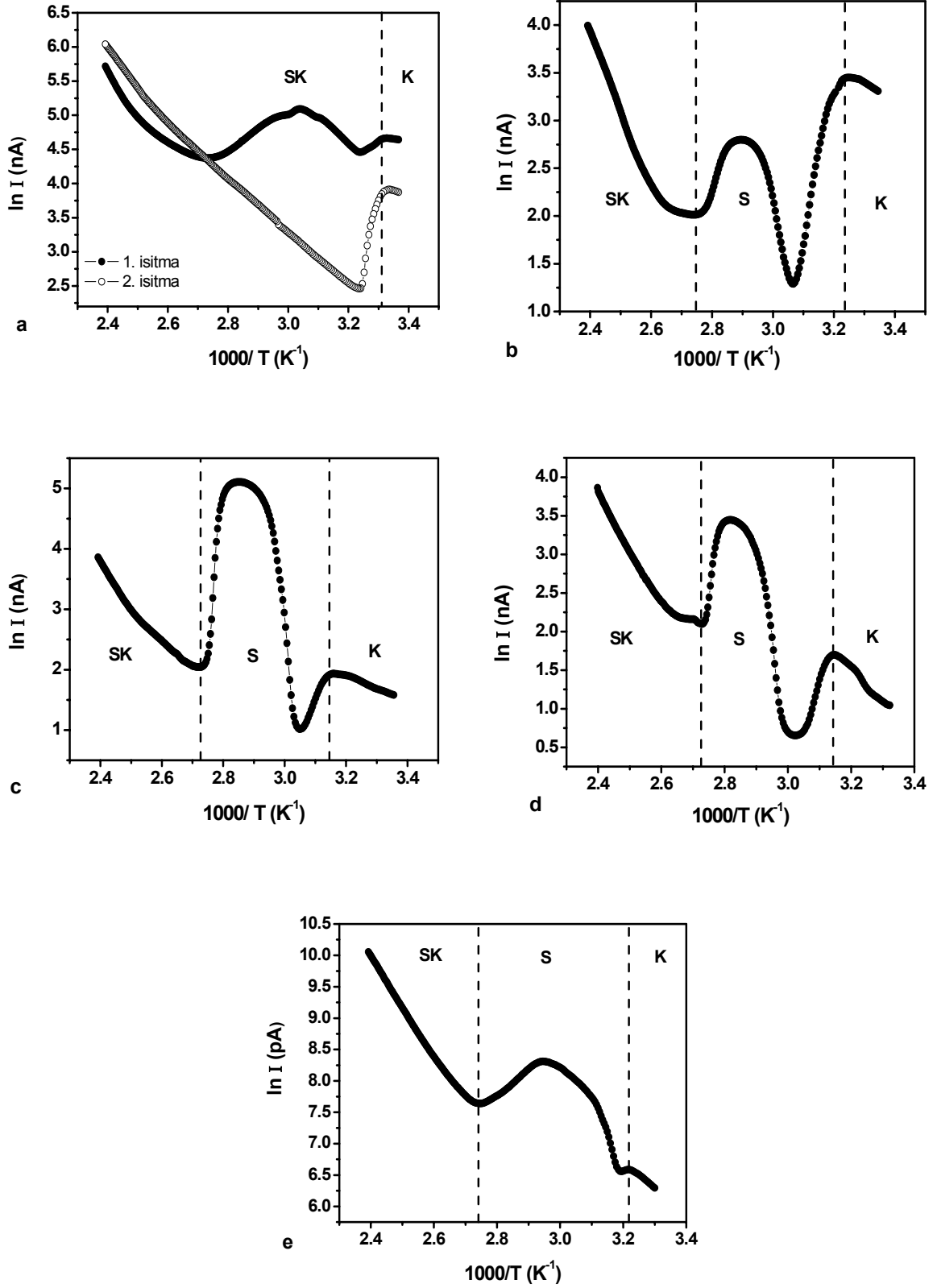
Dolayısıyla $[Pc_2Lu(III)]$ komplekslerinin faz geçişlerinin ısııl uyarımlı akım karakteristiği ile belirlenebileceği söylenebilir. Daha önce PR-TMRC (pulse-radiolysis time-resolved microwave conductivity) tekniği ile iki lutesyum fitalosiyanınin faz geçişlerinde iletkenlikte düşüş olduğu belirlendi. [Ohta et al, 1999]

Ayrıca yine aynı yöntemle sıvı kristallerin fazları arasındaki geçişlerde de iletkenlikte değişim elde edildi. [Azumai et al, 2002]

[Pc₂Lu(III)] komplekslerinin faz geçişlerinde ısı uyarımlı akım karakteristiğinde bu şekilde pikler olması şöyle açıklanabilir. Maddeler katı fazdan yalancı sıvı faza geçerken elektronik iletim kısıtlanır, akımın düşmesi buna bağlanabilir. Daha sonra hızlıca akımın artması iyonik iletimin katkısının olmaya başlamasındandır. Yalancı sıvı fazdan sıvı kristal faza geçerken akımın düşüşü iyonik iletimin katkısının azalmasına ve maddeler düzenlenirken (disklerin birbiri üzerine dizilmesi şeklinde) moleküller arası elektronik geçiş de zor olmasına atfedilebilir. Daha sonra sıcaklığın artması ile akımın artması ise ısı uyarılmadan kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.1. $[Pc_2Lu(III)]$ komplekslerinin azot akışı ortamında I-T grafikleri, burada a, b, c, d ve e sırasıyla 1, 2, 3, 4 ve 5 nolu maddeler için ve K, S ve SK sırasıyla katı, sıvı ve sıvı kristal bölgeleri için kısaltmalardır.



Şekil 4.2. $[Pc_2Lu(III)]$ komplekslerinin azot akışı ortamında $\ln I$ - $1000/T$ grafikleri, burada a, b, c, d ve e sırasıyla 1, 2, 3, 4 ve 5 nolu maddeler için ve K, S ve SK sırasıyla katı, sıvı ve sıvı kristal bölgeleri için kısaltmalardır.

Şekil 4.2’de [Pc₂Lu(III)] komplekslerinin azot akışı ortamında, 1 volt sabit gerilimin uygulandığı ve ısıtma hızının 0.5 °C/dk olduğu durumda lnI-1000/T grafikleri verilmiştir. Şekilde 1, 2, 3, 4 ve 5 nolu maddelerinin faz geçişlerinde lnI-1000/T grafiklerinde pikler görülmektedir. Şekil 4.2’deki grafiklerle [Pc₂Lu(III)] komplekslerinin farklı fazlardaki aktivasyon enerjileri hakkında bilgi edinilebilir.

[Pc₂Lu(III)] komplekslerinin azot akışı ortamında farklı fazlardaki aktivasyon enerjileri tablo 4.1’de verilmiştir. lnI-1000/T grafiklerindeki eğimler

$$I = I_0 \exp\left(\frac{-\Delta E}{2kT}\right)$$

ifadesinde kullanılarak aktivasyon enerjileri hesaplandı.

[Pc₂Lu(III)] komplekslerinin tüm fazlarında aktivasyon enerjileri 0.12–2.82eV aralığında elde edildi. En yüksek aktivasyon enerjisi yalancı sıvı faz bölgesinde ve en düşük aktivasyon enerjisi katı faz bölgesinde elde edildi. Katı faz bölgesinde 0.12–0.38eV aralığında bulundu ve bu fazda aktivasyon enerjisi alkil zincirindeki karbon sayısı arttıkça artmaktadır.

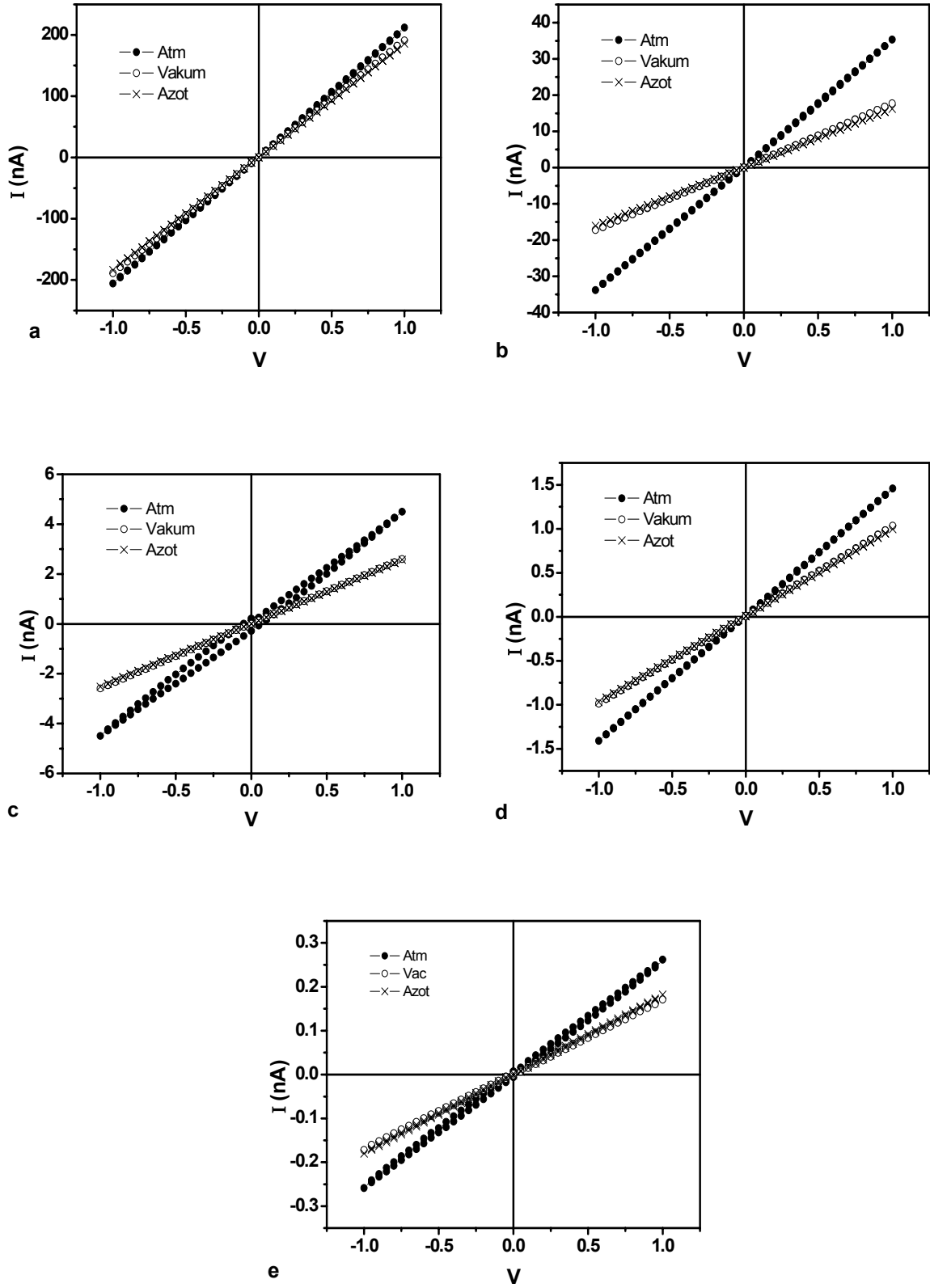
Tablo 4.1. Püskürtme yöntemiyle ince filmleri hazırlanmış [Pc₂Lu(III)] komplekslerinin (1-5) farklı faz bölgelerinde azot akışı ortamında hesaplanan aktivasyon enerjileri.

Maddeler	E _a (eV) Katı Fazında	E _a (eV)Yalancı Sıvı Fazında	E _a (eV)Sıvı Kristal Fazda
1 (6C)	0.12	--	0.36
2 (8C)	0.16	1.25	0.68
3 (10C)	0.19	2.82	0.48
4 (12C)	0.27	1.77	0.61
5 (16C)	0.38	0.75	0.67

4.2 I-V Karakteristiği

IDT üzerine ince filmleri hazırlanmış $[Pc_2Lu(III)]$ komplekslerinin I-V ölçümleri öncelikle oda sıcaklığında farklı ortamlarda (atmosfer ortamında, vakumda ve yaklaşık 20 sccm azot akışı ortamında) $\pm 1V$ aralığında 50mV'luk artış miktarı uygulanarak alındı. Daha sonra numunelerin ısıtılabilir akım ölçümleri, azot ortamında, $0.5^\circ C/dk$ ısıtma hızı ile $20-145^\circ C$ sıcaklık aralığında 1 volt sabit gerilim uygulanarak yapıldı. $145^\circ C$ sıcaklığında 10 dakika bekledikten sonra numuneler oda sıcaklığına soğumaya bırakıldı. Numuneler oda sıcaklığına geldikten sonra (ısıtma işleminden sonra) tekrar farklı ortamlarda (atmosfer ortamında, vakumda ve yaklaşık 20 sccm azot akışı ortamında) I-V ölçümleri yapıldı. Böylece ısıtma işleminin iletkenlik üzerindeki etkisi belirlenmiş oldu. Son olarak azot akışı ortamında, ısıtılabilir akım ölçümlerinde elde ettiğimiz faz geçiş sıcaklıklarının maksimum ve minimum sabit sıcaklık noktalarında I-V ölçümleri alındı.

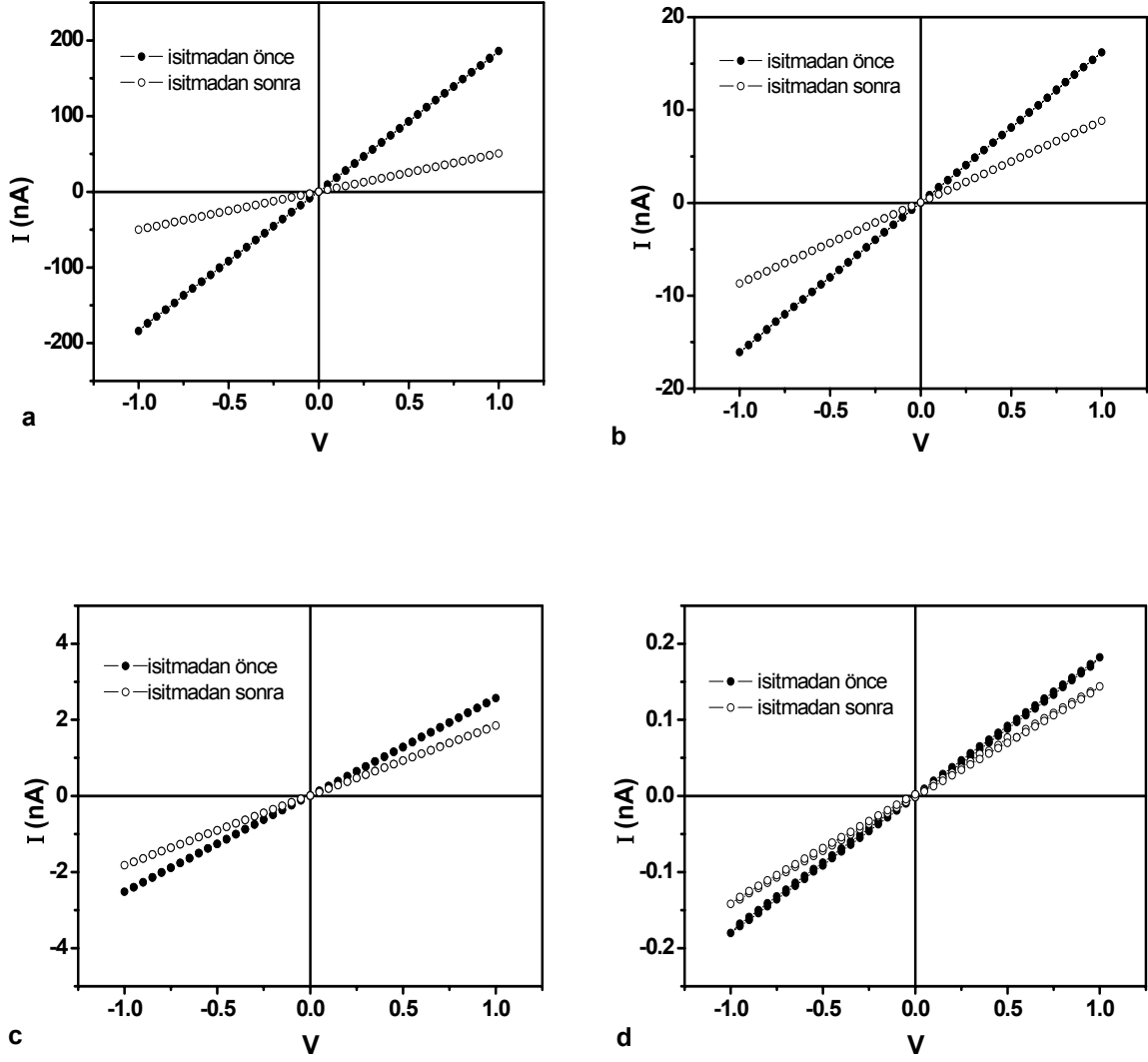
Şekil 4.3'de $[Pc_2Lu(III)]$ komplekslerinin ısıtma işleminden önce (maddelerin ince filmleri hazırlandıktan hemen sonra) farklı ortamlardaki I-V grafikleri verilmiştir. Şekil 4.3'de tüm maddeler için oda sıcaklığında atmosfer ortamındaki eğim, vakumda ($\sim 2 \times 10^{-2}$ mbar) ve azot akış ortamındaki eğimden daha yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca tüm maddeler için oda sıcaklığında vakumda (yaklaşık 2×10^{-2} mbar) ve azot akış ortamındaki eğim değerinin birbirine yakın olduğu yine şekilden anlaşılmaktadır.. Dolayısıyla ölçümleri vakum ortamı yerine azot akışı ortamında yapmak dc iletkenlik açısından herhangi bir değişime neden olmamaktadır. Azot ortamında ve vakumda eğimin atmosfer ortamındaki eğimden küçük olması ortamdaki nem, oksijen vd. gazların katkısındanadır.



Şekil 4.3. $[Pc_2Lu(III)]$ komplekslerinin oda sıcaklığında ısıtmadan önce farklı ortamlarda (atmosfer ortamında, vakumda ve azot akışı ortamında) I-V grafikleri, burada a, b, c, d ve e sırasıyla 1, 2, 3, 4 ve 5 nolu maddeler içindir.

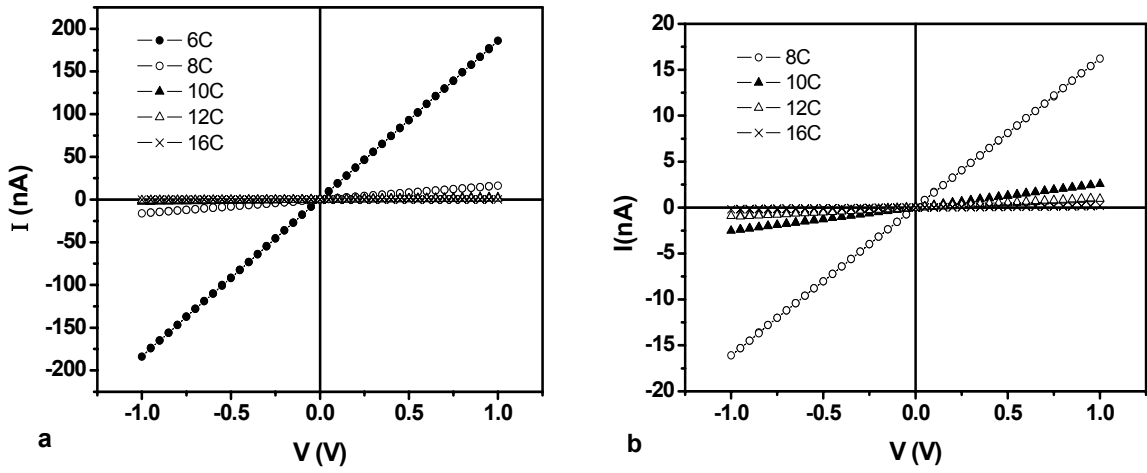
Şekil 4.4’de $[Pc_2Lu(III)]$ komplekslerinin oda sıcaklığında ısıtma işleminden önce (maddelerin ince filmleri hazırlandıktan hemen sonra) ve sonra (maddeler ısıtma uyarımlı akım ölçümleri sırasında $145^{\circ}C$ sıcaklığa ısıtılıp soğutulduktan sonra) azot akışı ortamındaki I-V grafikleri verilmiştir. Tüm maddeler için şekillerden de görüldüğü gibi ısıtmadan önceki eğim ($\sim$ iletkenlik) değeri, ısıtmadan sonraki eğim ($\sim$ iletkenlik) değerinden daha yüksektir.

$[Pc_2Lu(III)]$ kompleksleri ısıtılmadan önce püskürtme yöntemiyle kaplandığı için düzensiz bir yapıda bulunmaktadır. $[Pc_2Lu(III)]$ kompleksleri sıvı kristal fazda disklerin üst üste gelmesi şeklinde düzenlenmektedirler. $[Pc_2Lu(III)]$ kompleksleri ısıtıldıktan sonra soğutulduğunda bu düzenli halleri tamamen kaybolmuyor. Dolayısıyla düzenli halde moleküller arasındaki yük geçişi, düzensiz halde moleküller arasındaki yük geçişinden daha zordur. Dolayısıyla ısıtma işleminden sonra I-V grafiğindeki eğimler azalmıştır.

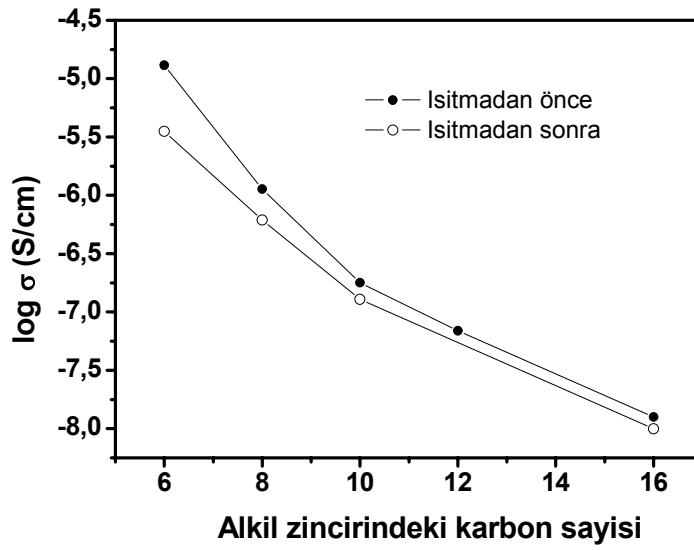


Şekil 4.4. $[Pc_2Lu(III)]$ komplekslerinin oda sıcaklığında, azot akışı ortamında ısıtmadan önce ve ısıtmadan sonra I-V grafikleri, burada a, b, c ve d sırasıyla 1, 2, 3 ve 5 nolu maddeler içindir.

Şekil 4.5’de 1, 2, 3, 4 ve 5 nolu $[Pc_2Lu(III)]$ komplekslerinin alkil zincirindeki karbon sayısı dikkate alınarak azot akışı ortamında ısıtmadan önce I-V grafikleri verilmektedir. Alkil zincirindeki karbon sayısı arttıkça maddeden geçen akım azalmaktadır. Şekil 4.5a’da 1 nolu maddenin eğimi, diğerlerinden yüksek ve hatta o kadar yüksek ki diğer maddelerin eğimleri o skalada görülmüyor. Şekil 4.5b’de 2 nolu maddenin eğimi 3, 4 ve 5 nolu maddelerin eğiminden fazla olduğu görülmektedir. Ayrıca 3 nolu maddenin eğimi 4 ve 5 nolu maddelerin eğiminden fazladır. Alkil zincirindeki karbon sayısı arttıkça eğimlerin azaldığı görülmektedir.



Şekil 4.5. $[Pc_2Lu(III)]$ komplekslerinin oda sıcaklığında, azot akışı ortamında ısıtmadan önce I-V grafikleri, burada a; 1, 2, 3, 4 ve 5 nolu maddeler için ve b; 2, 3, 4 ve 5 nolu maddeler içindir



Şekil 4.6. $[Pc_2Lu(III)]$ komplekslerinin oda sıcaklığında, azot akışı ortamında ısıtmadan önce ve ısıtmadan sonra logaritma iletkenlik- alkil zincirindeki karbon sayısı grafiği.

Şekil 4.6’de 1, 2, 3, 4 ve 5 nolu $[Pc_2Lu(III)]$ komplekslerinin oda sıcaklığında ısıtmadan önce ve sonra logaritma iletkenlik-alkil zincirindeki karbon sayısı grafiği verilmektedir. Alkil zincirindeki karbon sayısı lineer arttıkça iletkenlik logaritmik olarak azalmaktadır. Dolayısıyla $[Pc_2Lu(III)]$ kompleksleri için ($-\log \sigma \sim$ alkil zincirindeki karbon sayısı) ilişkisi olduğunu söyleyebiliriz.

$[Pc_2Lu(III)]$ komplekslerinin oda sıcaklığında ısıtmadan önce ve ısıtmadan sonra farklı ortamlarda (atmosfer ortamında, vakumda ve azot akışı ortamında) dc iletkenlik değerleri denklem 3.1’de verilen ifade ile hesaplandı. Tablo 4.2’de $[Pc_2Lu(III)]$ komplekslerinin oda sıcaklığındaki hesaplanan iletkenlik değerleri verilmiştir. $[Pc_2Lu(III)]$ komplekslerinin oda sıcaklığındaki iletkenlik değerleri $1,45 \times 10^{-5}$ - $9,96 \times 10^{-9}$ S/cm aralığında elde edildi. Tabloda maddelerin ısıtmadan önceki iletkenlik değerleri, ısıtmadan sonraki iletkenlik değerlerinden yüksek olduğu görülmektedir.

Tablo 4.2. Püskürtme yöntemiyle ince filmleri hazırlanmış $[\text{Pc}_2\text{Lu(III)}]$ komplekslerinin (1-5) oda sıcaklığında atmosfer ortamında, vakumda ve azot akışı ortamında hesaplanan iletkenlik değerleri.

Numuneler		σ (S/cm) $\times 10^{-6}$ Atmosfer ortamında	σ (S/cm) $\times 10^{-6}$ vakumda (2×10^{-2} mbar)	σ (S/cm) $\times 10^{-6}$ azot akışı altında
1 (6C)	Isıtmadan önce	14.5	13.3	13.0
	Isıtmadan sonra	3.67	3.57	3.54
2 (8C)	Isıtmadan önce	2.42	1.22	1.13
	Isıtmadan sonra	-	-	0.614
3 (10C)	Isıtmadan önce	0.309	0.182	0.178
	Isıtmadan sonra	0.508	0.127	0.128
4 (12C)	Isıtmadan önce	0.1	0.0709	0.0689
	Isıtmadan sonra	-	-	-
5 (16C)	Isıtmadan önce	0.018	0.0119	0.0126
	Isıtmadan sonra	0.0141	0.01	0.00996

1, 2, 3, 4 ve 5 nolu $[\text{Pc}_2\text{Lu(III)}]$ komplekslerinin alkil zincirindeki karbon sayısı sırasıyla 6C, 8C, 10C, 12C ve 16C'dur. $[\text{Pc}_2\text{Lu(III)}]$ komplekslerinin alkil zincirindeki karbon sayısı arttıkça haliyle molekül de büyüyecektir. 6C'lu $[\text{Pc}_2\text{Lu(III)}]$ 'nin oda sıcaklığında iletkenlik değeri en yüksek elde edilirken 16C'lu $[\text{Pc}_2\text{Lu(III)}]$ 'nin iletkenlik değeri en düşük elde edildi.

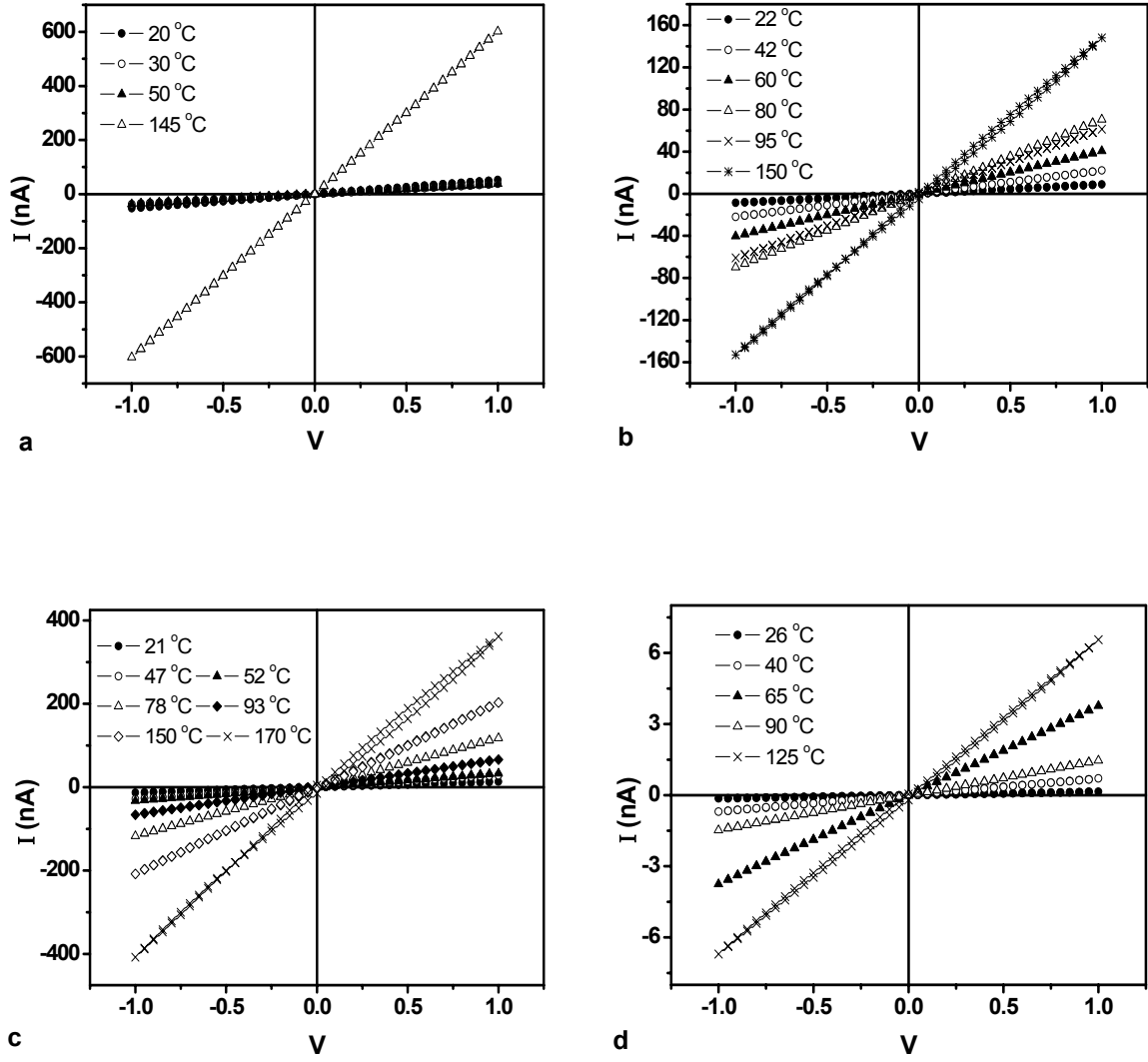
Tablo 4.3'de literatürde farklı kaplama yöntemleri ile hazırlanan Pc_2Lu 'lerin iletkenlik ve aktivasyon enerji değerleri verilmiştir. Beş farklı uzunlukta alkil zincirine (SC_6H_{13} - $\text{SC}_{16}\text{H}_{33}$) sahip tetra lutesyum bis-ftalosiyenin $[\text{Pc}_2\text{Lu(III)}]$ komplekslerinin püskürtme (jet-spray) yöntemiyle oluşturulan ince filmler için 1.3×10^{-5} ile 9.96×10^{-9} S/cm aralığında dc iletkenlik değerleri elde edildi. Tablo 4.3'de görüldüğü gibi elde ettiğimiz sonuçlar literatür ile uyumludur. Bu maddeler için katı fazda 0.12-0.38 eV aralığında aktivasyon enerjileri bulundu. Literatür ile uyumluluğu tablo 4.3'de görülmektedir.

Tablo 4.3. Literatürde farklı kaplama yöntemleri ile hazırlanan Pc_2Lu 'lerin iletkenlik ve aktivasyon enerji değerleri

Maddeler	Film Kaplama Yöntemi	Açıklama	İletkenlik (S/cm) (Oda Sıcaklığında)	Aktivasyon Enerjisi (eV)	Referans
Pc_2Lu	Vakum Sublimasyon	İnce Film Tek Kristal	1×10^{-5} 6×10^{-5}	0.52 0.64	P. Turek et al. 1987
Pc_2Lu	Preslenmiş Pelet		$1,8 \times 10^{-5}$	--	J. Padilla and W. E. Hatfield, 1989
Pc_2Lu	Vakum Sublimasyon FET yapılarak	n-tip, 150°C ye ısıtıldıktan sonra p ve n-tip	1.2×10^{-5} , 4×10^{-4}	--	G. Guillaud et al. 1990
Pc_2Lu	Vakum Sublimasyon	Polikristal n-tip Polikristal p-tip Düzensiz n-tip Düzensiz p-tip	7×10^{-4} 2×10^{-2} 5×10^{-5} 3×10^{-4}	--	C. Clarisse et al. 1990
LuHPc_2	Preslenmiş Pelet		4.3×10^{-11}	0.40	Z. Z. Öztürk et al. 1992
Pc_2Lu	Vakum Sublimasyon	Düzensiz katmanlı Polikristal katmanlı Altlık 200°C de iken kaplama yapıldığında	1×10^{-5} 4×10^{-5} 1×10^{-5}	0.2	P. Bassoul et al. 1993
Unsubstituted Pc_2Lu	LB-Film		5×10^{-1}	0.25	R. Jones et al. 1997
Lu_2Pc_4	Spin Coating		5×10^{-7}		A. Altındal et al. 2005
$\text{Lu}(\text{PcR}_8)_2$, $\text{R}=\text{SC}_6\text{H}_{12}$	Spin Coating	Yüzeye Paralel Isıtmadan önce Isıtmadan sonra Yüzeye Dik Isıtmadan önce Isıtmadan sonra	1.4×10^{-7} 1.2×10^{-7} 1.9×10^{-10} 6.1×10^{-14}	--	T. Basova et al. 2006

[Pc₂Lu(III)] komplekslerinin sıcaklığa bağılı I-V karakteristikleri, ısıtılma uyarımlı akım karakteristiğindeki pik noktalarından önceki ve sonraki sabit sıcaklık noktalarında alındı. Ölçülen sıcaklık bölgesinde [Pc₂Lu(III)] komplekslerinin faz geçişleri bulunmaktadır. Bu fazlarda ve faz geçişlerinde I-V karakteristiğinde nasıl bir değişimin olduğunu öğrenmek amacıyla I-V ölçümleri alındı. Ölçümler belirlenen sıcaklık noktalarında 5 dakika beklendikten sonra alındı. Böylece maddelerin o sıcaklıkta dengeye gelmesi sağlanmış olur.

Şekil 4.7’de **1**, **2**, **3** ve **5** nolu [Pc₂Lu(III)] komplekslerinin faz geçişlerinden (ısıtılma uyarımlı akım karakteristiğindeki maksimum ve minimum sıcaklık noktalarında) önceki ve sonraki sabit sıcaklık noktalarındaki I-V grafikleri verilmiştir. Şekil 4.7a’da **1** nolu madde için 20, 30, 50 ve 145°C sabit sıcaklık noktalarında alınan I-V grafiğidir. Dikkatlice bakıldığında 20°C’deki eğim 30 ve 50°C’deki eğimden yüksektir. Bu da faz geçişinden sonra iletkenlikte düşüş olduğunu göstermektedir. **2**, **3** ve **5** nolu maddeler için de faz geçişlerinde ölçülen I-V karakteristiklerinde eğimde belirgin azalmalar olmaktadır. Şekil 4.7b, c ve d sırasıyla **2**, **3** ve **5** nolu maddeler için I-V grafikleridir. Sıvı kristal faza geçişte I-V karakteristiğindeki eğimin düşmesi moleküllerin bu fazda disk şeklinde üst üste gelerek düzenlenmesinden kaynaklandığını söyleyebiliriz.



Şekil 4.7. $[Pc_2Lu(III)]$ komplekslerinin azot akışı ortamında, ısıtılma uyarımlı akım karakteristiğinde elde edilen maksimum ve minimum sıcaklık noktalarında I-V grafikleri, burada a, b, c, ve d sırasıyla 1, 2, 3 ve 5 nolu maddeler içindir.

4.3 Ac Karakteristiği

İnce filmleri hazırlanan $[\text{Pc}_2\text{Lu(III)}]$ komplekslerinin ac ölçümleri oda sıcaklığında farklı ortamlarda (atmosfer ortamında, vakumda ve yaklaşık 20 sccm azot akışı ortamında) alındı. Daha sonra azot akışı ortamında, ısıtılabilir akım ölçümlerinde elde ettiğimiz faz geçiş sıcaklıklarının maksimum ve minimum noktalarında ac ölçümleri alındı. Ölçümler 40Hz-10MHz frekans aralığında alındı. Her bir numuneye 0 V ön gerilim ve düşük frekanslarda (<1kHz) 1V, yüksek frekanslarda 0.5V genlikli ac gerilim uygulandı.

R. Ross Macdonald ve Andriy V. Gorkovenko tarafından yapılan ve geliştirilen LEVMRUN ve LEVMVIEW programı kullanılarak sanal empedans- reel empedans (R-X) grafikleri fit edildi. Elde edilen ölçüm sonuçlarından maddelerin eşdeğer devresi elde edildi. Elde edilen eşdeğer devre tüm maddeler için birbirine paralel bağlı bir direnç ve bir kapasiteden oluşuyor.

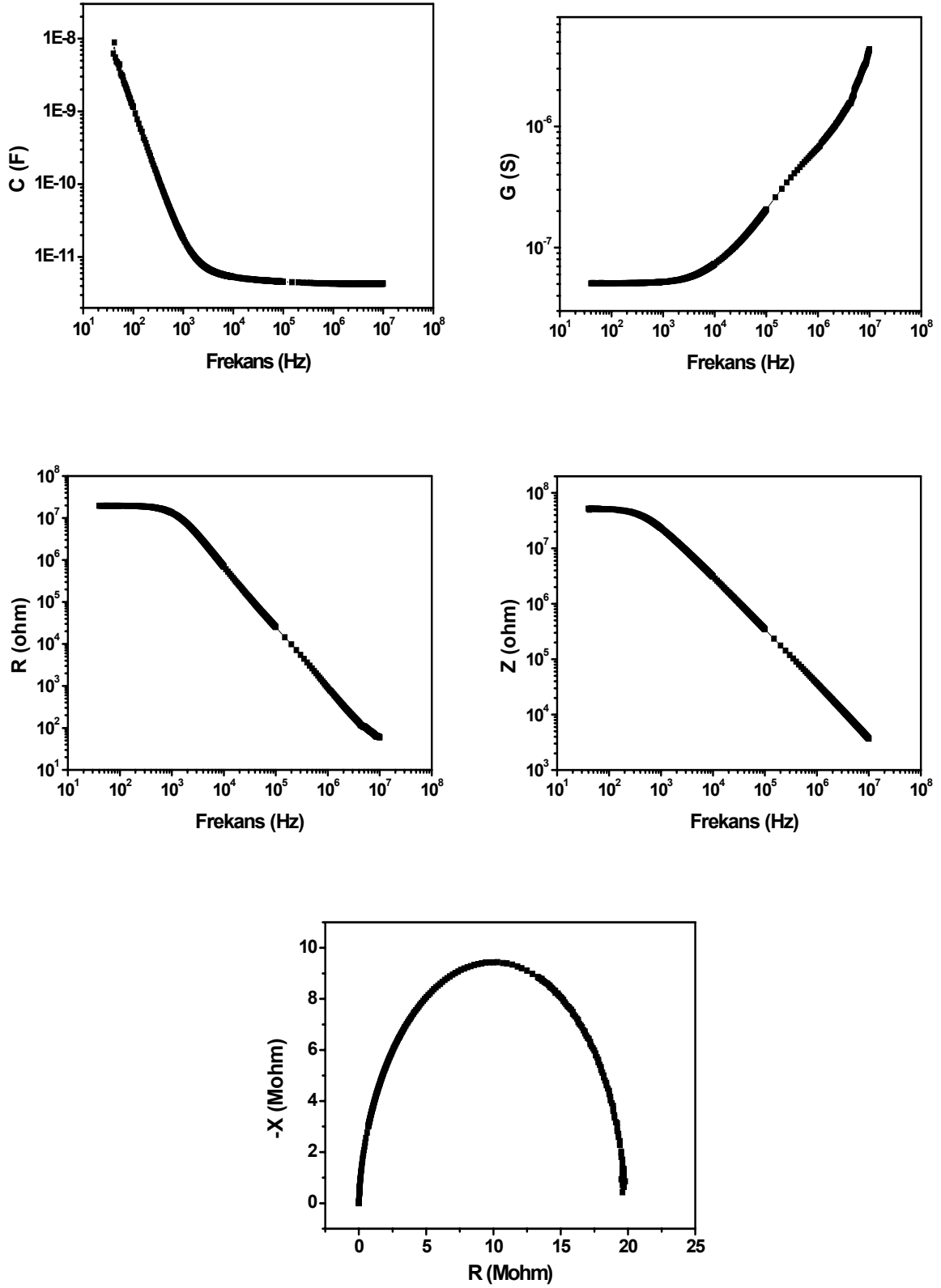
Şekil 4.8’de 1 nolu $[\text{Pc}_2\text{Lu(III)}]$ ’nin oda sıcaklığında azot akışı ortamında kapasite-frekans (C-f), ac iletkenlik-frekans (G-f), reel empedans-frekans (R-f), empedans-frekans (Z-f) ve sanal empedans- reel empedans (X-R) grafikleri verilmiştir.

Şekil 4.8’deki kapasite-frekans (C-f) grafiğinde düşük frekanslarda frekans arttıkça kapasite değeri düşmekte daha sonra sabit bir değer almaktadır.

Şekil 4.8’de ac iletkenlik-frekans (G-f) grafiğinde ac iletkenlik düşük frekanslarda (<1kHz) frekansa bağımsız ve sabit, yüksek frekanslarda ise yaklaşık lineer artmaktadır. Ac iletkenlik ile frekans arasındaki ilişkisi $\sigma_{ac} \propto \omega^s$ daha önce verilmişti. Burada s parametresini $\log \sigma_{ac} - \log \omega$ grafiğinden elde edilebilir. 1 nolu $[\text{Pc}_2\text{Lu(III)}]$ için s parametresi düşük frekanslarda (<1kHz) yaklaşık 0 ve 1kHz ile 10MHz arasında 0.54 olarak hesaplandı.

Şekil 4.8’de reel empedans-frekans (R-f) grafiğinde R düşük frekanslarda frekanstan bağımsız ve sabit, yüksek frekanslarda R frekans arttıkça azalmaktadır. Yine benzer olarak empedans-frekans ($|Z|$ -f) grafiğinde $|Z|$ düşük frekanslarda frekanstan bağımsız ve sabit, yüksek frekanslarda ise $|Z|$ lineer azalmaktadır.

Şekil 4.8’de reel empedans-sanal empedans (R-X) grafiğinde yarım daire elde edildi. LEVMRUN ve LEVMVIEW programı kullanılarak R-X grafiği (cole-cole plot) fit edildi. Bu program ile elde edilen parametreler $R=19.9\text{M}\Omega$, $C=3.43\text{pF}$ ve $\tau=0.0328\text{ms}$ ’dir.

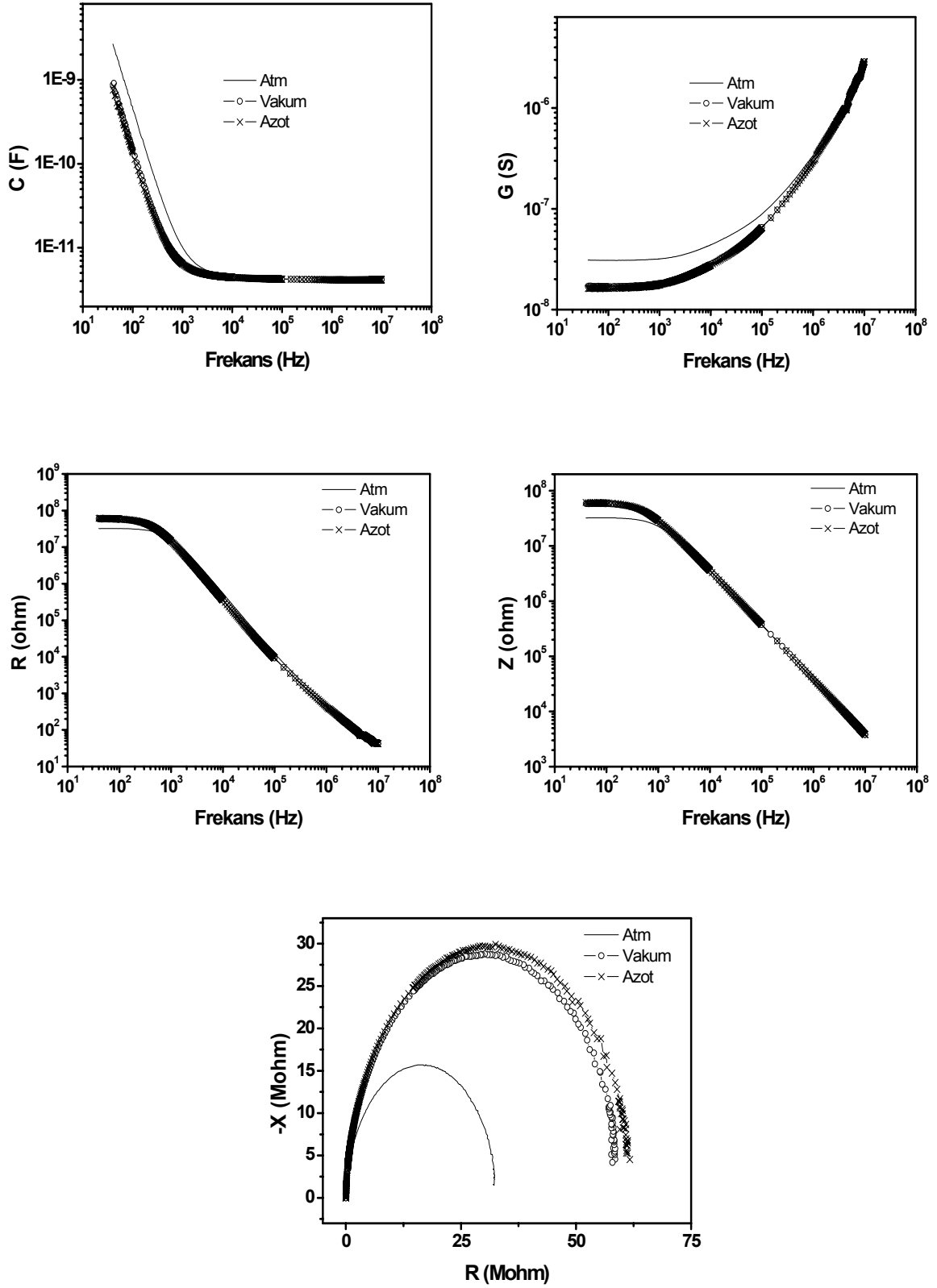


Şekil 4.8. 1 nolu $[\text{Pc}_2\text{Lu(III)}]$ 'nin oda sıcaklığında azot akışı ortamında C-f, G-f, R-f, Z-f ve X-R grafikleri.

Şekil 4.9'da 2 nolu $[Pc_2Lu(III)]$ 'nin oda sıcaklığında farklı ortamlarda (atmosfer ortamında, vakumda ve azot akışı ortamında) kapasite-frekans (C-f), ac iletkenlik-frekans (G-f), reel empedans-frekans (R-f), empedans-frekans (Z-f) ve sanal empedans- reel empedans (X-R) grafikleri verilmiştir. Şekil 4.9'daki kapasite-frekans (C-f) grafiğinde her üç ortamda da düşük frekanslarda frekans arttıkça kapasite değeri düşmekte daha sonra sabit bir değer almaktadır. Düşük frekansta azot ortamındaki kapasite, vakum ortamındaki kapasite ile hemen hemen aynı, ama atmosfer ortamındaki kapasiteden daha düşüktür. Yüksek frekanslarda ise üç ortamdaki kapasite sabit ve aynıdır.

Şekil 4.9'da ac iletkenlik-frekans (G-f) grafiğinde her üç ortamda da ac iletkenlik düşük frekanslarda ($<1kHz$) frekanstan bağımsız ve sabit, yüksek frekanslarda ise yaklaşık lineer artmaktadır. Düşük frekansta azot ortamındaki ac iletkenlik, vakum ortamındaki ac iletkenlik ile hemen hemen aynı, ama atmosfer ortamındaki ac iletkenlikten daha düşüktür. Yüksek frekanslarda ise üç ortamdaki ac iletkenlik aynıdır. Ac iletkenlik ile frekans arasındaki ilişkisi $\sigma_{ac} \propto \omega^s$ daha önce verilmişti. Burada s parametresini $\log \sigma_{ac} - \log \omega$ grafiğinden elde edilebilir. Azot akışı ortamında 2 nolu $[Pc_2Lu(III)]$ için s parametresi düşük frekanslarda ($<1kHz$) yaklaşık 0, 1kHz ile 10kHz arasında 0.2 ve 10kHz ile 10MHz arasında 0.65 olarak hesaplandı.

Şekil 4.9'da reel empedans-frekans (R-f) grafiğinde her üç ortamda da R düşük frekanslarda frekanstan bağımsız ve sabit, yüksek frekanslarda R frekans arttıkça lineer azalmaktadır. Düşük frekansta azot ortamındaki R, vakum ortamındaki R ile hemen hemen aynı, ama atmosfer ortamındaki R'den daha yüksektir. Yüksek frekanslarda ise üç ortamdaki R aynıdır. Benzer şeyler empedans-frekans ($|Z|$ -f) grafiği için de geçerlidir. Şekil 4.9'da reel empedans-sanal empedans (R-X) grafiğinde her üç ortamda da yarım daire elde edildi. Atmosfer ortamındaki yarım daire azot ve vakum ortamındaki yarım daireden daha küçüktür. LEVMRUN ve LEVMVIEW programı kullanılarak şekil 4.9'da azot akışı ortamında sanal empedans- reel empedans (R-X) grafiği fit edildi. Bu program ile elde edilen parametreler $R=61.9M\Omega$, $C=4.17pF$ ve $\tau=0.0805ms$ 'dir.

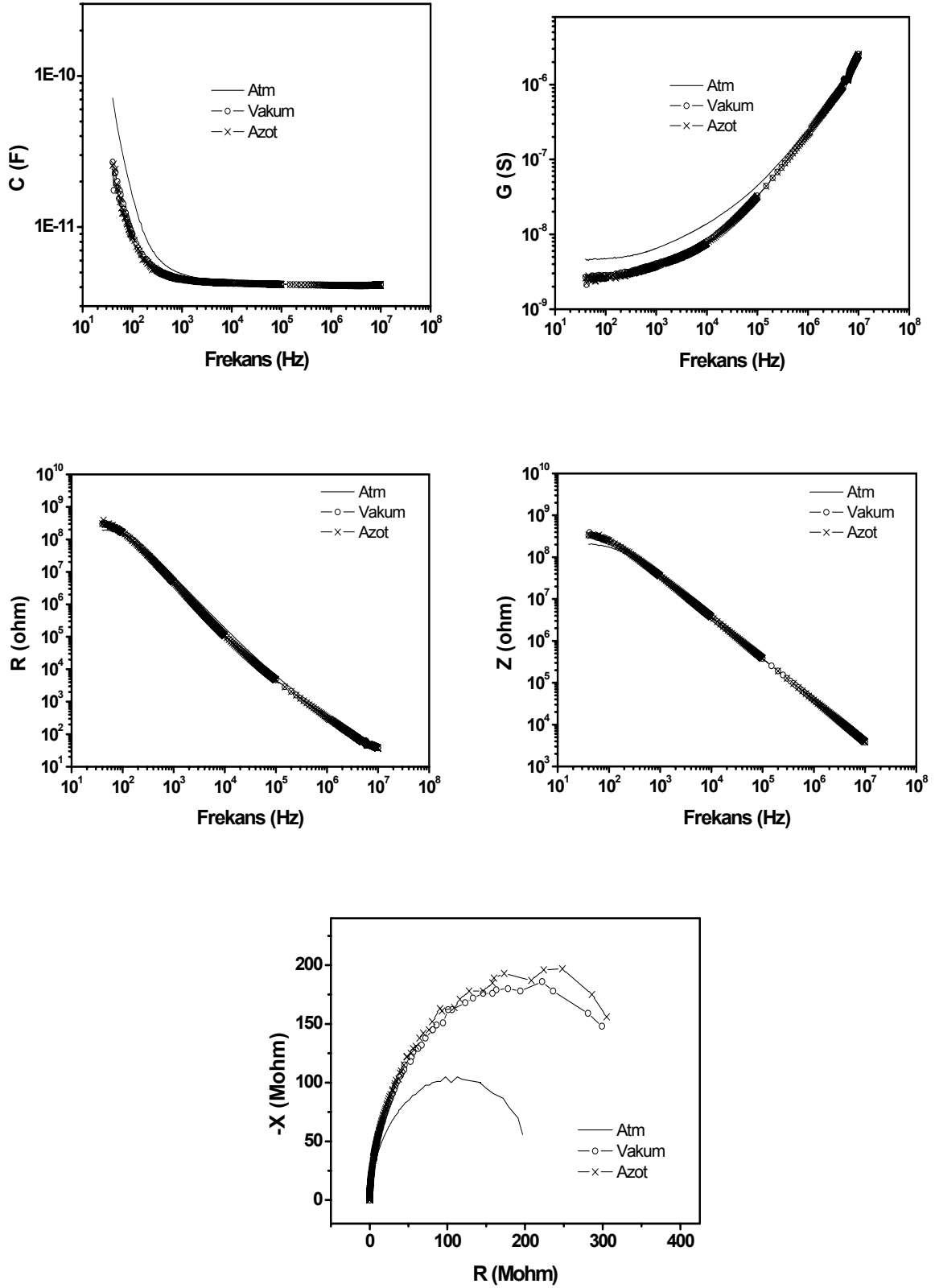


Şekil 4.9. 2 nolu $[Pc_2Lu(III)]$ 'nin oda sıcaklığında farklı ortamlarda (atmosfer ortamında, vakumda ve azot akışı ortamında) C-f, G-f, R-f, Z-f ve X-R grafikleri.

Şekil 4.10'da **3** nolu [Pc₂Lu(III)]'nin oda sıcaklığında farklı ortamlarda (atmosfer ortamında, vakumda ve azot akışı ortamında) kapasite-frekans (C-f), ac iletkenlik-frekans (G-f), reel empedans-frekans (R-f), empedans-frekans (Z-f) ve sanal empedans- reel empedans (X-R) grafikleri verilmiştir. Şekil 4.10'daki kapasite-frekans (C-f) grafiğinde her üç ortamda da düşük frekanslarda frekans arttıkça kapasite değeri düşmekte daha sonra sabit bir değer almaktadır. Düşük frekansta azot ortamındaki kapasite, vakum ortamındaki kapasite ile hemen hemen aynı, ama atmosfer ortamındaki kapasiteden daha düşüktür. Yüksek frekanslarda ise üç ortamdaki kapasite sabit ve aynıdır.

Şekil 4.10'da ac iletkenlik-frekans (G-f) grafiğinde her üç ortamda da ac iletkenlik düşük frekanslarda (<1kHz) frekanstan bağımsız ve sabit, yüksek frekanslarda ise yaklaşık lineer artmaktadır. Düşük frekansta azot ortamındaki ac iletkenlik, vakum ortamındaki ac iletkenlik ile hemen hemen aynı, ama atmosfer ortamındaki ac iletkenlikten daha düşüktür. Yüksek frekanslarda ise üç ortamdaki ac iletkenlik aynıdır. Ac iletkenlik ile frekans arasındaki ilişkisi $\sigma_{ac} \propto \omega^s$ daha önce verilmişti. Burada s parametresini $\log \sigma_{ac} - \log \omega$ grafiğinden elde edilebilir. Azot akışı ortamında **3** nolu [Pc₂Lu(III)] için s parametresi düşük frekanslarda (<1kHz) yaklaşık 0.11, 1kHz ile 10kHz arasında 0.3 ve 10kHz ile 10MHz arasında 0.82 olarak hesaplandı.

Şekil 4.10'da reel empedans-frekans (R-f) grafiğinde her üç ortamda da R düşük frekanslarda frekanstan bağımsız ve sabit, yüksek frekanslarda R frekans arttıkça lineer azalmaktadır. Düşük frekansta azot ortamındaki R, vakum ortamındaki R ile hemen hemen aynı, ama atmosfer ortamındaki R'den daha yüksektir. Yüksek frekanslarda ise üç ortamdaki R aynıdır. Benzer şeyler empedans-frekans ($|Z|$ -f) grafiği için de geçerlidir. Şekil 4.10'da reel empedans-sanal empedans (R-X) grafiğinde her üç ortamda da hemen hemen yarım daire elde edildi. Atmosfer ortamındaki yarım daire azot ve vakum ortamındaki yarım daireden daha küçüktür. LEVMRUN ve LEVMVIEW programı kullanılarak azot akışı ortamında şekil 4.10'da sanal empedans- reel empedans (R-X) grafiği fit edildi. Bu program ile elde edilen parametreler $R=390M\Omega$, $C=4.02pF$ ve $\tau=0.448ms$ 'dir.

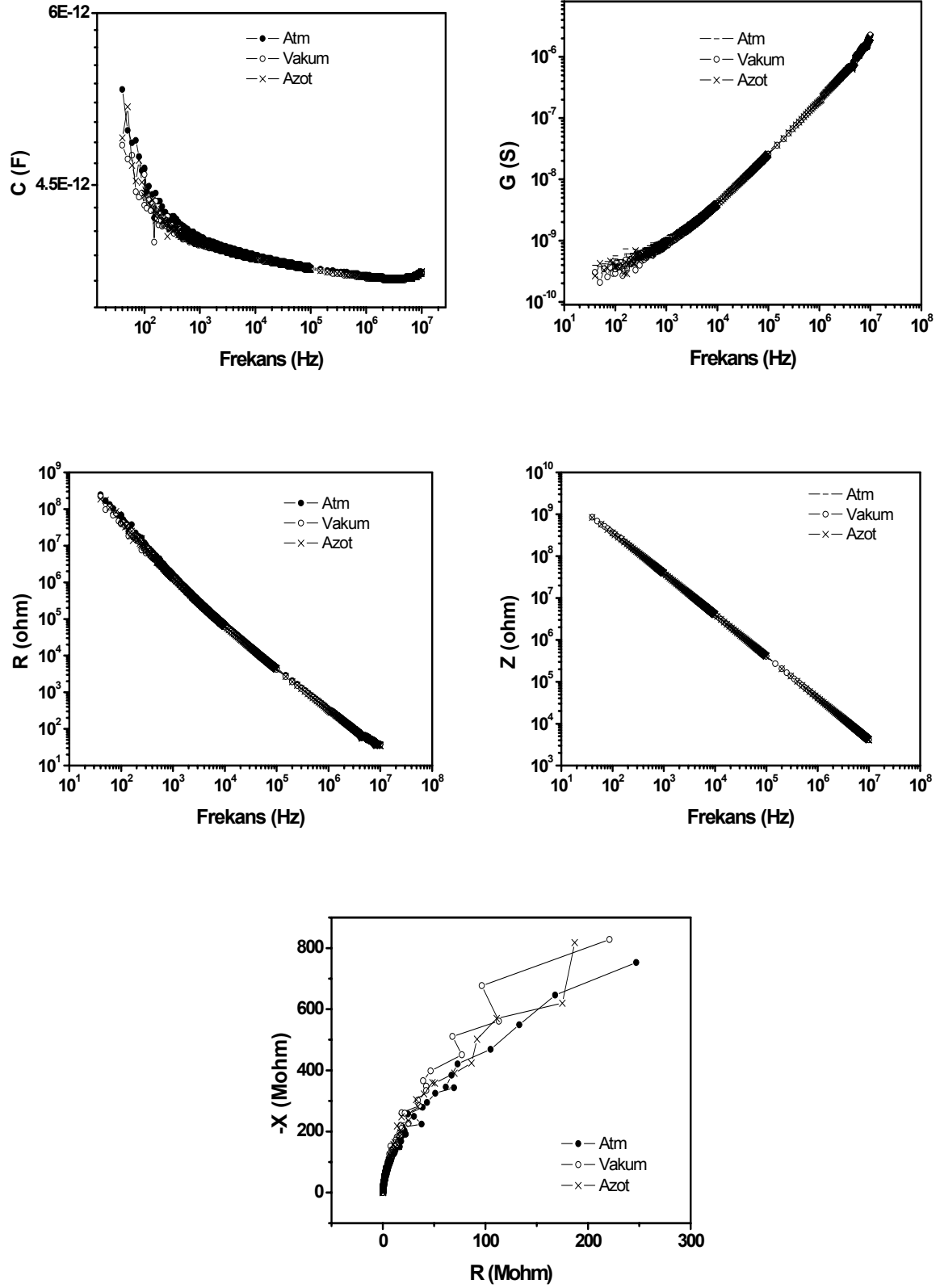


Şekil 4.10. 3 nolu $[Pc_2Lu(III)]$ 'nin oda sıcaklığında farklı ortamlarda (atmosfer ortamında, vakumda ve azot akışı ortamında) C-f, G-f, R-f, Z-f ve X-R grafikleri.

Şekil 4.11’de **5** nolu [Pc₂Lu(III)]’nin oda sıcaklığında farklı ortamlarda (atmosfer ortamında, vakumda ve azot akışı ortamında) kapasite-frekans (C-f), ac iletkenlik-frekans (G-f), reel empedans-frekans (R-f), empedans-frekans (Z-f) ve sanal empedans- reel empedans (X-R) grafikleri verilmiştir. Şekil 4.11’deki kapasite-frekans (C-f) grafiğinde her üç ortamda da düşük frekanslarda frekans arttıkça kapasite değeri düşmekte daha sonra düşüş hızı azalmaktadır. Tüm frekanslarda üç ortamdaki kapasite hemen hemen aynı elde edildi.

Şekil 4.11’de ac iletkenlik-frekans (G-f) grafiğinde her üç ortamda da ac iletkenlik tüm frekans aralığında yaklaşık lineer artmaktadır. Tüm frekans aralığında ac iletkenlik üç ortamdaki ac iletkenlik hemen hemen aynı elde edildi. Ac iletkenlik ile frekans arasındaki ilişkisi $\sigma_{ac} \propto \omega^s$ daha önce verilmişti. Burada s parametresini $\log \sigma_{ac} - \log \omega$ grafiğinden elde edilebilir. Azot akışı ortamında **5** nolu [Pc₂Lu(III)] için s parametresi düşük frekanslarda (<1kHz) yaklaşık 0.34, 1kHz ile 10kHz arasında 0.66 ve 10kHz ile 10MHz arasında 0.91 olarak hesaplandı.

Şekil 4.11’de reel empedans-frekans (R-f) grafiğinde her üç ortamda da R tüm frekans aralığında frekans arttıkça lineer azalmaktadır. Tüm frekans aralığında üç ortamdaki R aynıdır. Benzer şeyler empedans-frekans (|Z|-f) grafiği için de geçerlidir. Şekil 4.10’da reel empedans-sanal empedans (R-X) grafiğinde her üç ortamda da hemen hemen çeyrek daire elde edildi. Her üç ortamındaki çeyrek daire hemen hemen aynıdır. LEVMRUN ve LEVMVIEW programı kullanılarak şekil 4.11’de azot akışı ortamında sanal empedans- reel empedans (R-X) grafiği fit edildi. Bu program ile elde edilen parametreler R=2650MΩ, C=3.51pF ve τ=4ms’dir.

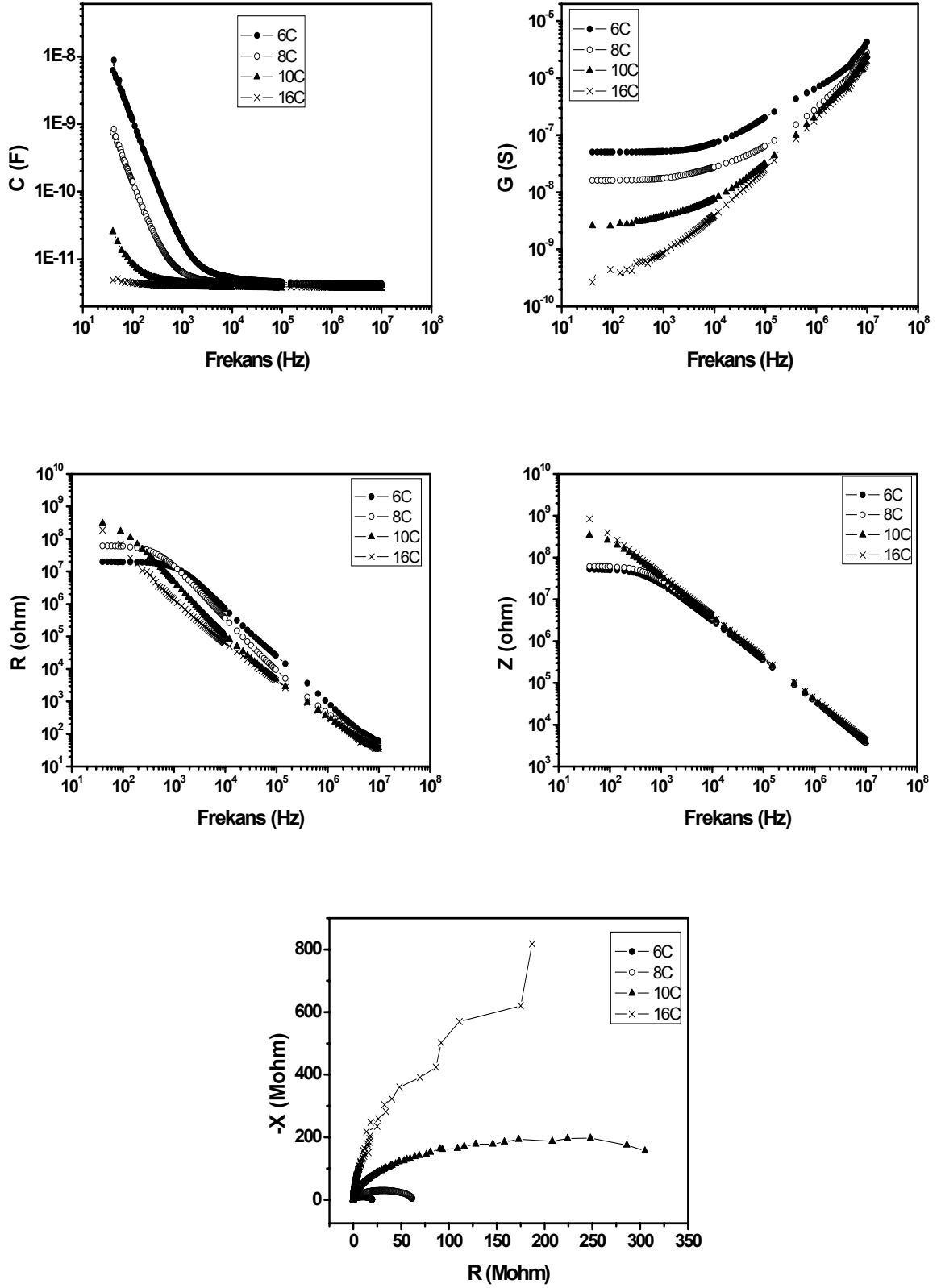


Şekil 4.11. 5 nolu $[Pc_2Lu(III)]$ 'nin oda sıcaklığında farklı ortamlarda (atmosfer ortamında, vakumda ve azot akışı ortamında) C-f, G-f, R-f, Z-f ve X-R grafikleri.

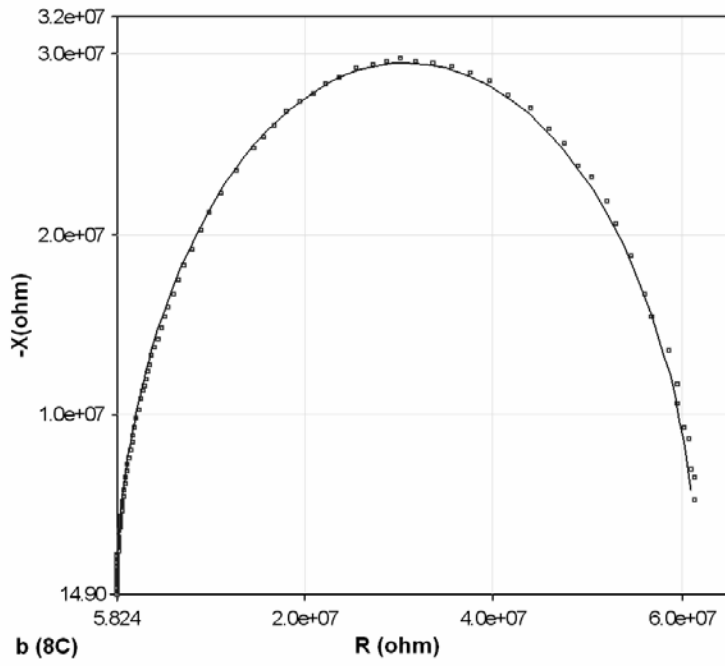
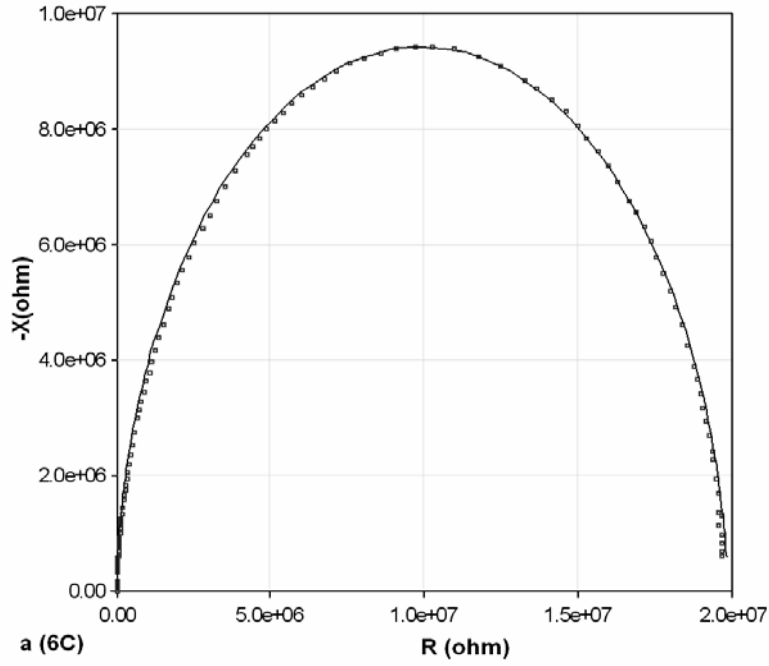
Şekil 4.12’de **1, 2, 3** ve **5** nolu $[\text{Pc}_2\text{Lu(III)}]$ ’lerin oda sıcaklığında azot akışı ortamında kapasite-frekans (C-f), ac iletkenlik-frekans (G-f), reel empedans-frekans (R-f), empedans-frekans (Z-f) ve sanal empedans- reel empedans (X-R) grafikleri verilmiştir.

Düşük frekanslarda ($<10\text{kHz}$) şekil 4.12’deki kapasite-frekans (C-f) grafiğinde alkil zincirindeki karbon sayısı arttıkça kapasite azalmaktadır. Yüksek frekanslarda kapasite alkil zincirindeki karbon sayısından bağımsız olduğu görülmektedir. Ölçülen frekans aralığında şekil 4.12’deki ac iletkenlik-frekans (G-f) grafiğinde alkil zincirindeki karbon sayısı arttıkça ac iletkenlik azalmaktadır.

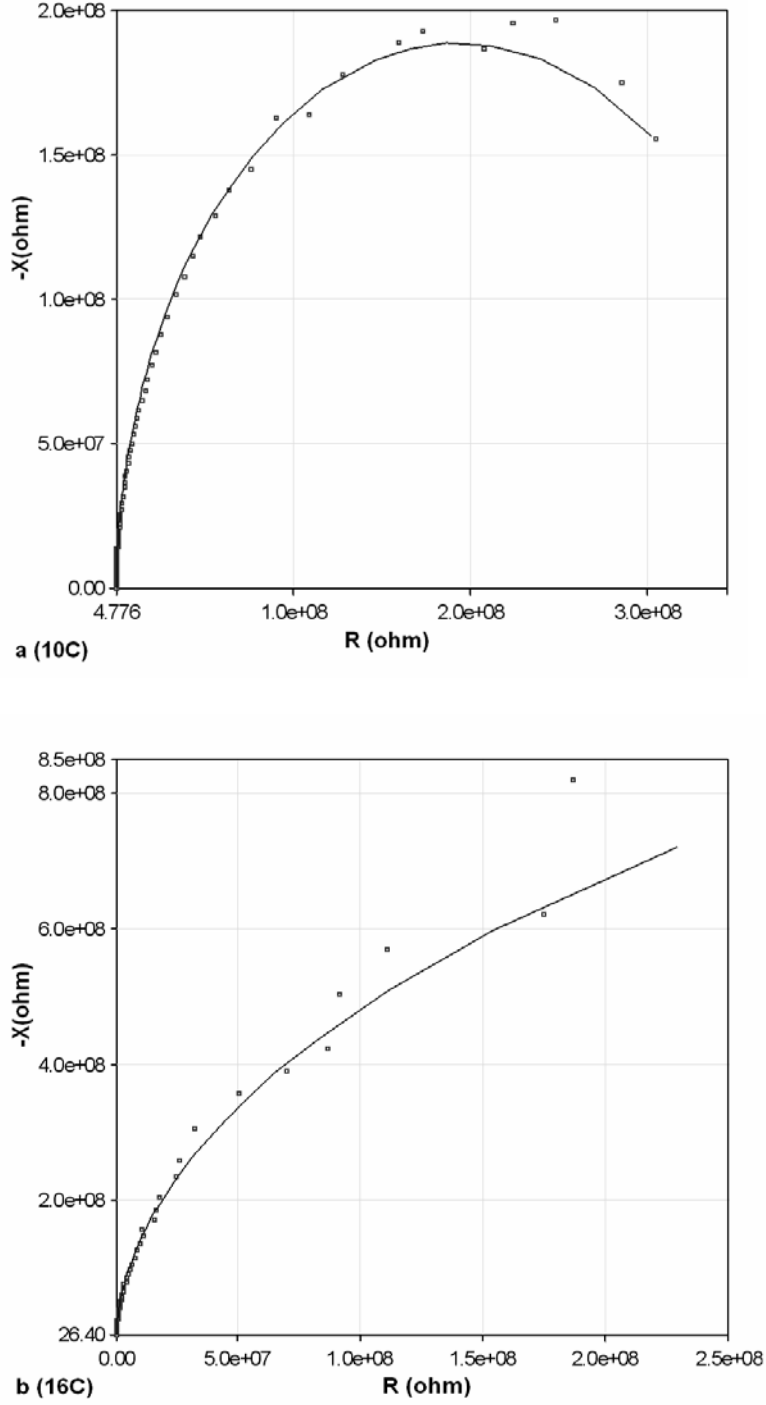
Düşük frekanslarda ($<10\text{kHz}$) şekil 4.12’deki empedans-frekans (Z-f) grafiğinde alkil zincirindeki karbon sayısı arttıkça empedans (Z) artmaktadır. Yüksek frekanslarda empedans alkil zincirindeki karbon sayısından bağımsız olduğu görülmektedir. Şekil 4.12’deki Sanal empedans- reel empedans (X-R) grafiğinde alkil zincirindeki karbon sayısı arttıkça grafikteki yarım dairenin yarıçapı artmaktadır.



Şekil 4.12. 1, 2, 3 ve 5 nolu $[Pc_2Lu(III)]$ 'lerin oda sıcaklığında azot akışı ortamında C-f, G-f, R-f, Z-f ve X-R grafikleri.

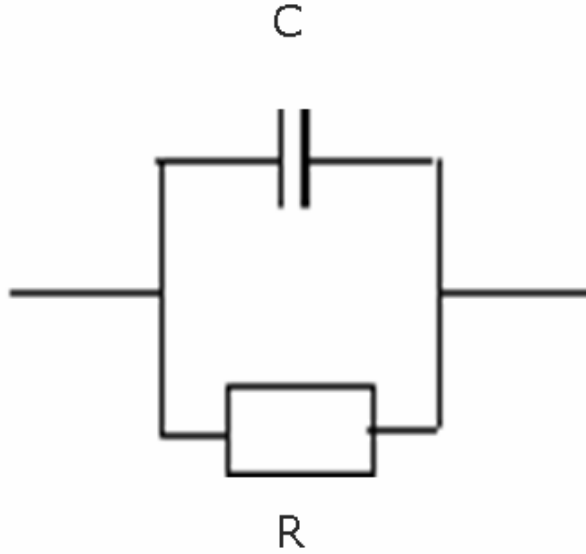


Şekil 4.13. 1 ve 2 nolu $[\text{Pc}_2\text{Lu}(\text{III})]$ 'lerin oda sıcaklığında azot akışı ortamında LEVMRUN ve LEVMVIEW programı kullanılarak fit edilen X-R grafikleri, burada noktalar ölçüm datalarını, çizgi ise fit sonucunu göstermektedir.



Şekil 4.14. 3 ve 5 nolu $[\text{Pc}_2\text{Lu(III)}]$ 'lerin oda sıcaklığında azot akışı ortamında LEVMRUN ve LEVMVIEW programı kullanılarak fit edilen X-R grafikleri, burada noktalar ölçüm datalarını, çizgi ise fit sonucunu göstermektedir.

Şekil 4.13 ve şekil 4.14’de sırasıyla **1** ve **2** ile **3** ve **5** nolu $[\text{Pc}_2\text{Lu(III)}]$ ’lerin oda sıcaklığında azot akışı ortamında LEVMRUN ve LEVMVIEW programı kullanılarak fit edilen X-R grafikleri gösterilmektedir. Fit programı ile elde edilen eşdeğer devre $[\text{Pc}_2\text{Lu(III)}]$ komplekslerin hepsi için aşağıdaki şekildedir. Eşdeğer devredeki R ve C parametreleri her bir $[\text{Pc}_2\text{Lu(III)}]$ için farklı olarak elde edildi.



Şekil 4.15. LEVMRUN ve LEVMVIEW programı kullanılarak fit edilen X-R grafikleri için önerilen eşdeğer devre.

Tablo 4.4’de oda sıcaklığında farklı ortamlarda (atmosfer ortamında, vakumda ve azot akışı ortamında) **1**, **2**, **3** ve **5** nolu $[\text{Pc}_2\text{Lu(III)}]$ ’lerin LEVMRUN ve LEVMVIEW programı kullanılarak sanal empedans-reel empedans (R-X) grafikleri fit edilerek elde edilen direnç (R), kapasite (C) ve durulma zamanı (τ) parametreleri verilmiştir. Eşdeğer devreler için elde edilen R ve τ değerleri alkil zincirindeki karbon sayısı arttıkça artmaktadır. Her madde için elde edilen kapasite değeri üç ortamda da birbirine yakın elde edildi. Her madde için azot akışı ortamındaki R ve τ değerleri vakum ortamındaki R ve τ değerlerine yakın ama atmosfer ortamındaki R ve τ değerlerinden küçüktür.

Daha önce literatürde başka ftalosiyanınlar için eşdeğer devreleri ve eşdeğer devredeki elemanların büyüklüğü bulunmuştu. Bunlardan bir tanesi kurşun ve vanadyl ftalosiyanın için farklı ortamlarda eşdeğer devreleri elde edildi. [G. L.

Pakhomov et al, 2002] Ayrıca bakır ftalosiyanın ve bileşikleri için cole-cole plotları ve eşdeğer devre parametreleri verilmiştir. [G. L. Pakhomov et al, 1997]

Tablo 4.4. [Pc₂Lu(III)] komplekslerinin oda sıcaklığında farklı ortamlarda (atmosfer ortamında, vakumda ve azot akışı ortamında) fit programı ile elde edilen R, C ve τ parametreleri.

Madde	Atmosfer ortamında			Vakum ortamında			Azot akışı ortamında		
	R(M Ω)	C(pF)	τ (ms)	R(M Ω)	C(pF)	τ (ms)	R(M Ω)	C(pF)	τ (ms)
1	--	--	--	--	--	--	19.9	3.43	0.0328
2	32.7	4.44	0.043	60.2	3.77	0.0711	61.9	4.17	0.0805
3	220	3.51	0.209	385	4.02	0.448	390	4.02	0.448
5	2550	2.54	4.47	3250	3.21	4.78	2650	3.51	4

Ac iletkenlik ile frekans arasındaki ilişkisi $\sigma_{ac} \propto \omega^s$ daha önce verilmişti. Burada s parametresini $\log \sigma_{ac} - \log \omega$ grafiğinden elde edilebilir. Oda sıcaklığında farklı ortamlarda (atmosfer ortamında, vakumda ve azot akışı ortamında) 1, 2, 3 ve 5 nolu [Pc₂Lu(III)]'lerin s parametreleri tablo 4.5'de verilmiştir. Görüldüğü gibi s parametresi 1'den küçük bir değer almaktadır. Belirtilen frekans aralığında s parametresi alkil zincirindeki karbon sayısı arttıkça artmaktadır.

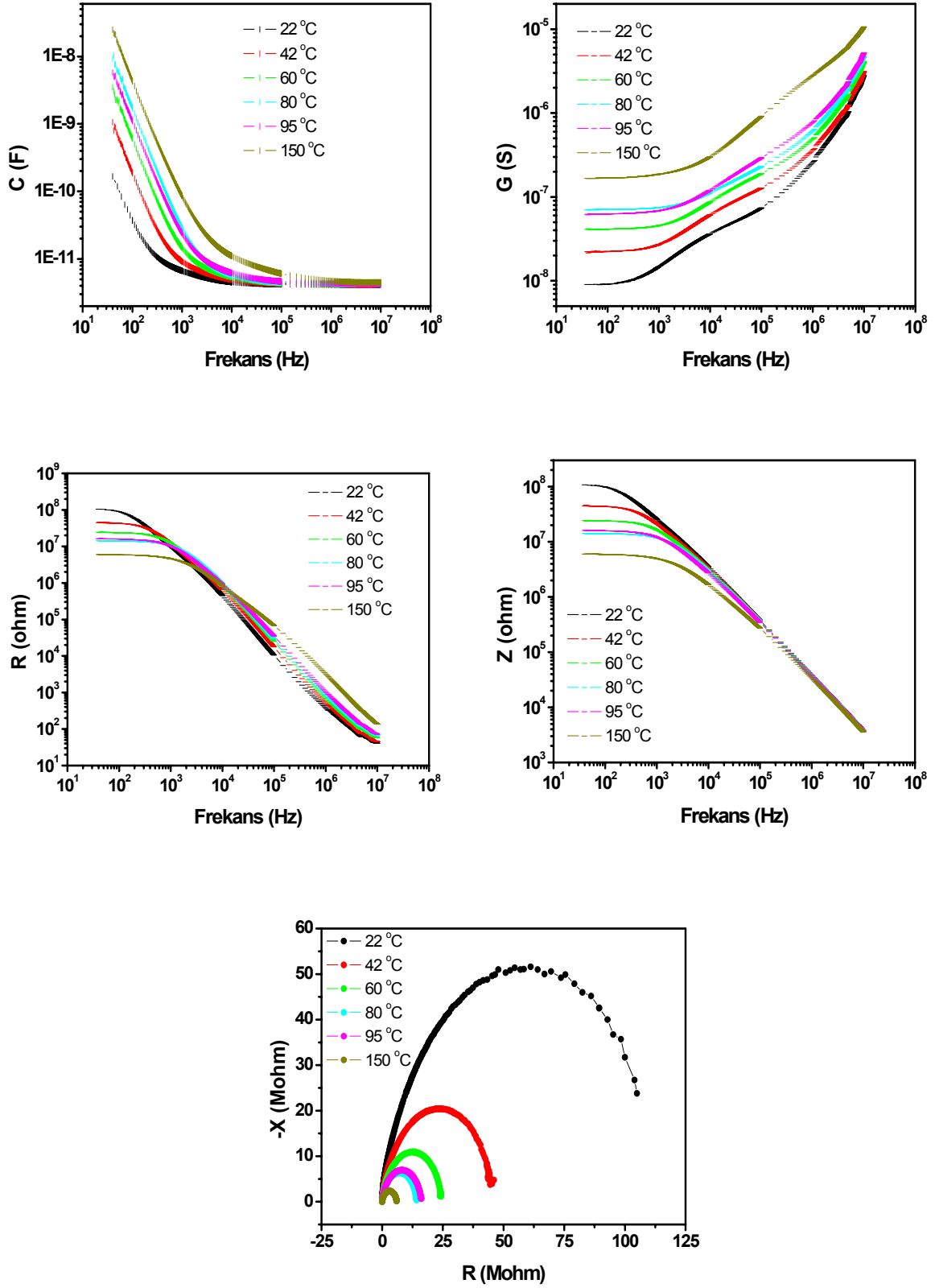
Tablo 4.5. [Pc₂Lu(III)] komplekslerinin oda sıcaklığında farklı ortamlarda (atmosfer ortamında, vakumda ve azot akışı ortamında) fit programı ile elde edilen R, C ve τ parametreleri.

Madde	s parametresi (<1kHz)			s parametresi (1kHz-10kHz)			s parametresi (10kHz-10MHz)		
	Atm	Vak	Azot	Atm	Vak	Azot	Atm	Vak	Azot
1			0			0.16			0.54
2	0	0	0	0.15	0.2	0.2	0.58	0.65	0.65
3	0.11	0.14	0.14	0.33	0.31	0.32	0.74	0.82	0.82
5	0.32	0.4	0.34	0.64	0.68	0.66	0.86	0.88	0.88

Şekil 4.16'de 2 nolu $[Pc_2Lu(III)]$ 'nin azot akışı ortamında, ısıtıcı akım ölçümlerinde elde edilen faz geçiş sıcaklıklarının maksimum ve minimum noktalarında, kapasite-frekans (C-f), ac iletkenlik-frekans (G-f), reel empedans-frekans (R-f), empedans-frekans (Z-f) ve sanal empedans-reel empedans (X-R) grafikleri verilmiştir.

Düşük frekanslarda ($<10kHz$) kapasite-frekans (C-f) grafiğinde sıcaklık arttıkça normalde kapasite artmaktadır. Ancak ısıtıcı akım ölçümlerindeki faz geçiş sıcaklıklarının maksimum noktalarında kapasite artmakta, minimum noktalarda ise azalmaktadır. Şekilden de görüldüğü gibi $90^{\circ}C$ 'deki kapasite $80^{\circ}C$ 'deki kapasiteden daha düşüktür. Yüksek frekanslarda kapasite sıcaklıktan bağımsız olduğu görülmektedir. Ac iletkenlik-frekans (G-f) grafiğinde sıcaklık arttıkça ac iletkenlik, ısıtıcı akım ölçümlerinde elde edilen faz geçiş sıcaklıklarının maksimum ve minimum noktalarına paralel olarak değişmektedir.

Düşük frekanslarda ($<10kHz$) empedans-frekans (Z-f) grafiğinde sıcaklık arttıkça empedans (Z) normalde azalmaktadır. Ama ısıtıcı akım ölçümlerindeki faz geçiş sıcaklıklarının maksimum noktalarında empedans azalmakta, minimum noktalarda ise artmaktadır. Yüksek frekanslarda empedans sıcaklıktan bağımsız olduğu görülmektedir. Sanal empedans- reel empedans (X-R) grafiğinde sıcaklık arttıkça grafikteki yarım dairenin yarıçapı genel olarak azalmaktadır. Ama ısıtıcı akım ölçümlerindeki faz geçiş sıcaklıklarının maksimum noktalarında yarım dairenin yarıçapı azalmakta, minimum noktalarda ise artmaktadır.

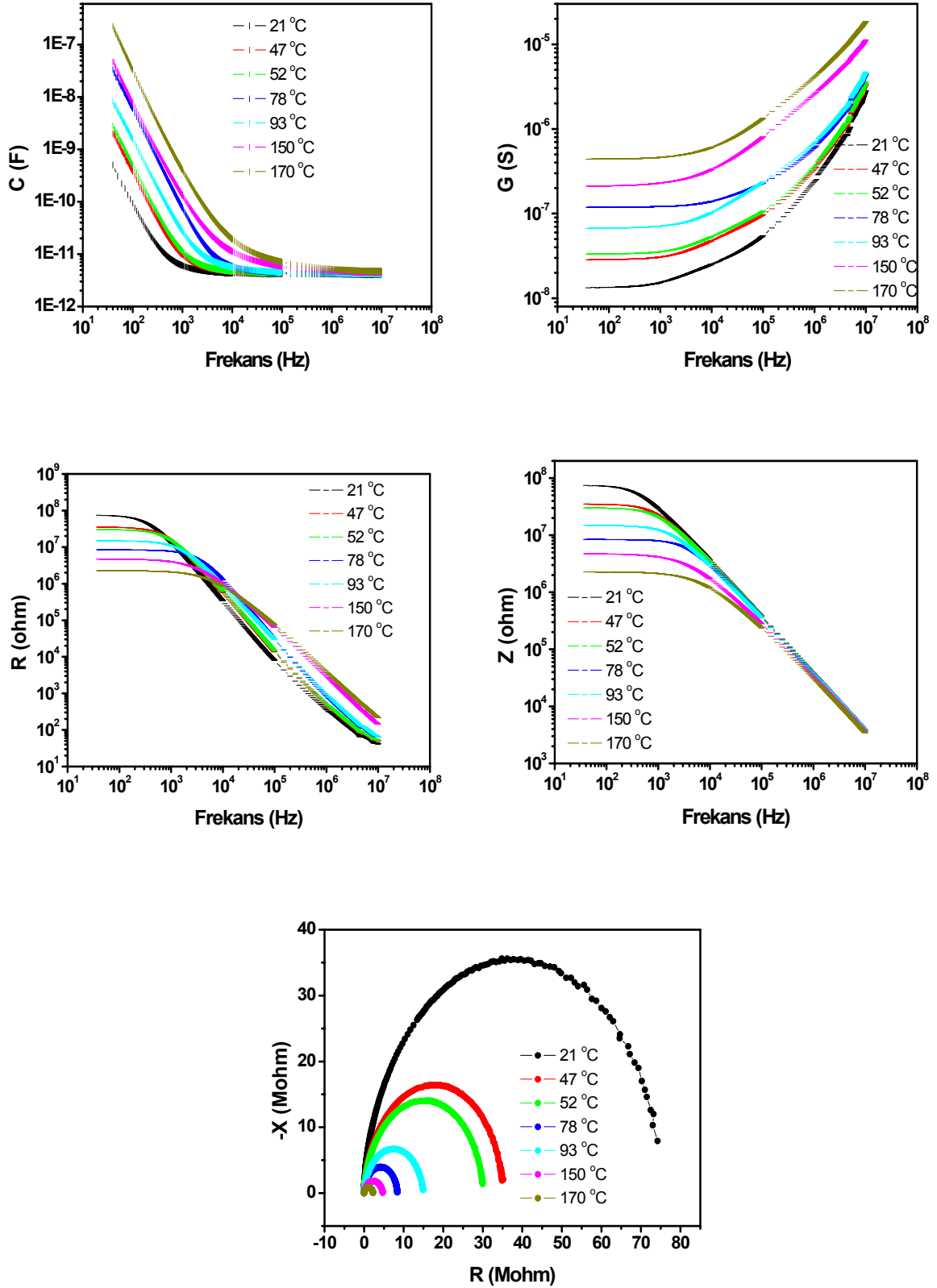


Şekil 4.16. 2 nolu $[Pc_2Lu(III)]$ 'nin azot akışı ortamında ısıtıcı ısıtıcı akım ölçümlerinde elde edilen faz geçiş sıcaklıklarının maksimum ve minimum noktalarında C-f, G-f, R-f, Z-f ve X-R grafikleri.

Şekil 4.17’de **3** nolu $[\text{Pc}_2\text{Lu(III)}]$ ’nin azot akışı ortamında, ısıt uyarımlı akım ölçümlerinde elde edilen faz geçiş sıcaklıklarının maksimum ve minimum noktalarında, kapasite-frekans (C-f), ac iletkenlik-frekans (G-f), reel empedans-frekans (R-f), empedans-frekans (Z-f) ve sanal empedans- reel empedans (X-R) grafikleri verilmiştir. Sanal empedans- reel empedans (X-R) grafiğinde 21°C ’deki yarım daire daha önce azot ortamında oda sıcaklığında ölçtüğümüz ve şekil 4.10’da gösterilen Sanal empedans- reel empedans (X-R) grafiğindeki yarım daireden daha küçük yarı çapa sahiptir. Bunun nedeni 3 nolu örneğin bir süre (2-3 gün) hava ortamında kaldıktan sonra ölçümün alınmasından kaynaklanmaktadır.

Düşük frekanslarda ($<10\text{kHz}$) kapasite-frekans (C-f) grafiğinde sıcaklık arttıkça normalde kapasite artmaktadır. Ancak ısıt uyarımlı akım ölçümlerindeki faz geçiş sıcaklıklarının maksimum noktalarında kapasite artmakta, minimum noktalarda ise azalmaktadır. Şekilden de görüldüğü gibi 93°C ’deki kapasite 78°C ’deki kapasiteden daha düşüktür. Yüksek frekanslarda kapasite sıcaklıktan bağımsız olduğu görülmektedir. Ac iletkenlik-frekans (G-f) grafiğinde sıcaklık arttıkça ac iletkenlik, ısıt uyarımlı akım ölçümlerinde elde ettiğimiz faz geçiş sıcaklıklarının maksimum ve minimum noktalarına paralel olarak değişmektedir.

Düşük frekanslarda ($<10\text{kHz}$) empedans-frekans (Z-f) grafiğinde sıcaklık arttıkça empedans (Z) normalde azalmaktadır. Ama ısıt uyarımlı akım ölçümlerindeki faz geçiş sıcaklıklarının maksimum noktalarında empedans azalmakta, minimum noktalarda ise artmaktadır. Yüksek frekanslarda empedans sıcaklıktan bağımsız olduğu görülmektedir. Sanal empedans- reel empedans (X-R) grafiğinde sıcaklık arttıkça grafikteki yarım dairenin yarıçapı genel olarak azalmaktadır. Ama ısıt uyarımlı akım ölçümlerindeki faz geçiş sıcaklıklarının maksimum noktalarında yarım dairenin yarıçapı azalmakta, minimum noktalarda ise artmaktadır.

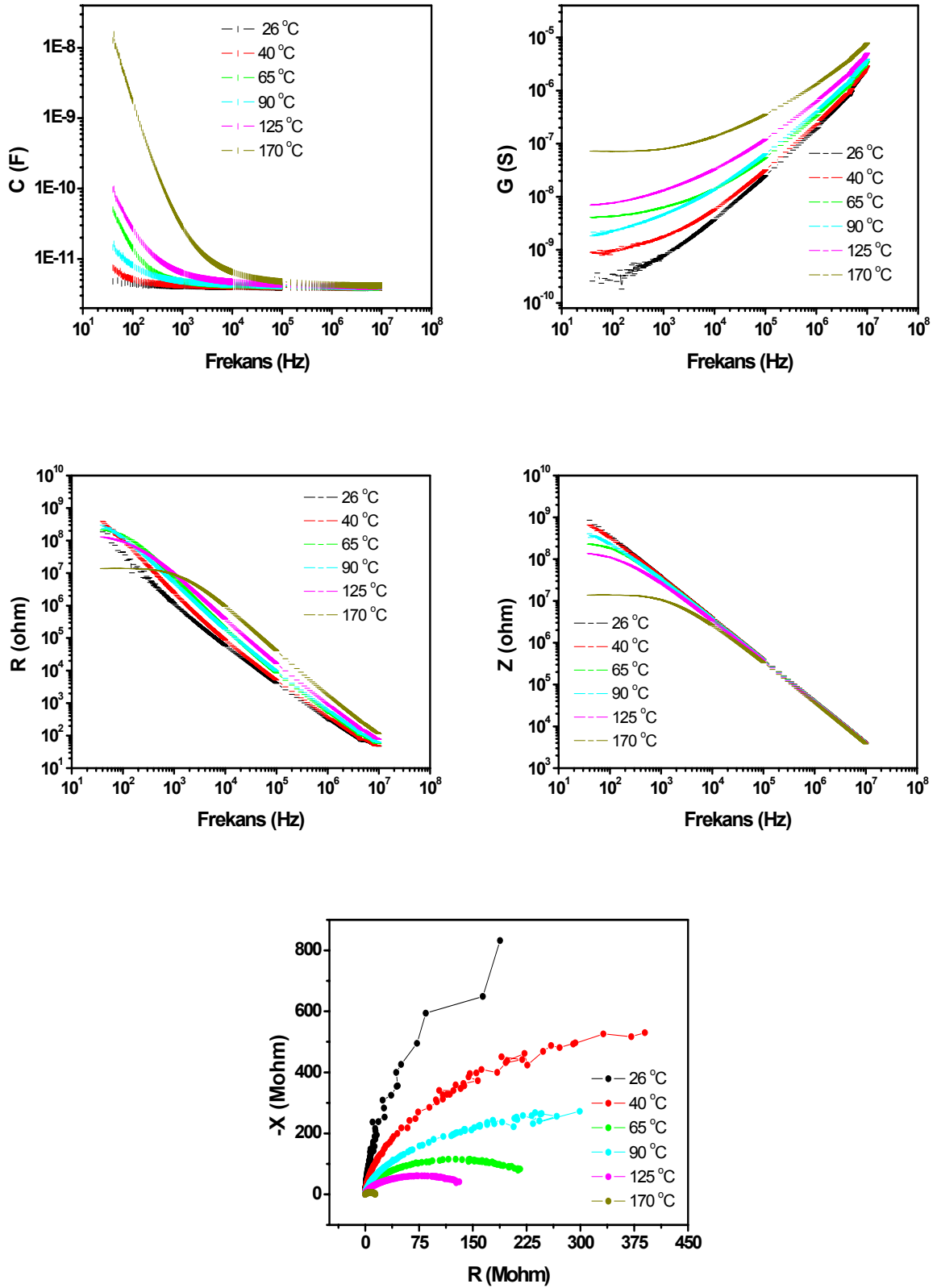


Şekil 4.17. 3 nolu $[Pc_2Lu(III)]$ 'nin azot akışı ortamında ısıtıcı ısıtıcı akım ölçümlerinde elde edilen faz geçiş sıcaklıklarının maksimum ve minimum noktalarında C-f, G-f, R-f, Z-f ve X-R grafikleri.

Şekil 4.18’de 5 nolu $[\text{Pc}_2\text{Lu(III)}]$ ’nin azot akışı ortamında, ısı ı uyarımlı akım ölçümlerinde elde edilen faz geğış sıcaklıklarının maksimum ve minimum noktalarında, kapasite-frekans (C-f), ac iletkenlik-frekans (G-f), reel empedans-frekans (R-f), empedans-frekans (Z-f) ve sanal empedans- reel empedans (X-R) grafikleri verilmiştir.

Düşük frekanslarda ($<10\text{kHz}$) kapasite-frekans (C-f) grafiğinde sıcaklık arttıkça normalde kapasite artmaktadır. Ancak ısı ı uyarımlı akım ölçümlerindeki faz geğış sıcaklıklarının maksimum noktalarında kapasite artmakta, minimum noktalarda ise azalmaktadır. Şekilden de görüldüğü gibi 90°C ’deki kapasite 65°C ’deki kapasiteden daha düşüktür. Yüksek frekanslarda kapasite sıcaklıktan bağımsız olduğı görülmektedir. Ac iletkenlik-frekans (G-f) grafiğinde sıcaklık arttıkça ac iletkenlik, ısı ı uyarımlı akım ölçümlerinde elde ettiğimiz faz geğış sıcaklıklarının maksimum ve minimum noktalarına paralel olarak değışmektedir.

Düşük frekanslarda ($<10\text{kHz}$) empedans-frekans (Z-f) grafiğinde sıcaklık arttıkça empedans (Z) normalde azalmaktadır. Ama ısı ı uyarımlı akım ölçümlerindeki faz geğış sıcaklıklarının maksimum noktalarında empedans azalmakta, minimum noktalarda ise artmaktadır. Yüksek frekanslarda empedans sıcaklıktan bağımsız olduğı görülmektedir. Sanal empedans- reel empedans (X-R) grafiğinde sıcaklık arttıkça grafikteki yarım dairenin yarıçapı genel olarak azalmaktadır. Ama ısı ı uyarımlı akım ölçümlerindeki faz geğış sıcaklıklarının maksimum noktalarında empedans azalmakta, minimum noktalarda ise artmaktadır.



Şekil 4.18. 5 nolu $[Pc_2Lu(III)]$ 'nin azot akışı ortamında ısıtılma ortamı akım ölçümlerinde elde edilen faz geçiş sıcaklıklarının maksimum ve minimum noktalarında C-f, G-f, R-f, Z-f ve X-R grafikleri.

5 SONUÇ VE YORUM

Beş farklı uzunlukta alkil zincirine (SC_6H_{13} - $\text{SC}_{16}\text{H}_{33}$) sahip tetra lutesyum bis-ftalosiyanın $[\text{Pc}_2\text{Lu}(\text{III})]$ komplekslerinin püskürtme (jet-spray) yöntemiyle ince filmleri oluşturulmuş ve elde edilen bulgulardan elektriksel özellikleri hakkında aşağıdaki sonuçlara varılmıştır.

1. Isıl Uyarımlı Akım Karakteristiği

- $[\text{Pc}_2\text{Lu}(\text{III})]$ komplekslerinin katı, yalancı sıvı ve sıvı kristal faz geçişleri ısıl uyarımlı akım karakteristiği ile belirlenebilir.
- $[\text{Pc}_2\text{Lu}(\text{III})]$ komplekslerinin ısıl uyarımlı akım ölçümlerinden elde edilen $\ln I-1000/T$ grafiklerinden aktivasyon enerjileri belirlendi. Katı faz bölgesinde $[\text{Pc}_2\text{Lu}(\text{III})]$ komplekslerinin aktivasyon enerjileri 0.12-0.38 aralığında elde edildi. $[\text{Pc}_2\text{Lu}(\text{III})]$ komplekslerinin sırasıyla büyükten küçüğe doğru yalancı sıvı, sıvı kristal ve katı faz bölgesindeki aktivasyon enerjileri bulundu.
- $[\text{Pc}_2\text{Lu}(\text{III})]$ komplekslerinin alkil zincirindeki karbon sayısı arttıkça katı faz bölgesindeki aktivasyon enerjileri de artmaktadır.

2. I-V Karakteristiği

- $[\text{Pc}_2\text{Lu}(\text{III})]$ kompleksleri için oda sıcaklığında farklı ortamlarda (atmosfer ortamında, vakumda ve azot akışı ortamında) dc elektriksel iletkenlik değerleri 1.45×10^{-5} - 9.96×10^{-9} S/cm aralığında elde edildi.
- $[\text{Pc}_2\text{Lu}(\text{III})]$ kompleksleri için oda sıcaklığında atmosfer ortamındaki dc elektriksel iletkenlik, vakumda ($\sim 2 \times 10^{-2}$ mbar) ve azot akış ortamındaki iletkenlikten daha yüksek elde edildi. Ayrıca tüm maddeler için oda sıcaklığında vakumda (yaklaşık 2×10^{-2} mbar) ve azot akış ortamındaki dc elektriksel iletkenlik değeri birbirine yakın elde edildi. Atmosfer ortamında

[Pc₂Lu(III)] komplekslerinin dc elektriksel iletkenliklerinin yüksek çıkması ortamdaki gazlardan (oksijen gibi) ve nemden kaynaklanmaktadır.

- Isıtmadan önce [Pc₂Lu(III)] komplekslerinin dc elektriksel iletkenlikleri, ısıtmadan sonraki iletkenliklerinden düşük elde edildi. Isıtmadan sonra daha düşük dc elektriksel iletkenliğin elde edilmesi bu maddelerin sütunlu sıvı kristal faza sahip olması ile açıklanabilir.
- [Pc₂Lu(III)] komplekslerinin alkil zincirindeki karbon sayısı arttıkça oda sıcaklığındaki iletkenlikleri azalmaktadır.
- [Pc₂Lu(III)] komplekslerinin azot akışı ortamında, ısıtma uyarımlı akım ölçümlerindeki faz geçiş sıcaklıklarının maksimum ve minimum noktalarında dc iletkenlik değerleri ısıtma uyarımlı akım karakteristiği ile paralellik göstermektedir.

3. Ac Karakteristiği

- [Pc₂Lu(III)] komplekslerinin alınan tüm kapasite ölçümlerinde frekans arttıkça kapasite değeri düşmekte (düşük frekanslarda) daha sonra sabit bir değer almaktadır.
- [Pc₂Lu(III)] komplekslerinin alınan tüm ac iletkenlik ölçümleri düşük frekanslarda (<1kHz) frekanstan bağımsız ve sabit, yüksek frekanslarda ise yaklaşık lineer artmaktadır. Ac ölçümlerinde üstel s parametresi 0-0.9 arasında elde edildi. Oda sıcaklığında elde edilen s parametresi, alkil zincirindeki karbon sayısı arttıkça artmaktadır.
- [Pc₂Lu(III)] komplekslerinin azot akışı ortamında, ısıtma uyarımlı akım ölçümlerindeki faz geçiş sıcaklıklarının maksimum ve minimum noktalarında ac iletkenlik değerleri ısıtma uyarımlı akım karakteristiği ile paralellik göstermektedir.

- $[Pc_2Lu(III)]$ komplekslerinin geneli için oda sıcaklığında farklı ortamlarda alınan reel empedans (R) ölçümleri düşük frekanslarda frekanstan bağımsız ve sabit, yüksek frekanslarda reel empedans (R) frekans arttıkça azalmaktadır.
- $[Pc_2Lu(III)]$ komplekslerinin geneli için oda sıcaklığında farklı ortamlarda alınan empedans ($|Z|$) ölçümleri düşük frekanslarda frekanstan bağımsız ve sabit, yüksek frekanslarda ise $|Z|$ lineer azalmaktadır.. Empedans, ac iletkenliğin tam tersi olduğu görülmektedir.
- $[Pc_2Lu(III)]$ komplekslerinin alınan tüm sanal empedans (X), reel empedans (R) ölçümlerinin R-X (cole cole plot) grafiklerinde yarım daire elde edildi. LEVMRUN ve LEVMVIEW programı kullanılarak sanal empedans- reel empedans (R-X) grafiği fit edildi. Bu program ile elde edilen eşdeğer devre birbirine paralel bağlı bir direnç ve bir kapasiteden oluşmaktadır.
- Fit programı ile elde edilen direnç (R) ve durulma zamanı (τ) alkil zincirindeki karbon sayısı arttıkça artmaktadır.

KAYNAKLAR

1. J. G. Simmons, J. Phys. D: Appl. Phys. 4 (1971) 613–657
2. J. J. Andre, K. Holczer, P. Petit, M. T. Riou, C. Clarisse, R. Even, M. Fourmigue and J. Simon, Chemical Physics Letters, 115 (1985) 463–466
3. P. Turek, P. Petit, J.J. Andre, J. Simon, R. Even, B. Boudjema, G. Guillaud, and M. Maitrot, J. Am. Chem. Soc. 109 (1987) 5119–5122
4. S. R. Elliott, Advances in Physics 36 (1987) 135–218
5. Z. Belarbi, M. Maitrot, K. Ohta, J. Simon, J. J. Andre and P. Petit, Chem. Phys. Letters, 143 (1988) 400–403
6. W. Snow and W. R. Barger, “Phthalocyanine Films in Chemical Sensors”, Vol. 5, Ed. C. C. Leznoff and A. B. P. Lever, VCH, New York 1989
7. J. Padilla and W. E. Hatfield, Synthetic Metals, 29 (1989) F45-F50
8. Z. Belarbi, C. Sirlin, J. Simon, J.-J. Andre, J. Phys. Chem. 93 (1989) 8105–8110
9. C. Clarisse, M. T. Riou and S. Robinet, Synthetic Metals, 38 (1990) 121–126
10. G. Guillaud, M. Al Sadoun, M. Maitrot, J. Simon and M. Bouvet, Chem. Phys. Letters, 167 (1990) 503–506
11. T. Enokida, S. Yamamoto and R. Hirohashi, Journal of Applied Physics, 70 (1991) 5000–5003
12. T. G. Abdel-Malik, International Journal of Electronics, 72 (1992) 409–418

13. Z. Z. Öztürk, E. Musluoğlu, V. Ahsen, A. Gül, Ö. Bekaroğlu, *Journal of Materials Science* 27 (1992) 6183–6186
14. P. Bassoul, M. Bouvet and J. Simon, *Synthetic Metals* 61 (1993) 133–137
15. Z. Z. Öztürk, R. Zhou, U. Weimar, V. Ahsen, Ö. Bekaroğlu, W. Göpel, *Sensors And Actuators B-Chemical* 26 (1995) 208–212
16. R. D. Gould, *Coordination Chemistry Reviews* 156 (1996) 237–274
17. Krier and M. E. Azim-Araghi, *J. Phys. Chem Solids* 58 (1997) 711–716.
18. G. L. Pakhomov, C. Müller, Lev G. Pakhomov, D. E. Pozdnyaev and J. M. Ribó, *Thin Solid Films* 304 (1997) 36–38
19. R. Jones, A. Krier, K.;Davidson, *Thin Solid Films* 298 (1997) 228-236
20. A. S. Riad, M. T. Korayem and T. G. Abdel Malik, *Physica B* 270 (1999) 140–147
21. K. Ohta, K. Ban, K. Nishizawa, J. M. Warman, A. M. van de Craats, M. Ozaki and K. Yoshino, *Proceedings of 13th International Conference on Dielectric Liquids (ICDL'99)*, Nara (Japan), July 20-25, 1999
22. Altındal, Z. Z. Öztürk, S. Dabak, Ö. Bekaroğlu, *Sensors and Actuators B* 77 (2001) 389–394
23. M. Bouvet, A. Leroy, J. Simon, F. Tournilhac, G. Guillaud, P. Lessnick, A. Maillard, S. Spirkovitch, M. Debliquy, A. de Haan and A. Decroly, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 72(2001) 86–93
24. H. Liu, Y. Liu, C. Zhu, M. Liu, C. Wang, C. Chen, F. Xi, *Synthetic Metals*, 131 (2002) 131–139

25. G. L. Pakhomov, V. I. Shashkin, D. E. Pozdnyaev, C. Muller and J. M. Ribo, *Organic Electronics* 3 (2002) 93–103
26. R. Azumai, M. Ozaki, K. Yoshino and K. Ohta, *Proceedings of 14th International Conference on Dielectric Liquids (ICDL 2002)*, Graz (Austria), July 7-12, 2002
27. Murat Erdem, *Yüksek Lisans Tezi*, Marmara Üniv. Fen Bilimleri Ens. İstanbul 2004
28. Altındal, S. Abdurrahmanoglu, M. Bulut, O. Bekaroglu, *Synthetic Metals* 150 (2005) 181–187
29. Evgenij Barsoukov and J. Ross Macdonald, “*Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*, 2nd Edition”, Wiley InterScience, April 2005
30. T. Basova, E. Kol'tsov, A.K. Hassan, A.K. Ray, A.G. Gürek and V. Ahsen, 96 (2006) 129–135

ÖZGEÇMİŞ

Necmettin Kılınç 15.11.1982 tarihinde Adıyaman'ın Kahta ilçesinde dünyaya geldi. İlköğretimi Kahta'da Kenan Evren İlköğretim Okulu'nda okudu. Orta okul ve liseyi aynı okul bünyesinde Kahta'da okudu. 1998–1999 eğitim öğretim yılında liseden mezun olduktan sonra aynı yıl Harran Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'ne kaydoldu. Bir sene bu okulda okuduktan sonra yatay geçişle Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'ne geldi. 2002–2003 eğitim öğretim yılında mezun oldu. Mezun olduktan sonra 2003–2004 eğitim yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fizik Bölümünde yüksek lisansa başladı. Aralık 2004'de bu kurumda araştırma görevlisi olarak çalışmaya başladı ve halen devam etmektedir.