

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FENANTROLİN KOMPLEKSLERİNİN DİELEKTRİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Ünal AKGÜL

Tez Yöneticisi
Prof.Dr. Yusuf ATICI

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

ELAĞIĞ, 2007

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FENANTROLİN KOMPLEKSLERİNİN DİELEKTRİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Ünal AKGÜL

Yüksek Lisans Tezi
Fizik Anabilim Dalı

Bu tez, 17.05.2007 tarihinde aşağıda belirtilen jüri tarafından oybirliği ile başarılı olarak değerlendirilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Yusuf ATICI

Üye: Prof. Dr. Mehmet CEYLAN

Üye: Prof. Dr. Memet ŞEKERCİ

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

TEŐEKKÜR

Bu tez çalıŐması sűresince, desteklerini esirgemeyen danıŐman hocam Sayın Prof. Dr. Yusuf ATICI'ya teŐekkűrlerimi sunarım.

Ayrıca tez çalıŐmasında kullanılan numunelerin sentezlenmesinde emeĐi geçen ve numunelerin manyetik ve termal özellik analizlerinin gerçekleŐmesinde yardımlarını esirgemeyen Kimya Bűlűmű Đretim elemanlarından Prof. Dr. Memet ŐEKERCİ'ye ve Kimya Bűlűmű doktora Đrencisi Zuhall ERĐİN'e, dielektrik özelliklerin araŐtırılmasında ilgilerini esirgemeyen Gebze Yűksek TeknoloĐi Enstitűsű Fen Fakűltesi Fizik Bűlűmű ArŐ. Gűr. Mustafa OKUTAN'a teŐekkűrlerimi sunarım.

Bu tez alıŐması Fırat Ŭniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (FŬBAP) tarafından desteklenmiŐtir (FŬBAP Proje No: 1420).

Ŭnal AKĐŬL

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
İÇİNDEKİLER	I
ŞEKİLLER LİSTESİ	III
TABLolar LİSTESİ	IV
SİMGELER LİSTESİ	V
KISALTMALAR	VI
ÖZET	VII
ABSTRACT	VIII
1. GİRİŞ	1
2. DİELEKTRİK MALZEMELER	3
2.1. Dielektrik Alınganlık ve Geçirgenlik	4
2.2. Dielektriklerde Elektriksel İletim	6
2.3. Dielektrik Gevşeme ve Debye Denklemleri	7
2.4. Dielektrik Kayıplar	12
2.5. Metal-Dielektrik Geçiş	12
2.6. 1,10-Fenantrolin ve Geçiş Metal Kompleksleri	13
2.6.1. 1,10-Fenantrolin ve Uygulamaları	13
2.6.2. Geçiş Metalleri	15
2.6.3. Koordinasyon Bileşikleri	15
2.6.3.1. Merkez Atomu ve ya Merkez İyonu	16
2.6.3.2. Ligand	16
2.6.3.3. Tek ve Çok Dişli Ligandlar	16
2.6.3.4. Koordinasyon Bileşiklerinin Geometrisi	17
3. MATERYAL VE METOT	18
3.1. 1,10-Fenantrolin Komplekslerinin Sentezlenmesi	18
3.2. X-ışını Difraksiyon Ölçümleri	19
3.3. Dielektrik Ölçümler	19

4. BULGULAR	20
4.1. Numunelerin Kristal Yapılarının Belirlenmesi	20
4.2. Dielektrik Analiz Sonuçları.....	22
4.2.1. Numunelerin Elektriksel İletim Mekanizmalarının Belirlenmesi.....	22
4.2.2. Dielektrik Özelliklerin Frekansa Bağlılığı	27
4.2.3. Dielektrik Özelliklerin Sıcaklığa Bağlılığı.....	36
5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	42
KAYNAKLAR	44
ÖZGEÇMİŞ	49

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1 Kutuplanmanın zamanla değişimi [11].	9
Şekil 2.2 Dielektrik sabit, dielektrik kayıp ve kayıp tanjantın frekansla değişimi [11].	10
Şekil 2.3 1,10-Fenantrolinin yapısal formülü [32].	13
Şekil 3.1 S1 numunesinin kimyasal yapısı.	18
Şekil 3.2 S2 numunesinin kimyasal yapısı.	18
Şekil 3.3 Dielektrik spektroskopisi ölçüm sistemi.	19
Şekil 4.1 S1 numunesi için X-ışını difraksiyon deseni.	20
Şekil 4.2 S2 numunesi için X-ışını difraksiyon deseni.	20
Şekil 4.3 S1 numunesi için AC iletkenliğin frekansla değişimi.	23
Şekil 4.4 S2 numunesi için AC iletkenliğin frekansla değişimi.	23
Şekil 4.5 S1 numunesi için frekans üssünün sıcaklıkla değişimi.	24
Şekil 4.6 S2 numunesi için frekans üssünün sıcaklıkla değişimi.	24
Şekil 4.7 S1 numunesi için 1-s parametresinin sıcaklıkla değişimi	25
Şekil 4.8 S2 numunesi için 1-s parametresinin sıcaklıkla değişimi	25
Şekil 4.9 S1 numunesi için elektriksel iletkenliğin sıcaklıkla değişimi	26
Şekil 4.10 S2 numunesi için elektriksel iletkenliğin sıcaklıkla değişimi	27
Şekil 4.11 S1 numunesi için dielektrik sabitin frekansla değişimi	29
Şekil 4.12 S2 numunesi için dielektrik sabitin frekansla değişimi	29
Şekil 4.13 S1 numunesi için dielektrik kaybın frekansla değişimi	30
Şekil 4.14 S2 numunesi için dielektrik kaybın frekansla değişimi	30
Şekil 4.15 S1 numunesi için empedansın frekansla değişimi	32
Şekil 4.16 S2 numunesi için empedansın frekansla değişimi	32
Şekil 4.17 S1 numunesi için kayıp tanjantın frekansla değişimi	34
Şekil 4.18 S2 numunesi için kayıp tanjantın frekansla değişimi	34
Şekil 4.19 S1 numunesi için kondüktansın frekansla değişimi	35
Şekil 4.20 S2 numunesi için kondüktansın frekansla değişimi	35
Şekil 4.21 S1 numunesi için dielektrik sabitin sıcaklıkla değişimi	38
Şekil 4.22 S2 numunesi için dielektrik sabitin sıcaklıkla değişimi	38
Şekil 4.23 S1 numunesi için dielektrik kaybın sıcaklıkla değişimi	39
Şekil 4.24 S2 numunesi için dielektrik kaybın sıcaklıkla değişimi	39
Şekil 4.25 S1 numunesi için kayıp tanjantın sıcaklıkla değişimi	41
Şekil 4.26 S2 numunesi için kayıp tanjantın sıcaklıkla değişimi	41

TABLULAR LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 4.1 S1 numunesinin X-ışını difraksiyon dataları ve birim hücre parametreleri.....	21
Tablo 4.2 S2 numunesinin X-ışını difraksiyon dataları ve birim hücre parametreleri.....	21
Tablo 4.3 S1 numunesi için farklı frekanslarda hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri.....	26
Tablo 4.4 S2 numunesi için farklı frekanslarda hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri.....	27
Tablo 4.5 S1 numunesi için farklı sıcaklıklarda kapasitansın frekansla değişim dataları.....	28
Tablo 4.6 S2 numunesi için farklı sıcaklıklarda kapasitansın frekansla değişim dataları.....	28
Tablo 4.7 S1 numunesi için farklı sıcaklıklarda empedansın frekansla değişim dataları.....	31
Tablo 4.8 S2 numunesi için farklı sıcaklıklarda empedansın frekansla değişim dataları.....	31
Tablo 4.9 S1 numunesi için farklı sıcaklıklarda kayıp tanjantın frekansla değişim dataları.....	33
Tablo 4.10 S2 numunesi için farklı sıcaklıklarda kayıp tanjantın frekansla değişim dataları.....	33
Tablo 4.11 S1 numunesi için farklı frekanslarda kapasitansın sıcaklıkla değişim dataları.....	37
Tablo 4.12 S2 numunesi için farklı frekanslarda kapasitansın sıcaklıkla değişim dataları.....	37
Tablo 4.13 S1 numunesi için farklı frekanslarda kayıp tanjantın sıcaklıkla değişim dataları.....	40
Tablo 4.14 S2 numunesi için farklı frekanslarda kayıp tanjantın sıcaklıkla değişim dataları.....	40

SİMGELER LİSTESİ

α	: Kutuplanabilirlik
μ	: Dipol moment
P	: Kutuplanma
D	: Dielektrik yer değıştirme
ϵ_0	: Serbest uzayın geçirgenliği
χ^*	: Kompleks alınganlık
χ'	: Elektriksel alınganlık (duygunluk)
C_0	: Hava kapasitansı
C	: Levhaları arasında bir dielektrik malzeme bulunan kondansatörün kapasitansı
ϵ^*	: Kompleks dielektrik sabit
ϵ'	: Dielektrik sabit
ϵ''	: Dielektrik kayıp
$\epsilon_{(0)}$: Dielektrik sabitin alçak frekanslardaki değeri
$\epsilon_{(\infty)}$: Dielektrik sabitin yüksek frekanslardaki değeri
$\tan \delta$: Kayıp tanjant
I	: Akım
J	: Akım yoğunluğu
σ	: İletkenlik
ω	: Açısal frekans
N	: Fermi seviyesindeki durum yoğunluğu
R_ω	: Sıçrama mesafesi
W_M	: Maksimum engel yüksekliği
k	: Boltzmann sabiti
τ_0	: Karakteristik relaksasyon zamanı
τ	: Relaksasyon zamanı
e	: Elektron yükü
E_D	: Relaksasyon için aktivasyon enerjisi
T	: Mutlak sıcaklık
E_a	: İletim için aktivasyon enerjisi
M^*	: Kompleks elektrik modülüs
f_0	: Kritik frekans (Relaksasyon frekansı)

KISALTMALAR

S1 numunesi	: [Cd(phen) ₂ (SCN) ₂] numunesi
S2 numunesi	: [Ni(phen) ₂ (SCN) ₂] numunesi
AC	: Alternatif akım
DC	: Doğru akım
QMT modeli	: Kuantum Mekaniksel Tünelleme modeli
QLPT modeli	: Örtüşen Büyük Polaron Tünelleme modeli
CBH modeli	: Bariyer Sıçrama modeli
DNA	: Deoksiribonükleik asit

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

FENANTROLİN KOMPLEKSLERİNİN DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Ünal AKGÜL

Fırat Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

2007, Sayfa : 57

Bu tezde, 1,10-Fenantrolinin komplekslerinin X-ışını difraksiyonu, AC elektriksel iletkenliği ve dielektrik özellikleri incelendi. X-ışını difraksiyon sonuçlarından numunelerin triklinik bir kristal yapıya sahip olduğu belirlendi. Numunelerin AC iletkenliklerinin frekansla değişimi, elektriksel iletim mekanizmalarının bariyer sıçrama modeliyle tanımlanabileceğini gösterdi. Farklı frekanslar için elektriksel aktivasyon enerjisi değerleri AC iletkenliğin sıcaklıkla değişiminden belirlendi ve frekanstaki artışla azaldığı bulundu. Numunelerin dielektrik özellikleri frekans ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak araştırıldı. Dielektrik parametrelerin frekansla azaldığı ve sıcaklıkla belirli bir değere kadar arttığı ve sonra azaldığı gözlemlendi.

Anahtar Kelimeler : Dielektrik özellik, AC iletkenlik, 1,10-Fenantrolin.

ABSTRACT

Master Thesis

THE INVESTIGATION OF DIELECTRIC PROPERTIES OF THE COMPLEXES OF PHENANTHROLINE

Ünal AKGÜL

Firat University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics

2007, Page : 57

In this thesis, X-ray diffraction, AC electrical conductivity and dielectric properties of the complexes of 1,10-Phenanthroline have been investigated. It has been determined from X-ray diffraction results that the samples have a triclinic crystal structure. The variation of the AC conductivity with frequency of the samples has shown that their electrical conduction mechanism can be described by barrier hopping model. The values of electrical activation energy for different frequencies have been determined from the variation of AC conductivity with temperature and found to decrease with the increase in frequency. The dielectric properties of the samples have been investigated as a function of frequency and temperature. It has been observed that dielectric parameters decrease with frequency and increase with temperature to a certain value and then decrease.

Keywords : Dielectric property, AC conductivity, 1,10-Phenanthroline.

1. GİRİŞ

1,10-Fenantrolinin düzlemsel heterohalkalı bir yapıya sahip olmasından dolayı, geçiş metalleriyle oluşturduğu kararlı kompleksleri alan etkili transistörler, ışık yayan diyotlar (LED), lazerler ve fotovoltaiik piller gibi pek çok elektronik cihaz tasarımında yaygın olarak kullanılmaktadır [1-3]. Bununla birlikte 1,10-Fenantrolin fosforesans emisyonu, iyi redoks kimyası ve yüksek kararlılığı kapsayan birçok özelliğe sahiptir. Organik fotovoltaiik cihazların en ümit verici uygulamalarından biri, güneş enerjisinin kimyasal enerjiye dönüşümüdür. Bunun yanı sıra, bu cihazları UV detektörleri olarak kullanmak mümkündür [4]. Rutenyum(II)-1,10-Fenantrolin kompleksleri nanokristal güneş pilleri için foto-algılayıcı olarak kullanılırken; bakır(II)-1,10-Fenantrolin kompleksleri optik nitrik oksit (NO) sensörlerde foto-aktif faz olarak kullanılmışlardır. 1,10-Fenantrolin-5,6-dione ilgi çekici optik elektrik özellikler sergileyen malzemelerin sentezlenmesi bakımından çok yönlü bir moleküldür [5]. 1,10-Fenantrolin sahip olduğu yüksek yük transfer hareketliliği, mor ötesi spektral bölgedeki güçlü soğurumu ve parlak ışık yayması gibi özelliklerinden dolayı lüminesans bazlı optik sensörlerin geliştirilmesinde de kullanılmaktadır [6]. Elektronik teknolojisindeki geniş kullanım alanlarının yanı sıra analitik kimya, kataliz, elektrokimyasal polimerizasyon ve biyokimya gibi birçok alanda çok yönlü rollerinden dolayı 1,10-Fenantrolin ve türevlerine artan ilgi vardır [7]. Geçiş metalleriyle oluşturduğu kararlı kompleksleri, radyoaktif olmayan nükleik asit problemleri ve DNA ayırıcı etkenler gibi potansiyel uygulamalardan dolayı çeşitli araştırmaları teşvik etmiştir. Kanseri ve tümör oluşumunu engellemeleri, mikrop öldürücü etki gibi pek çok biyolojik etki sergilemelerinden dolayı, 1,10-Fenantrolin-bakır(II) kompleksleri ve türevleri büyük ilgi çekmektedir [8]. 1,10-Fenantrolin ve türevlerinin yaklaşık elli yıl önce, bakterileri öldürdüğü belirlenmiş ve pek çok biyolojik etkinlik gösterdikleri de bilinmektedir [9]. Son zamanlarda yapılan çalışmalar nükleik asitlerin yapısını bozan yapay enzimler için 1,10-Fenantrolin kullanımına odaklanmıştır [8]. 1,10-Fenantrolin yapısının düzlemsel oluşu nedeniyle DNA çift zincir yapı ile etkileşmekte ve özellikle zincirin baz çiftleri arasına ilave edilmektedir. Bunun etkisinden dolayı, 1,10-Fenantrolin türevleri DNA sarmal yapının araştırılması açısından birçok çalışmaya konu olmuştur. Ayrıca platin-1,10-Fenantrolin komplekslerinin kanser tedavisinde etkin bir şekilde kullanımı, kanseri engelleyici özellik gösteren yeni metal komplekslerinin sentezlenmesi ve nükleik asitlerle etkileşimlerinin incelenmesine olan ilgiyi daha da artırmıştır. Dolayısıyla nükleik asitlerle etkileşim zincirleri kırabilen yeni komplekslerin geliştirilmesi ve DNA ile olan etkileşim mekanizmalarının anlaşılmasının bu komplekslerin moleküler biyoloji,

farmakoloji ve gen-terapisi gibi farklı amaçlar için daha etkin kullanımı sağlayacağı ağikardır [10].

Yapılan bu çalışmada, 1,10-Fenantrolinin Ni(II) ve Cd(II) geçiş metalleri ile oluşturduğu kompleks bileşiklerinin dielektrik özellikleri, frekans ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak araştırıldı. Numunelerin kristal yapıları X-işını difraksiyonu metodu ile analiz edildi. İletkenliğin sıcaklıkla değişiminden farklı frekanslar için aktivasyon enerjisi değerleri hesaplandı ve elektriksel iletkenliklerinin frekansla değişimine bağlı olarak numunelerin elektriksel iletim mekanizmaları belirlendi.

2. DIELEKTRİK MALZEMELER

Dielektrik malzemeler elektriksel yalıtkanlar olarak tanımlanırlar ve yapılarında serbest elektron bulunmaz. Dielektrikler, doğru voltaj altında akım akışına izin vermezler, çok yüksek bir özdirence sahiptirler ve yasak enerji aralıkları 5 eV'dan büyüktür. Bununla birlikte uygulanan bir alternatif elektrik alanın etkisi altında dielektrik yüzeyinde beliren indüklenmiş yükler, uygulanan elektrik alana zıt yönde bir iç elektrik alan üreterek kutuplanmayı meydana getirirler. Bir dielektrik malzemenin kutuplanabilirliği birim elektrik alan şiddeti başına ortalama dipol moment olarak tanımlanır ve elektronik, iyonik, dipolar ve ara yüzeysel kutuplanabilirliklerin toplamı,

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_i + \alpha_d + \alpha_s \quad (2.1)$$

olarak ifade edilir. Elektronik kutuplanabilirlik (α_e), dış bir elektrik alana maruz kalan bir atom ya da iyonun pozitif yük merkezinin negatif yük merkezine göre yer değiştirmesinden kaynaklanır. İyonik kutuplanabilirlik (α_i), uygulanan bir elektrik alanın etkisi altında zıt işaretli iyonların kristal örgü içerisinde birbirlerine göre yer değiştirmeleri nedeniyle ortaya çıkar. Dipolar kutuplanabilirlik (α_d) kalıcı bir dipol momente sahip moleküllerden oluşan dielektriklerde meydana gelir. Farklı atomlardan oluşan bir moleküldeki pozitif ve negatif yüklerin ağırlık merkezleri çakışmaz ve molekül kalıcı bir dipol momente sahiptir. Rasgele dağılmış moleküllere sahip izotropik bir ortamda bu momentler birbirini etkisiz hale getirir ve dielektrik dışında elektrik alan yoktur. Uygulanan \vec{E} dış elektrik alanı ile dipol moment ($\vec{\mu}$) arasındaki ilişki,

$$\vec{T} = \vec{\mu} \times \vec{E} \quad (2.2)$$

ifadesi ile verilir ve eşitlikteki \vec{T} , dipollerin elektrik alanı yönünde dizilmesine neden olan kuvvet momentini simgeler. Bu durum, yönelim veya dipolar kutuplanmanın ortaya çıkmasıyla sonuçlanır. Uygulanan elektrik alanın etkisi altında, kristal boyunca göç eden dielektrikteki serbest yüklerin tuzaklanmaları sonucu yerel yük birikmesi meydana gelir. Numune ile elektrot ara yüzeyinde biriken bu yükler, elektrotlardaki görüntü yüklerini indükler ve ara yüzeysel kutuplanabilirlik (α_s) ortaya çıkar [11–13]. Dipolar ve ara yüzeysel kutuplanma mikrodalga

aralıkta etkinen, iyonik kutuplanma kızılötesi aralıkta, elektronik kutuplanma ise optik (görünür-morötesi) aralıkta etkindir. Alçak frekanslarda, elektronların eylemsizliği ihmal edildiği için elektronik kutuplanma, toplam kutuplanmaya sabit bir katkı sağlar [11]. Birim hacim başına dipol momentlerin toplamı olarak tanımlanan kutuplanma,

$$\vec{P} = \sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i \quad (2.3)$$

eşitliği ile verilirken, kutuplu bir dielektrik için dielektrik yer değiştirme,

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon' \epsilon_0 \vec{E} \quad (2.4)$$

olarak ifade edilir ve denklemde ϵ' dielektrik sabiti simgeler. Böylece dielektrik kutuplanma,

$$\vec{P} = (\epsilon' - 1)\epsilon_0 \vec{E} = \chi' \epsilon_0 \vec{E} \quad (2.5)$$

eşitliği ile verilir ve eşitlikte χ' elektrik alınganlık olarak tanımlanır [12,13].

2.1. Dielektrik Alınganlık ve Geçirgenlik

Paralel levhaları arasında hava tabakası bulunan ve C_0 kapasitansına sahip bir kondansatörün levhaları arasındaki ortam bir dielektrik malzemeyle doldurulduğunda, kapasitansı bir C değerine yükselir. Bu durumda dielektriğin elektriksel alınganlığının reel kısmı,

$$\chi' = \frac{C - C_0}{C_0} \quad (2.6)$$

denklemlerle tanımlanırken, dielektriğin geçirgenliği,

$$\epsilon' = C/C_0 \quad (2.7)$$

ifadesiyle verilir. Uygulanan alternatif gerilimin etkisi altında, levhalardaki yük miktarına bağlı olarak kondansatörden akan akım,

$$I(t) = \frac{dQ}{dt} = i\omega\varepsilon^* C_0 V \quad (2.8)$$

denklemleriyle verilir. Kompleks dielektrik sabit,

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' \quad (2.9)$$

şeklinde tanımlanır. Bu durumda kondansatör üzerinden akan akım,

$$I(t) = \omega\varepsilon'' C_0 V + i\omega\varepsilon' C_0 V = I_R + iI_C \quad (2.10)$$

olmak üzere, eşitlikte ε' dielektrik sabitin reel kısmı, ε'' ise dielektrik sabitin sanal kısmı olup dielektrik kayıp olarak tanımlanır. Kondansatör devresi üzerinden akan toplam akım ile yer değiştirme akımı arasındaki faz açısı kayıp açısı olarak tanımlanır ve kondansatörün performansının belirlenmesinde önemli bir parametre olup dielektrik kayıp tanjant,

$$\tan \delta = \frac{|I_R|}{|I_C|} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (2.11)$$

eşitliği ile tanımlanır. Bu durumda akım yoğunluğu,

$$J = i\omega\varepsilon_0 \varepsilon' E + \omega\varepsilon_0 \varepsilon'' E \quad (2.12)$$

olmak üzere kompleks iletkenlik ifadesi,

$$\sigma^* = \sigma' + i\sigma'' = \omega\varepsilon_0 \varepsilon'' + i\omega\varepsilon_0 \varepsilon' \quad (2.13)$$

eşitliğiyle verilir. Denklemden σ' serbest yüklerin hareketiyle meydana gelen dielektrik iletkenliği ifade ederken, σ'' alternatif bir alanda yer değiştirme akımını tanımlar [11-13].

2.2. Dielektriklerde Elektriksel İletim

Dielektriklerde iyonik, moliyonik ve elektronik iletim olmak üzere üç tür elektriksel iletim mekanizması vardır. İyonik iletim dış bir elektrik alanının etkisi altında pozitif veya negatif iyonların göç etmesi veya boşlukların göçünü yansıtan boşluklardaki iyonların hareketi aracılığıyla ortaya çıkar. Moliyonik iletim iyonlaşan molekül grupları veya moleküler iyonların hareketi aracılığıyla oluşur ve iyonik iletimle benzerdir. Elektronik iletim, kontrollü katkılama yada indirgeme işlemi sonucu ortaya çıkan hareketli elektronların varlığı halinde meydana gelir. Alternatif bir elektrik alana maruz kalan bir dielektrikte bu elektronların taşınmasıyla elektronik iletim daha etkin bir hal alır [11].

Bir dielektrik malzemeye alternatif gerilim uygulanması halinde alternatif akım iletkenliğinin frekansa bağlılığı,

$$\sigma_{ac} = \sigma_o + A\omega^s \quad (2.14)$$

ifadesi ile verilir ve eşitlikte s, sıcaklığa bağlı olarak $0 < s < 1$ aralığında değerler alan frekans üssünü, σ_o alçak frekanslarda etkin olan doğru akım iletkenliğini tanımlarken, A sıcaklığa bağlı olarak değişen bir parametredir [14-17].

Katıların elektriksel iletim mekanizmalarının belirlenmesi için frekans üssünün sıcaklıkla davranışına bağlı olarak farklı iletim modelleri geliştirilmiştir. Bu modeller arasında bariyer sıçrama modeline göre alternatif akım iletkenliği,

$$\sigma_{ac}(\omega) = (\pi^3/24)N^2\omega\epsilon\epsilon_o R_\omega^6 \quad (2.15)$$

denklemleriyle verilir. Denklemlerde N durum yoğunluğunu, R_ω ise,

$$R_\omega = \frac{e^2}{\pi\epsilon\epsilon_o [W_M - kT \ln(1/\omega\tau_o)]} \quad (2.16)$$

eşitliğiyle tanımlanan sıçrama mesafesini ifade etmektedir. Bu model temelinde s parametresi,

$$s = 1 - \frac{6kT}{[W_M - kT \ln(1/\omega\tau_o)]} \quad (2.17)$$

ifadesiyle verilir. Eşitlikte k Boltzmann sabiti, W_M maksimum engel yüksekliği ve τ_0 sıcaklığın bir fonksiyonu olarak değişen karakteristik gevşeme zamanını ifade eder [18-22]. Gevşeme zamanının sıcaklıkla bağıllığı,

$$\tau = \tau_0 \exp(E_D/kT) \quad (2.18)$$

eşitliği ile ifade edilir. Denklemden E_D gevşeme oluşumu için aktivasyon enerjisini ifade eder [12,14,23,24].

Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak değişen elektriksel iletkenliğin sıcaklığa bağıllığı Arrhenius denklemi ile

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

olarak verilir. Denklemden σ_0 sıcaklığa bağlı bir sabit, E_a iletim için aktivasyon enerjisi, k Boltzmann sabiti ve T mutlak sıcaklıktır [19,25,26].

2.3. Dielektrik Gevşeme ve Debye Denklemleri

Dielektrik gevşeme, uygulanan bir dış elektrik alan kaldırıldığında bir dielektrikteki kutuplanmanın zamanla üstel olarak azalmasıdır. Gevşeme zamanı bu kutuplanmanın $1/e$ değerine düştüğü zaman olarak tanımlanır. Dielektrik gevşeme, dielektrik sabitin frekans artışıyla azaldığı anormal dağılımın sebebidir. Yapısal bir bakış açısından, en çok ilgi çeken dielektrik gevşeme, moleküllerin içyapılarına, moleküler düzenlenmeye ve dielektriğin yapısına bağlı olan yönelim kutuplanmasını kapsayandır. Debye tarafından geliştirilen teoriye göre, dielektrik gevşeme, alternatif bir elektrik alanın gerisinde kalan dipol yönelimdeki gecikmedir. Böyle bir alanın etkisi altında, bir sistemin polar molekülleri uygun bir dielektrik kutuplanma ile moleküler yönelimdeki denge dağılımına doğru döner. Polar moleküller çok büyük veya alternatif elektrik alan frekansı çok yüksekse, moleküllerin dönme hareketi alanla dengeye ulaşmak için yeterince hızlı değildir. Bu takdirde, kutuplanma alanla faz dışı bir bileşen kazanır [27]. Dielektrik gevşeme alternatif bir elektrik alandaki dielektriğin kutuplanması esnasında meydana gelir. Uygulanan ani bir elektrik alan, kutuplanmanın anlık bir tepkisiyle izlenmez ve kutuplanmanın zamana bağlı olan bileşeni $P_1(t)$, asimptotik olarak bir denge değerine yönelir. Geciken bu bileşen genellikle dipolar ve ara yüzeysel kutuplanma ile verilir. Dış alanın

uygulanması veya kaldırılmasını takiben sistemin denge durumuna eğilimi dielektrik gevşeme olarak tanımlanır. Böylece kutuplanma,

$$P(t) = P_o + P_1(t), \quad (t \rightarrow \infty \text{ için } P_1(t) \rightarrow P_{1\infty}) \quad (2.20)$$

ile ifade edilir ve eşitliklerde $P_o = \chi_o E$, $P_1(t) \rightarrow P_{1\infty} = \chi_1 E$ ile verilir. Yeterince uzun bir zaman sonra P_1 , $P_{1\infty}$ sabit değerine yönelirken; toplam kutuplanma P_o değeri eğiliminde olur. Geciken bileşen,

$$\frac{dP_1}{dt} = \frac{P_{1\infty} - P_o - P_1}{\tau} = \frac{P_{1\infty} - P_1}{\tau} \quad (2.21)$$

karakteristik gevşeme denklemiyle verilen bir oranda sabit değerine yönelir. Denklemde τ bir elektrik devresi için zaman sabitini verir ve makroskopik gevşeme zamanıdır. $t = 0$ anında ani olarak uygulanan bir elektrik alan için $P_1(t)$, $P_1(0) = 0$ başlangıç şartını sağlar. Bu başlangıç şartıyla birlikte kutuplanmanın genel ifadesi,

$$P(t) = P_o + P_1(t) = [\chi_o + \chi_1(1 - e^{-t/\tau})]E \quad (2.22)$$

olur. Alternatif bir elektrik alan uygulandığında zamana bağlı bileşen,

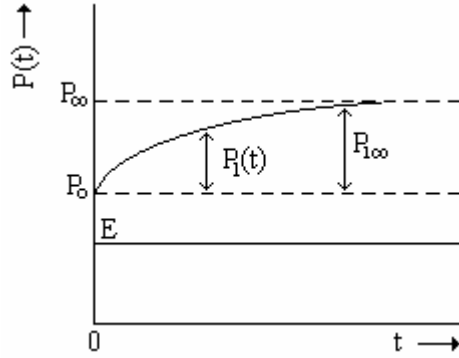
$$P_1(t) = \frac{\chi_1 E_o}{(1 + i\omega\tau)} \exp(i\omega t) \quad (2.23)$$

fonksiyonu ile verilir ve toplam kutuplanma,

$$P = \left(\chi_o + \frac{\chi_1}{1 + i\omega\tau} \right) E = \chi^* E \quad (2.24)$$

eşitliği ile ifade edilir ve eşitlikteki χ^* kompleks geçirgenliğin hesaplanmasını sağlayan kompleks alınganlıktır. Böylece kompleks dielektrik sabit denklem (2.25) ile verilir.

$$\epsilon^* = 1 + \chi^* = 1 + \chi_o + \frac{\chi_1}{1 + i\omega\tau} = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (2.25)$$



Şekil 2.1 Kutuplanmanın zamanla değişimi [11].

Debye, etkileşmeyen eşdeğer dipollerden meydana gelen bir dielektrik sisteminin kutuplanma davranışını, kutuplu bir halden kararlı hale dönme sürecini göz önünde tutarak, kompleks dielektrik sabitin reel ve sanal kısımlarını,

$$\varepsilon' = \varepsilon_{(\infty)} + \frac{\varepsilon_{(0)} - \varepsilon_{(\infty)}}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2.26)$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_{(0)} - \varepsilon_{(\infty)})\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2.27)$$

denklemleri ile ifade etmiştir. Kayıp tanjant ise;

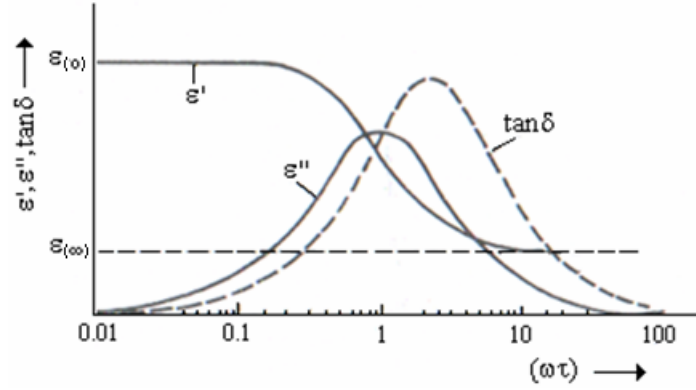
$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{(\varepsilon_{(0)} - \varepsilon_{(\infty)})\omega\tau}{\varepsilon_{(0)} + \varepsilon_{(\infty)}\omega^2 \tau^2} \quad (2.28)$$

eşitliği ile ifade edilir. Denklemlerde $\varepsilon_{(0)}$ ve $\varepsilon_{(\infty)}$ sırasıyla alçak ve yüksek frekans sınırlarındaki dielektrik sabiti değerlerini ifade eder ve

$$\varepsilon_{(0)} = 1 + \chi_o + \chi_1 \quad (2.29)$$

$$\varepsilon_{(\infty)} = 1 + \chi_o \quad (2.30)$$

eşitlikleri ile verilir. Debye denklemlerinden görüleceği gibi frekans artarken ε' , ε'' ve $\tan \delta$ azalacaktır.



Şekil 2.2 Dielektrik sabit, dielektrik kayıp ve kayıp tanjantın frekansla değişimi [11].

Dielektrik kaybın frekansla değişiminde, en yüksek kaybın ortaya çıktığı ve $\omega\tau = 1$ koşulunu sağlayan pik frekansı kritik frekans olarak tanımlanır. Bu durumda gevşeme zamanı,

$$\tau = 1/2\pi f_0 \quad (2.31)$$

eşitliği ile verilir [11-12]. Debye denklemleri tek gevşeme oluşumuna sahip sistemler için geçerlidir [12]. Sıcaklık arttıkça iletkenliğin artması nedeniyle, gevşeme piki daha yüksek frekanslarda gözlemlenir. Alçak frekanslarda, dielektrik sabitin çok yüksek ve elektrot kutuplanma etkilerinin ihmal edilebilir olması halinde dielektrik gevşemenin analizi için elektrik modülüs tanımlaması kullanılır. Kompleks elektrik modülüs,

$$M^* = \frac{1}{\varepsilon^*} = i\omega C_0 Z^* = M' + iM'' \quad (2.32)$$

ifadesiyle tanımlanır. Denklemden elektrik modülüsün reel ve sanal kısımları,

$$M' = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} \quad (2.33)$$

$$M'' = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} \quad (2.34)$$

denklemleriyle verilir. İyonik olarak iletken malzemelerde, M' çok küçük bir değere yönelirken; yüksek frekanslarda bir M_∞ ($M_\infty = 1/\varepsilon_{(\infty)}$) sabit değerine ulaşır. Elektrik

modülüsün sanal kısmının (M'') frekansla değişiminden gözlemlenen gevşeme piki ideal Debye davranışa kıyasla daha geniş ve asimetriktir. Bu durumda gevşeme zamanı,

$$\Phi(t) = \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right] \quad (2.35)$$

Kohlrausch-Williams-Watts deneysel fonksiyonu ile verilir. Fonksiyonda β gevşeme zamanı dağılımını veren ve $0 < \beta < 1$ aralığında değerler alan bir parametredir [28-30]. Polimerler gibi birçok maddede gözlemlenen ε'' 'nin maksimum değeri Debye denklemleriyle tanımlanan değerin altındadır ve kompleks dielektrik sabiti için K. S. Cole ve R. H. Cole tarafından

$$\varepsilon^* = \varepsilon_{(\infty)} + \frac{\varepsilon_{(0)} - \varepsilon_{(\infty)}}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (2.36)$$

deneysel bağıntısı önerilmiştir. Denklemden α parametresi simetrik gevşeme eğrisinin genişliğini belirten dağılım parametresi olup $0 \leq \alpha \leq 1$ aralığında değerler alır. $\alpha = 0$ olması halinde Debye denklemi sağlanır ve daha küçük α değerleri daha geniş bir simetrik gevşeme eğrisi verir [11,31]. Sıcaklık artarken α dağılım parametresinin değeri azalır [13]. Asimetriklik yüksek frekanslarda daha belirgindir ve kompleks geçirgenliğin tanımlanması için Davidson-Cole modelinin kullanılması daha uygundur. Bu modele uygun olarak kompleks dielektrik sabit,

$$\varepsilon^* = \varepsilon_{(\infty)} + \frac{\varepsilon_{(0)} - \varepsilon_{(\infty)}}{(1 + i\omega\tau)^\beta} \quad (2.37)$$

eşitliği ile verilir [11].

2.4. Dielektrik Kayıplar

Dielektrik kayıp, elektrik alan enerjisinin bir kısmının ısı olarak kaybindan dolayı ortaya çıkan kayıp akım ile ilgilidir ve dielektrik sabit ve kayıp ile iletkenliğin ilişkisi Murphy ve Morgan tarafından yapılan analiz ışığında açıklanmıştır. İletkenler için iletkenlik ifadesi,

$$\sigma = \frac{J}{E} = \frac{W}{E^2} \quad (2.38)$$

eşitliği ile verilir. Denklemden J akım yoğunluğu, E elektrik alan ve W malzemenin birim küpünde saniye başına ortaya çıkan ısıdır. Bir iletkendeki akım ve ısı arasındaki bu orantılılık bir dielektrik malzeme için geçerli değildir. İdeal bir dielektrikte, serbest iyon iletimi yoktur. Bununla birlikte gerçek yalıtıcı malzemelerde, uygulanan alanda serbest iyon veya elektronların sürüklenmeleriyle Joule ısı üretilebilir. Ortaya çıkan toplam ısı dielektrik kayıp ve Joule ısısının toplamıdır. Dielektrik kayıp ölçülen toplam a.c. iletkenlik ve d.c. iletkenliğin farkı ile orantılıdır [27]. Dielektrik kayıplar distorsiyonel, dipolar, ara yüzeysel ve iletim kayıpları olarak ortaya çıkar. Distorsiyonel kayıplar elektronik ve iyonik kutuplanma ile açıklanırken, dipolar kayıplar yönelim kutuplanması ile ilgilidir [11].

2.5. Metal-Dielektrik Geçiş

Metal-dielektrik geçiş camlar, sıvı-metal buhar sistemleri, sülfidler ve geçiş metal oksitleri gibi geniş bir sistem çeşitliliğinin karakteristiğidir.

Bir kristaldeki potansiyel $V(x,y,z)$ örgü gibi periyodikse, tek elektronlu Schrödinger denkleminin çözümü Bloch tipi dalga fonksiyonlarıdır ve uygun enerjiler yasaklanmış enerji aralıkları tarafından ayrılmış izinli bandları oluştururlar. İzinli enerji bandları 0 K de elektronlar tarafından kısmen işgal ediliyorsa, malzeme metalik bir özellik gösterir. Şayet tüm izinli enerji bandları ya tamamen boş ya da elektronlar tarafından tamamen doldurulmuşsa, kristal $T \rightarrow 0$ K iken özdirenci sonsuza yönelen bir yalıtıcıdır.

s valans kabuğuna sahip bir elementin yüz merkezli ya da cisim merkezli kübik bir kristali için, valans bandındaki atom başına durumların sayısı ikidir ve iki değerlikli metallerdeki gibi valans ve iletim bandları örtüşmedikçe malzeme metalik özelliğe sahip değildir. Eğer örgü parametresi yeterli bir ölçüde büyütülürse her iki bandın genişliği azalır ve bandların örtüşmesi yok olduğu için malzeme metalik özelliğini kaybeder. Metalik davranıştan metalik olmayan davranışa (yalıtkan ya da yarıiletken) geçiş, Wilson geçişi olarak adlandırılır.

Geçişlerin benzer türleri birbirleriyle örtüşebilen, biri tamamen dolu ve diğeri elektronsuz iki enerji bandına sahip kristal yapıları içerirler. Birim hücre hacminde bir değişiklik olmaksızın kristal parametreleri değişirse, metalik durumdan yalıtkan veya yarıiletken duruma bir geçiş meydana gelebilir.

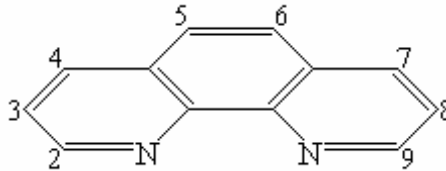
Tek elektron modeli altında yalıtkan olan bazı malzemelerde metalik iletkenliği işaret eder. Böylece NaCl tipi örgüye sahip nikel oksitte (NiO) her bir nikel iyonu sekiz d orbital elektronuna sahiptir. Elektron etkileşimi olmayan modelde saf nikel oksit bir metal olmalıyken, aslında antiferromanyetik bir yalıtandır ve Neel sıcaklığının altında ve üstünde ametal olarak davranır. Mott bandın yeterince dar olması halinde, tek elektronlu atomun örgüsü için dielektrik davranışı vereceğini, bandın geniş olması halinde ise, yani atomlar arasındaki uzaklığın kısaltılmasıyla dielektrikten metalik bir davranışa ani bir geçişin bekleneceğini gösterdi. Bu tür geçiş Mott geçişi olarak adlandırılır ve basınçla meydana gelebilir. Böyle bir geçiş metal oksitlerinin birçoğunda gözlemlenmiştir. Bunlardan nikel oksit (NiO) 3d elektronları yasak enerji aralığıyla değerlik bandından ayrılmış kusursuz bir yalıtandır.

Metalikten ametalik duruma geçiş sıcaklığın azalmasıyla ortaya çıkan kristalografik bozulma ile başlatılabilir. Kristalin enerjisi atomların denge konumlarından yer değiştirmelerine bağlıdır ve bu yer değiştirmelerin artması kristalin enerjisini yükseltir [14].

2.6. 1,10-Fenantrolin ve Geçiş Metal Kompleksleri

2.6.1. 1,10-Fenantrolin ve Uygulamaları

1,10-Fenantrolinin düzlemsel yapısı, numaralandırılmış konumlara hidrojen ve karbon atomlarının bağlanmasıyla Şekil 2.3'te verilmiştir. Azot atomları arasında 2,5 Å'luk bir uzaklığın bulunmasıyla, molekül bir metal veya hidrojen iyonu ile beş-organlı bir şelat halka oluşturmak için iki dişli bir ligand (sahip olduğu iki donör atomu ile merkez atomuna bağlanabilen anyon veya nötr molekül) gibi davranır [32].



Şekil 2.3 1,10-Fenantrolinin yapısal formülü [32].

Düzlemsel heterohalkalı bir yapıya sahip olan 1,10-Fenantrolin geçiş metalleri ile kararlı kompleksler oluşturur [1-3]. Çok kuvvetli σ -donör ligandı olan 1,10-Fenantrolinin bakır ve rutenyum ile oluşturduğu kompleksler koordinasyon kimyasında oldukça fazla ilgi çekmiştir. Cu(I) veya Ru(II) gibi düşük oksidasyon basamaklı metallerin 1,10-Fenantrolin gibi heteroaromatik şelat ligand kompleksleri görünür bölgede kuvvetli soğurum bandları gösterirler. Bu ligand, metal komplekslerde katalitik reaksiyonların teşvik edicisi olarak önemli rol oynamaktadır [10]. Ayrıca, rutenyum(II)-1,10-Fenantrolin kompleksleri nanokristal güneş pilleri için foto-algılayıcı olarak kullanılmaktadırlar [5].

1,10-Fenantrolin, sahip olduğu yüksek yük transfer hareketliliği, mor ötesi spektral bölgedeki güçlü soğurumu gibi özelliklerinden dolayı lüminesans bazlı optik sensörlerin geliştirilmesinde kullanılmaktadır [6]. 1,10-Fenantrolin ve türevleri geçiş metal iyonları için renklendirici reaktifler olduğu uzun zamandan beri bilinmektedir. 1,10-Fenantrolin ve türevleri metal iyonlarına karşı iki dişli ligand olarak davranmaktadır [10].

1,10-Fenantrolin yapısının düzlemsel oluşu nedeniyle DNA çift zincir yapı ile etkileşmekte ve özellikle zincirin baz çiftleri arasında ilave edilmektedir. Bunun etkisi, DNA yapısının araştırılması açısından birçok çalışmaya konu olmuştur. Heterohalkalı sistemlerin DNA ile interkalasyon yolu ile bağlandığı bilinmektedir. Düzlemsel aromatik heterohalkalı organik yapılar yanında azot içeren heterohalkalı ligandların düzlemsel katyonik metal komplekslerinin de DNA ile interkalasyon yaptığı tespit edilmiştir. Bunlardan en iyi bilinenleri platin kompleksleridir. Ayrıca DNA ile interkalasyon için uygun yapısal fark ve geometrilere sahip rutenyum, bakır içeren komplekslerinde de bu özellikleri gösterdiği çeşitli yöntemlerle tespit edilmiştir [10]. Bunun yanı sıra, 1,10-Fenantrolin-bakır(II) kompleksleri ve türevleri, kanser ve tümör oluşumunu engelleme, mikrop öldürme gibi biyolojik etkiler sergilemektedir. Biyolojik alanda sergiledikleri bu gibi özelliklerinden dolayı, 1,10-Fenantrolinin geçiş metalleriyle oluşturduğu kompleksler biyo-sensör tasarımında da kullanılmıştır [8,10].

2.6.2. Geçiş Metalleri

Geçiş metalleri periyotlar çizelgesinin d bloku olarak adlandırılan bölgesinde bulunur. Bu metallerin sık rastlanan değerliklerinde kısmen dolu d orbitalleri vardır. Birinci sıra geçiş elementlerine örnek olarak $[Ar]3d^n 4s^2$ genel elektron dizilişi verilebilir. Ağır geçiş metalleri olarak da adlandırılan ikinci ve nc sıra geçiş metalleri sırasıyla $[Kr]4d^n 5s^2$ ve $[Xe]4f^{14} 5d^n 6s^2$ elektron dizilişindedir. Buna göre, metallerde atomlar arası etkileşim daha kuvvetli olmalıdır. Birinci sıra geçiş metallerine göre ikinci ve nc sıra geçiş metallerinin bileşiklerinde metaller arası bağlara daha sık rastlanır.

Geçiş metalleri, bazı karakteristik özellikleri yönünden temel grup elementlerinden ayrılır. Bu nedenle geçiş metallerini ayrı bir konu başlığı altında incelemenin yararı vardır. Ayrıca genel özellikler aşağıdaki şekilde sıralanabilir:

1. Her geçiş metali çoğunlukla birden fazla farklı değerlikte bulunabilir.
2. Bileşikleri genellikle renklidir.
3. Bileşiklerin çoğu paramanyetiktir.
4. Metal iyonları değişik molekül veya iyonlarla kompleks bileşikler veya iyonlar oluşturabilir.
5. Metalin kendisi veya bileşikleri çoğunlukla katalitik etki gösterir [33].

2.6.3. Koordinasyon Bileşikleri

Koordinasyon bileşikleri organik ve anorganik karakterlerin bir bileşimi olarak ortaya çıkar. Bu tür bileşikler genel olarak metal olan bir merkez atomunun etrafının iyon veya moleküllerle sarılıp bağ teşkili ile oluşur. Koordinasyon bileşiklerinde, bir metal iyonu bir elektron verici grpla bağ oluşturmuş durumdadır. Bu şekilde meydana gelen maddeye kompleks ya da koordinasyon bileşiği denir. Metal iyonu ile reaksiyona giren maddede iki veya daha fazla donör özelliğe sahip gruplar varsa bu durumda reaksiyon sonucunda bir veya daha fazla halka meydana gelir. Meydana gelen molekül, şelat bileşiği veya metal şelat olarak adlandırılır. Metal iyonu ile reaksiyona giren maddeye de şelat teşkil edici denir [34].

2.6.3.1. Merkez Atomu veya Merkez İyonu

Koordinasyon bileşiminin merkezinde yer alan ve diğer yan gruplara bağlı olan atom veya iyon merkez atomu veya merkez iyonu denir. Bunlar genellikle metal atomu veya katyonlardır. Koordinasyon bileşiminin merkezinde eksi yüklü bir iyon yer alamaz. Bilinen elektrostatik kurallara göre, eksi yükler cisimlerin çevresine doğru yayılmak zorundadır. Merkezde daima metal atomu veya tek atomlu katyonu bulunur [33].

2.6.3.2. Ligand

Merkez atomuna bağlı olan nötr molekül veya anyonlara ligand denir. Ligandlara örnek olarak NH_3 , H_2O ve CO gibi nötr moleküller, Cl^- , OH^- ve CN^- gibi anyonlar verilebilir. Merkez atomuna bağlı olarak kararlılığını sürdüren artı yüklü ligand yoktur. Ligand moleküllerinde merkez atomuna bağlanan atoma donör atom denir [33]. Ligandların donör özelliklerinin bağ teşkilinde önemli olması sebebiyle, oluşacak olan koordinasyon bağı metal ve ligandların özelliklerine bağlı olarak değişik iyonik ve kovalent karakterlere sahiptir. Bu sebeple kompleks veya şelat bileşiminin gösterdiği özellikler, reaksiyona giren metal iyonunun elektronik konfigürasyonuna ve koordinasyon sayısına bağlıdır [34].

2.6.3.3. Tek ve Çok Dişli Ligandlar

Ligandlarda bir veya daha çok sayıda donör atom bulunabilir. Tek donör atomlu ligandlar sadece bir atom ile merkez atomuna bağlanacaklarından böyle ligandlara tek dişli ligand denir. Tek dişli ligandlara NH_3 , CO ve F^- örnek olarak verilebilir.

Bazı ligandlarda iki veya daha çok sayıda donör atom bulunur. Böyle ligandlara, iki veya daha çok sayıda uçları ile merkez atomuna bağlanabileceklerinden çok dişli ligandlar denir. İki veya daha çok dişli ligandlara şelat denir. Böyle hallerde ligand sözcüğü yerine iki dişli şelat, üç dişli şelat gibi terimler daha çok kullanılır. $[\text{Co}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3]^{+3}$ kompleksi, iki dişli bir şelat olan etilendiaminin Co^{+3} iyonu ile oluşturduğu bir komplekstir. Kobaltın çevresinde üç ligand molekülü olduğu halde koordinasyon sayısı 6'dır. Çünkü her ligand iki donör atom içermektedir [33].

2.6.3.4. Koordinasyon Bileşiklerinin Geometrisi

Geçiş metalleri komplekslerinin formüllerinin belirlenmesindeki esasları ortaya koyan Werner'den beri bilim adamları, organik kimyadaki karbon atomuna benzeterek belirli bir değerlikteki metal atomunun belirli koordinasyon sayısına ve geometriye sahip olması gerektiğini düşünmüşlerdir. Oldukça geniş bir uygulama alanı bulunan Valans Kabuğu Elektron Çifti İtmesi kuramına göre d orbitallerinde farklı sayıda elektron bulunan merkez atomlarının oluşturdukları komplekslerin geometrileri farklı olmalıdır.

Geçiş metal komplekslerinin yapılarını etkileyen faktörler olarak şunlar düşünülebilir:

- a) Metalin elektron dizilişi, değeriği ve enerjileri bakımından bağ oluşumuna katılabilecek orbital sayısı,
- b) Elektronların çiftlenmiş veya çiftlenmemiş olmaları,
- c) Ligandların özellikleri,
- d) Ligandların büyüklükleri

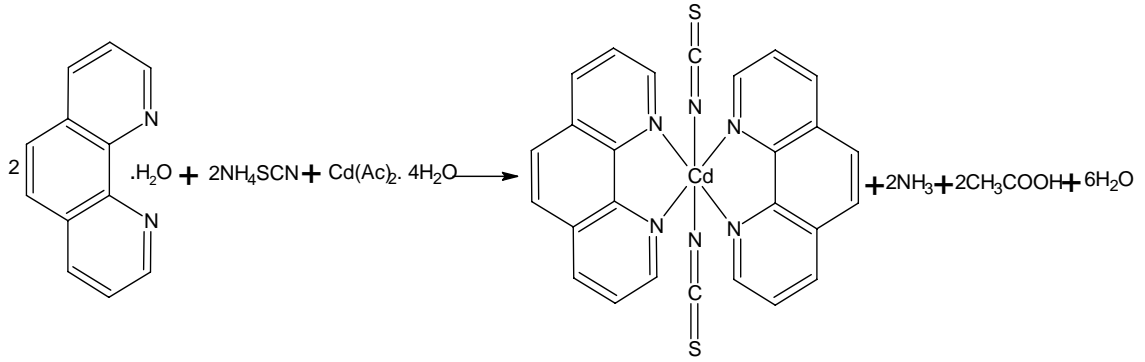
Geçiş metal komplekslerinin geometrilerini açıklarken verilen örneklerin, X-ışınları difraksiyonu yöntemi ile yapılarının belirlenmiş olması tercih edilecektir. Spektroskopik yöntemlerle yapı hakkında önemli bulgu ve kanıtlar elde edildiği halde, mutlak yapı X-ışınları difraksiyonu ile tayin edilir. Bileşiklerin geometrisi, merkez atomun koordinasyon sayısı ile yakından ilgilidir. Bu bakımdan bileşiklerin geometrisi, koordinasyon sayılarına göre gruplandırılarak incelenmelidir [33].

Merkez atomuna bağlı donör atomlarının sayısına koordinasyon sayısı denir. Değerlik ile koordinasyon sayısı farklı anlamlar taşımaktadır [33]. Koordinasyon bileşiklerinde geometrik şeklin cinsi, merkez atomuna bağlanan ligand sayısına bağlıdır. Koordinasyon sayıları 2 ile 12 arasında değişir; fakat bunlar arasında en çok rastlananlar 4 ve 6'dır [10].

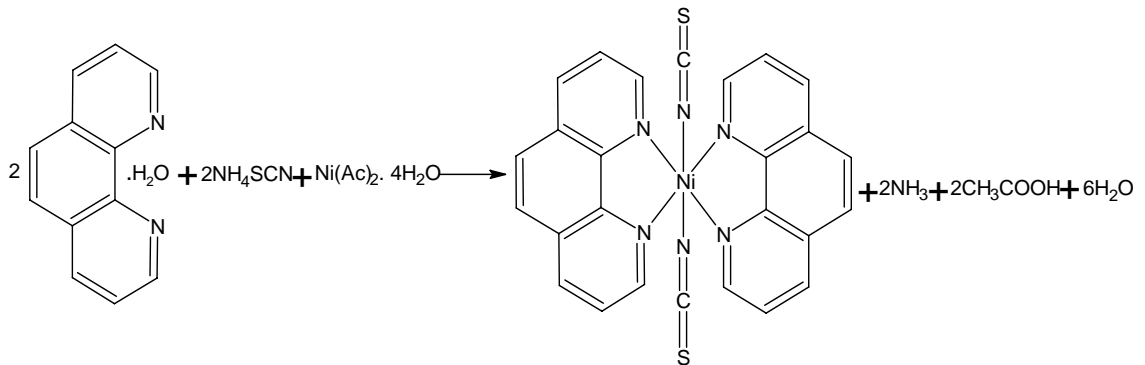
3. MATERYAL VE METOT

3.1. 1,10-Fenantrolin Komplekslerinin Sentezlenmesi

Bu tez çalışmasında kullanılan numuneler Fırat Üniversitesi Kimya Bölümü laboratuvarlarında sentezlendi. 1,10-Fenantrolin ligandı Ni(II) ve Cd(II) kompleksleri tiyosiyanatla beraber hazırlandı. Fenantrolinin (1.0 g, 5.0 mmol) 25 mL etil alkoldeki çözeltisi, metanolde çözülmüş Ni(Ac)₂.4H₂O ve Cd(Ac)₂.4H₂O çözeltileri üzerine damla damla ilave edilerek 1 saat süresince reflaks edildi ve bu süre sonunda üzerlerine 25 mL etil alkoldeki tiyosiyanat (0.38 g, 5.0 mmol) çözeltisi ilave edildi. Elde edilen renkli çökeltiler alkol ve saf su ile yıkanarak etüvde kurutuldu. Sentezlenen numunelerin kimyasal yapıları Şekil 3.1 ve Şekil 3.2’de gösterilmektedir.



Şekil 3.1 S1 numunesinin kimyasal yapısı.



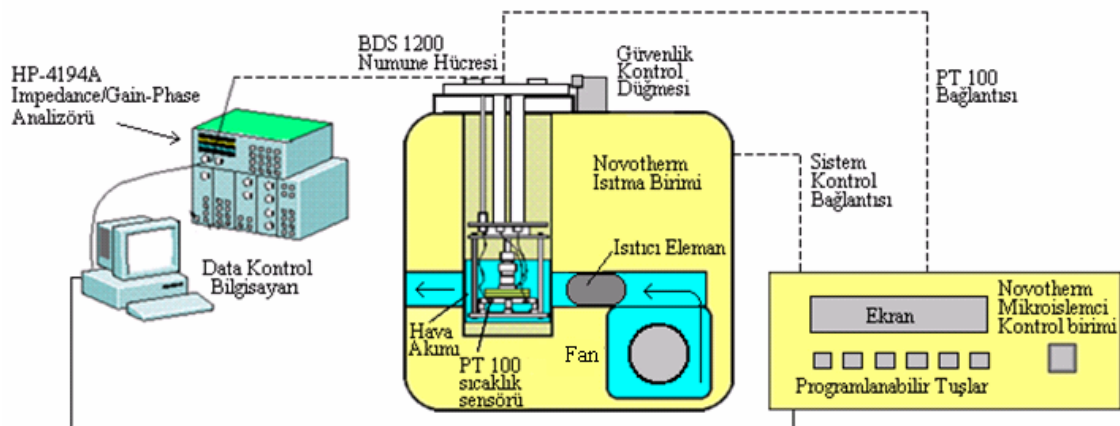
Şekil 3.2 S2 numunesinin kimyasal yapısı.

3.2. X-Işını Difraksiyon Ölçümleri

Toz halinde sentezlenen numunelerin X-ışını spektrumları İnönü Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda, Rigaku Geigerflex spektrometresi kullanılarak alındı. Difraktogramların elde edilmesi için $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ($\lambda=1,54056\text{\AA}$) radyasyonu kullanıldı ve difraktometre tarama hızı $6^\circ/\text{dak}$ olarak seçildi.

3.3. Dielektrik Ölçümler

Kompleks malzemelerin dielektrik ölçümleri Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü'nde, Şekil 5.3'te verilen düzenek ve kapasitans köprüsü metodu kullanılarak tamamlandı. Toz halinde sentezlenen numune hidrolik bir pres kullanılarak 434 MPa'lık basınç altında 12 mm çapında ve 1 mm kalınlığında pelet haline getirildi. Disk biçimli numune iki paralel düzlem elektrot arasına yerleştirildi. Farklı sıcaklıklarda numunelerin dielektrik özelliklerinin (kapasitans, empedans ve kayıp tanjant) frekansla değişimi HP 4194A Impedance/Gain-Phase Analizörü kullanılarak doğrudan analiz edildi. Numuneye doğrudan termal temas halindeki bir PT 100 rezistans ile sıcaklık değişimi kontrol edildi ve Novotherm sıcaklık kontrol sistemi kullanılarak sıcaklık değerleri gözlemlendi. Düzenekte görülen fan ısıtıcı elemandan geçen ve numunenin etrafını saran bir hava akımı oluşturur. Numunenin gerçek sıcaklık değerini amaçlanan sabit sıcaklık değerine eşitlemek için bilgisayar kontrolüyle hava akımının sıcaklığı kontrol edildi. Sıcaklık kontrol ünitesi ve empedans analizörü arasındaki bağlantıyı sağlamak amacıyla, kayıp faktörü düşük, özel kalibre edilmiş bu ölçüm düzeneğine ait standart koaksiyel kablolar kullanılmıştır. Böylelikle kayıplar ve hata payları önlenmeye çalışılmıştır.

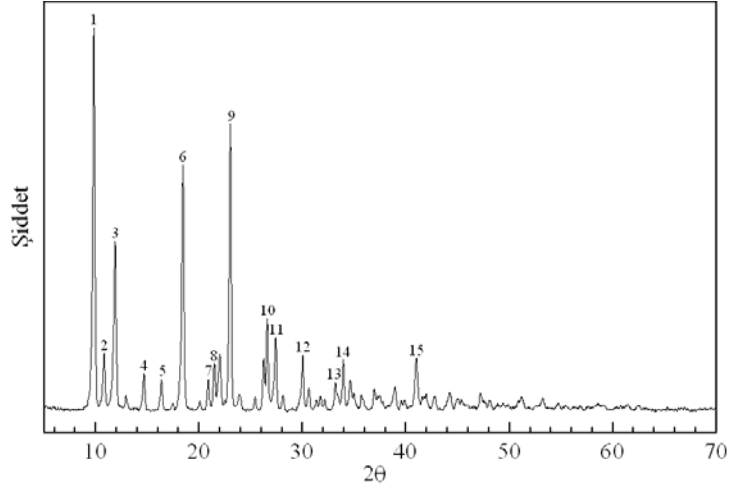


Şekil 3.3 Dielektrik spektroskopisi ölçüm sistemi.

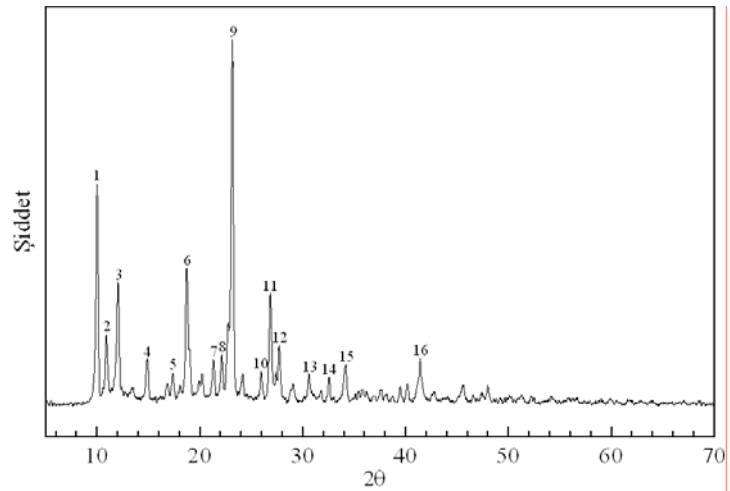
4. BULGULAR

4.1. Numunelerin Kristal Yapılarının Belirlenmesi

S1 ve S2 numuneleri için X-ışını difraktogramları Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’de verilmiştir. Her bir numunenin kristal yapısının analizi için birim hücre parametreleri ve yansıma düzlemleri bir bilgisayar programı (POWD-Interactive Powder Diffraction Data Interpretation and Indexing Program) kullanılarak hesaplanmıştır. Numunelerin triklinik bir kristal yapıya sahip oldukları belirlenmiştir. Kristal yapı analiz sonuçları ve difraksiyon dataları Tablo 4.1 ve Tablo 4.2’de verilmektedir.



Şekil 4.1 S1 numunesi için X-ışını difraksiyon deseni.



Şekil 4.2 S2 numunesi için X-ışını difraksiyon deseni.

Tablo 4.1 S1 numunesinin X-ışını difraksiyon dataları ve birim hücre parametreleri.

Sistem: Triklirik		a=10.9956 Å	$\alpha = 138.025^\circ$				
		b=16.7866 Å	$\beta = 111.580^\circ$				
		c=17.2956 Å	$\gamma = 129.992^\circ$		V=1597.63 Å ³		
Pik no	d (göz.)	d (hes.)	I/I ₀	2 θ (göz.)	2 θ (hes.)	$\Delta 2\theta$	(hkl)
1	9.0340	9.0340	100	9.78	9.78	0.000	010
2	8.2277	8.2277	12.6	10.74	10.74	0.000	100
3	7.4561	7.4561	45.3	11.86	11.86	0.000	$\bar{1}01$
4	6.0605	6.0605	8.5	14.60	14.60	0.000	101
5	5.4205	5.4205	8.6	16.34	16.34	0.000	011
6	4.8224	4.8224	64.7	18.38	18.38	0.000	110
7	4.2547	4.2538	7.7	20.86	20.87	-0.005	0 $\bar{3}$ 3
8	4.1374	4.1453	11.8	21.46	21.42	0.041	2 $\bar{4}$ 3
9	3.8637	3.8782	77.4	23.00	22.91	0.087	2 $\bar{4}$ 4
10	3.3533	3.3515	25.2	26.56	26.57	-0.014	2 $\bar{5}$ 4
11	3.2547	3.2499	20.2	27.38	27.42	-0.041	2 $\bar{5}$ 3
12	2.9762	2.9766	15	30.00	30.00	0.004	3 $\bar{3}$ 4
13	2.6994	2.6989	7.5	33.16	33.17	-0.007	3 $\bar{4}$ 0
14	2.6420	2.6399	12.5	33.90	33.93	-0.028	4 $\bar{5}$ 4
15	2.1976	2.1980	10.8	41.04	41.03	0.008	4 $\bar{1}$ 2

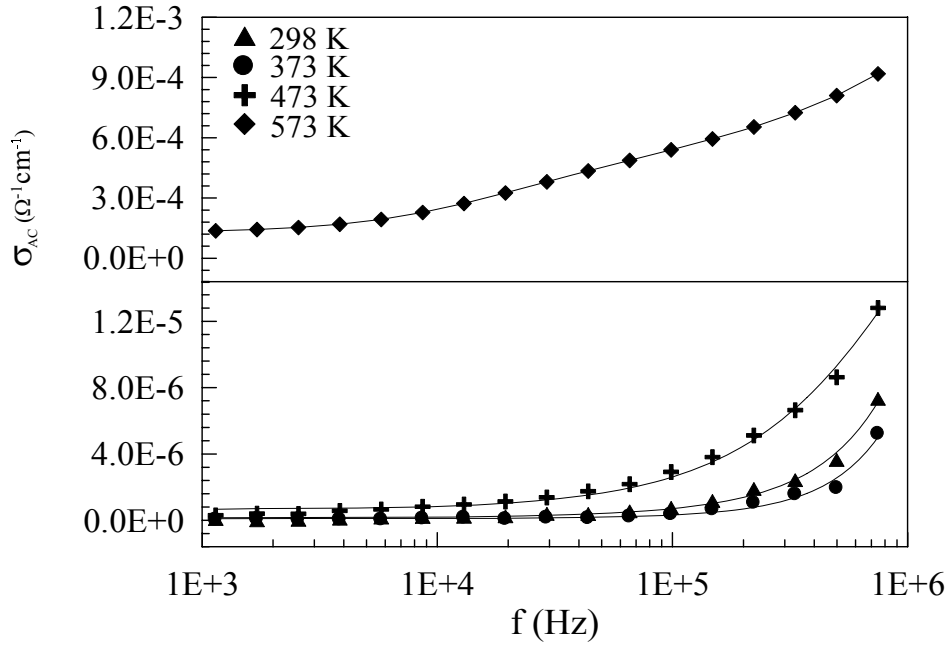
Tablo 4.2 S2 numunesinin X-ışını difraksiyon dataları ve birim hücre parametreleri.

Sistem: Triklirik		a=25.3874 Å	$\alpha = 96.761^\circ$				
		b=8.9180 Å	$\beta = 126.523^\circ$				
		c=9.2299 Å	$\gamma = 93.580^\circ$		V=1667.57 Å ³		
Pik no	d (göz.)	d (hes.)	I/I ₀	2 θ (göz.)	2 θ (hes.)	$\Delta 2\theta$	(hkl)
1	8.8556	8.8556	63.4	9.98	9.98	0.000	010
2	8.1518	8.1518	15.4	10.84	10.84	0.000	$\bar{1}10$
3	7.3798	7.3798	31.5	11.98	11.98	0.000	001
4	5.9720	5.9720	11.7	14.82	14.82	0.000	0 $\bar{1}$ 1
5	5.1155	5.1155	7.7	17.32	17.32	0.000	1 $\bar{1}$ 1
6	4.7365	4.7365	36.7	18.72	18.72	0.000	111
7	4.1680	4.1671	10.8	21.30	21.30	-0.005	6 $\bar{0}$ 1
8	4.0257	4.0212	10.2	22.06	22.09	-0.025	3 $\bar{2}$ 1
9	3.8468	3.8536	100	23.10	23.06	0.041	4 $\bar{1}$ 2
10	3.4344	3.4309	7.8	25.92	25.95	-0.027	5 $\bar{2}$ 1
11	3.3213	3.3209	31	26.82	26.82	-0.003	2 $\bar{2}$ 2
12	3.2222	3.2270	16.6	27.66	27.62	0.042	7 $\bar{1}$ 1
13	2.9211	2.9238	7.7	30.58	30.55	0.029	5 $\bar{2}$ 2
14	2.7509	2.7513	7.2	32.52	32.52	0.005	4 $\bar{3}$ 1
15	2.6270	2.6255	10.5	34.10	34.12	-0.020	3 $\bar{3}$ 2
16	2.1820	2.1817	11	41.34	41.35	-0.006	0 $\bar{4}$ 1

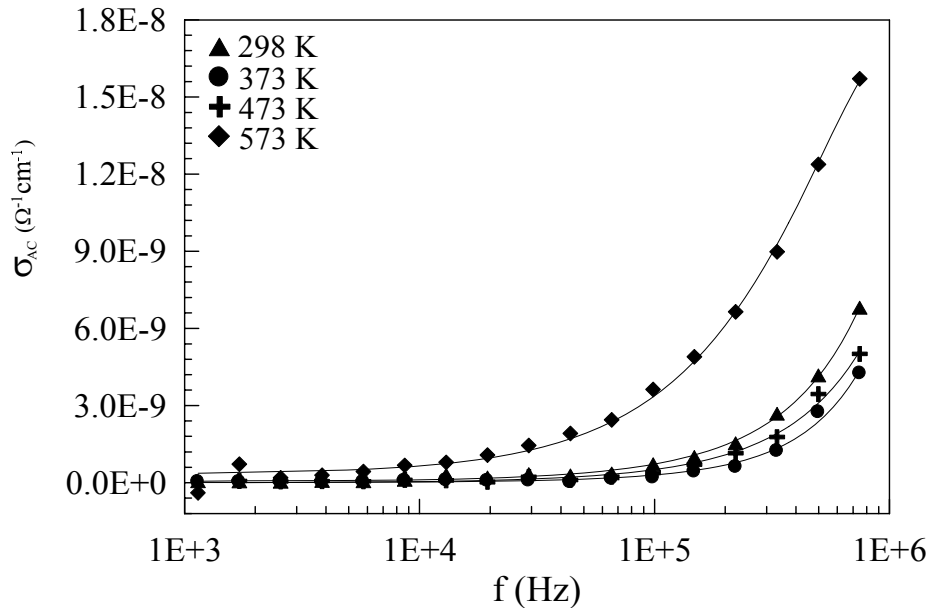
4.2. Dielektrik Analiz Sonuçları

4.2.1. Numunelerin Elektriksel İletim Mekanizmalarının Belirlenmesi

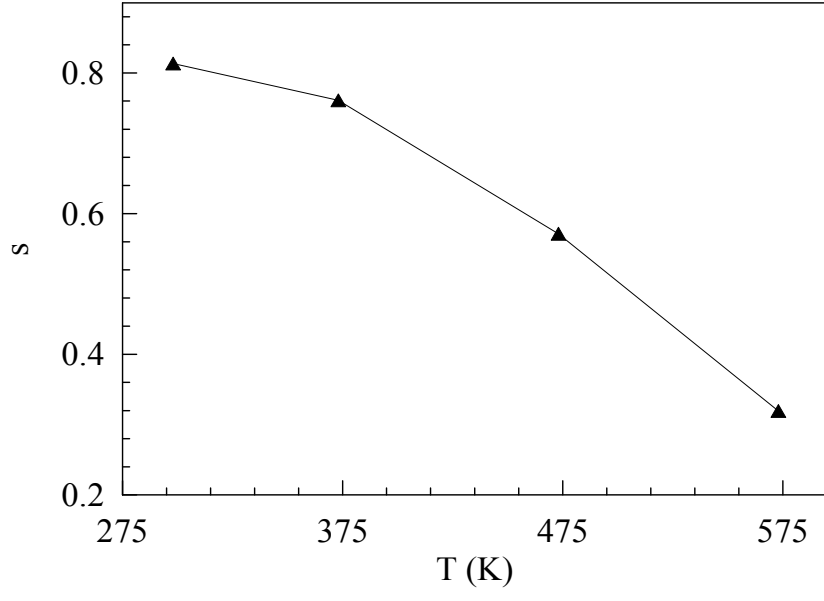
S1 ve S2 numunelerinin AC iletkenliklerinin farklı sıcaklıklarda frekansla değişimi Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'de gösterilmektedir. Grafiklerden alçak frekanslarda DC, yüksek frekanslarda ise AC iletkenliğin etkili olduğu görülmektedir. Frekans artışıyla iletkenliğin artması, kuyular arası uzun mesafeli sıçrama ve kuyu içi kısa mesafeli sıçrama mekanizması ile açıklanmıştır. Boşlukların potansiyel kuyular arasındaki uzun mesafeli sıçramaları komşu kusur-potansiyel kuyuları içindeki yerleşik konumlar arasında meydana gelirken, kuyu içi kısa mesafeli sıçramaları bir kusur-potansiyel kuyusu içinde meydana gelir. Alçak frekanslarda baskın olan kuyular arası sıçrama toplam iletkenliğin DC kısmına katkıda bulunurken, yüksek frekanslarda baskın olan kuyu içi sıçrama $A\omega^s$ kısmına katkıda bulunur ve yüksek frekanslarda AC iletkenlik ω^s ile orantılı olarak artar [35,36]. Her bir numune için belirlenen s değerlerinin sıcaklıkla değişimi Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da verilmektedir. Sıcaklık arttırılırken s değerlerinin azalması, derin tuzaklardan iletme sağlanan katkının band-band geçişi ihtimalini artırmasından kaynaklanır. Bu geçişler iletimin oluşmasında baskın olma eğilimi gösterirler [37]. S2 numunesi için s değerlerinin $0.6 < s < 1$ aralığında olması, numunede elektronlar vasıtasıyla oluşturulan sıçrama iletiminin varlığını ve numunenin elektriksel iletiminde elektronik sıçramaların baskın mekanizma olduğunu ifade etmektedir [14,25]. Frekans üssü s, malzemelerin elektriksel iletim mekanizmalarının tanımlanabilmesi için önemli bir parametredir. Malzemelerin elektriksel iletim mekanizmalarını tanımlamak için kuantum mekaniksel tünelleme (QMT), örtüşen büyük polaron tünelleme modeli (QLPT) ve bariyer sıçrama modeli (CBH) gibi farklı teorik modeller geliştirilmiştir. Malzemelerin iletim mekanizması s parametresinin sıcaklıkla davranışından belirlenir. Frekans üssü QMT modeline göre sıcaklıktan bağımsız veya sıcaklıkla hafifçe artarken, QLPT modelinde sıcaklık artışıyla minimum bir değere düşer ve sonra artar. CBH modelinde ise sıcaklıktaki artışla s parametresi değerleri azalır [23,38,39]. Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'dan görülebileceği gibi her bir numune için belirlenen frekans üssü değerlerinin sıcaklıkla azalması, bariyer sıçrama modelinin numunelerin elektriksel iletim mekanizmalarını açıklamak için en uygun model olduğu gösterir. Potansiyel bariyer üzerindeki konumlar arasında yük taşıyıcıların sıçramalarını tanımlayan bu model temelinde, S1 ve S2 numuneleri için maksimum engel yükseklikleri denklem 2.17 kullanılarak Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'de verilen $(1-s) = f(T)$ grafiğindeki doğruların eğiminden sırayla 0,28 eV ve 1,37 eV olarak hesaplandı.



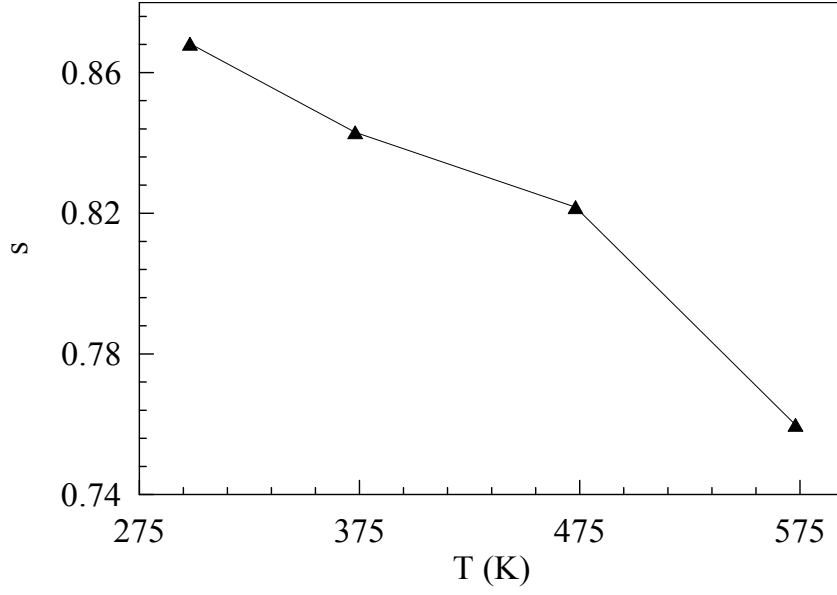
Şekil 4.3 S1 numunesi için AC iletkenliğin frekansla değişimi.



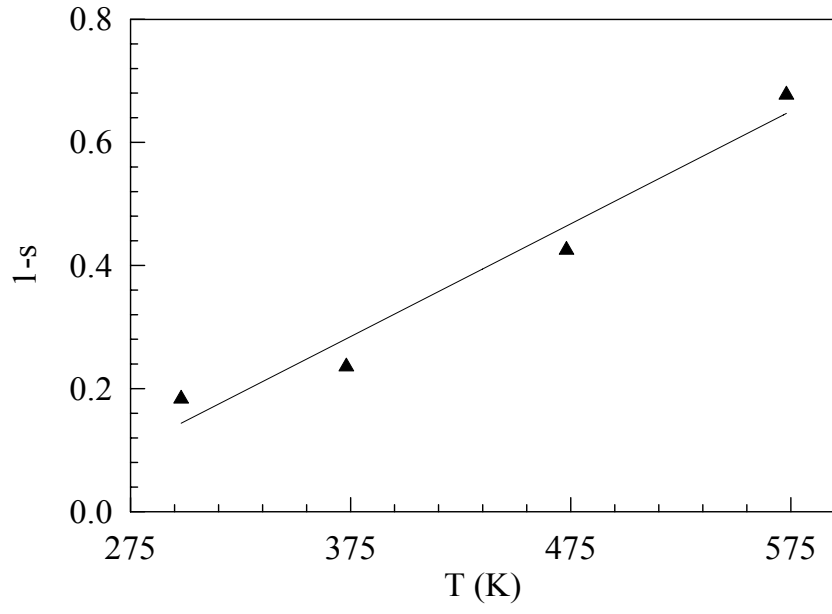
Şekil 4.4 S2 numunesi için AC iletkenliğin frekansla değişimi.



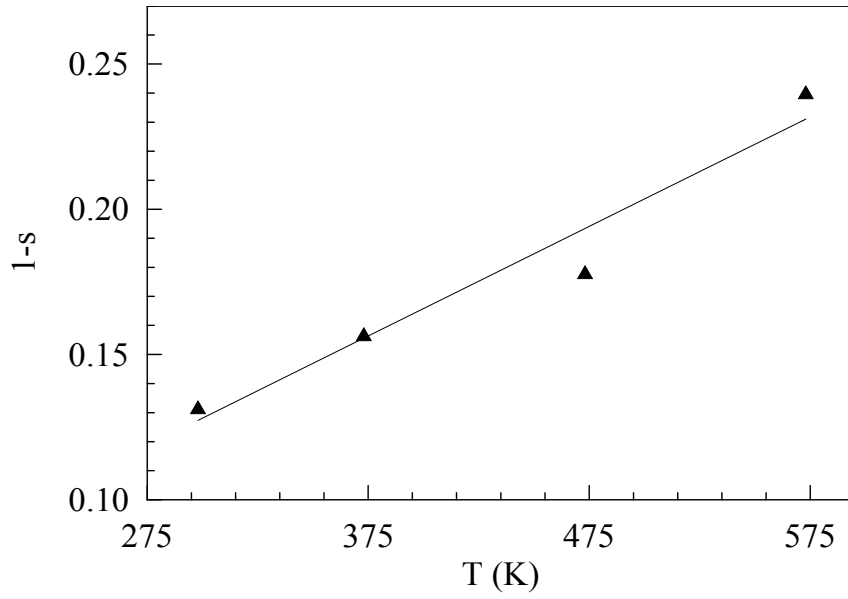
Şekil 4.5 S1 numunesi için frekans üssünün sıcaklıkla değişimi.



Şekil 4.6 S2 numunesi için frekans üssünün sıcaklıkla değişimi.

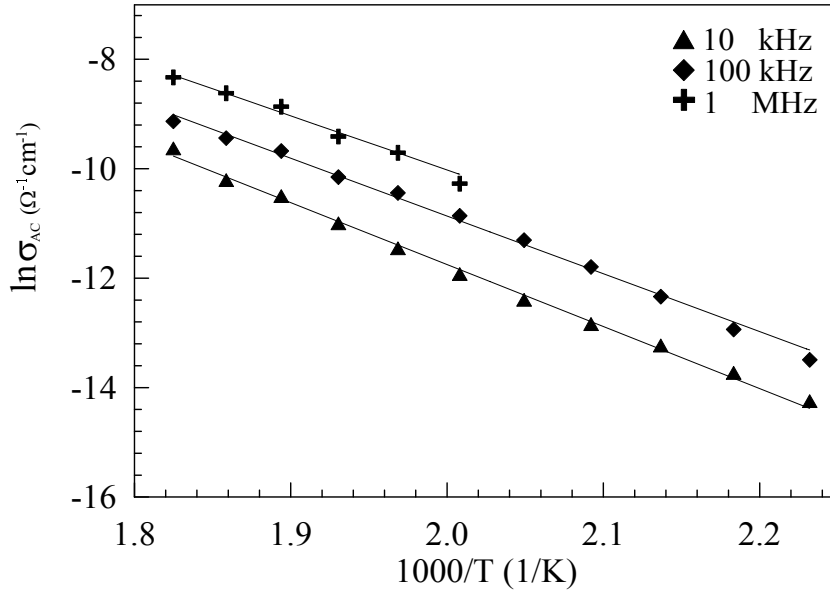


Şekil 4.7 S1 numunesi için 1-s parametresinin sıcaklıkla değişimi.



Şekil 4.8 S2 numunesi için 1-s parametresinin sıcaklıkla değişimi.

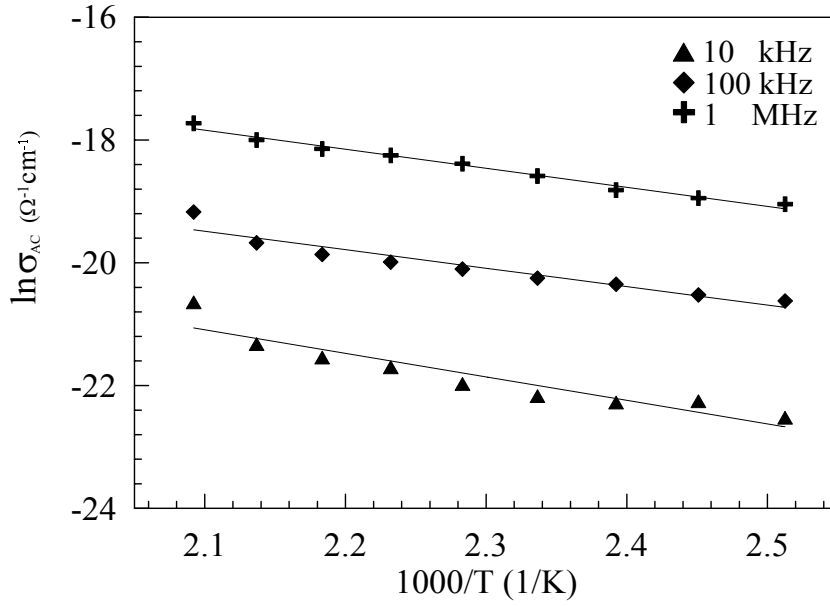
Elektriksel iletkenliğin sıcaklıkla değişimine bağlı olarak Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'daki doğruların eğiminden numuneler için aktivasyon enerjisi değerleri hesaplandı ve Tablo 4.3'den görüldüğü gibi frekansın artmasıyla aktivasyon enerjisinin azaldığı belirlendi. Aktivasyon enerjisindeki bu azalma uygulanan elektrik alan frekansındaki artışın, yerel durumlar arasındaki elektronik sıçramaları artırmasından kaynaklanır [39]. Farklı frekanslarda, S1 numunesi için hesaplanan aktivasyon enerjisi değerlerinin S2 numunesi için hesaplanan değerlerden daha büyük olduğu bulundu. S2 numunesinin aktivasyon enerjisi değerlerinin düşük olmasına, tane sınırlarında bulunan safsızlıkların sebep olduğu düşünüldü. İletim bandının altında yer alan bu safsızlıklar düşük aktivasyon enerjisine sahiptirler ve sıcaklığın artmasıyla birlikte tane sınırlarının iletim mekanizmasına katkıda bulunmasını sağlarlar. Ayrıca yük taşıyıcıların sürüklenme hareketliliği ve sıçrama frekansında meydana gelen artış numunelerin iletkenliklerinin artmasına neden olur [40].



Şekil 4.9 S1 numunesi için elektriksel iletkenliğin sıcaklıkla değişimi.

Tablo 4.3 S1 numunesi için farklı frekanslarda hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri.

Frekans f (kHz)	Aktivasyon enerjisi E _a (eV)
10	0.96
10 ²	0.93
10 ³	0.91



Şekil 4.10 S2 numunesi için elektriksel iletkenliğin sıcaklıkla değişimi.

Tablo 4.4 S2 numunesi için farklı frekanslarda hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri.

Frekans f (kHz)	Aktivasyon enerjisi E _a (eV)
10	0.33
10 ²	0.26
10 ³	0.27

4.2.2. Dielektrik Özelliklerin Frekansa Bağlılığı

S1 ve S2 numuneleri için farklı sıcaklıklarda kapasitans değerlerinin frekansla değişimi Tablo 4.5 ve Tablo 4.6’da verilmiştir. Cihazdan elde edilen bu değerlere bağlı olarak, her bir numune için hesaplanan dielektrik sabiti değerlerinin frekanstaki artışla azaldığı Şekil 4.11 ve Şekil 4.12’den görülebilir. Dielektrik sabitin alçak frekanslardaki yüksek değerleri numunede oluşan uzay yüklerinin elektrotlardaki görüntü yüklerini etkilemesi sonucu oluşan ara yüzeyel kutuplanmadan kaynaklanır. Uygulanan elektrik alan etkisiyle kristal boyunca göç eden uzay yükleri kusurlar tarafından tuzaklandıklarında elektrot ile numune ara yüzeyinde yerel bir yük birikmesi oluşur ve dipol momente sebep olur. Alçak frekans bölgesinde, bu dipol momentlerin elektrik alan değişimini izlemeleri kolaydır. Böylece kutuplanmanın artmasıyla birlikte ϵ' ve ϵ'' alçak frekanslarda daha büyük değerlere sahiptir [27,28,35,41]. S1 numunesi için 573 K’deki dielektrik sabiti değeri yüksek frekanslara doğru sabit bir değere yaklaşır ve numune

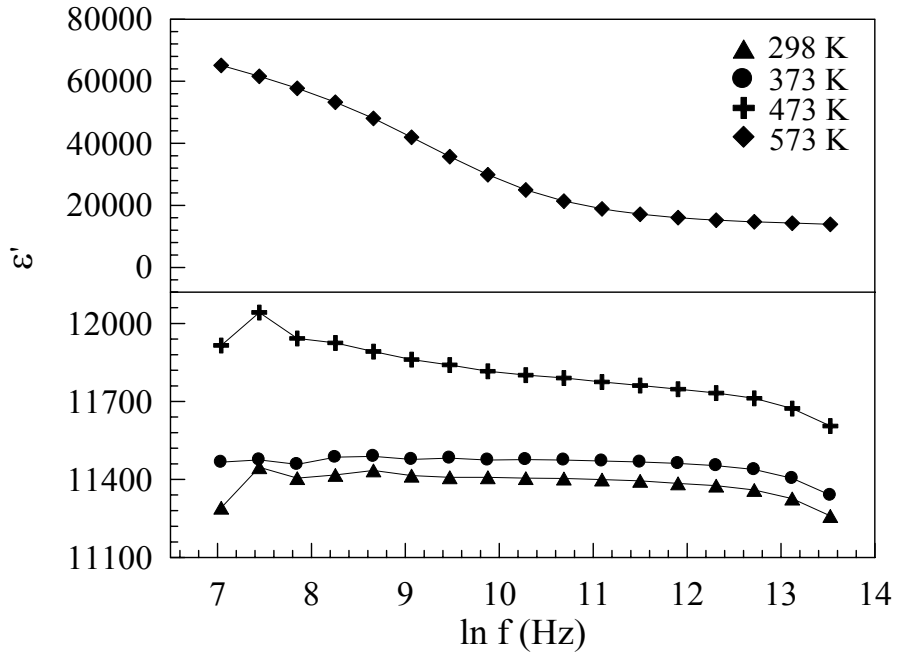
normal dielektrik davranış sergileme eğilimindedir. Yani, yüksek frekanslarda ϵ' frekanstan bağımsızdır [35]. Benzer olarak Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'de dielektrik kaybın frekanstaki artışla azaldığı görülmektedir ve herhangi bir gevşeme piki gözlemlenmemiştir.

Tablo 4.5 S1 numunesi için farklı sıcaklıklarda kapasitansın frekansla değişim dataları.

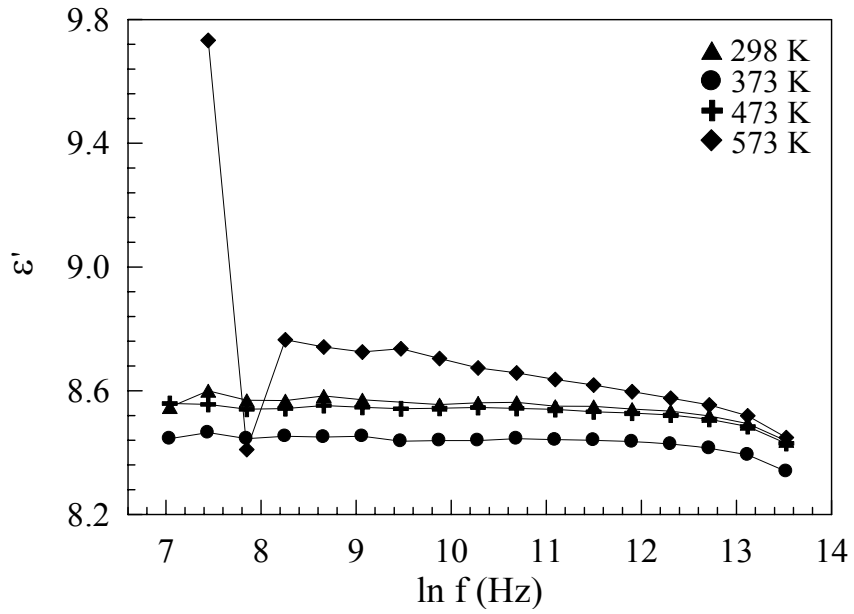
f (Hz)	T = 298 K	T = 373 K	T = 473 K	T = 573 K
	C (F)	C (F)	C (F)	C (F)
1,1391E+03	7,3049E-12	7,4181E-12	7,7086E-12	4,2117E-11
1,7086E+03	7,4059E-12	7,4239E-12	7,7906E-12	3,9863E-11
2,5629E+03	7,3782E-12	7,4132E-12	7,7258E-12	3,7334E-11
3,8443E+03	7,3862E-12	7,4304E-12	7,7149E-12	3,4438E-11
5,7665E+03	7,3971E-12	7,4326E-12	7,6935E-12	3,1050E-11
8,6498E+03	7,3843E-12	7,4251E-12	7,6737E-12	2,7158E-11
1,2975E+04	7,3805E-12	7,4285E-12	7,6598E-12	2,3107E-11
1,9462E+04	7,3805E-12	7,4232E-12	7,6444E-12	1,9315E-11
2,9193E+04	7,3785E-12	7,4247E-12	7,6347E-12	1,6165E-11
4,3789E+04	7,3770E-12	7,4234E-12	7,6273E-12	1,3815E-11
6,5684E+04	7,3747E-12	7,4213E-12	7,6181E-12	1,2179E-11
9,8526E+04	7,3712E-12	7,4189E-12	7,6088E-12	1,1084E-11
1,4779E+05	7,3657E-12	7,4151E-12	7,5998E-12	1,0356E-11
2,2168E+05	7,3598E-12	7,4096E-12	7,5902E-12	9,8565E-12
3,3253E+05	7,3490E-12	7,3999E-12	7,5773E-12	9,4973E-12
4,9879E+05	7,3272E-12	7,3782E-12	7,5520E-12	9,2154E-12
7,4818E+05	7,2838E-12	7,3356E-12	7,5078E-12	8,9677E-12

Tablo 4.6 S2 numunesi için farklı sıcaklıklarda kapasitansın frekansla değişim dataları.

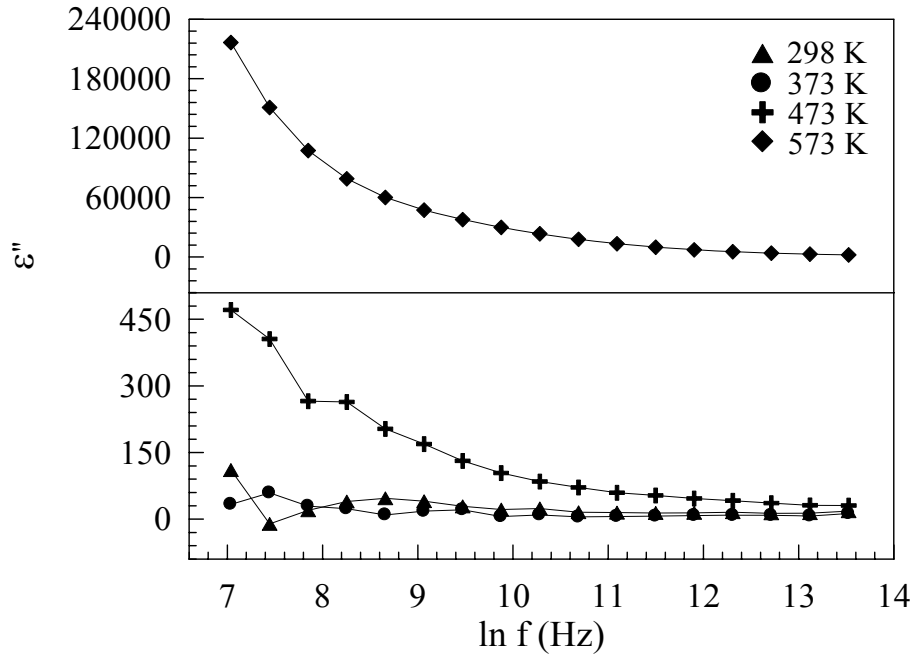
f (Hz)	T = 298 K	T = 373 K	T = 473 K	T = 573 K
	C (F)	C (F)	C (F)	C (F)
1,1391E+03	7,2156E-12	7,1291E-12	7,2255E-12	7,4395E-12
1,7086E+03	7,2601E-12	7,1461E-12	7,2228E-12	8,2166E-12
2,5629E+03	7,2342E-12	7,1292E-12	7,2097E-12	7,1000E-12
3,8443E+03	7,2333E-12	7,1363E-12	7,2118E-12	7,3994E-12
5,7665E+03	7,2459E-12	7,1337E-12	7,2201E-12	7,3798E-12
8,6498E+03	7,2355E-12	7,1361E-12	7,2153E-12	7,3662E-12
1,2975E+04	7,2260E-12	7,1224E-12	7,2110E-12	7,3748E-12
1,9462E+04	7,2226E-12	7,1245E-12	7,2127E-12	7,3483E-12
2,9193E+04	7,2274E-12	7,1245E-12	7,2146E-12	7,3223E-12
4,3789E+04	7,2287E-12	7,1293E-12	7,2121E-12	7,3091E-12
6,5684E+04	7,2178E-12	7,1262E-12	7,2091E-12	7,2910E-12
9,8526E+04	7,2174E-12	7,1254E-12	7,2029E-12	7,2757E-12
1,4779E+05	7,2103E-12	7,1208E-12	7,1992E-12	7,2577E-12
2,2168E+05	7,2047E-12	7,1145E-12	7,1938E-12	7,2402E-12
3,3253E+05	7,1917E-12	7,1032E-12	7,1825E-12	7,2216E-12
4,9879E+05	7,1705E-12	7,0853E-12	7,1626E-12	7,1920E-12
7,4818E+05	7,1232E-12	7,0400E-12	7,1163E-12	7,1327E-12



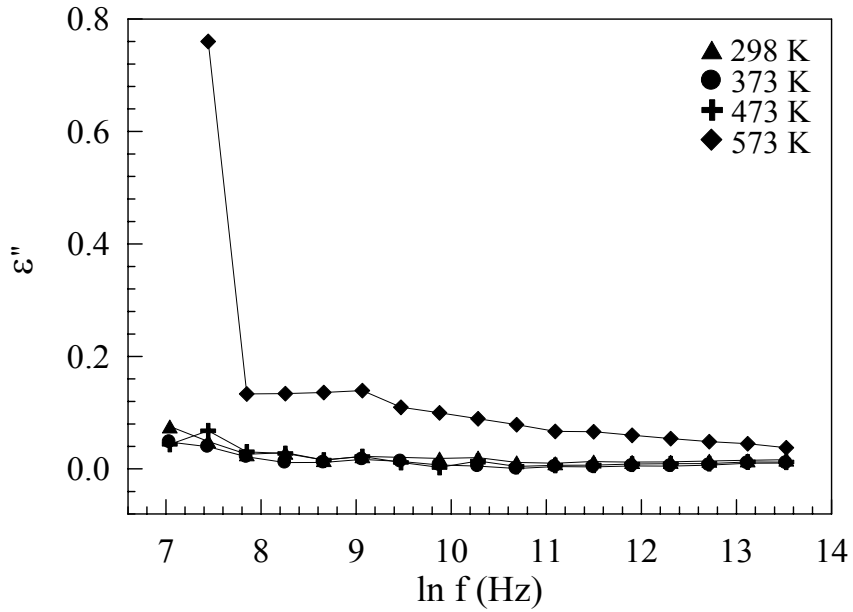
Şekil 4.11 S1 numunesi için dielektrik sabitin frekansla değişimi.



Şekil 4.12 S2 numunesi için dielektrik sabitin frekansla değişimi.



Şekil 4.13 S1 numunesi için dielektrik kaybın frekansla değişimi.



Şekil 4.14 S2 numunesi için dielektrik kaybın frekansla değişimi.

S1 ve S2 numuneleri için farklı sıcaklıklarda empedans değerlerinin frekansla değişimi Tablo 4.7 ve Tablo 4.8’de verilmiştir. Frekansın artmasıyla empedans değerlerinin azaldığı Şekil 4.15 ve Şekil 4.16’dan açıkça görülmektedir. Bu sonuç, her bir numune için kapasitansın frekansla azalmasından kaynaklanmaktadır. Kapasitansdaki bu azalma, elektrostatik dipol-dipol

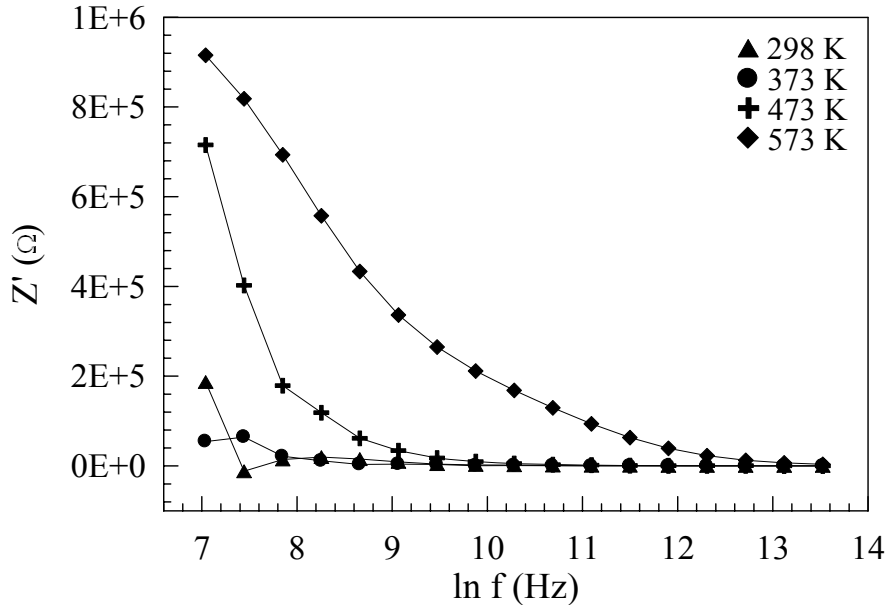
etkileşimiyle ilgilidir. Yüksek frekans aralığında, perdeleme etkisi baskındır ve elektrostatik dipol-dipol etkileşimi uygulanan yüksek frekanslı dış alternatif elektrik alana zayıf bir tepki gösterir. Alçak frekans aralığında ise, perdeleme etkisinin azalması ve dipol-dipol etkileşimin artması sonucu kapasitans artar. Kapasitanstaki bu artış empedansın artmasını sağlar. Sıcaklığın artmasıyla birlikte empedans değerlerinde ortaya çıkan artış, sıcaklıkla artan dipol-dipol etkileşimiyle ilgilidir [42].

Tablo 4.7 S1 numunesi için farklı sıcaklıklarda empedansın frekansla değişim dataları.

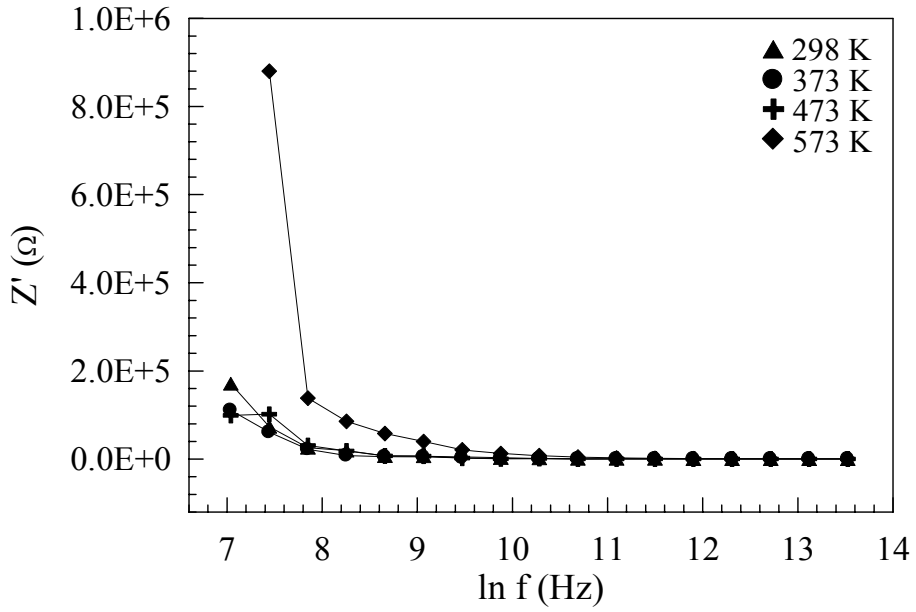
	T = 298 K	T = 373 K	T = 473 K	T = 573 K
f (Hz)	Z' (Ω)	Z' (Ω)	Z' (Ω)	Z' (Ω)
1,1391E+03	1,8679E+05	5,4339E+04	7,1522E+05	9,1535E+05
1,7086E+03	-1,2012E+04	6,4310E+04	4,0241E+05	8,1826E+05
2,5629E+03	1,4529E+04	2,1274E+04	1,7861E+05	6,9324E+05
3,8443E+03	1,9446E+04	1,1240E+04	1,1862E+05	5,5746E+05
5,7665E+03	1,5213E+04	3,0076E+03	6,1328E+04	4,3346E+05
8,6498E+03	8,8068E+03	3,8625E+03	3,4104E+04	3,3638E+05
1,2975E+04	4,1542E+03	3,0091E+03	1,7739E+04	2,6501E+05
1,9462E+04	2,0905E+03	5,3261E+02	9,3723E+03	2,1169E+05
2,9193E+04	1,5346E+03	5,9598E+02	5,1335E+03	1,6828E+05
4,3789E+04	6,6125E+02	2,0507E+02	2,8825E+03	1,2946E+05
6,5684E+04	4,1861E+02	1,7264E+02	1,6048E+03	9,3857E+04
9,8526E+04	2,6008E+02	1,2009E+02	9,5931E+02	6,2953E+04
1,4779E+05	1,8143E+02	1,0063E+02	5,5917E+02	3,8998E+04
2,2168E+05	1,3075E+02	7,1193E+01	3,3462E+02	2,2623E+04
3,3253E+05	7,4910E+01	4,7748E+01	1,9348E+02	1,2557E+04
4,9879E+05	5,0317E+01	2,6342E+01	1,1253E+02	6,8121E+03
7,4818E+05	4,5620E+01	3,2037E+01	7,5167E+01	3,6822E+03

Tablo 4.8 S2 numunesi için farklı sıcaklıklarda empedansın frekansla değişim dataları.

	T = 298 K	T = 373 K	T = 473 K	T = 573 K
f (Hz)	Z' (Ω)	Z' (Ω)	Z' (Ω)	Z' (Ω)
1,1391E+03	1,7089E+05	1,1045E+05	9,8881E+04	-1,3257E+06
1,7086E+03	7,3041E+04	6,0461E+04	1,0178E+05	8,7986E+05
2,5629E+03	2,5845E+04	2,2151E+04	3,0684E+04	1,3841E+05
3,8443E+03	1,9098E+04	7,6140E+03	1,8494E+04	8,5346E+04
5,7665E+03	6,9609E+03	5,2609E+03	6,9256E+03	5,7999E+04
8,6498E+03	6,6754E+03	5,1304E+03	6,5920E+03	3,9815E+04
1,2975E+04	8,2843E+03	2,6785E+03	2,3069E+03	2,0857E+04
1,9462E+04	2,4424E+03	9,3561E+02	3,5610E+02	1,2731E+04
2,9193E+04	1,7760E+03	4,3938E+02	1,2411E+03	7,6483E+03
4,3789E+04	6,7307E+02	4,7199E+01	2,5596E+02	4,5040E+03
6,5684E+04	3,8729E+02	1,6382E+02	2,5225E+02	2,5700E+03
9,8526E+04	3,3985E+02	9,6929E+01	1,7927E+02	1,7041E+03
1,4779E+05	2,1192E+02	9,2389E+01	1,4959E+02	1,0278E+03
2,2168E+05	1,4469E+02	5,8832E+01	1,0886E+02	6,2320E+02
3,3253E+05	1,1326E+02	5,3276E+01	7,5130E+01	3,7593E+02
4,9879E+05	7,8757E+01	5,2974E+01	6,5233E+01	2,3238E+02
7,4818E+05	5,7855E+01	3,7020E+01	4,2624E+01	1,3325E+02



Şekil 4.15 S1 numunesi için empedansın frekansla değişimi.



Şekil 4.16 S2 numunesi için empedansın frekansla değişimi.

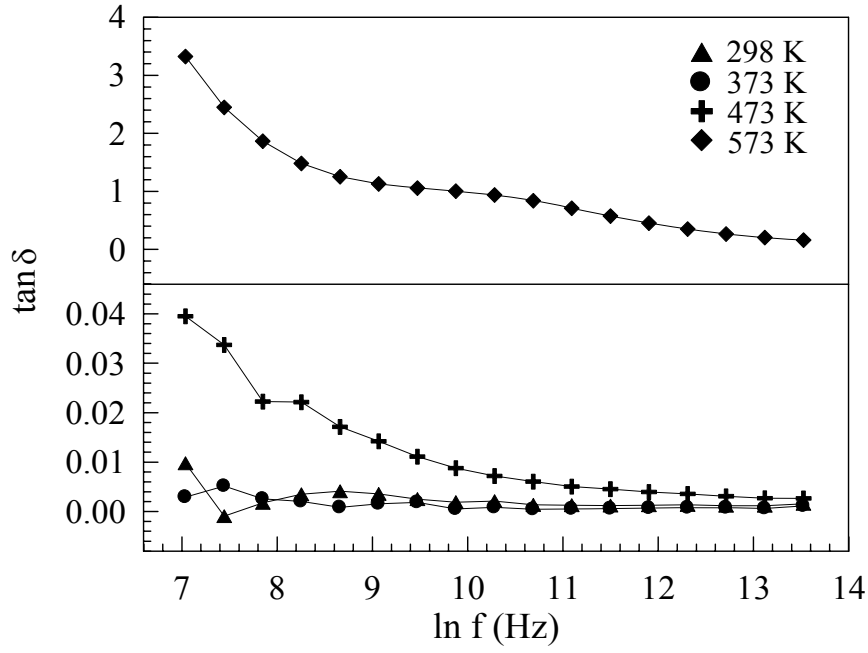
S1 ve S2 numuneleri için farklı sıcaklıklarda kayıp tanjant değerlerinin frekansla değişimi Tablo 4.9 ve Tablo 4.10'da verilmiştir. Bu değerlere bağlı olarak, numunelerin kayıp tanjant değerlerinin frekansla değişimi Şekil 4.17 ve Şekil 4.18'de gösterilmiştir. Kayıp tanjantın, dielektrik kayıp ile benzer olarak frekanstaki artışla azaldığı açıkça görülmektedir. Alçak frekanslarda etkin olan ara yüzeysel kutuplanma ve elektrot etkileri nedeniyle dielektrik kaybın daha yüksek değerlere sahip olmasından dolayı, kayıp tanjant da alçak frekanslarda yüksek değerler alır.

Tablo 4.9 S1 numunesi için farklı sıcaklıklarda kayıp tanjantın frekansla değişim dataları.

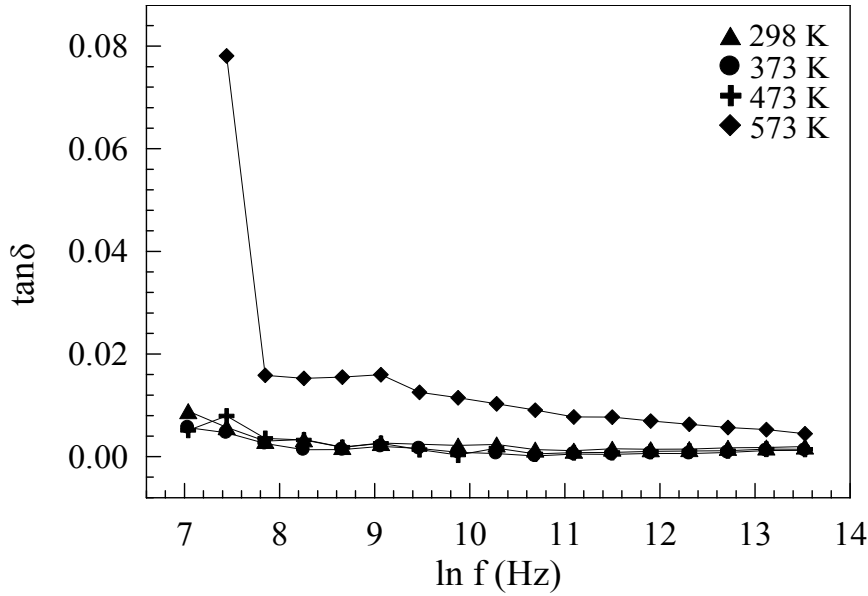
f (Hz)	T = 298 K	T = 373 K	T = 473 K	T = 573 K
	tan δ	tan δ	tan δ	tan δ
1,1391E+03	9,7667E-03	2,8849E-03	3,9520E-02	3,3235E+00
1,7086E+03	-9,5502E-04	5,1255E-03	3,3693E-02	2,4471E+00
2,5629E+03	1,7262E-03	2,5396E-03	2,2231E-02	1,8625E+00
3,8443E+03	3,4694E-03	2,0174E-03	2,2117E-02	1,4816E+00
5,7665E+03	4,0774E-03	8,0993E-04	1,7100E-02	1,2519E+00
8,6498E+03	3,5344E-03	1,5587E-03	1,4226E-02	1,1264E+00
1,2975E+04	2,4995E-03	1,8222E-03	1,1078E-02	1,0573E+00
1,9462E+04	1,8867E-03	4,8347E-04	8,7617E-03	1,0054E+00
2,9193E+04	2,0769E-03	8,1165E-04	7,1893E-03	9,3708E-01
4,3789E+04	1,3421E-03	4,1885E-04	6,0494E-03	8,3588E-01
6,5684E+04	1,2741E-03	5,2877E-04	5,0458E-03	7,0863E-01
9,8526E+04	1,1868E-03	5,5154E-04	4,5187E-03	5,7460E-01
1,4779E+05	1,2409E-03	6,9292E-04	3,9462E-03	4,5146E-01
2,2168E+05	1,3403E-03	7,3476E-04	3,5377E-03	3,4827E-01
3,3253E+05	1,1502E-03	7,3822E-04	3,0631E-03	2,6692E-01
4,9879E+05	1,1555E-03	6,0912E-04	2,6635E-03	2,0501E-01
7,4818E+05	1,5621E-03	1,1048E-03	2,6530E-03	1,5916E-01

Tablo 4.10 S2 numunesi için farklı sıcaklıklarda kayıp tanjantın frekansla değişim dataları.

f (Hz)	T = 298 K	T = 373 K	T = 473 K	T = 573 K
	tan δ	tan δ	tan δ	tan δ
1,1391E+03	8,8258E-03	5,6354E-03	5,1136E-03	-7,0944E-02
1,7086E+03	5,6930E-03	4,6385E-03	7,8927E-03	7,8085E-02
2,5629E+03	3,0108E-03	2,5430E-03	3,5625E-03	1,5829E-02
3,8443E+03	3,3368E-03	1,3125E-03	3,2217E-03	1,5258E-02
5,7665E+03	1,8275E-03	1,3598E-03	1,8117E-03	1,5512E-02
8,6498E+03	2,6250E-03	1,9897E-03	2,5850E-03	1,5944E-02
1,2975E+04	4,8802E-03	1,5552E-03	1,3561E-03	1,2541E-02
1,9462E+04	2,1572E-03	8,1511E-04	3,1407E-04	1,1441E-02
2,9193E+04	2,3545E-03	5,7419E-04	1,6424E-03	1,0273E-02
4,3789E+04	1,3387E-03	9,2581E-05	5,0790E-04	9,0584E-03
6,5684E+04	1,1537E-03	4,8180E-04	7,5050E-04	7,7337E-03
9,8526E+04	1,5184E-03	4,2756E-04	7,9937E-04	7,6760E-03
1,4779E+05	1,4189E-03	6,1090E-04	1,0000E-03	6,9272E-03
2,2168E+05	1,4520E-03	5,8301E-04	1,0908E-03	6,2850E-03
3,3253E+05	1,7018E-03	7,9067E-04	1,1274E-03	5,6724E-03
4,9879E+05	1,7699E-03	1,1763E-03	1,4643E-03	5,2378E-03
7,4818E+05	1,9373E-03	1,2252E-03	1,4259E-03	4,4681E-03



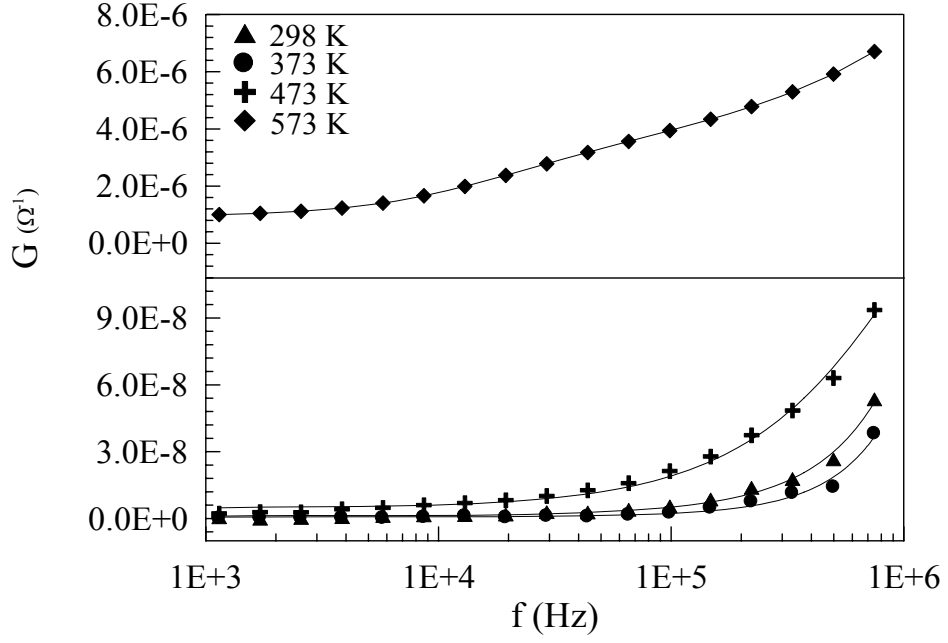
Şekil 4.17 S1 numunesi için kayıp tanjantın frekansla değişimi.



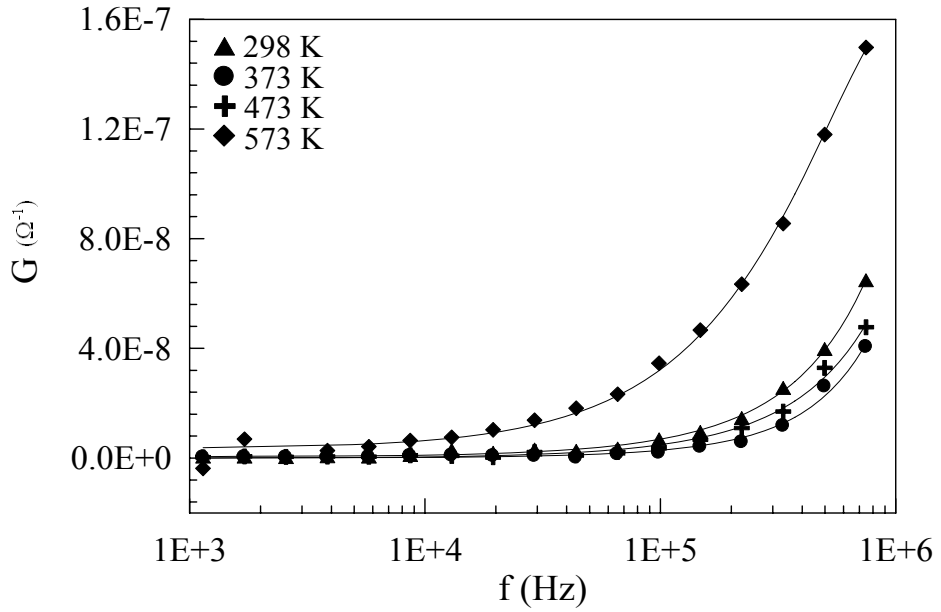
Şekil 4.18 S2 numunesi için kayıp tanjantın frekansla değişimi.

Numunelerin iletkenliklerinin frekansla değişimine benzer olarak, her bir numune için kondüktansın frekansla arttığı Şekil 4.19 ve 4.20'den görülebilir. Kondüktansın alçak frekanslardaki sabit değerleri, alçak frekanslarda etkin olan DC iletkenlikten kaynaklanır. Buna

karşın yüksek frekanslarda AC iletkenliğin baskın olmasıyla birlikte, kondüktans $G(\omega) \propto \omega^s$ şeklinde orantılı olarak frekansla artar.



Şekil 4.19 S1 numunesi için kondüktansın frekansla değişimi.



Şekil 4.20 S2 numunesi için kondüktansın frekansla değişimi.

4.2.3. Dielektrik Özelliklerin Sıcaklığa Bağlılığı

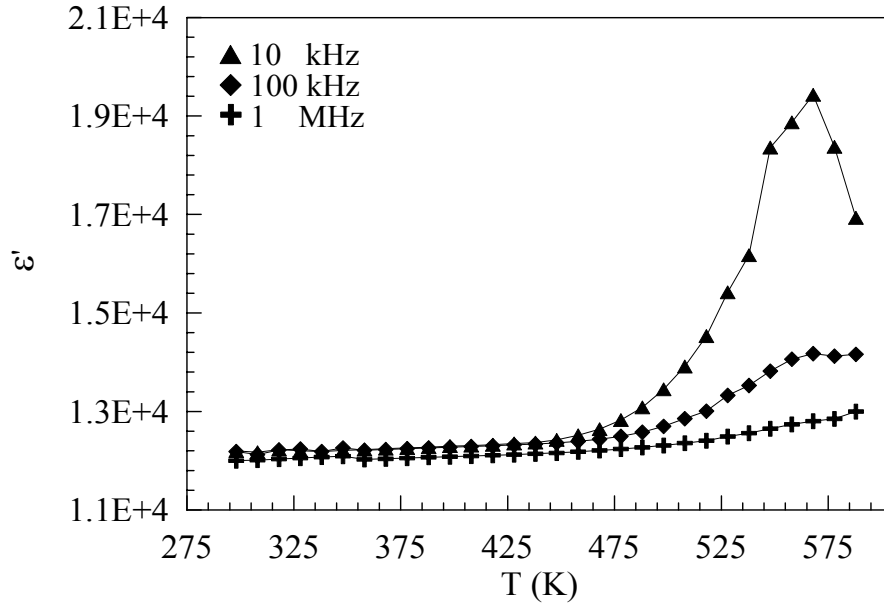
S1 ve S2 numuneleri için farklı frekanslarda kapasitansın sıcaklıkla değişim dataları Tablo 4.11 ve Tablo 4.12’de verilmiştir. Numunelerin dielektrik sabiti değerlerinin sıcaklıkla değişimi Şekil 4.21 ve Şekil 4.22’de gösterilmiştir. Grafiklerden dielektrik sabiti değerlerinin sıcaklık artışıyla birlikte belirli bir değere kadar arttığı ve sonra azaldığı görülmektedir. Sıcaklığın artmasıyla kristal kusurlarının oluşumundan dolayı ara yüzeysel kutuplanma artar [41]. Bunun yanı sıra, sıcaklıkla ters orantılı olan dipolar kutuplanma alçak sıcaklıklarda toplam kutuplanmaya büyük bir katkı sağlar. Termal uyarım nedeniyle dipollerin yönelimi kolaylaşır ve kutuplanmanın artmasıyla birlikte dielektrik sabiti değerleri artar. Yüksek sıcaklıklarda ise, dipolar kutuplanmanın toplam kutuplanmaya katkısı ihmal edilebilecek kadar küçük olur. Dipollerin termal hareketlerinden dolayı, uygulanan elektrik alan doğrultusundaki yönelimleri engellenir [27,41]. Bu nedenle S1 numunesi için 568 K ve S2 numunesi için 498K’lik sıcaklık değerleri üstündeki sıcaklıklarda kutuplanmanın azalmasıyla ϵ' , ϵ'' ve $\tan\delta$ değerleri azalır. Alçak frekanslarda, ara yüzeysel kutuplanma dipolar kutuplanmaya kıyasla daha baskındır ve uygulanan elektrik alan frekansının 10 kHz’den daha büyük olması halinde, dielektrik parametrelerin değerlerindeki artış küçük olur. Benzer olarak dielektrik kaybın frekansla değişimi Şekil 4.23 ve Şekil 4.24’de verilmiştir. Grafiklerden görülebileceği gibi S1 numunesi için 298-568 K ve S2 numunesi için 298-498 K sıcaklık aralığında dielektrik kayıp değerlerinde meydana gelen artış uzay-yük kutuplanmasının yanı sıra iletim kayıplarından kaynaklanır. İletim kayıplarının σ/ω ile orantılı olmaları nedeniyle alçak sıcaklıklarda minimum değere sahiptirler. Sıcaklık arttıkça, yük taşıyıcıların hareketliliklerinin artması nedeniyle iletkenlik artar. İletkenliğin artmasıyla birlikte iletkenlik kayıplarında ortaya çıkan artış dielektrik kayıp değerlerini artırır [21]. Dielektrik parametrelerin sıcaklıkla değişiminden S1 ve S2 numuneleri için sırasıyla 568 K ve 498 K sıcaklık değerlerinde gözlemlenen pikler, numunelerde frekansa bağlı meydana gelen gevşemenin varlığını işaret eder [43-45]. Her bir numune için farklı frekanslarda kayıp tanjantın sıcaklıkla değişim dataları Tablo 4.13 ve Tablo 4.14’de verilmiştir. Kayıp tanjantın sıcaklıkla davranışının, dielektrik kaybın davranışı ile benzer olduğu Şekil 4.25 ve Şekil 4.26’dan görülebilir.

Tablo 4.11 S1 numunesi için farklı frekanslarda kapasitansın sıcaklıkla değişim dataları.

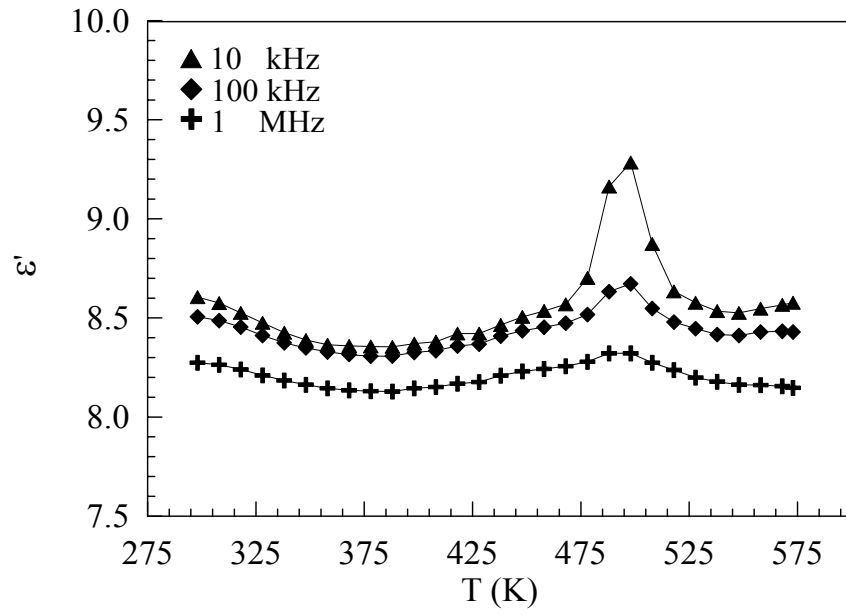
T (°C)	f = 10 kHz		f = 100 kHz		f = 1 MHz	
	C (F)	C (F)	C (F)	C (F)	C (F)	C (F)
2,5000E+01	7,8890E-12	7,8833E-12	7,8833E-12	7,7626E-12		
3,5000E+01	7,8726E-12	7,8436E-12	7,8436E-12	7,7710E-12		
4,5000E+01	7,9098E-12	7,9050E-12	7,9050E-12	7,7847E-12		
5,5000E+01	7,8936E-12	7,9168E-12	7,9168E-12	7,7974E-12		
6,5000E+01	7,8836E-12	7,8832E-12	7,8832E-12	7,8104E-12		
7,5000E+01	7,8983E-12	7,9298E-12	7,9298E-12	7,8227E-12		
8,5000E+01	7,9075E-12	7,8990E-12	7,8990E-12	7,7798E-12		
9,5000E+01	7,9203E-12	7,9100E-12	7,9100E-12	7,7874E-12		
1,0500E+02	7,9292E-12	7,9204E-12	7,9204E-12	7,7974E-12		
1,1500E+02	7,9390E-12	7,9292E-12	7,9292E-12	7,8067E-12		
1,2500E+02	7,9540E-12	7,9400E-12	7,9400E-12	7,8154E-12		
1,3500E+02	7,9600E-12	7,9491E-12	7,9491E-12	7,8247E-12		
1,4500E+02	7,9729E-12	7,9585E-12	7,9585E-12	7,8329E-12		
1,5500E+02	7,9882E-12	7,9693E-12	7,9693E-12	7,8422E-12		
1,6500E+02	8,0006E-12	7,9808E-12	7,9808E-12	7,8533E-12		
1,7500E+02	8,0353E-12	7,9959E-12	7,9959E-12	7,8650E-12		
1,8500E+02	8,0962E-12	8,0171E-12	8,0171E-12	7,8801E-12		
1,9500E+02	8,1776E-12	8,0444E-12	8,0444E-12	7,8968E-12		
2,0500E+02	8,2966E-12	8,0826E-12	8,0826E-12	7,9155E-12		
2,1500E+02	8,4620E-12	8,1374E-12	8,1374E-12	7,9374E-12		
2,2500E+02	8,6993E-12	8,2129E-12	8,2129E-12	7,9629E-12		
2,3500E+02	9,0003E-12	8,3144E-12	8,3144E-12	7,9937E-12		
2,4500E+02	9,3991E-12	8,4146E-12	8,4146E-12	8,0262E-12		
2,5500E+02	9,9744E-12	8,6209E-12	8,6209E-12	8,0808E-12		
2,6500E+02	1,0463E-11	8,7510E-12	8,7510E-12	8,1246E-12		
2,7500E+02	1,1875E-11	8,9383E-12	8,9383E-12	8,1838E-12		
2,8500E+02	1,2208E-11	9,0953E-12	9,0953E-12	8,2403E-12		
2,9500E+02	1,2568E-11	9,1684E-12	9,1684E-12	8,2808E-12		
3,0500E+02	1,1887E-11	9,1358E-12	9,1358E-12	8,3127E-12		
3,1500E+02	1,0954E-11	9,1599E-12	9,1599E-12	8,4077E-12		

Tablo 4.12 S2 numunesi için farklı frekanslarda kapasitansın sıcaklıkla değişim dataları.

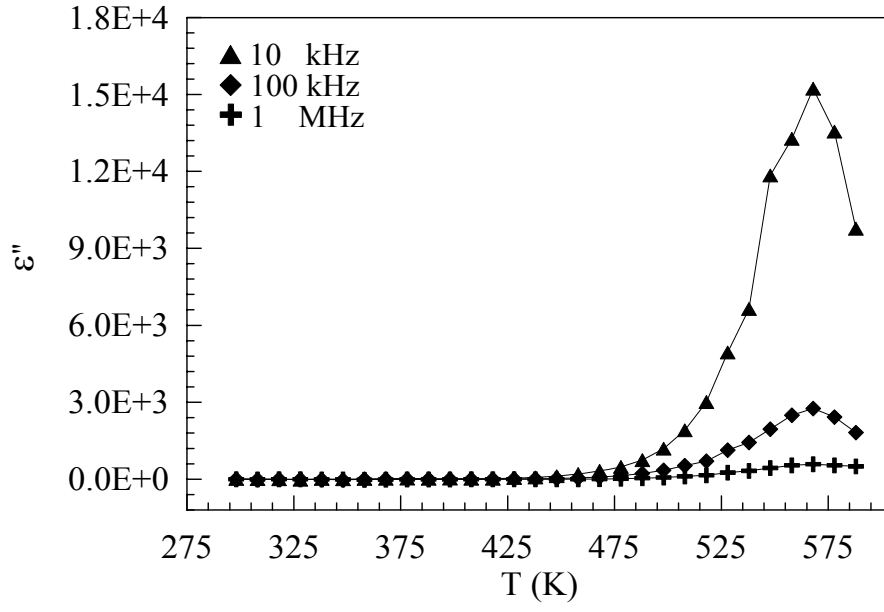
T (°C)	f = 10 kHz		f = 100 kHz		f = 1 MHz	
	C (F)	C (F)	C (F)	C (F)	C (F)	C (F)
2,5000E+01	7,2640E-12	7,1809E-12	7,1809E-12	6,9855E-12		
3,5000E+01	7,2393E-12	7,1638E-12	7,1638E-12	6,9761E-12		
4,5000E+01	7,1973E-12	7,1372E-12	7,1372E-12	6,9564E-12		
5,5000E+01	7,1549E-12	7,1007E-12	7,1007E-12	6,9312E-12		
6,5000E+01	7,1129E-12	7,0691E-12	7,0691E-12	6,9096E-12		
7,5000E+01	7,0816E-12	7,0483E-12	7,0483E-12	6,8909E-12		
8,5000E+01	7,0617E-12	7,0313E-12	7,0313E-12	6,8761E-12		
9,5000E+01	7,0559E-12	7,0205E-12	7,0205E-12	6,8676E-12		
1,0500E+02	7,0542E-12	7,0124E-12	7,0124E-12	6,8636E-12		
1,1500E+02	7,0522E-12	7,0132E-12	7,0132E-12	6,8620E-12		
1,2500E+02	7,0659E-12	7,0287E-12	7,0287E-12	6,8762E-12		
1,3500E+02	7,0747E-12	7,0364E-12	7,0364E-12	6,8809E-12		
1,4500E+02	7,1092E-12	7,0564E-12	7,0564E-12	6,8960E-12		
1,5500E+02	7,1093E-12	7,0642E-12	7,0642E-12	6,9027E-12		
1,6500E+02	7,1460E-12	7,0981E-12	7,0981E-12	6,9297E-12		
1,7500E+02	7,1802E-12	7,1214E-12	7,1214E-12	6,9487E-12		
1,8500E+02	7,2053E-12	7,1368E-12	7,1368E-12	6,9584E-12		
1,9500E+02	7,2341E-12	7,1536E-12	7,1536E-12	6,9699E-12		
2,0500E+02	7,3463E-12	7,1901E-12	7,1901E-12	6,9886E-12		
2,1500E+02	7,7350E-12	7,2879E-12	7,2879E-12	7,0250E-12		
2,2500E+02	7,8381E-12	7,3210E-12	7,3210E-12	7,0249E-12		
2,3500E+02	7,4909E-12	7,2158E-12	7,2158E-12	6,9855E-12		
2,4500E+02	7,2890E-12	7,1583E-12	7,1583E-12	6,9542E-12		
2,5500E+02	7,2404E-12	7,1301E-12	7,1301E-12	6,9215E-12		
2,6500E+02	7,2043E-12	7,1051E-12	7,1051E-12	6,9041E-12		
2,7500E+02	7,1972E-12	7,1007E-12	7,1007E-12	6,8912E-12		
2,8500E+02	7,2155E-12	7,1162E-12	7,1162E-12	6,8894E-12		
2,9500E+02	7,2317E-12	7,1187E-12	7,1187E-12	6,8848E-12		
3,0000E+02	7,2406E-12	7,1156E-12	7,1156E-12	6,8780E-12		



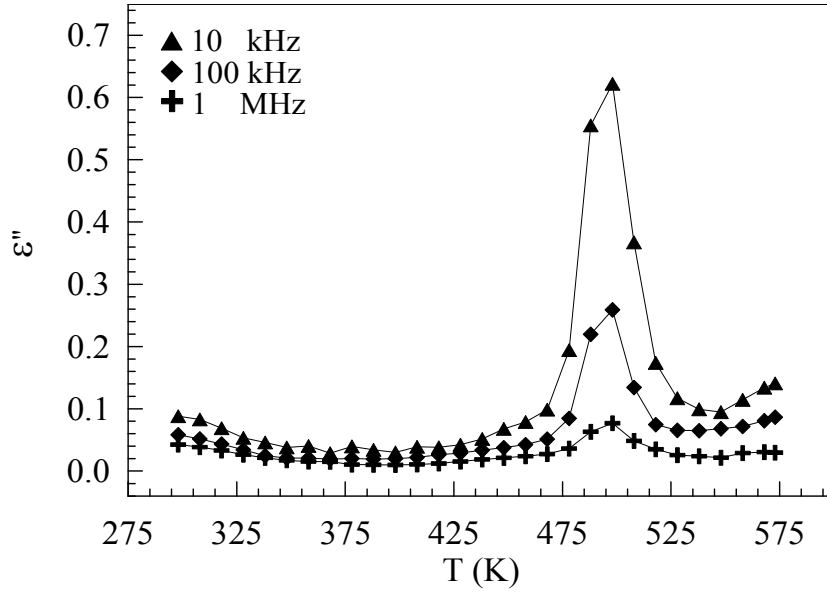
Şekil 4.21 S1 numunesi için dielektrik sabitin sıcaklıkla değişimi.



Şekil 4.22 S2 numunesi için dielektrik sabitin sıcaklıkla değişimi.



Şekil 4.23 S1 numunesi için dielektrik kaybın sıcaklıkla değişimi.



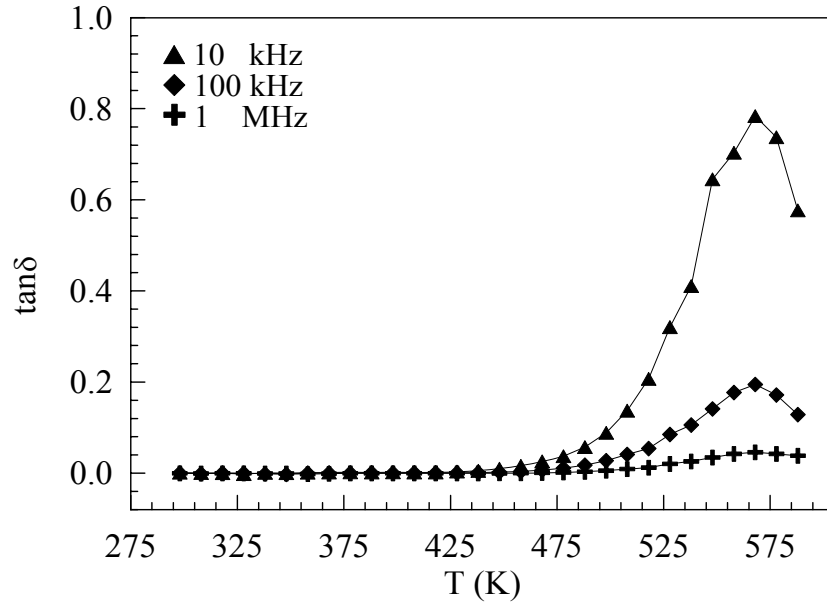
Şekil 4.24 S2 numunesi için dielektrik kaybın sıcaklıkla değişimi.

Tablo 4.13 S1 numunesi için farklı frekanslarda kayıp tanjantın sıcaklıkla değişim dataları.

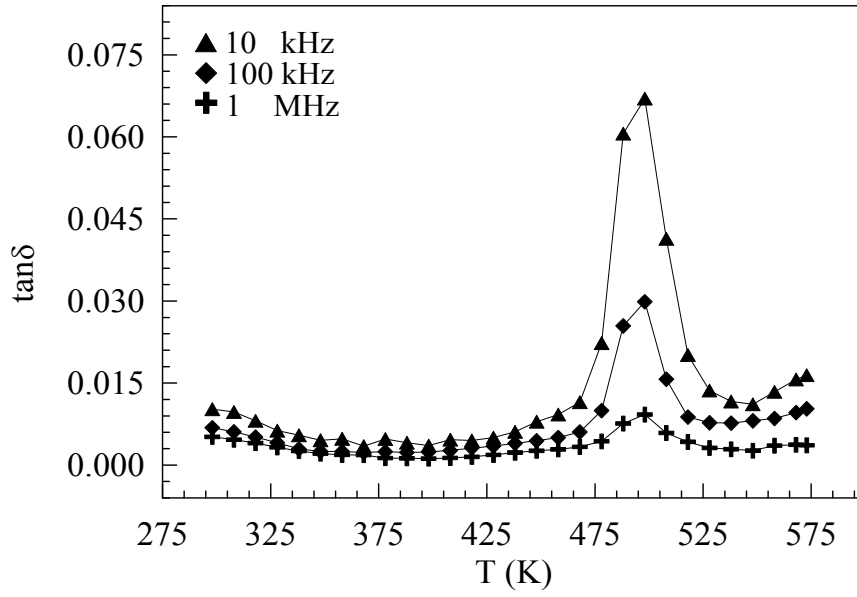
T (°C)	f = 10 kHz		f = 100 kHz		f = 1 MHz	
	tan δ	tan δ	tan δ	tan δ	tan δ	tan δ
2,5000E+01	9,1453E-04	1,6923E-04	1,6923E-04	-5,8119E-04		
3,5000E+01	2,8093E-04	-1,5604E-03	-1,5604E-03	-9,6516E-04		
4,5000E+01	-3,8044E-04	1,2572E-04	1,2572E-04	-5,5842E-04		
5,5000E+01	-2,2061E-03	-3,1416E-04	-3,1416E-04	-5,9168E-04		
6,5000E+01	6,6669E-04	-1,7733E-03	-1,7733E-03	-1,1223E-03		
7,5000E+01	-1,9722E-04	-2,6687E-03	-2,6687E-03	-8,6741E-04		
8,5000E+01	8,1511E-04	-2,3214E-04	-2,3214E-04	-2,2654E-03		
9,5000E+01	1,1833E-03	1,5886E-04	1,5886E-04	-1,3090E-03		
1,0500E+02	1,6475E-03	2,6699E-04	2,6699E-04	-8,0638E-04		
1,1500E+02	1,1240E-03	3,4030E-04	3,4030E-04	-7,7669E-04		
1,2500E+02	1,5673E-03	1,7281E-04	1,7281E-04	-7,6620E-04		
1,3500E+02	1,4748E-03	3,5949E-04	3,5949E-04	-5,9692E-04		
1,4500E+02	1,3283E-03	4,1182E-04	4,1182E-04	-6,0563E-04		
1,5500E+02	3,4628E-03	6,0912E-04	6,0912E-04	-5,8643E-04		
1,6500E+02	4,9586E-03	1,0297E-03	1,0297E-03	-5,1837E-04		
1,7500E+02	9,3831E-03	2,0089E-03	2,0089E-03	-4,4326E-04		
1,8500E+02	1,5627E-02	3,4907E-03	3,4907E-03	-1,7802E-04		
1,9500E+02	2,5468E-02	6,3339E-03	6,3339E-03	3,8572E-04		
2,0500E+02	3,7172E-02	1,0869E-02	1,0869E-02	1,2270E-03		
2,1500E+02	5,6807E-02	1,7572E-02	1,7572E-02	2,7088E-03		
2,2500E+02	8,8417E-02	2,7150E-02	2,7150E-02	5,0527E-03		
2,3500E+02	1,3687E-01	4,0795E-02	4,0795E-02	8,8455E-03		
2,4500E+02	2,0671E-01	5,3831E-02	5,3831E-02	1,1855E-02		
2,5500E+02	3,2017E-01	8,4839E-02	8,4839E-02	2,0320E-02		
2,6500E+02	4,1030E-01	1,0555E-01	1,0555E-01	2,5788E-02		
2,7500E+02	6,4482E-01	1,4066E-01	1,4066E-01	3,4274E-02		
2,8500E+02	7,0324E-01	1,7703E-01	1,7703E-01	4,2162E-02		
2,9500E+02	7,8334E-01	1,9455E-01	1,9455E-01	4,5487E-02		
3,0500E+02	7,3721E-01	1,7134E-01	1,7134E-01	4,2157E-02		
3,1500E+02	5,7657E-01	1,2813E-01	1,2813E-01	3,8205E-02		

Tablo 4.14 S2 numunesi için farklı frekanslarda kayıp tanjantın sıcaklıkla değişim dataları.

T (°C)	f = 10 kHz		f = 100 kHz		f = 1 MHz	
	tan δ	tan δ	tan δ	tan δ	tan δ	tan δ
2,5000E+01	1,0223E-02	6,8243E-03	6,8243E-03	5,1384E-03		
3,5000E+01	9,6764E-03	6,0773E-03	6,0773E-03	4,6408E-03		
4,5000E+01	8,0828E-03	5,1243E-03	5,1243E-03	4,0055E-03		
5,5000E+01	6,2919E-03	4,0667E-03	4,0667E-03	3,2167E-03		
6,5000E+01	5,4594E-03	2,9392E-03	2,9392E-03	2,5814E-03		
7,5000E+01	4,5222E-03	2,4941E-03	2,4941E-03	2,0961E-03		
8,5000E+01	4,7805E-03	2,4714E-03	2,4714E-03	1,8519E-03		
9,5000E+01	3,4383E-03	2,3090E-03	2,3090E-03	1,8308E-03		
1,0500E+02	4,7492E-03	2,4312E-03	2,4312E-03	1,2583E-03		
1,1500E+02	4,0667E-03	2,3161E-03	2,3161E-03	1,2480E-03		
1,2500E+02	3,5448E-03	2,3859E-03	2,3859E-03	1,1798E-03		
1,3500E+02	4,6339E-03	2,6320E-03	2,6320E-03	1,3020E-03		
1,4500E+02	4,5099E-03	3,1224E-03	3,1224E-03	1,4817E-03		
1,5500E+02	5,0161E-03	3,4454E-03	3,4454E-03	1,8639E-03		
1,6500E+02	6,0790E-03	3,9758E-03	3,9758E-03	2,2637E-03		
1,7500E+02	7,9415E-03	4,4454E-03	4,4454E-03	2,5918E-03		
1,8500E+02	9,2487E-03	5,0144E-03	5,0144E-03	2,8693E-03		
1,9500E+02	1,1497E-02	6,0389E-03	6,0389E-03	3,3109E-03		
2,0500E+02	2,2309E-02	9,9435E-03	9,9435E-03	4,3477E-03		
2,1500E+02	6,0572E-02	2,5444E-02	2,5444E-02	7,5871E-03		
2,2500E+02	6,6963E-02	2,9854E-02	2,9854E-02	9,2261E-03		
2,3500E+02	4,1381E-02	1,5694E-02	1,5694E-02	5,8661E-03		
2,4500E+02	2,0109E-02	8,7792E-03	8,7792E-03	4,2394E-03		
2,5500E+02	1,3625E-02	7,7389E-03	7,7389E-03	3,1242E-03		
2,6500E+02	1,1619E-02	7,6797E-03	7,6797E-03	2,9059E-03		
2,7500E+02	1,1108E-02	8,0828E-03	8,0828E-03	2,6354E-03		
2,8500E+02	1,3386E-02	8,5105E-03	8,5105E-03	3,5466E-03		
2,9500E+02	1,5641E-02	9,5997E-03	9,5997E-03	3,7071E-03		
3,0000E+02	1,6423E-02	1,0272E-02	1,0272E-02	3,6303E-03		



Şekil 4.25 S1 numunesi için kayıp tanjantın sıcaklıkla değişimi.



Şekil 4.26 S2 numunesi için kayıp tanjantın sıcaklıkla değişimi.

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, sentezlenen 1,10-Fenantrolinin Cd(II) ve Ni(II) geçiş metalleriyle oluşturdukları komplekslerin dielektrik özellikleri, sıcaklık ve frekansın bir fonksiyonu olarak araştırıldı. X-ışını difraksiyonu analizleri sonucunda, belirlenen birim hücre parametrelerinden numunelerin triklinik kristal yapıda oldukları bulundu.

Numunelerin elektriksel iletkenliklerinin frekansa bağlılığı araştırılarak, elektriksel iletim mekanizmalarının belirlenmesi amaçlandı. AC iletkenliğin alçak frekanslarda, frekanstan bağımsız olarak davrandığı gözlemlenirken, yüksek frekanslarda $\sigma_{AC} = A\omega^s$ eşitliğine uygun olarak frekansla bir değişim sergilediği belirlendi. İletkenliğin yüksek frekanslarda gösterdiği bu artış, boşlukların kuyu içi kısa mesafeli sıçramalarından kaynaklanmaktadır [35,36]. Frekans üssünü ifade eden s parametresinin sıcaklıkla davranışından, malzemenin elektriksel iletim mekanizmasının bariyer sıçrama modeli ile tanımlanabileceği belirlendi. Bu model temelinde maksimum engel yüksekliği S1 ve S2 numuneleri için 0,28 eV ve 1,37 eV olarak hesaplandı. İletkenliğin sıcaklığa bağlılığını ifade eden Arrhenius denklemi (denklem 2.19) kullanılarak iletim için aktivasyon enerjisi değerleri hesaplandı. Sabit farklı frekanslarda, S1 numunesi için elektriksel aktivasyon enerjisi değerleri 0,91-0,96 eV aralığında hesaplanırken, S2 numunesi için bu değerlerin 0,26-0,33 eV aralığında olduğu bulundu. Frekansın artmasıyla, S1 numunesinin aktivasyon enerjisi değerlerinin azaldığı belirlendi. Aktivasyon enerjisindeki bu azalma, uygulanan elektrik alan frekansındaki artışın, yerel durumlar arasındaki elektronik sıçramaları artırmasından kaynaklanır [39]. S2 numunesinin aktivasyon enerjisi değerlerinin S1 numunesinin aktivasyon enerjisi değerlerine kıyasla düşük olması, tane sınırlarındaki safsızlıklarla ilgilidir. İletim bandının altında yer alan bu safsızlıklar düşük aktivasyon enerjisine sahiptir ve sıcaklığın artmasıyla iletkenliğe katkıda bulunurlar [40].

Farklı sıcaklıklarda, numunelerin dielektrik sabit, dielektrik kayıp ve kayıp tanjant gibi dielektrik parametrelerinin frekanstaki artışla azaldığı bulundu. Dielektrik parametrelerin alçak frekanslardaki yüksek değerleri dipolar kutuplanma ve elektrot-numune ara yüzeyinde uygulanan elektrik alan etkisi ile bir uzay yükü bölgesinin oluşumu sonucu meydana gelen ara yüzeysel kutuplanmadan kaynaklanır [35,41]. Alçak frekans bölgesi ara yüzeydeki yük birikimine katkıda bulunur. Yüksek frekanslarda, ara yüzeyde elektrik alanın periyodik tersiniminden dolayı yük taşıyıcıların dielektrik sabite katkısı frekans artışıyla azalır [29,46]. Alçak frekanslarda, ara yüzeysel kutuplanmanın dipolar kutuplanmaya oranla daha baskın olması, numunenin kapasitansının artmasını sağlar. S1 numunesi için 573 K'lik sabit sıcaklıkta, numunenin normal dielektrik davranış sergilediği belirlendi ve yüksek frekanslara doğru,

dielektrik sabitin frekanstan bağımsız bir davranış sergileme eğiliminde olduğu bulundu. Dielektrik kaybın frekansla değişiminin $\varepsilon'' = B\omega^{s-1}$ deneysel bağıntısına uygun olarak gerçekleştiği bulundu. Böyle bir davranış Debye tipi olmayan bir davranış olarak adlandırılır [29,46,47] ve farklı sıcaklıklarda, her bir numunenin gevşeme zamanının belirlenmesi için Debye denklemlerinin kullanılmasının uygun olmayacağını işaret eder. Dielektrik kaybın frekansla değişiminden herhangi bir gevşeme pikinin gözlenmemesi de bu sonucu destekler. Dielektrik analiz sonuçlarında, S1 numunesinin dielektrik sabiti, dielektrik kayıp ve kayıp tanjant değerlerinin S2 numunesinin dielektrik parametre değerlerinden yüksek olmasının sebebi, S1 numunesi yapısındaki nem oranının yüksek olması olabilir.

Numunelerin empedansının frekansla azalmasının, yüksek frekanslara doğru perdeleme etkisinin azalması nedeniyle elektrostatik dipolar etkileşiminin zayıflamasından dolayı gerçekleştiği düşünülmektedir. Bununla birlikte, yüksek frekanslarda dielektrik sabiti değerlerinin azalması, kapasitans ve empedans değerlerinin azalmasına yol açar [42].

Dielektrik parametrelerin sıcaklıkla değişiminden gözlemlenen pik, numunelerde belirli bir frekans değerinde gevşemenin varlığını ifade etmektedir [43-45]. Sıcaklığın artmasıyla numune yapısında kusurların oluşması, ara yüzeysel kutuplanmayı (uzay-yük kutuplanmayı) artırır. Bu nedenle, dielektrik parametreler belirli sıcaklık aralığında artmaktadır [41]. Dielektrik kayıptaki artışa, iletkenlik kayıplarının da büyük bir katkısı vardır [39]. Pik sıcaklığı üzerinde, sıcaklıkla azalan dipolar kutuplanmanın toplam kutuplanmaya katkısının azalması nedeniyle dielektrik parametrelerde azalma meydana gelir [27].

KAYNAKLAR

1. De Farias R. F., Airoldi C., 2003, Some structural features of MoO₃-1,10-phenanthroline intercalation compounds, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 64, 2199-2204.
2. Mirochnik A. G., Bukvetskii B. V., Zhikhareva P. A., Karasev V. E., 2001, Crystal structure and luminescence of the [Eu(Phen)₂(NO₃)₃] complex. The role of the Ion-Coactivator, *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 6, 443-448.
3. Leontie L., Druta I., Danac R., Rusu G.I., 2005, On the electronic transport properties of pyrrolo[1,2-a][1,10]phenanthroline derivatives in thin films, *Synthetic Metals*, 155, 138-145.
4. Yue S., Li B., Fan D., Hong Z., Li W., 2007, Rhenium(I) complex as an electron acceptor in a photovoltaic device, *Journal of Alloys and Compounds*, 432, L15-L17.
5. Calucci L., Pampaloni G., Pinzino C., Prescimone A., 2006, Transition metal derivatives of 1,10-phenanthroline-5,6-dione: Controlled growth of coordination polynuclear derivatives, *Inorganica Chimica Acta*, 359, 3911-3920.
6. Zhang C., Feng L., Chen Z., 2007, Synthesis and photophysical processes of a novel 1,10-phenanthroline-containing p-conjugated chromophores and Zn(II) chelated complex, *Spectrochimica Acta Part A*, 66, 1204-1207.
7. Mudasir, Yoshioka N., Inoue H., 1999, Iron(II) and nickel(II) mixed-ligand complexes containing 1,10-phenanthroline and 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline, *Transition Met. Chem.*, 24, 210-217.
8. Zhang Q., Zhang F., Wang W., Wang X., 2006, Synthesis, crystal structure and DNA binding studies of a binuclear copper(II) complex with phenanthroline, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 100, 1344-1352.

9. Geraghty M., Sheridan V., McCann M., Devereux M., McKee V., 1999, Synthesis and anti-Candida activity of copper(II) and manganese(II) carboxylate complexes X-ray crystal structures of $[\text{Cu}(\text{sal})(\text{bipy})]\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Cu}(\text{norb})(\text{phen})_2]\cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ (salH₂=salicylic acid; norbH₂=cis-5-norbornene-endo-2,3-dicarboxylic acid; bipy=2,2'-bipyridine; phen=1,10-phenanthroline), *Polyhedron*, 18, 2931-2939.
10. Caferoğlu M., 2002, Makrosiklik grup taşıyan yeni Fenantrolin türevlerinin sentezi ve kompleks formasyonlarının incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
11. Bunget I., Popescu M., 1984, *Physics of Solid Dielectrics*, Elsevier, New York.
12. Anderson J.C., 1964, *Dielectrics*, London.
13. Chelkowski A., 1980, *Dielectric Physics*, Elsevier Science Publishing Company, New York.
14. Jonscher A. K., 1983, *Dielectric Relaxation in Solids*, Chelsea Dielectrics, London.
15. Murugaraj R., Govindaraj G., George D., 2003, AC conductivity and its scaling behavior in lithium and sodium bismuthate glasses, *Materials Letters*, 57, 1656-1661.
16. Yakuphanoğlu F., Evin E., Okutan M., 2006, The dielectrical and alternating current conductivity properties of 40Cu+20Co+40Y₂O₃ ceramic, *Physica B*, 382, 285-289.
17. Govindaraj G., Murugaraj R., 2000, A new anomalous relaxation function and electrical properties of disordered materials, *Materials Science and Engineering B*, 77, 60-66.
18. Bahgat A. A., El-Samanoudy M. M., Sabry A. I., 1999, Optical and electrical properties of binary WO₃-Pb₃O₄ glasses, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 60, 1921-1931.
19. Okutan M., Başaran E., Bakan H. I., Yakuphanoğlu F., 2005, AC conductivity and dielectric properties of Co-doped TiO₂, *Physica B*, 364, 300-305.

20. Lal K., Meikap A. K., Chattopadhyay S. K., Chatterjee S. K., Ghosh M., Baba K., Hatada R., 2003, Frequency dependent conductivity of aluminium nitride films prepared by ion beam-assisted deposition, *Thin Solid Films*, 434, 264-270.
21. Farid A. M., Atyia H. E., Hegab N. A., 2005, AC conductivity and dielectric properties of Sb_2Te_3 thin films, *Vacuum*, 80, 284-294.
22. El-Barry A. M. A., Atyia H. E., 2005, Dielectric relaxation and AC conductivity of XS (X=Cd, Zn) compounds, *Physica B*, 368, 1-7.
23. Winie T., Arof A. K., 2004, Dielectric behaviour and AC conductivity of $LiCF_3SO_3$ doped H-chitosan polymer films, *Ionics*, 10, 193-199.
24. Korzhenko A. A., Tabellout M., Emery J. R., Pud A. A., Rogalsky S., Shapoval G. S., 1998, Dielectric relaxation properties of poly(ethylene-terephthalate)-polyaniline composite composite films, *Synthetic Metals*, 98, 157-160.
25. Shaaban M. H., Ali A. A., El-Nimr M. K., 2006, The AC conductivity of tellurite glasses doped with Ho_2O_3 , *Materials Chemistry and Physics*, 96, 433-438.
26. Mazen S. A., Dawoud H. A., 2003, Temperature and composition dependence of dielectric properties in Li-Cu ferrite, *Materials Chemistry and Physics*, 82, 557-566.
27. Smyth C. P., 1955, *Dielectric Behaviour and Structure*, McGraw-Hill, New York.
28. Ahmad M. M., Yamada K., Okuda T., 2002, Frequency dependent conductivity and dielectric studies on $RbSn_2F_5$, *Solid State Communications*, 123, 185-189.
29. Anantha P. S., Hariharan K., 2005, AC conductivity analysis and dielectric relaxation behaviour of $NaNO_3-Al_2O_3$ composites, *Materials Science and Engineering B*, 121, 12-19.
30. Rao K. S., Prasad D. M., Krishna P. M., Tilak B., Varadarajulu K. C., 2006, Impedance and modulus spectroscopy studies on $Ba_{0.1}Sr_{0.81}La_{0.06}Bi_2Nb_2O_9$ ceramic, *Materials Science and Engineering B*, 133, 141-150.

31. Runyan J., Gerhardt R. A., 2001, Electrical Properties of Boron Nitride Matrix Composites: II, Dielectric Relaxations in Boron Nitride-Silicon Carbide Composites, *Journal of the American Ceramic Society*, 84, 1497-1503.
32. Schilt A. A., 1969, *Analytical Applications of 1,10-Phenanthroline and Related Compounds*, Pergamon Press, New York.
33. Tunalı N. K., Özkar S., 1999, *Anorganik Kimya*, Gazi Kitabevi, Ankara.
34. Erden İ., 2001, 5,6-Diamino-1,10-Fenantrolinden Yeni vic-Dioksim Ligandları ve Bazı Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
35. Kurien S., Mathew J., Sebastian S., Potty S. N., George K. C., 2006, Dielectric behavior and AC electrical conductivity of nanocrystalline nickel aluminate, *Materials Chemistry and Physics*, 98, 470-476.
36. Biju V., Khadar M. A., 2003, Dielectric properties of nanostructured nickel oxide, *Journal of Materials Science*, 38, 4055-4063.
37. Dhananjay, Nagaraju J., Krupanidhi S. B., 2006, DC and AC transport properties of Mn-doped ZnO thin films grown by pulsed laser ablation, *Materials Science and Engineering B*, 133, 70-76.
38. Gudmundsson J. T., Svavarsson H. G., Gudjonsson S., Gislason H. P., 2003, Frequency-dependent conductivity in lithium-diffused and annealed GaAs, *Physica B*, 340, 324-328.
39. Afifi M. A., Bekheet A. E., Elwahhab E. A., Atyia H. E., 2001, AC conductivity and dielectric properties of amorphous In₂Se₃, *Vacuum*, 61, 9-17.
40. Zaki H. M., 2006, Temperature dependence of dielectric properties for copper doped magnetite, *Journal of Alloys and Compounds*, basımda.

41. Gupta V., Bamzai K. K., Kotru P. N., Wanklyn B. M., 2006, Dielectric properties, AC conductivity and thermal behaviour of flux grown cadmium titanate crystals, *Materials Science and Engineering B*, 130, 163-172.
42. Dakhel A. A., 2004, Dielectric and optical properties of samarium oxide thin films, *Journal of Alloys and Compounds*, 365, 233-239
43. Migahed M. D., Ishra M., Fahmy T., Barakat A., 2004, Electric modulus and AC conductivity studies in conducting PPy composite films at low temperature, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65, 1121-1125.
44. Rao A. V., Laxmikanth C., Rao B. A., Veeraiyah N., 2006, Dielectric relaxation and a.c. conduction phenomena of PbO-PbF₂-B₂O₃ glasses doped with FeO, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67, 2263-2274.
45. Page K. A., Adachi K., 2006, Dielectric relaxation in montmorillonite/polymer nanocomposites, *Polymer*, 47, 6406-6413.
46. Venkateswarlu M., Reddy K. N., Rambabu B., Satyanarayana N., 2000, AC conductivity and dielectric studies of silver-based fast ion conducting glass system, *Solid State Ionics*, 127, 177-184.
47. Padmasree K. P., Kanchan D. K., 2005, Dielectric studies on CdI₂ doped Ag₂O-V₂O₅-B₂O₃ system, *Materials Chemistry and Physics*, 91, 551-557.

ÖZGEÇMİŞ

Arş. Gör. Ünal AKGÜL

Fırat Üniversitesi
Fen-Edebiyat Fakültesi
Fizik Bölümü
23169, ELAZIĞ

Tel: (424) 2370000 / 3621
Faks: (424) 2330062
e-posta: uakgul@firat.edu.tr

Kişisel Bilgiler:

Doğum Tarihi : 30.11.1981
Doğum Yeri : Tunceli
Uyruğu : T.C.
Medeni Hali : Bekar

Eğitim:

İlköğretim:

1988-1992 Hatice Uluğ İlköğretim Okulu (Mersin)
1992-1996 Nahit Ergene İlköğretim Okulu (Elazığ)

Ortaöğretim:

1996-1999 Mehmet Akif Ersoy Lisesi (Elazığ)

Lisans:

1999-2000 Erciyes Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Kayseri
2000-2003 Fırat Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Elazığ

Yüksek Lisans:

2004-2007 Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ
Tez: Fenantrolin Komplekslerinin Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi
Danışman: Prof. Dr. Yusuf ATICI

Çalıştığı Kurumlar:

1. 2004- , Fırat Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Arş. Gör.