



YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Seyrettik Civa Çöz. Küm. Civa Mikt. Tay.

Doktora Tezi

EMEL ÇINGİ

YILDIZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

15.000

1179

SEYRELTİK CİVA ÇÖZELTİLERİNDE
KÜMÜLATİF CİVA MİKTARININ TAYİNİ

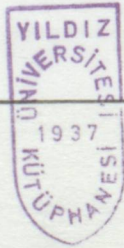
DOKTORA TEZİ

EMEL ÇİNGİ

HAZİRAN 1989

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
KÜTÜPHANE DOKÜMANTASYON
DAİRE BAŞKANLIĞI

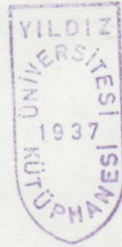
Kot R 210
:.....34.....
Alındığı Yer :...Fen Bilimleri Ends....
:.....
Tarih :...19.03.1992.....
Fatura :.....
Fiyatı :...15.000.-TL.....
Ayniyat No :...1/1.....
Kayıt No :...48224.....
UDC :...530.....
Ek :.....



SEYRELTİK CİVA ÇÖZELTİLERİNDE
KÜMÜLATİF CİVA MİKTARININ TAYİNİ

34
DOKTORA TEZİ

EMEL ÇINGİ



1. GİRİŞ	1
----------	---

2. GİRİŞİN ÖZETİ	2
------------------	---

2.1. GİRİŞİN ÖZETİ	3
--------------------	---

TEŞEKKÜR

Tez Yöneticiliğimi üstlenen ve çalışmayı destekleyen
Prof.Dr.Şevket ERK'e,

Çalışmanın her aşamasında bilgi ve deneyimlerinden
yararlandığım Doç.Dr.Yani SKARLATOS'a,

Çalışmanın başından sonuna kadar hiçbir yardımı esir-
gemeyen Doç.Dr.Durul ÖREN'e,

Deneyler sırasındaki titiz katkıları nedeniyle
Yard.Doç.Dr.Süha AKÇİZ ve Arş.Gör.Macide CANTÜRK'e teşekkürü
zevкли bir görev sayarım.

2.2. GİRİŞİN ÖZETİ	9
--------------------	---

2.2.1. GİRİŞİN ÖZETİ	9
----------------------	---

2.2.2. GİRİŞİN ÖZETİ	9
----------------------	---

2.2.3. GİRİŞİN ÖZETİ	9
----------------------	---

2.2.4. GİRİŞİN ÖZETİ	9
----------------------	---

2.2.5. GİRİŞİN ÖZETİ	10
----------------------	----

2.2.6. GİRİŞİN ÖZETİ	11
----------------------	----

2.2.7. GİRİŞİN ÖZETİ	21
----------------------	----

2.2.8. GİRİŞİN ÖZETİ	22
----------------------	----

2.2.9. GİRİŞİN ÖZETİ	22
----------------------	----

2.2.10. GİRİŞİN ÖZETİ	22
-----------------------	----

2.2.11. GİRİŞİN ÖZETİ	22
-----------------------	----

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

	Sayfa No
1. BÖLÜM GİRİŞ	1
2. BÖLÜM GENEL BİLGİLER	3
2.1. Civa ve Çevreye Etkileri	3
2.1.1. Civanın Doğada Dağılımı ve Kaynakları	3
2.1.2. Civanın Metil Cıvaya Dönüşmesindeki Faktörler	4
2.1.2.a) Elemental Civanın İki Değerlikli Cıvaya Oksidasyonu	5
2.1.2.b) Cıva Sülfidin Metilasyonu	5
2.1.2.c) Civanın Dönüşümünde Sedimentin Etkisi	6
2.1.2.d) Metilasyonda pH'ın Etkisi	6
2.1.2.e) Anaerobik ve Aerobik Şartlar	7
2.1.3. Civa Zehirlenmesi Salgınlarının Tarihçesi	7
2.1.4. Civanın Toksik Etkileri	8
2.1.5. İnsanda Cıva Birikimi	8
2.2. Civa Analiz Yöntemleri	9
2.2.1. Nötron Aktivasyon Yöntemi	9
2.2.2. Atomik Absorbsiyon ve Flüoresans	9
2.2.3. Kolorimetrik (Spektrofotometrik) Yöntem	9
2.2.4. Diğer Yöntemler	9
2.3. Sürekli Filmlerde Elektriksel İletkenlik	10
2.3.1. Boyut Etkisi (Size Effect)	11
2.3.2. Altın Filmin Elektriksel İletkenliğinin Kalınlığa Bağlılığı	21
3. BÖLÜM İNCE ALTIN FİLMİN CİVA DEDEKTÖRÜ OLARAK KULLANILMASI	22
3.1. İnce Altın Filmlerin Elde Edilmesi	22
3.2. Çözelti Hazırlanması	22

ÖZET

3.2.1. Standart Civa Çözeltisi	22
3.2.2. Standart Kalay Çözeltisi	22
3.2.3. Seyreltik Çözeltinin Hazırlanması	22
3.3. Yapılan Ölçümler	22
3.4. Ölçülerin Atomik Absorbsiyon Spektrometre (AAS) Yöntemi ile Karşılaştırılması	23
4. BÖLÜM TARTIŞMA VE SONUÇ	33
EK 1	37
KAYNAKLAR	40
ÖZGEÇMİŞ	43

ÖZET

Cıvanın tüm bileşikleri -özellikle organik bileşikleri- vücuda giriş yolu ne olursa olsun zehirlidir. Doğal cıva derişikliği genellikle "ppb" düzeyinde olmasına rağmen endüstri ve tarımda giderek artan cıva kullanımı çevre kirliliği bakımından cıvayı önemli hale getirmiştir.

Suda iki değerlikli anorganik cıva, elemental cıva ve fenil cıva bulunur. Sulardaki fiziksel, kimyasal ve biyolojik şartlar metilasyona neden olur. Bu proses çift yönlüdür. Cıvayı bünyesinde biriktiren deniz ürünlerinde cıva metil cıva formundadır.

Bu çalışmada, seyreltik cıva çözeltilerindeki cıva miktarı tayini için bir yöntem geliştirmek amaçlanmıştır. Cıvanın altınla malgama oluşturma yatkınlığının diğer metallere oranla fazla olması ve altının asal metal oluşu nedeniyle cıva dedektörü olarak altın film kullanılmış ve cıva konsantrasyonu ile değişen fiziksel özellik olarak da altın filmin direnci seçilmiştir. "ppb" mertebesindeki konsantrasyonlarda dahi filmin direncinde ölçülebilir bir değişiklik tesbit edilmiştir. Boyut etkisini en aza indirmek için, kalınlığı altın filme ait ortalama serbest yoldan büyük olan filmlerle çalışılmıştır.

Sonuç olarak, çeşitli konsantrasyonlar için elde edilen kalibrasyon eğrileri ileri sürülen sınırların alt sınırı olarak yaklaşık 25 ppb'lik konsantrasyona kadar cıva tayinine imkan veren bir yöntem olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

SUMMARY

Almost all the compounds of mercury, especially the organic ones are very toxic, independent of the way they enter the human body. In spite of the fact that natural mercury concentration is of the order of "ppb", its increasing use in industry and agriculture, has made mercury and its compounds very important as environmental pollutants.

In water, mercury exists in its elemental form, bivalent inorganic form or as phenyl mercury. Methylation of mercury occurs in water because of physical, chemical and biological conditions. This process is a reversible one. As a result of the methylation proces, mercury accumulates as methyl mercury in sea products.

In this work, a method for the quantitative determination of mercury in diluted aqueous solutions has been developed. Since, mercury has a greater tendency to form amalgams with gold than other metals, and since gold is noble metal, a gold film was used as mercury detector in the experiments. The resistance of the film was chosen as the changing physical property with concentration of mercury. Even for the concentrations at "ppb" levels, measurable changes of the film resistance were observed. In order to minimize the size effect, films with thicknesses greater than the mean free paths of the electrons were used.

It may be concluded that, the calibration curves, drawn for various concentrations of mercury show that this method can be used for quantitative determination of mercury in aqueous solutions with a concentration greater than 25 ppb.

1. BÖLÜM GİRİŞ

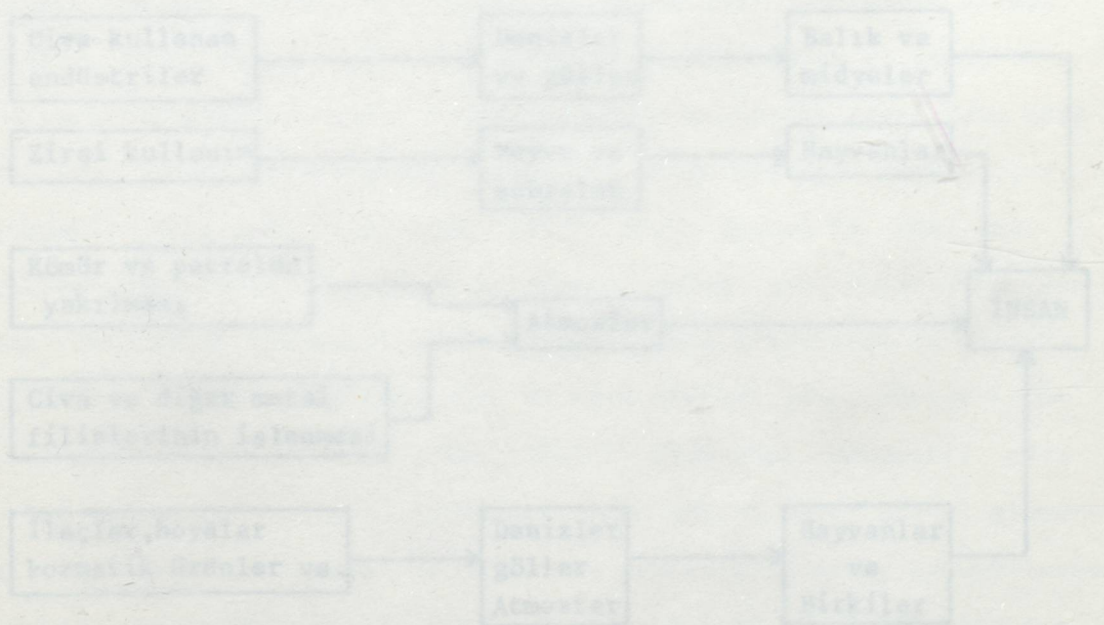
Cıva miktarları doğal değerlerinin üstüne çıktığı zaman bütün canlılar civayı biriktirme özelliğine sahiptir. Su besin zinciri cıva derişikliğinin biyolojik olarak arttığı en önemli yoldur. Besin zinciri boyunca bitkilerden hayvanlara doğru yükseldikçe cıva derişikliği de orantılı olarak artmakta ve bunun sonucu olarak da en yüksek cıva miktarları besin zincirinin en sonunda balıklarda, balık yiyen kuşlarda ve insanda görülmektedir. Cıvanın insana ulaşım yollarından en önemlisi besinler ve özellikle balık ve midye gibi su ürünleridir. Ağızdan alındığı zaman önemli bir toksik etkisi olmayan sıvı halindeki elemental cıvanın tüm organik ve anorganik bileşik-leri vucuda giriş yolları ne olursa olsun zehirlidir (1).

Sulu ve katı örneklerdeki cıva miktarının ölçülmesi çevre kirliliğinin boyutlarının belirtilmesinde oldukça önemlidir. Bu çalışmada eser miktardaki cıvanın tayini için bir yöntem önerildi. Cıvanın altına ilgisi çok eskiden beri bilinmektedir. Elemental cıvanın ince altın filmde absorbsiyonu filmin direncinde değişiklik oluşturur. Bu değişikliğin ölçülmesi cıva konsantrasyonunun bir ölçüsüdür. Altın film seyreltik cıva çözeltisine daldırıldığında yüzey etkisini diğer mümkün etkilerden -alaşım oluşması, intermetalik bileşik oluşması vs.- ayırmak mümkün değildir. Ancak altın filme ait ortalama serbest yol değerinden ($420 \text{ \AA}^0$) daha kalın film kullanmakla boyut etkilerini en aza indirmek mümkündür. Bu durumda dirençte değişiklik sadece cıvanın varlığından ileri gelecektir. Ancak, toplanan cıva miktarı ve cıvanın toplanma süresi kalınlığa bağlıdır. Film elde edildikten sonra çeşitli konsantrasyonlar için bir kalibrasyon eğrisi elde edilerek istenilen konsantrasyonun tayini önerilen yöntemle mümkündür. Çevre kirliliğinde etken olan Hg^{2+} dir. $\text{Hg}^{2+} \rightleftharpoons \text{Hg}^0$ dönüşümü çevre şartlarında mümkün olmaktadır. Bu nedenle, standart çö-

zelti Hg^{2+} için hazırlandı ve kalay (II) klorür kullanılarak iyonik civa metalik hale indirgenerek çalışıldı.

Balık ve kabuklu deniz hayvanlarının yenmesi için 0,4 ppm güvenilirlik limitidir. (ABD, Japonya) Zehirlenme belirtilerinin başlıyacağı saş civa derişikliği ise 60 ppm, güvenilirlik limiti 6 ppm.dir. Önerilen yöntemle 25 ppb ölçülmesi mümkündür.

Kullanılan civa kaynakları arasında 10000 ton olan civanın kullanıldığı alanlar arasında kimyasal endüstriler, elektrikli araçlar, beyaz, renkli boyalar, ilaçlar, tarım ve diğerleri olarak sıralanabilir. Bu kaynaklardan kaynaklanan civa çevreye salınarak doğal dolaşımına girer. Şekil 2.1'de açıklanmış gibi insanı etkiler.



Şekil 2.1. Civa dolaşımı

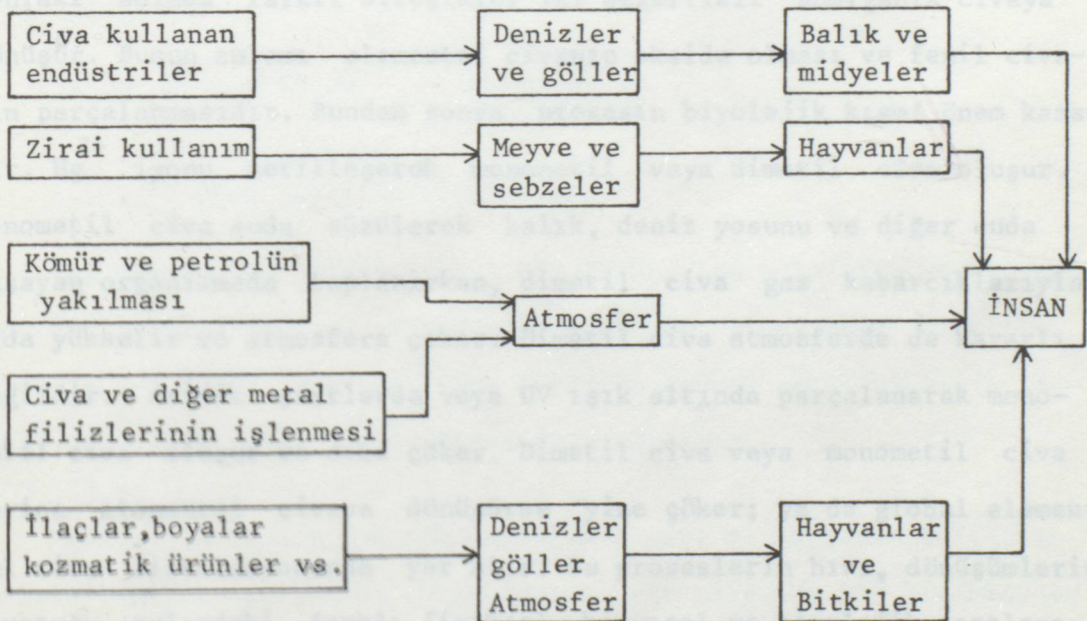
2.BÖLÜM GENEL BİLGİLER

2.1. CİVA VE ÇEVREYE ETKİLERİ

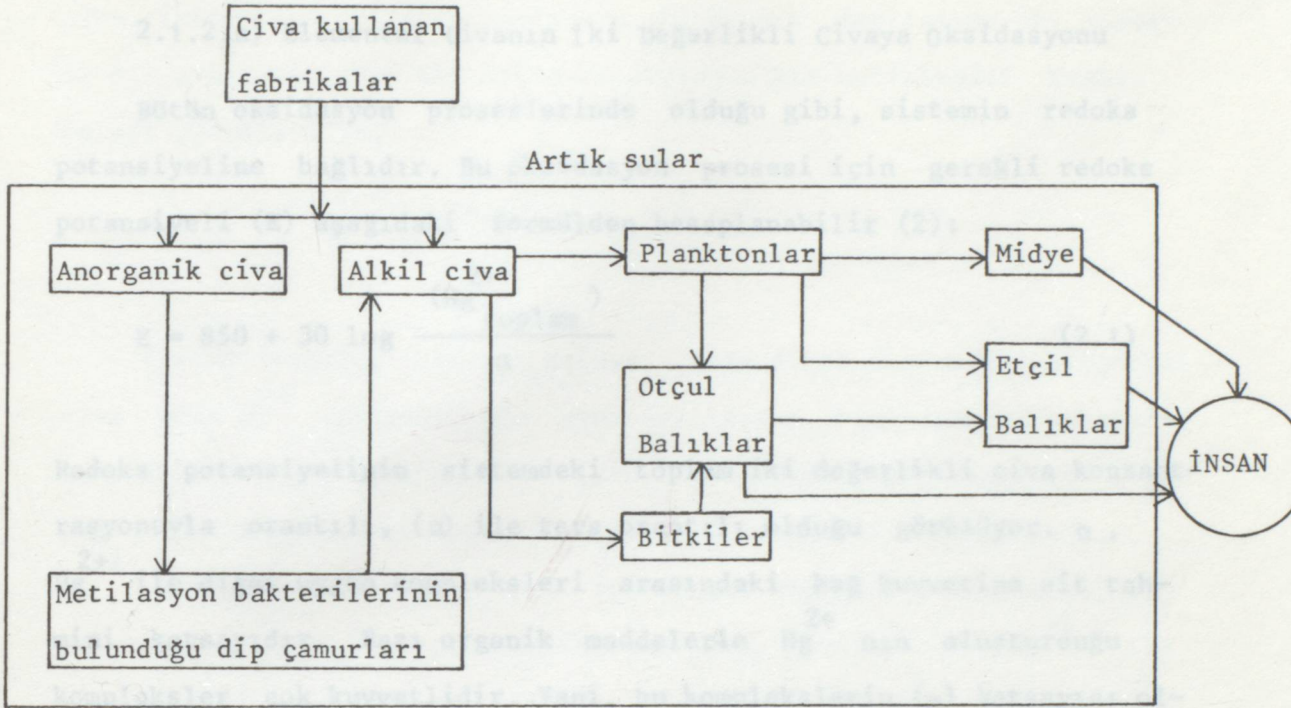
2.1.1. CİVANIN DOĞADA DAĞILIMI VE KAYNAKLARI

Cıva toprakta, nehir, göl, deniz ve yağmur suyunda, atmosferde, bütün canlılarda ve bunun sonucu olarak insanın tüm besin maddelerinde bulunur. Doğal derişiklikler genellikle ppb (ng/ml veya ng/g) düzeyindedir. Toprakta 10-150 ppb, deniz suyunda 0,005-5,0 ppb, yağmur suyunda ise 0,05-0,48 ppb cıva bulunmuştur (1).

Bunun yanısıra dünya üretimi yılda 10000 ton olan cıvanın başlıca kullanım alanları sırasıyla klor-alkali fabrikaları, elektrikli araçlar, boya, çeşitli cihazlar, dişçilik, tarım ve diğerleri olarak sınıflandırılabilir. Tüm bu kullanım alanlarından kaynaklanan cıva çevrede bulunan doğal derişikliklere eklenip Şekil 2.1'de açıklandığı gibi insana ulaşmaktadır.



Şekil 2.1. Cıva sirkülasyonu



Şekil 2.2. Genelleştirilmiş Su besin zinciri.

2.1.2. CİVANIN METİL CİVAYA DÖNÜŞMESİNDEKİ FAKTÖRLER

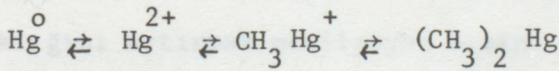
Suda genellikle iki değerlikli anorganik civa, elemental civa ve fenil civa bulunur. Bu üç bileşik de çeşitli nedenlerle çöker. Bir sonraki adımda farklı bileşikler iki değerlikli anorganik cıvaya dönüşür. Bunun anlamı elemental civanın okside olması ve fenil civanın parçalanmasıdır. Bundan sonra prosesin biyolojik kısmı önem kazanır. Hg^{2+} iyonu metilleşerek monometil veya dimetil civa oluşur. Monometil civa suda süzülerek balık, deniz yosunu ve diğer suda yaşayan organizmada toplanırken, dimetil civa gaz kabarcıklarıyla suda yükselir ve atmosfere çıkar. Dimetil civa atmosferde de kararlı değildir. Asidik şartlarda veya UV ışık altında parçalanarak monometil civa oluşur ve dibe çöker. Dimetil civa veya monometil civa yerine elemental cıvaya dönüşürse yine çöker; ya da global elemental civa sirkülasyonunda yer alır. Bu proseslerin hızı, dönüşümlerin olduğu sulardaki farklı fiziksel, kimyasal ve biyolojik şartlara bağlıdır (7).

2.1.2.a) Elemental Civanın İki Değerlikli Cıvaya Oksidasyonu

Bütün oksidasyon proseslerinde olduğu gibi, sistemin redoks potansiyeline bağlıdır. Bu oksidasyon prosesi için gerekli redoks potansiyeli (E) aşağıdaki formülden hesaplanabilir (2):

$$E = 850 + 30 \log \frac{(Hg^{2+})_{\text{toplam}}}{\alpha} \quad (2.1)$$

Redoks potansiyelinin sistemdeki toplam iki değerlikli cıva konsantrasyonuyla orantılı, (α) ile ters orantılı olduğu görülüyor. α , Hg^{2+} ile diğer uygun kompleksleri arasındaki bağ kuvvetine ait tahmini katsayıdır. Bazı organik maddelerle Hg^{2+} 'nin oluşturduğu kompleksler çok kuvvetlidir. Yani, bu komplekslerin (α) katsayısı oldukça yüksektir. (α) katsayısı, bağ kuvvetleri bilinen diğer cıva kompleksleriyle karşılaştırılarak tahmin edilebilir ve denklemdeki Hg^{2+} konsantrasyonu için yerine konularak bir sayı bulunabilir. Bu sayı, suya ait çevre için uygundur. Bu oksidasyon organik maddelerle ve suya ait sistemde yer alan oksijenle oldukça çabuk oluşur. Böylece, bu oksidasyonun sularda olduğu söylenebilir.

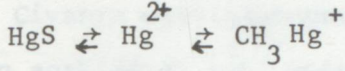


2.1.2.b) Cıva Sülfid Metilasyonu

İki değerlikli cıvanın özel bir formu cıva sülfittir. Cıva sülfid, metilasyon meydana gelmeden önce okside olur; fakat elemental cıva ile aynı rolü oynamaz. Cıva sülfid teorik çözünürlük çarpımı 10^{-53} dür; yani, hemen hemen suda çözülmez.

Metilasyon için uygun iki değerlikli cıva oluşmasında sülfitten sülfata sülfür gurubunun oksidasyonu yer alır. Bu saf bir kimyasal proses olabileceği gibi, biyolojik proses de olabilir. İster elemental

civa, ister civa sülfitle başlansın, biyolojik metilasyon iki aşamalı bir prosestir. Her iki halde de prosesin hız belirleyici kısmı farklı aşamalarıdır.



Birçok deneyde, suya ait ortama veya diğer sistemlere elemental civa veya Hg^{2+} eklendiğinde aynı metilasyon hızı elde edilmektedir. Bu gösterir ki, elemental civa için reaksiyonda son adım; yani biyolojik metilasyon hız belirleyicidir. Civa sülfid eklendiğinde, Hg^{2+} nin eklendiği aynı peryot içinde çok küçük miktarda metil civa oluşmaktadır. Laboratuvar testlerinden, iyonik civa (Hg^{2+}) ile civa sülfidin metilasyon hızları arasındaki oran yaklaşık $1:10^{-3}$ gibi gözükmemektedir (2). Bu halde ilk oksidasyon aşaması hız belirleyicidir.

2.1.2.c) Civanın Dönüşümünde Sedimentin Etkisi

Sediment, civanın dönüşümünde çok önemli rol oynar. Metilasyon hızı sedimentteki genel mikrobiyolojik aktivite ile ilgilidir. Mikrobiyolojik aktiviyeti artırmak, yani besleyiciler eklemek ve su sıcaklığını artırmak metilasyon hızını artıracaktır.

2.1.2.d) Metilasyonda pH'ın Etkisi

Laboratuvar testleri suda pH düşük ise balıkta yüksek civa toplandığını göstermektedir. Monometil civa düşük pH'da, dimetil civa ise yüksek pH'da oluşmaktadır. Dimetil civa sudan ayrılmakta ve balıkta toplanamamaktadır. Fakat, bundan önce şartlar monometil civa oluşturmaya uygundur.

2.1.2.e) Anaerobik ve Aerobik Şartlar

Civanın metilasyonunda tartışılacak diğer bir faktör anaerobik ve aerobik şartlardır.

Civanın metilasyonunun incelendiği ilk sistem Wood ve arkadaşlarının açıkladığı gibi methyl cobalamine (metil vitamin B₁₂)'dir. (2). Bu, anaerobik prostetir ve sadece oksijen yokluğunda oluşur. Civanın metilasyonu için diğer bir metot, iki değerlikli anorganik cıva ve homocysteine kompleksleridir. Cıva homocysteine ile çevrelendiğinde, civanın metilleşmesi yerine metil cıva monocysteine oluşmaktadır. Bu ikinci proses Laudner'e göre (2) anaerobik değildir. Laboratuvar testleri, metilasyon aktivitesinin çoğunlukla anaerobik şartlar altında, aerobik şartlardakine göre daha yüksek olduğunu göstermektedir. Fakat, göl veya nehir yapısı incelendiğinde oksijen olmadığı zaman hidrojen sülfid oluştuğu ve sonuçta cıva sülfid meydana geldiği görülür. Anaerobik şartlarda cıva sülfitten metilasyon meydana gelmemektedir. Böylece, tatlı suda yüksek metilasyon hızı bakımından hidrojen sülfid varlığı ve sonuçta cıva sülfid oluşması nedeniyle aerobik şartlar, anaerobik şartlara göre daha uygundur.

2.1.3. CİVA ZEHİRLENMESİ SALGINLARININ TARİHÇESİ

Metil civanın toksik etkisi diğer cıva bileşiklerinden daha fazladır. Balıkta cıva metil cıva şeklindedir (39). Cıva bileşiklerinin endüstride ve tarımda artan bir şekilde kullanılması cıva kirliliğinin öneminin giderek artmasına yol açmıştır.

1954 yılına kadar yalnız 39 organik cıva zehirlenmesi kaydedilmiş olmasına rağmen, bu tarihten sonra 7 önemli cıva zehirlenmesi salgını ortaya çıkmıştır. Bu salgınlar sonucu cıva ile ilişkisi olmayan yaklaşık 600 insan yaşamını yitirmiştir. Tablo 2.1 (1).

Yer ve Yıl	Nedeni	Hasta Sayısı	Resmî Ölü Sayısı
Minamata-Japonya 1953-1974	Fabrika artıklarından kaynaklanan cıvayı bünyesinde biriktiren deniz ürünlerinin tüketilmesi	798	107
Niyagara-Japonya 1965		47	7
Irak 1956	Alkil cıva ile ilaçlanmış tohumluk buğdayın yenilmesi	100	14
Irak 1960		370	-
Pakistan 1961		100	4
Guatemala 1965		45	20
Irak 1972		6530	459

Tablo 2.1. Cıva Zehirlenmesi Salgınları

2.1.4. CİVANIN TOKSİK ETKİLERİ

Ağızdan alındığı zaman önemli bir toksik etkisi olmayan sıvı halindeki elemental cıvanın tüm anorganik ve organik bileşikleri vücuda giriş yolları ne olursa olsun (deri, solunum yolları ve gastrointeztinal yoldan) zehirlidir. Bunlar arasında özellikle organik cıva bileşikleriyle diğerlerinden daha zehirlidir. Ayrıca, organik cıva bileşiklerinde yalnız alkil cıva bileşiklerinin kan-beyin engelini aşarak merkezi sinir sistemini etkiledikleri sanılmaktadır. Cıvanın insan vücudunda organlara göre dağılımı böbrek, karaciğer, kan ve beyin şeklindedir (1).

2.1.5. İNSANDA CİVA BİRİKİMİ

Kan ve saç insan vücudundaki cıva miktarının ölçülmesinde ve dolaylı olarak çevre kirliliğinin boyutlarının belirtilmesinde en çok kullanılan örneklerdir. Bu çalışmalarda saçtaki cıva derişikliği ve yenilen balık miktarları arasında, özellikle çevre kirliliğinin fazla olduğu bölgelerde lineer ilişkiler bulunmuştur (1).

ABD ve Japonya'da 0,4 ppm 'in üstünde civa içeren balık ve kabuklu deniz hayvanlarının yenilmesi tehlikeli olarak kabul edilmektedir. İnsanda zehirlenme belirtilerinin başlıyabileceği en düşük saç civa derişikliği 60 ppm ($\mu\text{g}/\text{m}^2$ veya $\mu\text{g}/\text{g}$) ve bunun 10 kat azı olan 6 ppm "güvenirlik limiti" olarak kabul edilmiştir.

2.2. CİVA ANALİZ YÖNTEMLERİ

2.2.1. Nötron Aktivasyon Yöntemi

Bu yöntemin temeli, nötron bombardımanı ile ısıtılmış örneklerdeki civa izotoplarının radyoaktivitelerinin ölçülmesine dayanır. Bu yöntemin civa analizi için çok duyarlı ve güvenilir olmasına karşın, analizlerin uzun zaman alması ve oldukça pahalı olması gibi sakıncaları vardır.

2.2.2. Atomik Absorbsiyon ve Flüoresans

- a) Alevle veya ısıtarak buharlaştırma, alevsiz yöntemler, UV fotometreyle doğrudan hava analizleri, vs.
- b) "Soğuk buhar" yöntemleri. (Hg^{2+} yi Hg buharına indirgedikten sonra ölçüm).

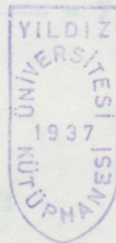
2.2.3. Kolorimetrik (Spektrofotometrik) Yöntem

Ditizon veya diğer ayıraçlar (fluorometrik yöntemler) kullanılarak çözeltideki civa ayrılır. Ditizon, civa ve diğer metal iyonları ile renkli kompleksler oluşturduğundan, çözeltinin absorpsiyonu kolorimetrik olarak ölçülüp civa derişikliği saptanır. Bu yöntem, duyarlılığının az ve analiz işlemlerinin çok zaman alması nedeniyle son yıllarda eski önemini yitirmiştir.

2.2.4. Diğer Yöntemler

Kromatografik analiz

Elektrometrik (Polarografik, Amperometrik, Kulometrik, vs.)



Gravimetrik Yöntem

Mikrometrik Yöntem

Radyometrik Yöntem

Spektrografik (Emisyon) Analiz

Titrimetrik Yöntem

X-ışını (Flüoresans) Analiz Yöntemi

2.3. SÜREKLİ FİMLERDE ELEKTRİKSEL İLETKENLİK

Drude-Lorentz-Sommerfeld serbest elektron teorisine göre, metallerin elektriksel iletkenliği, (9,10).

$$\sigma = \frac{n e^2 \ell}{m v} \quad 2.2$$

olarak verilir. Burada n birim hacimdeki serbest elektron sayısıdır.

$$n = \frac{8 \pi}{3} \left(\frac{m v}{h} \right)^3 \quad 2.3$$

Burada e elektron yükü, m elektronun efektif kütlesi, v Fermi yüzeyinde elektronun ortalama hızı, ℓ iletkenlik elektronları için ortalama serbest yol, h Planck sabitidir.

Metalin elektriksel iletkenliği, ℓ ile doğru orantılıdır. Elektron-fonon etkileşmesinin durulma zamanı $\tau = \ell / v$ olarak tanımlanır. (2.2) bağıntısından;

$$\frac{\sigma}{\ell} = \frac{1}{\rho \ell} = \frac{e^2 n}{m v} = \left(\frac{8 \pi}{3} \right)^{1/3} \frac{e^2 n^{2/3}}{h} = 7,1 \cdot 10^7 n^{2/3} \quad 2.4$$

ve

$$\frac{\sigma}{\ell} = \frac{e^2}{6 \pi^2} \frac{A}{h} \quad A = 4 \pi (3 \pi^2 h)^{2/3} \quad 2.5$$

yazılabilir. Burada A Fermi yüzeyinin alanıdır. $\frac{\sigma}{\ell}$ oranı Fermi yüzeyinin alanı ve birim hacimdeki iletkenlik elektronları sayısı yardımıyla hesaplanabilir.

2.3.1. BOYUT ETKİSİ (Size effect)

Metal filmin kalınlığı ortalama serbest yol ile karşılaştırılabilir mertebede olduğunda film sınırları iletkenlik elektronlarının hareketine geometrik bir sınır koyar; böylece ortalama serbest yol değeri etkilenir. Ortalama serbest yolun geometrik sınırlandırılmasından gelen etkilere "ortalama serbest yol etkisi" veya "boyut etkisi" denir (6,8).

Bu nedenle, ince metal filmin direnci, aynı metalin bulk halinin direnci ile karşılaştırıldığında yüksektir. İlk "size effect" teorisini Thomson önerdi. Serbest elektron modelini kullanarak Fuchs bir teori sundu, bu teori Sondheimer tarafından galvanometrik etkileri de içine alarak genişletildi. Lucas, Fuchs teorisini, farklı spekülarity parametrelerine sahip iki film yüzeyinden saçılma hali için genelleştirdi. Fuchs teorisi, iletkenlik elektronlarının dağılımı için Boltzmann denkleminin kullanıldığı istatistik analizdir. Chambers (3), aynı problemi basit kinetik teori kabullerini kullanarak formüle etti. Chambers'in yaklaşımı Ham ve Mattis tarafından sferoidal enerji yüzeylerine, Price tarafından ise, yarı metalleri açıklayabilmek için elipsoidal enerji yüzeylerine genişletildi. Kaganov ve Azbel iletkenlik ve galvanometrik etkiler için genelleştirilmiş ifadeleri kullandılar. Bu ifadeler, deneysel sonuçlarla karşılaştırmak için oldukça komplekstir. Soffer, Chambers-Price yaklaşımından, herhangi bir gelişigüzel bant yapısı için iletkenlik, anizotropik durulma zamanı ve keyfi büyüklükteki spekülarity parametresi için genelleştirilmiş bir ifade türetti. Bu kısımda kısaca serbest elektron modelinin kullanıldığı basit Fuchs teorisi verilecektir.

İletkenlik elektronlarının dağılım fonksiyonu f Boltzmann denklemiyle ifade edildi. f deki değişmeler dış alanlardan ve çarpışmalardan ileri gelmektedir. $\vec{E}$ elektrik ve $\vec{H}$ magnetik alanlarının varlığı halinde Boltzmann denklemi yarı serbest elektronlar için:

$$-\frac{e}{m} (\vec{E} + \vec{v} \times \vec{H}) \cdot \text{grad}_v f + v \cdot \text{grad}_r f = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{çarp.}} \quad 2.6$$

şeklinde yazılabilir. Burada m efektif kütle, f ise v hız vektörünün ve r yer vektörünün Fermi-Dirac fonksiyonudur.

Boyut etkisinin analizi, aslında (2.6) denklemindeki iletkenlik elektronlarının uzayda üniform olmayan dağılımını hesaba katan $\text{grad}_v f$ terimidir. $\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{çarp.}}$ terimi ise, τ durulma zamanı gözönüne alınarak bulunabilir. f_0 dış kuvvetler kalktığı zamanki dağılım fonksiyonu olmak üzere, denge kurulduğunda,

$$(f - f_0)_{t=0} = (f - f_0)_{t=0} e^{-t/\tau} \quad 2.7$$

$\frac{\partial f_0}{\partial t} = 0$ olduğundan

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{çarp.}} = - \frac{f - f_0}{\tau} \quad 2.8$$

yazılabilir.

v elektronların ortalama hızı ise buna karşılık ortalama serbest yol $\ell = v \tau$ olarak tanımlanır. Ortalama serbest yol rastgele dağılmış safsızlık atomlarında saçılmalar ve sıcaklık Debye sıcaklığının üstünde ise örgü titreşimi sebebiyle saçılmalara dayanarak tanımlanır.

(2.6) denklemi tek boyut için çözülebilir. Z eksenine dik olarak yerleştirilmiş t kalınlığındaki filme x eksenini doğrultusunda bir alan uygulanmış olsun. Bu durumda dağılım fonksiyonu,

$$f = f_0 + f_1(v, z) \quad 2.9$$

formunda yazılabilir. E ile f çarpımını ihmal ederek (bu Ohm kanununun dan sapmanın ihmalidir) Boltzmann denklemi,

$$\frac{\partial f_1}{\partial z} + \frac{f_1}{\tau v_z} = \frac{eE}{m v_z} \frac{\partial f_0}{\partial v_x} \quad 2.10$$

şekline indirgenebilir. Bu denklemin genel çözümü:

$$f_1(v, z) = \frac{eE\tau}{m} \frac{\partial f_0}{\partial v_x} \left[1 + F(v) \exp\left(\frac{-z}{\tau v_z}\right) \right] \quad 2.11$$

dir. Burada $F(v)$, v nin sınır şartlarında belirlenen keyfi fonksiyonudur.

Sınır şartları difüz saçılma kabul edilerek seçilsin. (Difüz saçılma kabulü, her serbest yol, yüzeyde bir çarpışmayla son buluyor demektir.) Bu durumda, her bir yüzeyden ayrılan elektronların dağılım fonksiyonu doğrultudan bağımsız olur ve yüzey saçılması için olan durulma prosesi bulk hali için olanla aynı olur.

$$f_1(v, 0) = 0 \quad (\text{Bütün } v \text{ ler için})$$

$$\text{Böylece, } v_z > 0 \text{ ve}$$

$$f(v, t) = 0 \quad (\text{Bütün } v \text{ ler için})$$

$$v_z < 0 \text{ olur.}$$

Böylece f için iki değer bulunur. Elektronlar yüzeyden ayrılıyorsa ($v_z > 0$) veya yüzeye doğru gidiyorlarsa ($v_z < 0$)'dır. O halde,

$$f_1^+(v, z) = \frac{eE\tau}{m} \frac{\partial f_o}{\partial v_x} \left[1 - \exp\left(-\frac{z}{\tau v_z}\right) \right] \quad (v_z > 0)$$

ve

2.12

$$f_1^-(v, z) = \frac{eE\tau}{m} \frac{\partial f_o}{\partial v_x} \left[1 - \exp\left(-\frac{t-z}{\tau v_z}\right) \right] \quad (v_z < 0)$$

yazılabilir. Verilen bir z pozisyonu için akım yoğunluğu,

$$j(z) = -2e \left(\frac{m}{h} \right)^3 \iiint v_x f_1 dv_x dv_y dv_z \quad 2.13$$

şeklinde yazılır. Bu ifade v uzayında (v, θ, ϕ) polar koordinatlar kullanılarak basitleştirilebilir. ($v_z = v \cos \theta = \frac{v}{a}$ ve f_o 'ın sadece v 'nin büyüklüğüne bağlı olduğu düşünülerek). Toplam akım yoğunluğu (2.13) denkleminin z 'e göre integre edilmesiyle elde edilir. Bulk metal için akım yoğunluğu j_o , (2.13) denkleminde $z = \infty$ konarak bulunur. Etkin iletkenlik $\sigma = \frac{j}{E}$ olduğundan, iletkenliklerin oranı,

$$\frac{\sigma_B}{\sigma_F} = \frac{\rho_F}{\rho_B} = \frac{\phi(\gamma)}{\gamma} \quad 2.14$$

$$\gamma = \frac{t}{\ell} \quad \text{ve}$$

$$\frac{1}{\phi(\gamma)} = \frac{1}{8\gamma^2} + \frac{3}{2\gamma^2} \int_1^\alpha \left(\frac{1}{3} - \frac{1}{5} \right) e^{-\gamma a} da \quad \text{da} \quad 2.15$$

Limitte büyük γ lar için: (genellikle $\gamma \gg 1$ için geçerli, ancak $\gamma = 1$ için de yaklaşıktır),

$$\frac{\sigma_B}{\sigma_F} = \frac{\rho_F}{\rho_B} \approx 1 + \frac{3}{8\gamma} \quad (\gamma \gg 1) \quad 2.16$$

yazılabilir.

(2.16) denklemi literatürde Planck-Weale veya Nordheim bağıntısı olarak bilinmektedir.

Çok ince filmler için:

$$\frac{\sigma_B}{\sigma_F} \approx \frac{4}{3\gamma [\ln(1/\gamma) + 0,4228]} \quad (\gamma < 1) \quad 2.17 a$$

dir. Bu bağıntı,

$$\frac{\sigma_B}{\sigma_F} \approx \frac{4}{3\gamma \ln(1/\gamma)} \quad 2.17 b$$

şeklinde de yazılabilir.

Bu tartışmada yüzeylerdeki saçılmanın tamamıyla difüz olduğu kabul edildi. Her iki yüzeyden elektronların P oranında speküler saçıldığı da düşünülebilir. Speküler saçılan elektronların z eksenini boyunca hız bileşenleri olacak, diğerleri sürüklenme hızlarını tamamıyla kaybetmiş olacaklardır. (Sürüklenme hızlarını kaybeden elektronların saçılması difüzdür). Basitleştirilmek amacıyla P= sabit farzedildi. Elektronların dağılım fonksiyonları,

$$f_0 + f_1^+ (v, z) = P [f_0 + f_1^- (-v_z, 0)] + (1-P) f_0 \quad z=0 \text{ da}$$

ve

2.18

$$f_0 + f_1^- (v, z=t) = P [f_0 + f_1^+ (-v_z, t)] + (1-P) f_0 \quad z=t \text{ de}$$

şeklindedir.

Bu denklemler $F(v)$ 'yi belirler ve (3.10) denkleminden f_1 in iki değeri için: (14) ve (2.20) denklemlerinden hesaplanan ρ_F/ρ_B değerleri

$$f_1^+(v, z) = \frac{eE\tau}{m} \frac{\partial f_0}{\partial v_x} \left[1 - \frac{1-P}{1-P \exp(-t/\tau v_z)} \exp\left(\frac{-z}{\tau v_z}\right) \right] \quad (v_z > 0)$$

ve

$$f_1^-(v, z) = \frac{eE\tau}{m} \frac{\partial f_0}{\partial v_x} \left[1 - \frac{1-P}{1-P \exp(t/\tau v_z)} \exp\left(\frac{t-z}{\tau v_z}\right) \right] \quad (v_z < 0)$$

bulunur.

Etkin iletkenlik önceki gibi hesaplanır. (3.14) denkleminde tanımlanan $\emptyset(\gamma)$ fonksiyonu bu durumda:

$$\frac{1}{\emptyset_p(\gamma)} = \frac{1}{\gamma} - \frac{3}{2\gamma^2} (1-P) \int_1^\infty \left(\frac{1}{a^3} - \frac{1}{a^5} \right) \frac{1-e^{-\gamma a}}{1-P e^{-\gamma a}} da \quad 2.19$$

şeklini alır. $P=0$ olduğunda (2.19) denklemi (2.15) denklemine dönüşür. $P=1$ olduğunda da $\frac{1}{\gamma}$ bulk-metal değerini alır. Bu ifade daha sonra nümerik hesaplamaya uygun bir forma getirilmiştir. (3.18) denklemi limitte, kalın ve ince filmler için:

$$\frac{\sigma_B}{\sigma_F} \equiv \frac{\rho_F}{\rho_B} \approx 1 + \frac{3}{8\gamma} (1-P) \quad (\gamma > 1) \quad 2.20$$

ve

$$\frac{\rho_F}{\rho_B} \approx \frac{4}{3} \frac{1-P}{1+P} \frac{1}{\gamma [\ln(1/\gamma) + 0,4228]} \approx \frac{4}{3} \frac{1}{\gamma(1+2p)} \frac{1}{\ln(1/\gamma)}$$

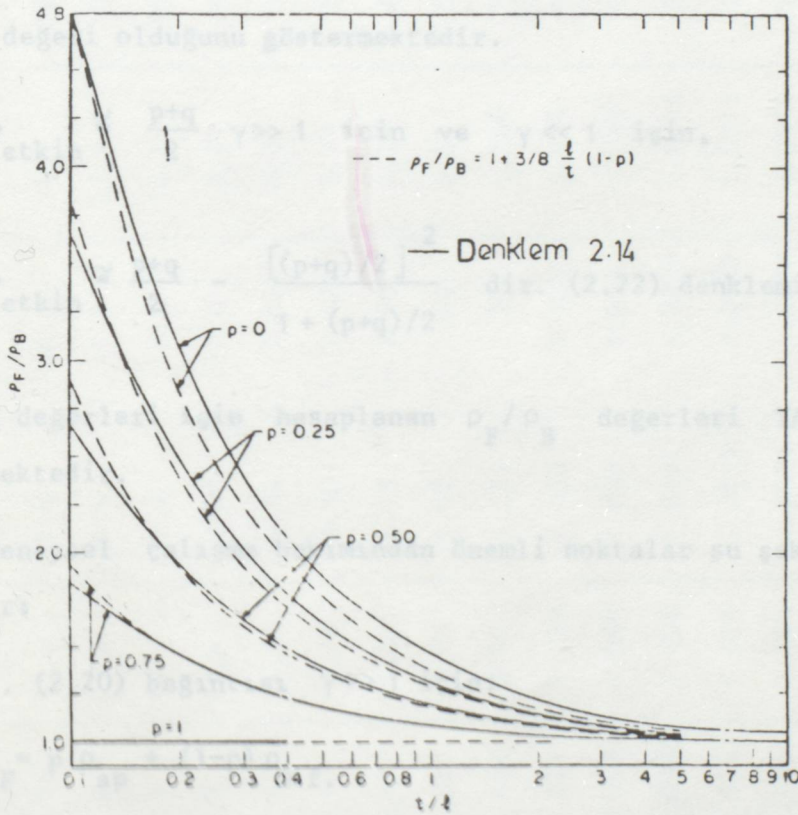
$$(\gamma \ll 1; p \ll 1)$$

2.21

şeklinde yazılabilir.

(2.21) denklemi sadece küçük p hali ve $\gamma < 0,1$ için geçerlidir. (2.14) ve (2.20) denklemlerinden hesaplanan ρ_F/ρ_B değerleri γ nın fonksiyonu olarak çeşitli P değerleri için (Şekil 2.1)'de görülmektedir. Kesikli eğriler (2.20) den elde edilmiştir. (3) İki eğri takımının karşılaştırılmasından, tam değerden yaklaşık değere geçildiğinde $\gamma < 0,1$ için maksimum % 7 sapma görülmekte, $p > 0$ için sapma çok küçülmektedir. $\gamma = 0,1$ civarında olduğunda (2.20) denklemi yeterli yaklaşıklıkla kullanılabilir.

Fuchs teorisinde p her iki yüzey için aynı kabul edilmiştir. Lucas (14) her iki yüzeyde farklı saçılma katsayısı p ve q alarak iletkenlik oranı için genel bir ifade elde etti.



Şekil 2.3. Saçılma katsayısı p nin çeşitli değerleri için (t/ℓ) normalize edilmiş kalınlık ile ρ_F/ρ_B film-bulk öz direnç oranının teorik değişimi.

$$\frac{\sigma_F}{\sigma_B} = 1 - \frac{3}{4\gamma} \int_1^\infty \left(\frac{1}{3} - \frac{1}{5} \right) \frac{1 - e^{-\gamma a}}{1 - pqe^{-2a}} [2 - p - q + (p+q-2pq)e^{-\gamma a}] da \quad 2.22$$

Bu denklemin asimtotik formu:

$$\frac{\sigma_F}{\sigma_B} = 1 - \frac{3}{8\gamma} \left(1 - \frac{p+q}{2} \right) \quad (\gamma \gg 1) \quad 2.23$$

ve

$$\frac{\sigma_F}{\sigma_B} = \frac{3}{4} \frac{(1+p)(1+q)}{(1-pq)} \gamma \ln \frac{1}{\gamma} \quad (\gamma \ll 1) \quad 2.24$$

dir.

Bu denklemlerin Fuchs denklemleriyle karşılaştırılması p nin etkin değeri olduğunu göstermektedir.

$$P_{\text{etkin}} \approx \frac{p+q}{2} \quad \gamma \gg 1 \text{ için ve } \gamma \ll 1 \text{ için,}$$

$$P_{\text{etkin}} \approx \frac{p+q}{2} - \frac{[(p+q)/2]^2}{1 + (p+q)/2} \text{ dir. (2.22) denkleminde çeşitli}$$

p ve q değerleri için hesaplanan ρ_F/ρ_B değerleri TABLO 2.2'de görülmektedir.

Deneyisel çalışma bakımından önemli noktalar şu şekilde özetlenebilir:

1. (2.20) bağıntısı $\gamma \gg 1$ için:

$$\rho_F = p \rho_{sp} + (1-p) \rho_{Dif.} \quad 2.25$$

şeklinde yazılabilir. Burada $\rho_{sp} \equiv \rho_B$ speküler saçılma öz direnci ve $\rho_{dif.} = \rho_B (1 + 3/8 \gamma) = \rho_B + \rho_D$ difüz saçılma öz direncidir. Burada $\rho_D = (3/8 \gamma) \rho_B$, $p = 0$ için yüzey saçılma katkısıdır. O halde bilinen ρ_{sp} ve $\rho_{Dif.}$ değerleri gözlenen ρ_F verileriyle karşılaştırıla-

t/ l	σ_F / σ_B									
	p = 0 q = 0.0	0 0.5	0 1.0	0.25 0.25	0.25 0.5	0.25 1.0	0.5 0.5	0.5 1.0	0.75 0.75	0.75 1.0
0.001	179.0	128.0	99.5	118.0	96.2	66.3	73.1	41.4	36.7	21.2
0.002	99.5	71.5	55.8	66.3	54.1	37.6	41.4	23.8	21.2	12.5
0.005	46.6	33.8	26.5	31.5	25.9	18.2	20.0	11.8	10.6	6.51
0.01	26.5	19.4	15.3	18.2	15.1	10.8	11.8	7.18	6.51	4.16
0.02	15.3	11.4	0.09	10.8	9.01	6.55	7.18	4.53	4.16	2.80
0.05	7.73	5.91	4.78	5.63	4.81	3.62	3.95	2.67	2.50	1.83
0.1	4.78	3.76	3.10	3.62	3.15	2.46	2.67	1.93	1.83	1.45
0.2	3.10	2.52	2.13	2.46	2.20	1.79	1.93	1.50	1.45	1.24
0.5	1.92	1.66	1.46	1.64	1.52	1.33	1.40	1.21	1.19	1.10
1.0	1.462	2.331	1.221	1.327	1.266	1.159	1.206	1.101	1.098	1.049
2.0	1.221	1.159	1.103	1.159	1.130	1.075	1.101	1.049	1.040	1.024
5.0	1.081	1.060	1.039	1.060	1.049	1.0291	1.039	1.019	1.019	1.010
10.0	1.0390	1.028	1.0191	1.0289	1.0240	1.0143	1.0191	1.0095	1.0095	1.0047
20.0	1.0191	1.014	1.0095	1.0143	1.0119	1.0071	1.0095	1.0047	1.0047	1.0023
50.0	1.0076	1.005	1.0038	1.0057	1.0047	1.0028	1.0038	1.0019	1.0019	1.0009
100.0	1.0038	1.002	1.0019	1.0028	1.0023	1.0014	1.0019	1.0009	1.0009	1.0005

Tablo 2.2. Çeşitli p ve q değerleri için $(\frac{t}{l})$ kalınlık-ortalama serbest yol oranının fonksiyonu olarak $\frac{\sigma_F}{\sigma_B}$ öziletkenlik oranı.

rak p bulunabilir.

2. Boyut etkisini gözönüne alarak etkin serbest yol ℓ_{etkin} tanımı yapılabilir. Böylece filmin öz iletkenliği,

$$\sigma_F = \frac{1}{\rho_F} = \frac{n e^2 \ell_{\text{etkin}}}{m v}$$

şeklinde yazılır. (2.20) ve (2.21) denklemlerinden:

$$\ell_{\text{etkin}} = \frac{\ell}{1 + (3/8) \gamma (1-p)} \quad (\gamma \gg 1) \quad 2.26$$

ve

$$\ell_{\text{etkin}} = \frac{3}{4} \frac{1+p}{1-p} t \ln \frac{1}{\gamma} \quad (\gamma \ll 1) \quad 2.27$$

yazılabilir.

Filmlerde, iletkenliğe katkısı olan elektronlar yaklaşık olarak film yüzeyine paralel gittiklerinden ortalama serbest yol bulk halindeki ortalama serbest yol mertebesinde kalır.

3. Film yüzeyleri ve örgünün katkısına ek olarak, safsızlıklar ve film içindeki yapı hataları da iletkenlik elektronlarının saçılmasına neden olur. Matthiessen kuralına göre çeşitli elektron saçılma prosesleri (öz iletkenliğe katkıları olduğu için) toplanabilir.

$$\rho_F = \rho_B + \rho_s + \rho_I \quad 2.28$$

ρ_B , ρ_s ve ρ_I sırasıyla ideal örgü, yüzey saçılması ve safsızlıklarla birlikte kusurları içeren öz direnç terimleridir. Öz dirence ilave katkılar ferromagnetik yüzeylerde ve elektrostatik yüklü yüzeylerde meydana gelir.

ρ_I kalınlığa bağlıdır. Filmin oksitlenmeye ve kirlenmeye eğilimi kalınlık bağımlılığının sonucudur. Bu durum, film öz direncinin kalın-

lığa bağlı analizini zorlaştırır.

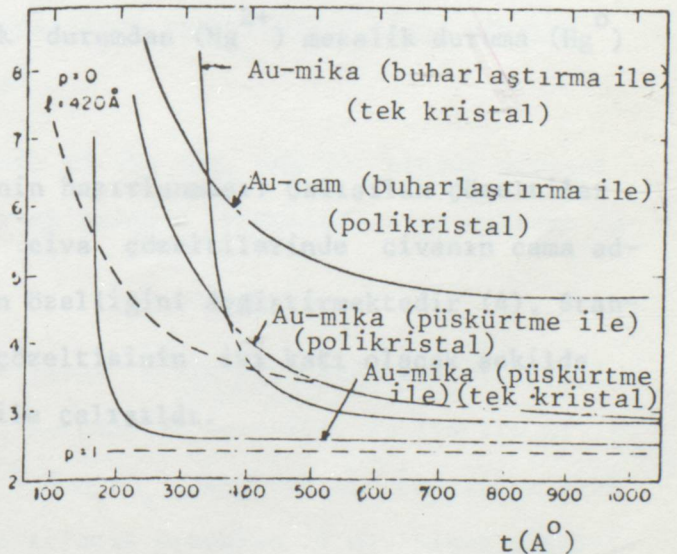
4. Filmler için iletkenlik-boyut etkisi ifadelerinde p , ℓ ve σ_B üç transport parametresidir. Bu üç parametrenin doğrudan iletkenlik-film kalınlığı verilerinden elde edilmesi mümkün değildir. İki limit hal için basitleştirme yapılır. $\gamma > 1$ için ρ_F nin $1/t$ ye göre değişimi çizilir. Bu, eksen ρ_B 'de kesen bir doğrudur. Eğimi $\frac{3}{8} \rho_B \ell (1-p)$ 'dir. Böylece, ρ_B ve $\ell (1-p)$ değerleri bulunur. Benzer olarak $\gamma \ll 1$ için $\frac{1}{\rho_F t}$ ile $\ell n t$ değişimi çizilir. Bu da eksen $(3/4 \rho_B) [(1+p)/(1-p)] [\ln \ell / \ell]$ de kesen bir doğrudur. Eğimi $3/4 (1/\rho_B) [(1+p)/(1-p)]$ dir. Böylece, ρ_B , ℓ ve $(1+p)/(1-p)$ belirlenebilir. $\gamma > 1$ bölgesinde p nin seçimi o derece önemli değildir (Şekil 2.3). Her atomdaki elektron sayısı biliniyorsa ρ_B den ℓ hesaplanabilir, buradan da p değerine geçilir.

2.3.2. ALTIN FİLMİN ELEKTRİKSEL İLETKENLİĞİNİN KALINLIĞA BAĞLILIĞI

Elektriksel iletkenlikte boyut etkileri, ortalama serbest yol ve yüzey saçılma parametrelerinin tayini için incelenmektedir (3,6,8).

Yaklaşık 300 Å 'den daha $\rho (\mu \Omega \cdot \text{cm})$

kalın filmler için öz direncin film kalınlığından bağımsız olduğu Şekil 2.4 'de görülmektedir. Bu değerler, ortalama serbest yolun 420 Å lük değerinden küçüktür. O halde, yaklaşık mükemmel spekülör saçılma ($p=1$) kabul edilebilir.



Şekil 2.4. Altın filmin elektriksel öz direncinin kalınlığa bağlılığı (3) (Kesikli çizgiler teorik spekülör ve difüz saçılmayı gösterir)

3. BÖLÜM

İNCE ALTIN FİLMİN CİVA DEDEKTÖRÜ OLARAK KULLANILMASI

3.1. İNCE ALTIN FİMLERİN ELDE EDİLMESİ

İnce filmler vakumda (10^{-5} torr) buharlaştırma yöntemiyle elde edildi. Taşıyıcı olarak cam (mikroskop lamı) kullanıldı. Cam taşıyıcılar film elde edilmeden evvel 150°C e kadar ısıtıldı. Film kalınlıkları $(800-2500)\text{\AA}$ arasında idi. Kalınlık Tolansky yöntemiyle (altın film üzerine gümüş kaplayarak girişim flanjlalarının kaymasından) ve geçirgenlik ölçülerek iki ayrı yöntemle tayin edildi. Örnek boyutları $(6\text{ cm} \times 2,5\text{ cm})$ idi. Elde edilen filmler 150°C de 2 saat fırınlandıktan sonra kullanıldı.

3.2. ÇÖZELTİ HAZIRLANMASI

3.2.1. Standart civa çözeltisi: 67,7 mg civa (II) klorür 1 l 0,5 N hidroklorik asitte çözülerek 50 ppm lik stok çözelti hazırlandı. Bu çözeltide civa Hg^{2+} halinde idi (4,5).

3.2.2. Standart kalay çözeltisi: 50 mg kalay (II) klorür 1 l 2N hidroklorik asitte çözülerek 50 ppm lik stok çözelti hazırlandı. Bu çözelti civayı iyonik durumdan (Hg^{2+}) metalik duruma (Hg^0) indirmek için kullanıldı.

3.2.3. Seyreltik çözeltinin hazırlanması: Çalışılan çözelti günlük hazırlandı. (Seyreltik civa çözeltilerinde civanın cama adsorpsiyonu zamanla çözeltinin özelliğini değiştirmektedir (4). Standart kalay çözeltisi civa çözeltisinin iki katı olacak şekilde kullanıldı ve 50 ml çözelti ile çalışıldı.

3.3. YAPILAN ÖLÇÜMLER

Direnç, LCR Databridge 401 ölçü aleti kullanılarak 15 dakikalık aralıklarla ölçüldü. Önce film saf suya daldırılarak 6 saat

süre ile izlendi, dirençte bir değişme olmadı. "ppm" mertebesinde hazırlanan çeşitli konsantrasyonlar için direncin zamana bağlı değişimi incelendi, aynı şartlar altında deneyin tekrarlanabilir olduğu tesbit edildi. Şekil 3 (1-6)'da sonuçlar görülmektedir.

Film kalınlığı değiştiği zaman eğrinin gidişi değişmemekte, ancak kalınlığa bağlı olarak olayın hızı değişmektedir Şekil 3.7.

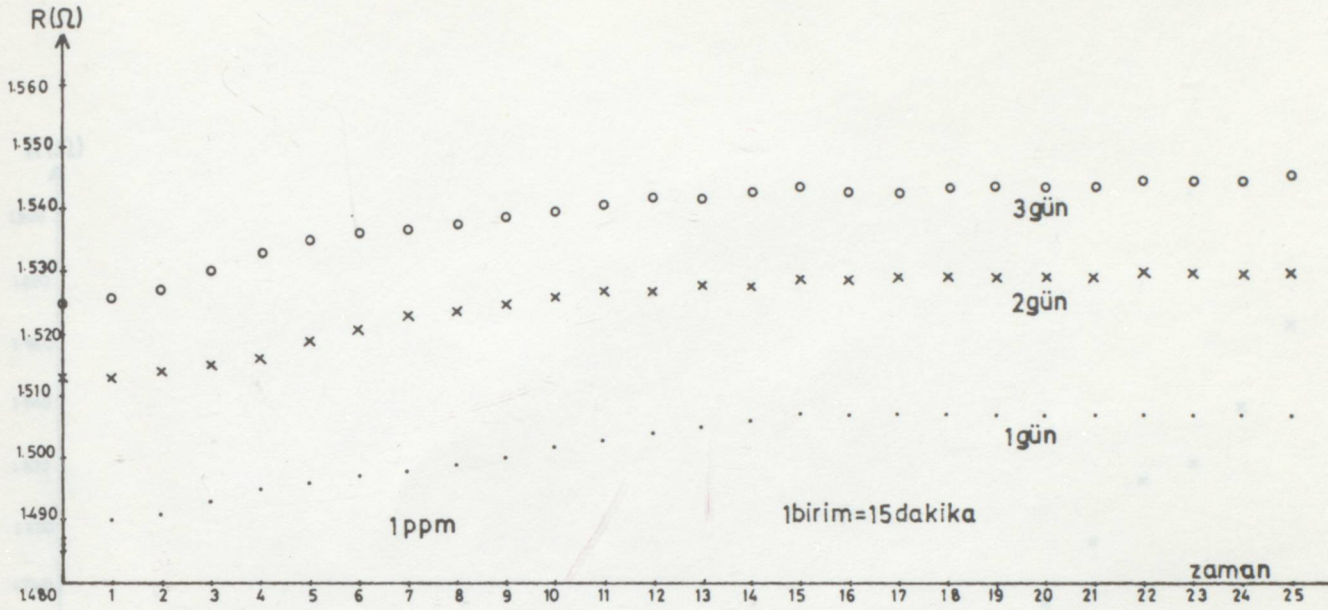
Aynı film birer saat aralıklarla hazırlanan aynı konsantrasyonlu çözeltide 3 saat süre ile kullanılarak ölçüm yapıldı Şekil 3.8. Eğrinin eğiminin değişmesi zamana bağlı olarak filmde civa depolandığını göstermektedir.

Daha sonra "ppb" mertebesindeki konsantrasyonlar hazırlanarak direnç değişimi gözlemlendi Şekil 3.9. Burada film farklı konsantrasyonları ayıramamaktaydı. "ppb" mertebesinde bu grup filmlerin duyar olmaması sebebiyle yeniden film elde edildi, direnç değişimi x-y kaydedicisi yardımıyla incelendi. (Sistem, potansiyometre yardımıyla sadece civa toplarmasından oluşan farklar kaydedilecek ve zaman eksenini 1 cm = 10 dak. olacak şekilde ayarlandı). Sonuçlar Şekil 3.10' da görülmektedir.

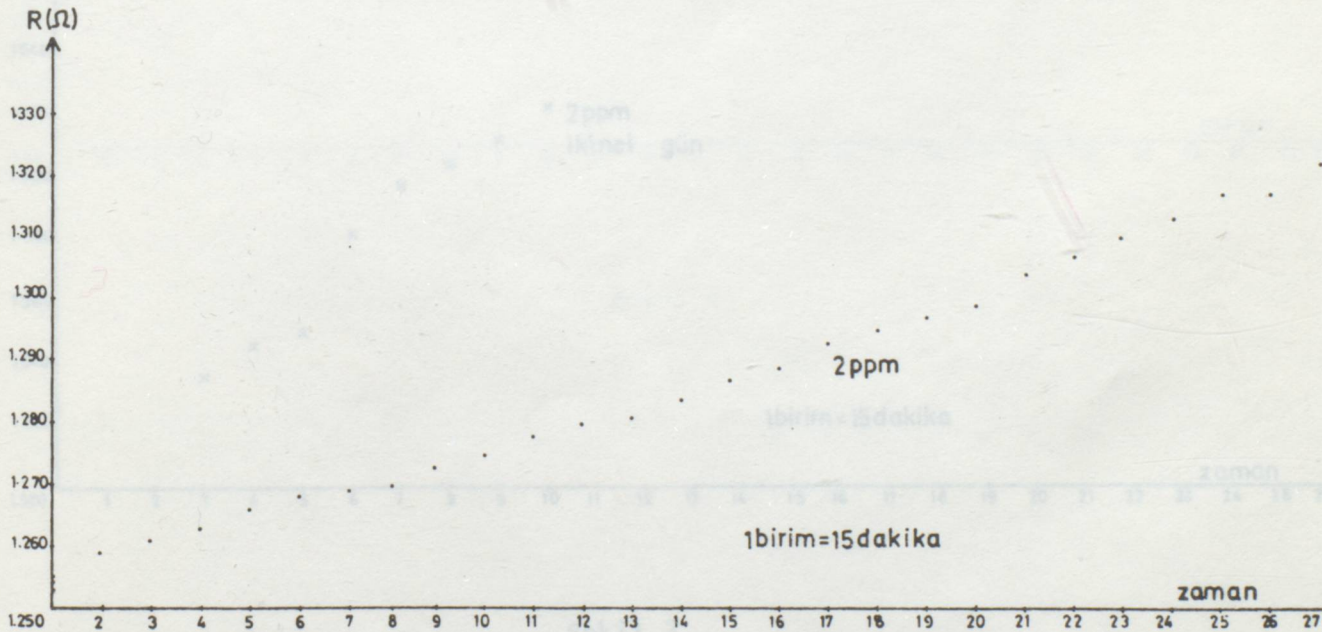
3.4. ÖLÇÜLERİN ATOMİK ABSORBSİYON SPEKTROMETRE (AAS) YÖNTEMİ İLE KARŞILAŞTIRILMASI

ÇNAEM deki Perkin-Elmer 403 UV 254 AAS, MHS/10 hidrür sistemi ile kullanılarak çalışılan örneklerden 4 tanesinde civa miktarı tayin edildi (18, 19, 32).

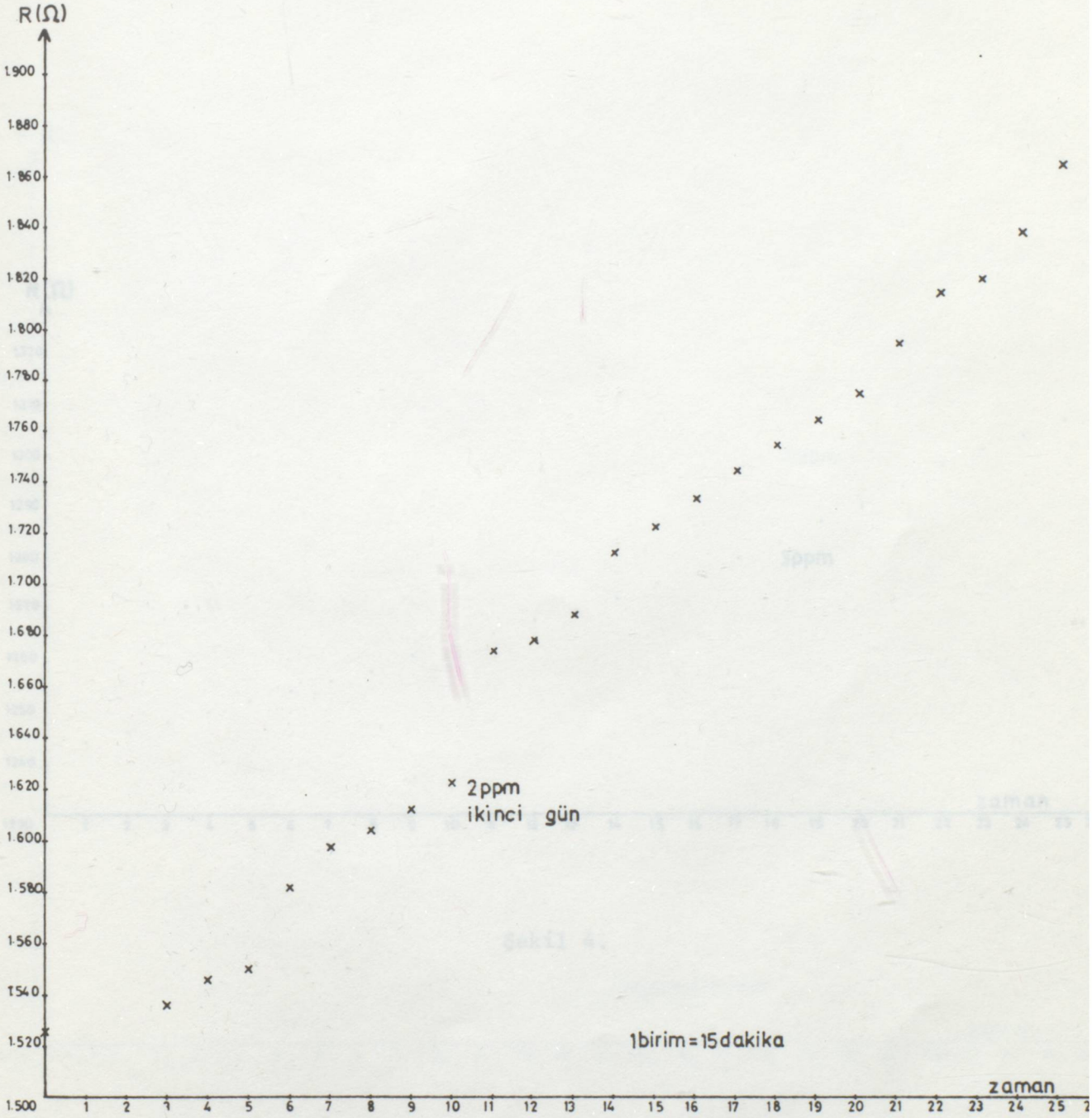
(3 HCl + 1 HNO₃) karıştırılarak altın suyu elde edildi. Filmler 20 ml altın suyunda çözülüp, bu çözelti distile su ile 100 ml'ye tamamlandı. % 1,5 HNO₃, % 1,5 H₂SO₄ yarı yarıya karıştırılarak blank çözelti hazırlandı. Hazırlanan örnekten 1 ml, blank çözeltiden 9 ml alınarak 10 ml 'ye tamamlandı. % 5'lik potasyum permanga-



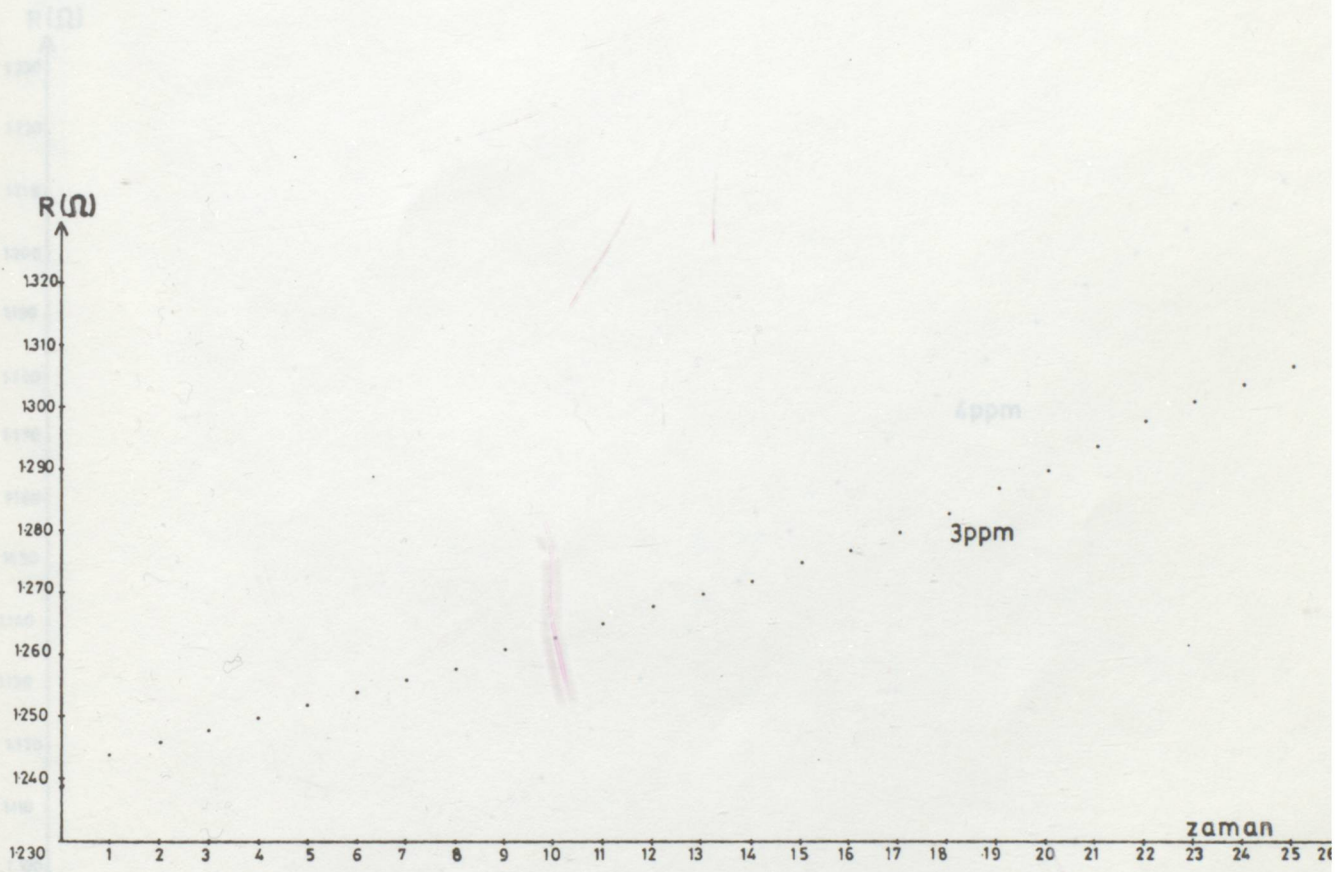
Şekil 1.



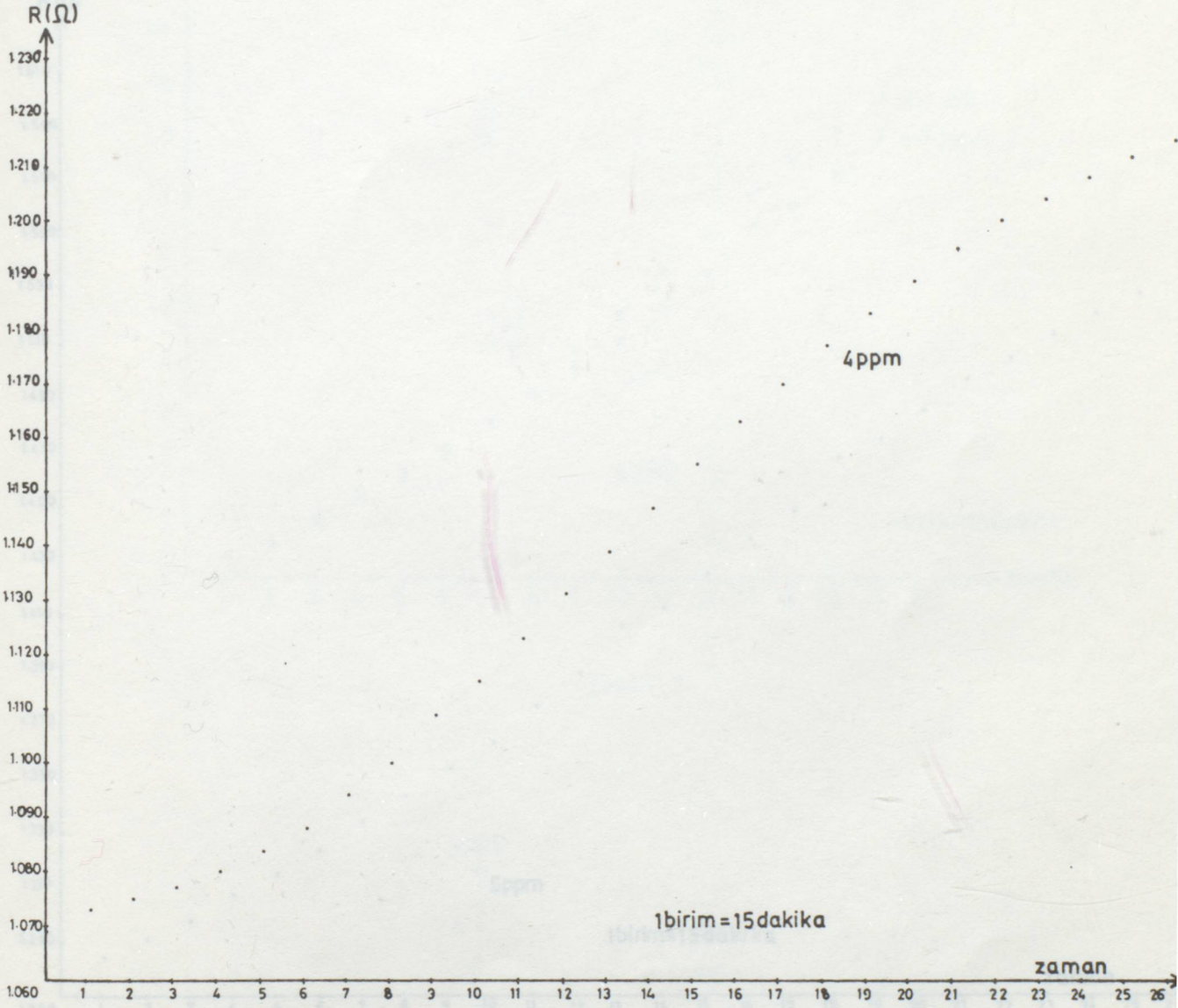
Şekil 2.



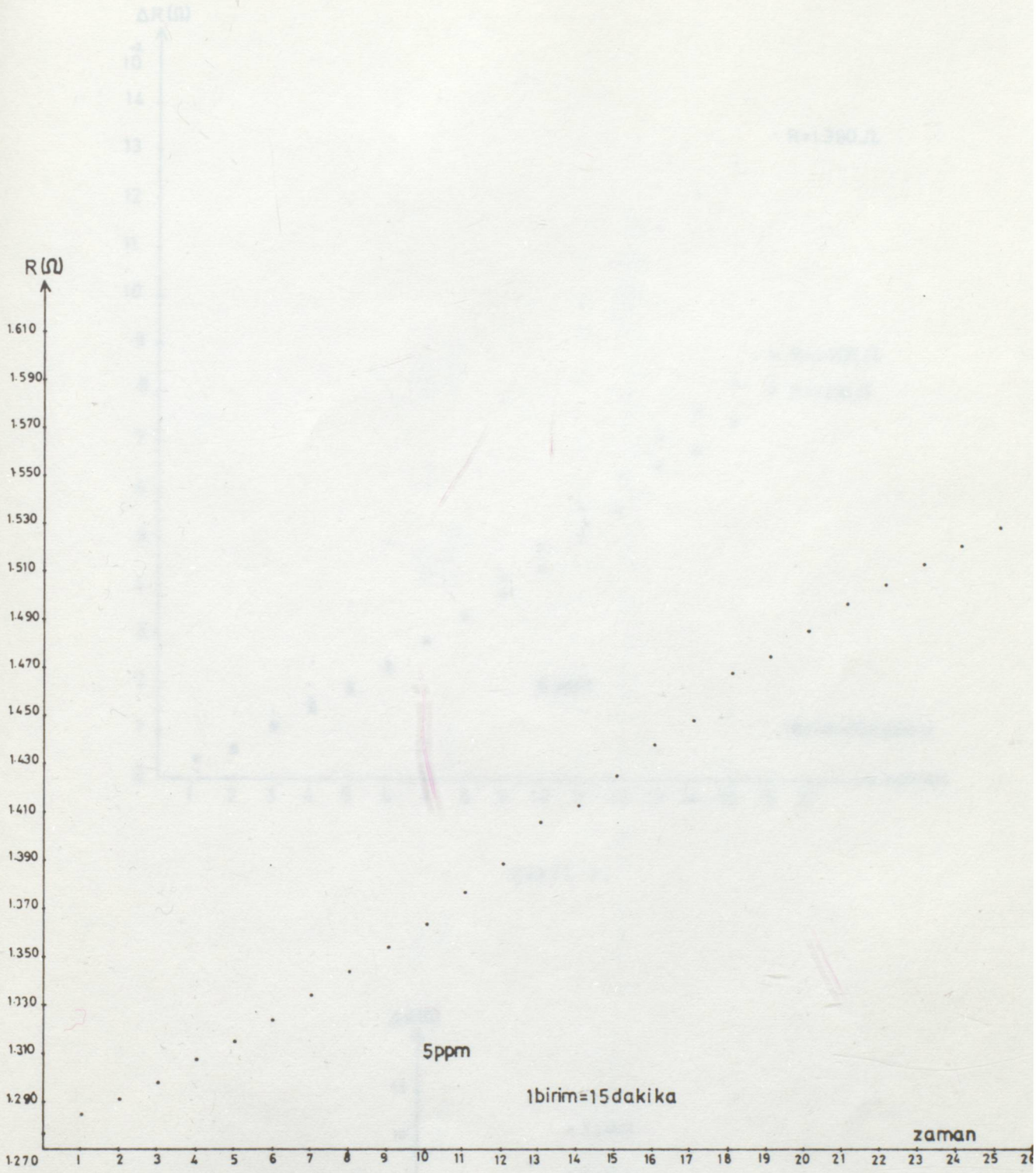
Şekil 3.



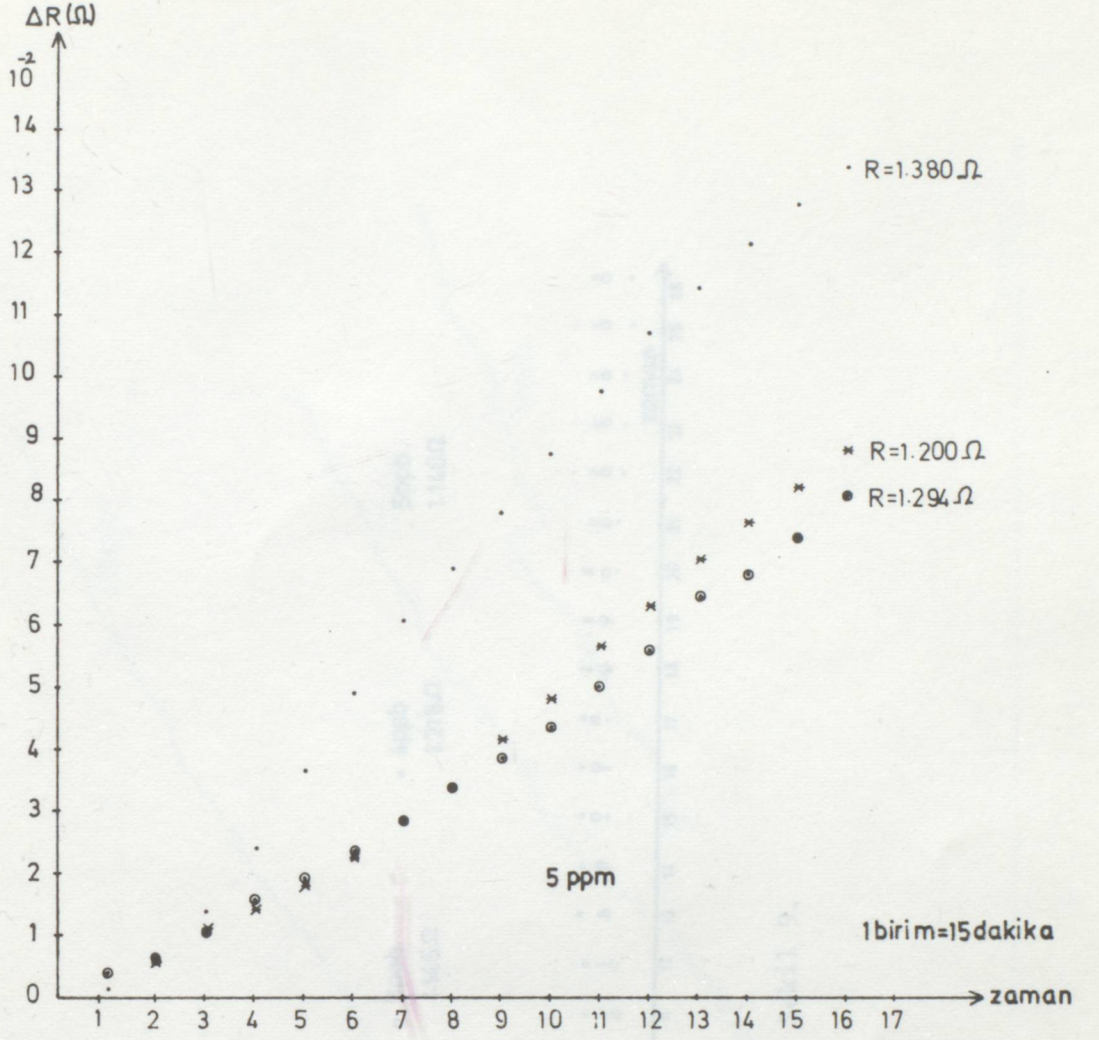
Şekil 4.



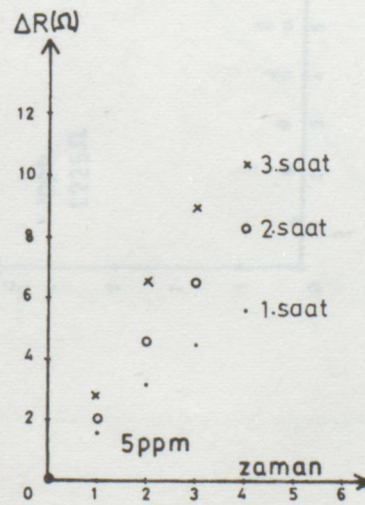
Şekil 5.



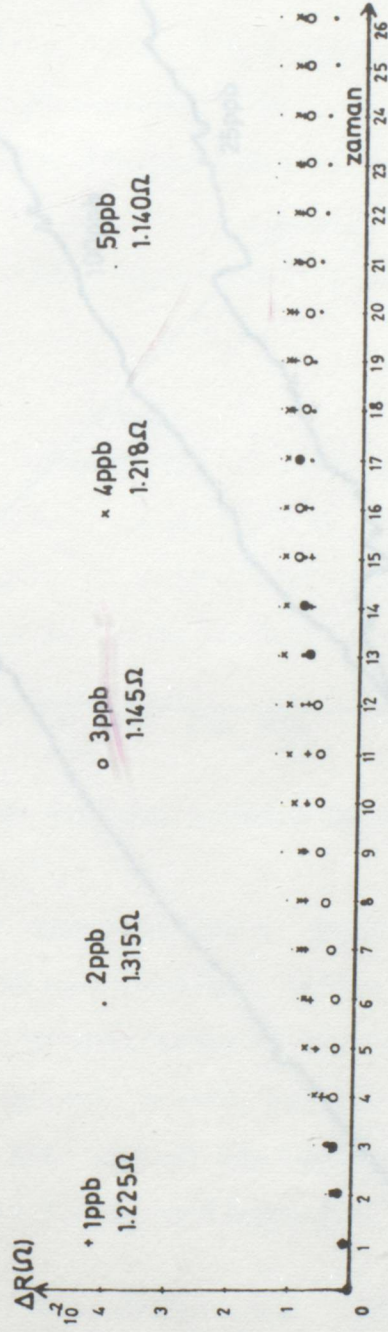
Şekil 6.



Şekil 7.



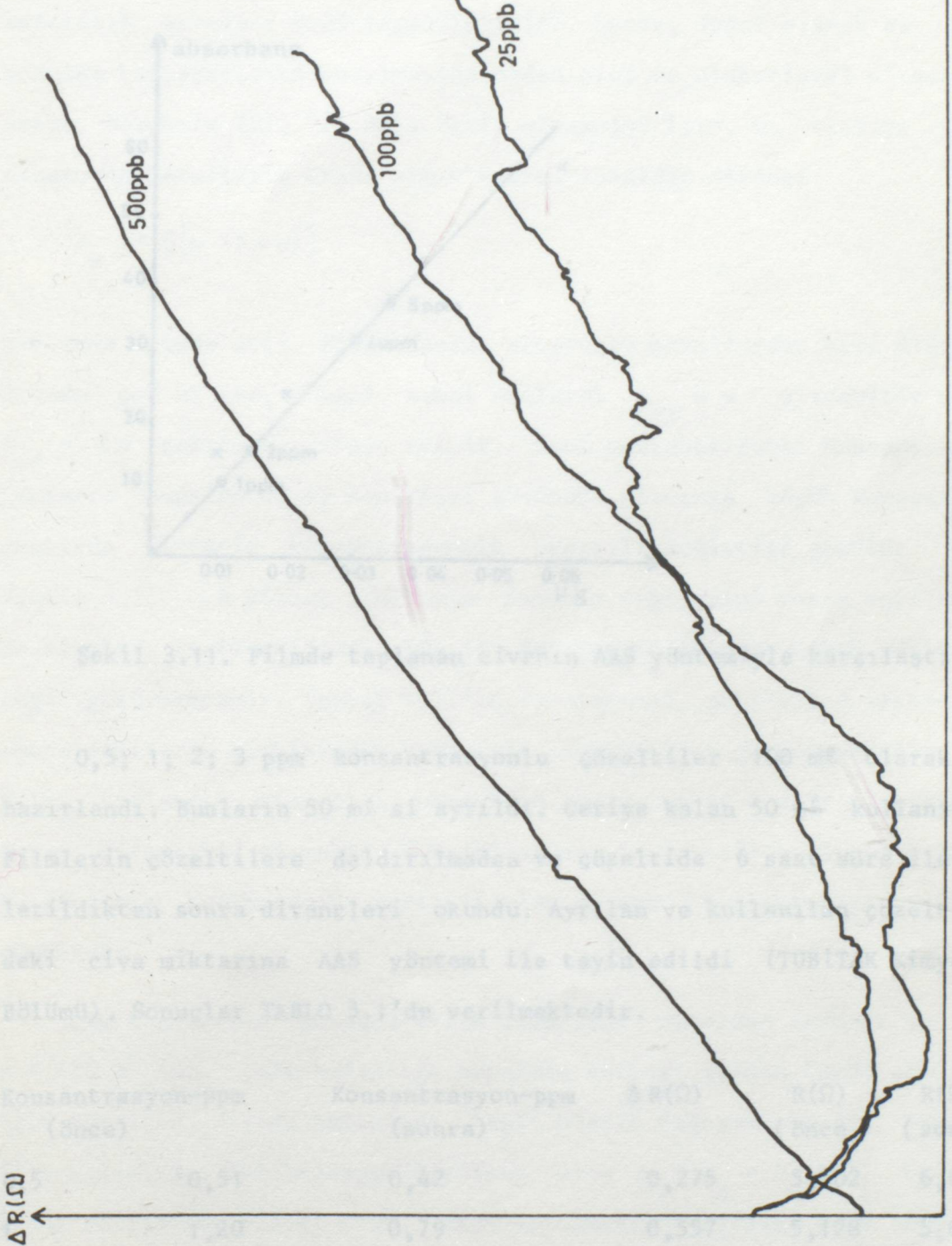
Şekil 8.



Şekil 9.

natten biraz daha eklendi. $\times 3$ 'lük Na BH_4 , $\times 1$ 'lik NaOH içinde hazırlandı.

Standartlar 0,001; 0,002; 0,004; 0,006 $\mu\text{g}/\text{ml}$ civa içermekte idi. Bunlardan 10 ml alınarak çift örnek çalışıldı. Sonuçlar Şekil 3.11'de görülmektedir.



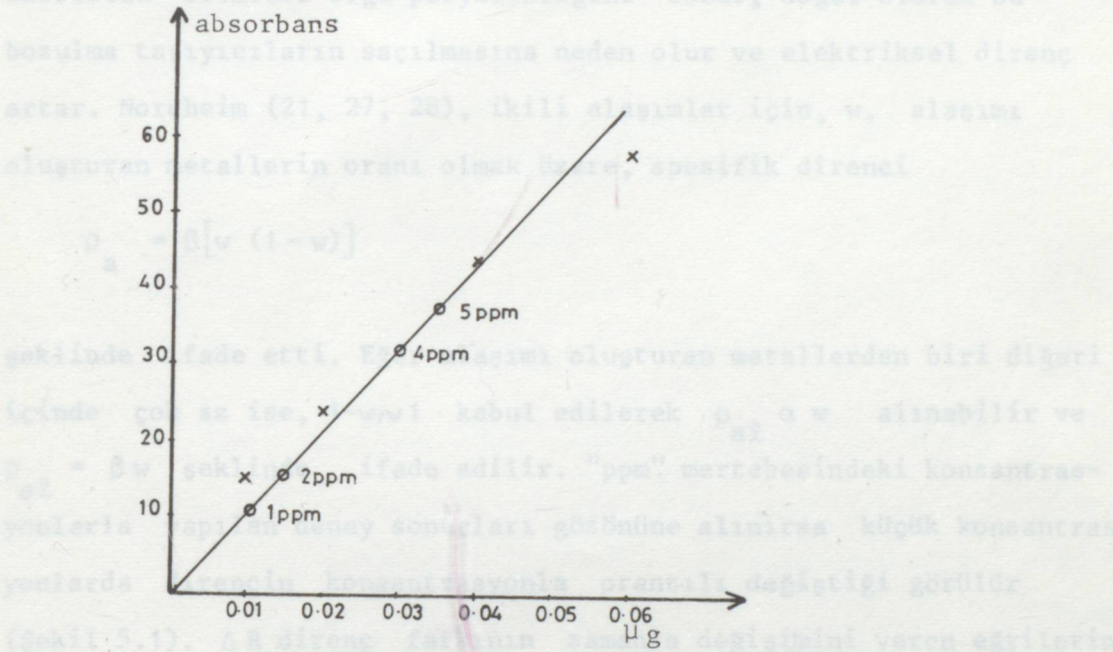
Şekil 10.

Konsantrasyon-ppm (sıvı)	Konsantrasyon-ppm (toz)	$\Delta R(\Omega)$ (sıvı)	$\Delta R(\Omega)$ (toz)
0,51	0,42	0,275	0,077
1,20	0,79	0,557	0,083
2,13	1,74	0,875	0,105
3,14	2,14	1,423	0,737

Tablo 3.1

nattan birer damla eklendi. % 3'lük Na BH_4 , % 1'lik NaOH içinde hazırlandı.

Standartlar 0,001; 0,002; 0,004; 0,006 $\mu\text{g}/\text{ml}$ civa içermekte idi. Bunlardan 10 ml alınarak çift örnek çalışıldı. Sonuçlar Şekil 3.11'de görülmektedir.



Şekil 3.11. Filmde toplanan civanın AAS yöntemiyle karşılaştırılması.

0,5; 1; 2; 3 ppm konsantrasyonlu çözeltiler 100 ml olarak hazırlandı. Bunların 50 ml si ayrıldı. Geriye kalan 50 ml kullanıldı. Filmlerin çözeltilere daldırılmadan ve çözeltide 6 saat süre ile bekletildikten sonra dirençleri okundu. Ayrılan ve kullanılan çözeltilerdeki civa miktarına AAS yöntemi ile tayin edildi (TUBİTAK Kimya Bölümü). Sonuçlar TABLO 3.1'de verilmektedir.

Konsantrasyon-ppm (önce)	Konsantrasyon-ppm (sonra)	$\Delta R(\Omega)$	$R(\Omega)$ (önce)	$R(\Omega)$ (sonra)
0,5	0,51	0,275	5,802	6,077
1	1,20	0,557	5,128	5,685
2	2,13	0,875	5,229	6,104
3	3,14	1,425	5,312	6,737

Tablo 3.1

4. BÖLÜM

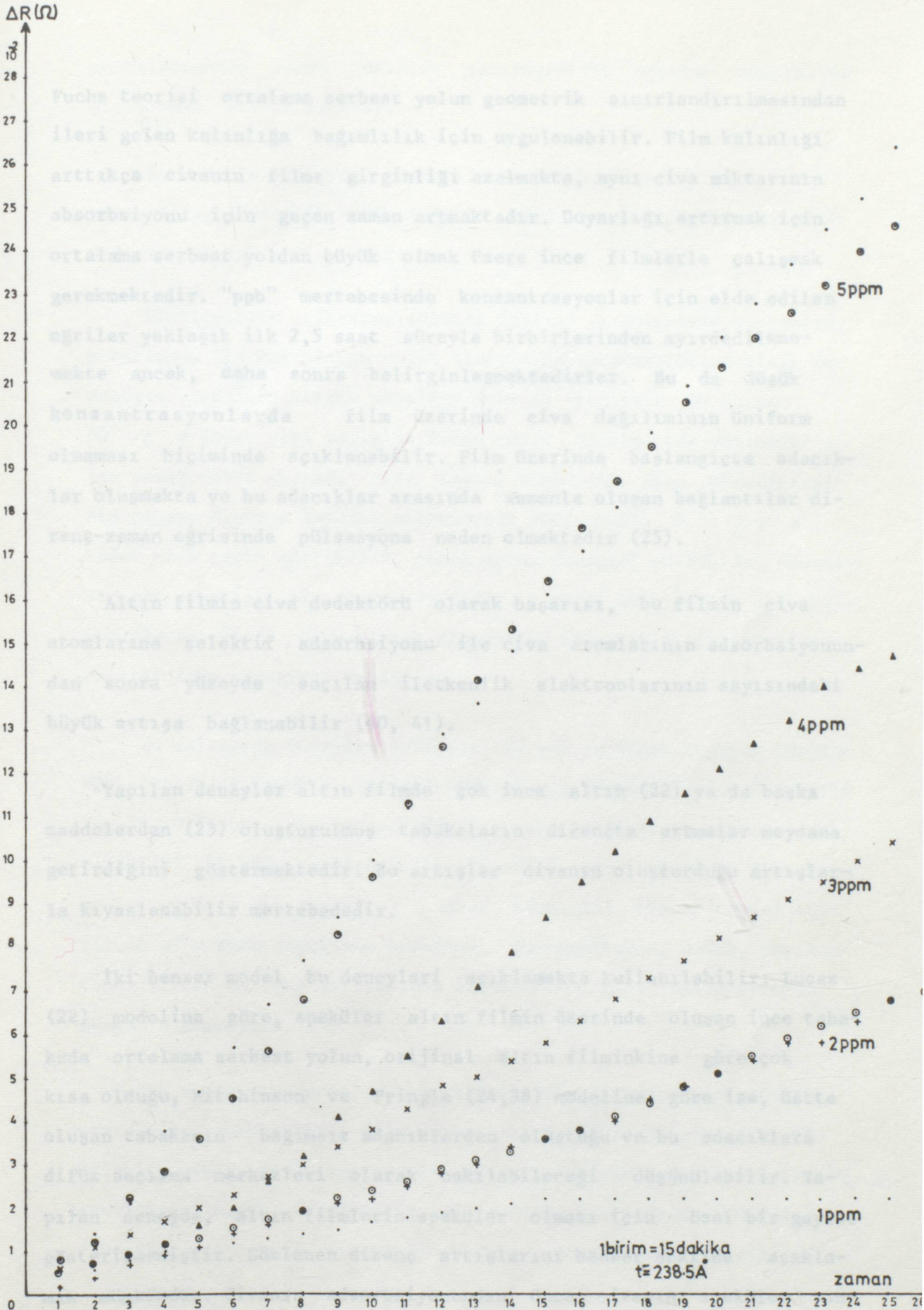
TARTIŞMA VE SONUÇ

Aynı cins atomlardan oluşan ideal örgüye rastgele katılmış safsızlık atomları örgü peryodikliğini bozar, doğal olarak bu bozulma taşıyıcıların saçılmasına neden olur ve elektriksel direnç artar. Nordheim (21, 27, 28), ikili alaşımlar için, w , alaşımı oluşturan metallerin oranı olmak üzere, spesifik direnci

$$\rho_a = \beta [w (1 - w)]$$

şeklinde ifade etti. Eğer alaşımı oluşturan metallerden biri diğeri içinde çok az ise, $1-w \sim 1$ kabul edilerek $\rho_a \propto w$ alınabilir ve $\rho_a = \beta w$ şeklinde ifade edilir. "ppm" mertebesindeki konsantrasyonlarla yapılan deney sonuçları gözönüne alınırsa küçük konsantrasyonlarda direncin konsantrasyonla orantılı değiştiği görülür (Şekil 5.1). ΔR direnç farkının zamanla değişimini veren eğrilerin denklemleri incelendiğinde (Ek.1) değişimin lineer kabul edilebileceği görülmektedir. (Şekil 4.1)'in incelenmesi, yaklaşık 2 saatden sonra eğrilerin birbirinden tamamiyle ayrıldığını göstermektedir. Filmi, başlangıç direncini okuduktan sonra en az 2 saat çözeltide tutup, direncini okumakla konsantrasyon tayin edilebilir. O halde, bu yöntemle, kalibrasyon eğrileri elde ederek konsantrasyon tayini mümkündür.

Cam taşıyıcıya alınmış altın film için ortalama serbest yol $\ell = 420 \text{ Å}$ dır. Film kalınlığı ortalama serbest yoldan büyük olduğu için spesifik direnç kalınlığa bağlı olarak değişmemektedir. Ancak film kalınlığı, Matthiessen kuralına göre $\rho = \rho_F + \rho_B + \rho_s + \rho_i$ tarzında ifade edilebilen (ideal örgü, yüzey saçılması ve safsızlıktan doğan spesifik direnç) filmin spesifik direncinde ρ_i terimini etkilemektedir.



Fuchs teorisi ortalama serbest yolun geometrik sınırlandırılmasından ileri gelen kalınlığa bağımlılık için uygulanabilir. Film kalınlığı arttıkça civanın filme girginliği azalmakta, aynı civa miktarının absorpsiyonu için geçen zaman artmaktadır. Duyarlılığı artırmak için ortalama serbest yoldan büyük olmak üzere ince filmlerle çalışmak gerekmektedir. "ppb" mertebesinde konsantrasyonlar için elde edilen eğriler yaklaşık ilk 2,5 saat süreyle birbirlerinden ayırdedilememekte ancak, daha sonra belirginleşmektedirler. Bu da düşük konsantrasyonlarda film üzerinde civa dağılımının üniform olmaması biçiminde açıklanabilir. Film üzerinde başlangıçta adacıklar oluşmakta ve bu adacıklar arasında zamanla oluşan bağlantılar direnç-zaman eğrisinde pülsasyona neden olmaktadır (25).

Altın filmin civa dedektörü olarak başarısı, bu filmin civa atomlarına selektif adsorpsiyonu ile civa atomlarının adsorpsiyonundan sonra yüzeyde saçılan iletkenlik elektronlarının sayısındaki büyük artışa bağlanabilir (40, 41).

Yapılan deneyler altın filmde çok ince altın (22) ya da başka maddelerden (23) oluşturulmuş tabakaların dirençte artmalar meydana getirdiğini göstermektedir. Bu artışlar civanın oluşturduğu artışlarla kıyaslanabilir mertebededir.

İki benzer model bu deneyleri açıklamakta kullanılabilir: Lucas (22) modeline göre, speküler altın filmin üzerinde oluşan ince tabakada ortalama serbest yolun, orijinal altın filminkine göre çok kısa olduğu, Mitchinson ve Pringle (24,38) modeline göre ise, üstte oluşan tabakanın bağımsız adacıklardan oluştuğu ve bu adacıklara difüz saçılma merkezleri olarak bakılabileceği düşünülebilir. Yapılan deneyde, altın filmlerin speküler olması için özel bir gayret gösterilmemiştir. Gözlenen direnç artışlarını benzer şekilde açıklamak mümkündür. Civanın adsorpsiyonundan önce, civanın speküler yansıdığı mikrobölgeler olduğu kabul edilebilir. Bu bölgeler civa ad-

sorbsiyonundan sonra speküler saçılma/difüz saçılma oranını de-
ğiştirmeye etkili olurlar.

Bu nedenle yukarıda ayrıntılı olarak açıklandığı gibi, ince altın film, seyreltik çözeltilerde civa konsantrasyonu tayininde dedektör olarak kullanılabilir.

Elektrolitik çökertme esasına dayanan gravimetrik yöntemler, buharlaşma ile kayıpların uygun sınırlarda tutulmasının zorluğu nedeniyle civa için birçok metalden daha az önemlidir. Bu yöntem 50 μg a kadar civa tayinine imkan verir. Titrimetrik yöntemlerle ise ancak makro skalada civa tayini mümkündür. Civa küreciklerinin çapını ölçmeye dayanan mikrometrik yöntemlerle 0,01 μg a kadar civa tayin edilebilir. Ancak bu da deneysel güçlükleri nedeniyle pek elverişli bir yöntem değildir. x ışını emisyon ve absorbsiyon yöntemlerinde civa birçok elementle kolaylıkla karıştırılabildiği için elverişli değildir.

Bu çalışmada önerilen yöntemle 25 ppb ye inmek kolayca mümkündür. (Balık ve kabuklu deniz hayvanlarının yenmesi için güvenilirlik limiti 0,4 ppm, zehirlenme belirtilerinin başlayacağı saç civa derişikliği 60 ppm ve güvenilirlik limiti 6 ppm olduğuna göre bu sınır yeterli sayılabilir.) Fakat, kümülatif miktar tayini için filmin uzun süre çözeltide tutulması gerekmektedir. Ancak, yapılan deneylerdeki çalışma şartlarında korozyon vs. gibi nedenlerle bu mümkün olamamıştır.

Cam taşıyıcıya çok ince bir tabaka halinde krom kaplandıktan sonra altın kaplanması film dayanıklılığını artıracığı için kümülatif miktar tayinine ve alt sınırın düşürülerek hassasiyetin artmasına imkan verebilir. Bu şekilde hazırlanan filmlerin 150 °C'de 0,5 saat fırınlanması kromun altınla etkileşmesini ön-

önleyecektir (42).

Başka bir çalışmada önerilen biçimde hazırlanan filmlerle yöntemi denemenin daha seyreltik çözeltilerde kümülatif miktar tayinine imkan vererek yöntemde gelişme sağlanacağı düşünülmektedir.

U(1) = 2.0012250
U(2) = 1.9057779
U(3) = -0.0400910
standard hata ----> .7595114
KORELASYON KATSAYISI ----> .9848537
OK

16.000 120.000 1240.000 278.000
120.000 1240.000 14400.000 2896.000
1240.000 14400.000 178312.000 33796.000

16.000 120.000 1240.000 278.000
0.000 340.000 5100.000 811.000
0.000 0.000 5712.000 56.000

U(1) = 0.0122547
U(2) = 2.1594540
U(3) = 0.0150560
standard hata ----> .4988575
KORELASYON KATSAYISI ----> .9986369
OK

EK:1

1ppm

16.000	120.000	1240.000	211.000
120.000	1240.000	14400.000	2026.000
1240.000	14400.000	178312.000	22776.000

16.000	120.000	1240.000	211.000
--------	---------	----------	---------

0.000	340.000	5100.000	443.500
-------	---------	----------	---------

0.000	0.000	5712.000	-229.000
-------	-------	----------	----------

U(1) = 2.0012260

U(2) = 1.9057770

U(3) = -0.0400910

standard hata ==> .7395114

KORELASYON KATSAYISI ==> .9848537

Ok

2ppm

16.000	120.000	1240.000	278.000
120.000	1240.000	14400.000	2896.000
1240.000	14400.000	178312.000	33796.000

16.000	120.000	1240.000	278.000
--------	---------	----------	---------

0.000	340.000	5100.000	811.000
-------	---------	----------	---------

0.000	0.000	5712.000	86.000
-------	-------	----------	--------

U(1) = 0.0122547

U(2) = 2.1594540

U(3) = 0.0150560

standard hata ==> .4988525

KORELASYON KATSAYISI ==> .9986389

Ok

1240.000 14400.000 178312.000 55772.000

	1970-1971	1971-1972	1972-1973	1973-1974
0.000	340.000	5100.000	1268.500	
0.000	0.000	5712.000	87.000	

5. K.L. Chou, "Thin Film Phenomena" Chap. 6, Mac-Graw Hill, 1969.

$$U(1) = 2.1139700$$
$$U(2) = 3.5024160$$
$$U(3) = 0.0152311$$

standard hata ==> .9996295

KORELASYON KATSAYISI ==> .9981759

Ok

120.000	1240.000	12400.000	570.000
120.000	1240.000	14400.000	6266.000
1240.000	14400.000	178312.000	75554.000

16.000	120.000	1240.000	570.000
0.000	340.000	5100.000	1991.000
0.000	0.000	5712.000	1514.000

16.000	120.000	1240.000	1072.000
120.000	1240.000	14400.000	11438.000
1240.000	14400.000	178312.000	135394.000

16.000	120.000	1240.000	1072.000
0.000	340.000	5100.000	3398.000
0.000	0.000	5712.000	1344.000

$$U(1) = 0.2794113$$
$$U(2) = 6.4647060$$
$$U(3) = 0.2352941$$

standard hata ==> 1.494843

KORELASYON KATSAYISI ==> .9948576

Ok

KAYNAKLAR

1. Özbal, H.; Örstan, A., B.Ü.Dergisi, Kimya Vol.7-1979, p.79-90
2. Hartung, R, Dinman, B.D., "Enviromental Mercury Contamination" Michigan, 1972.
3. K.L.Chopra, "Thin Film Phenomena" Chap.6, Mac-Graw Hill 1969.
4. J.F.Coetzee, Treatise on Analytical Chemistry Port II, Section A, Vol.3, p.231-326.
5. Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis Vol.16, 1972, p.1-66.
6. O.S.Heavens, "Thin Film Physics" Chap 8, Methuen Coltd, 1970.
7. L.Friberg, D.Vostal, "Mercury in the Environment"
8. T.J.Coutts "Electrical Conduction in Thin Metal Films" Elssevier Scientific Publishing Company, 1974.
9. G.T.Meaden "Electrical Resistance of Metals" Planum Press, 1965.
10. J.P.Suchet "Electrical Conduction in Solid Materials" Pergamon Press, 1975.
11. J.S.Dugdall "The Electrical Properties of Metals and Alloys" Edward Arnold Publishers Ltd. 1977.
12. J.M.Ziman "Electrons in Metals", Taylor Francis Ltd, London, Barnes Noble Inc. New York, 1970.
13. Rose, Shepard, Wulff, "Malzemelerin Yapı ve Özellikleri, Elektronik Özellikler" Bölüm 4, K.Onaran, S.Altıntaş (çeviri) İTÜ Yayınları.
14. Alpagut, O. Elektrokimya, I-II-III H.Ü.Yayınları, 1980.
15. Berkem, A.R. Elektrokimya, İ.Ü.Mühendislik Fak.Yayınları, 1984.

16. İsfendiyaroğlu, A. Elektrokimyanın Prensipleri, İTÜ Yayını, 1978.
17. Üneri, S. Elektrokimya, Ankara Üni. F.F. Yayını, 1978.
18. C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, John Wiley Sons, 1976.
19. H.E. Bennet and J.M. Bennet, Michelson Lab. U.S. Naval Ordnance Test Station, China Lake, California, USA.
20. V.B. Sandomirskii, Soviet Physics JETP, 25, 1, (1967), p.101-106.
21. G.I. Epifanov, "Solid State Physics", Chap 6, Mir Publishers, Moscow, 1979.
22. M.S.P. Lucas, Appl. Phys. Left. 4, 73 (1964).
23. K.L. Chopra and M.R. Randlett, J. Appl. Phys. 38, 3144 (1967).
24. J.C. Mitchinson and R.D. Pringle, Ibid, 7, 427 (1971).
25. K.L. Chopra, L.C. Bobb and M.H. Francombe, J. Appl. Phys. 34, 1699 (1963).
26. E.E. Huber, Jr. Appl. Phys. Left. 8, 7 (1966).
27. Nicolas S. Bloom and Eric A. Crecelins, Marine Chemistry, 14 (1983) 49-59.
28. J.K. Hirvonen, W.H. Weisenberger, J.E. Westmoreland and R.A. Meussner. Naval Research Lab. Washington, D.C. 20390 (1972) (p.37-39).
29. H.Z. Wrembel, Spectrochimica Acta, Vol. 41B, No. 3, 1986 (p.247-256)
30. Leonard J. Goldwater and Woodhall Stopford, "The Chemical Environment" Environment and Man, Vol. 6, Chap. 2 (p.38-63).
31. F.W. Reynolds and G.R. Stilwell, Phys. Review, 88, 1952 (p.418-419)
32. Marvin J. Fishman, Analytical Chemistry, 42, 12 (1970) 1462-1463.

33. P.E.Doherty and R.S.Dorsett, Analytical Chemistry, 43, 13 (1971) 1887-1888.
34. Clement Ling. Analytical Chemistry, 39,7, (1967) 798-804.
35. W.W.White and P.J.Murphy, Analytical Chemistry, 49,2 (1977) 255-256.
36. W.Ronald and Welland L.ott, Analytical Chemistry, 40, 14, (1968) 2085-2087.
37. D.H.Anderson, J.H.Evans, P.J.Murghy and W.W.White, Analytical Chemistry, 43,11,(1971) 1511-1512.
38. C.Weaver and R.M.Hill, Dept.of Natural Philosophy The Royal College of Science and Technology, Glasgow p.375-437.
39. F.Bakir, S.F.Damluji and Colleg., Science, Vol.181, (1973) 230-240.
40. P.J.Leong and H.P.Ong, Analytical Chemistry 43, 7 (1971) 940-941.
41. J.E.Davey and R.H.Deiter, Journal of Appl. Phys. 36, 1 (1963) 284-289.
42. J.K.Hirvonen, W.H.Weisenberger, J.E.Westmorland, R.A.Meussner, Appl. Phys.Lett. 21, 37 (1972).



ÖZGEÇMİŞ

Kasım 1949'da Yozgat (Alaca)'da doğdu. İlkokul ve Ortaokulu babasının memuriyeti nedeniyle çeşitli ilçelerde tamamladı. Lise öğrenimini Fatih Kız Lisesinde yaptı. 1967'de girdiği İ.Ü.Fen Fakültesi Fizik Bölümünden 1971'de mezun oldu. Aynı yıl İDMM Akademisine Fizik Asistanı oldu. 1975'de Yeterlik Tezini verdi. Ağustos 1976'da gittiği İngiltere'de 1 yıl kaldı. Newcastle Üniversitesinde Doçentlik Tezi için çalıştı. 1979'da İDMM Doçentliğine atandı. Halen Yıldız Üniversitesi Fizik Bölümünde Öğretim Üyesi olarak çalışmaktadır.

