

52545

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SEYRELTİK CIVA ÇÖZELTİLERİNDE İNCE
ALTIN FİLMİN DEDEKTÖR OLARAK
KULLANILMASINDA KROMUN ETKİSİ**

Fizik Yük.Lisans Aysel KULOĞLU

**F.B.E Fizik Anabilim Dalında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Emel ÇINGİ

İSTANBUL, 1996

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

İÇİNDEKİLER	I
SEMBOL LİSTESİ	III
ŞEKİL LİSTESİ	IV
TABLO LİSTESİ	V
TEŞEKKÜR	VI
ÖZET	VII
ABSTRACT	VIII
1. BÖLÜM	
1. GİRİŞ	1
1.1. ÇALIŞMANIN AMACI	1
2. BÖLÜM	
2. TEORİK BÖLÜM	2
2.1. CİVA ANALİZ YÖNTEMLERİ	2
2.1.1. Nötron Aktivasyon Yöntemi	2
2.1.2. Atomik Absorbsiyon ve Flüoresans	2
2.1.3. Kolorimetrik (Spektrofotometrik) Yöntem	3
2.1.4. Diğer Yöntemler	3
3. BÖLÜM	
3.1. METALİK İLETKENLİK	4
3.2. ÖZGÜL DİRENCİ ARTIRAN ETMENLER	5
3.2.1. Sıcaklık	5
3.2.2. Yabancı Atomlar	6
3.2.3. Plastik Şekil Değiştirme	6
4. BÖLÜM	
4.1. FİLMLERİN ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİ	7
4.1.1. Metal Filmlerin İletkenlik Özellikleri	8
4.1.2. Kesikli Filmlerdeki Problemler	17

5. BÖLÜM	
5.1. SÜREKLİ FİLMER İÇERSİNDEKİ ELEKTRİK İLETİMİ	19
5.1.1. Boyut Etkisi	20
5.1.2. Altın Filmin Elektriksel İletkenliğinin Kalınlığa Bağlılığı	31
6. BÖLÜM - DENEYSEL ÇALIŞMALAR	
6.1. İNCE ALTIN FİMLERİN CIVA DEDEKTÖRÜ OLARAK KULLANILMASI	32
6.1.1. Cam Taşıyıcıların Temizlenmesi	32
6.1.2. İnce Altın Filmlerin Elde Edilmesi	32
6.2. ÇÖZELTİ HAZIRLANMASI	33
6.2.1. Standart Cıva Çözeltisi	33
6.2.2. Standart Kalay Çözeltisi	33
6.2.3. Seyreltik Çözeltinin Hazırlanması	33
6.3. YAPILAN ÖLÇÜMLER	33
6.4. ÖLÇÜMLERİN ATOMİK ABSORBSİYON SPEKTROMETRE (AAS) YÖNTEMİ İLE KARŞILAŞTIRILMASI	72
7. BÖLÜM - TARTIŞMA VE SONUÇ	73
KAYNAKLAR	76
ÖZGEÇMİŞ	

SEMBOL LİSTESİ

A	: Fermi yüzey alanı
E	: Elektriksel alan
H	: Manyetik alan
J	: Akım yoğunluğu
T	: Sıcaklık
V	: Gerilim
f	: Dağılım fonksiyonu
h	: Planck sabiti
ℓ	: İletkenlik elektronlarının ortalama serbest yolu
m	: Efektif kütle
n	: Serbest elektron sayısı
t	: Film kalınlığı
v	: Hız
μ	: Elektriksel yük taşıyıcılarının ortamdaki hareket yeteneği
ρ	: Özdirenç
α	: Öz direncin sıcaklık katsayısı
λ	: Ortalama serbest yol
σ	: Öz iletkenlik
τ	: Durulma süresi
ρ_D	: İdeal örgüyü içeren özdirenç
ρ_L	: Safsızlık kusurlarını içeren özdirenç
ρ_S	: Yüzey saçılmasını içeren özdirenç
ρ_T	: Sıcaklıkla artan özdirenç
ρ_I	: Safsızlıkla birlikte kusurların içeren özdirenç
ρ_{dif}	: Difüz saçılma özdirenci
ρ_{sp}	: Speküler saçılma özdirenci

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 3.1. Metale uygulanan elektrik alan

Şekil 3.2. Özgül direncin sıcaklıkla değişimi

Şekil 4.1. Bölgelerin gösterilmesi

Şekil 4.2. t λ_o için t/λ_o 'ın σ ile değişimi

Şekil 4.3. Büyük ve küçük kalınlıklarda σ 'nın kalınlıkla değişimi

Şekil 4.4. Direncin sıcaklık katsayısı

Şekil 5.1. Saçılma katsayısı p 'nin çeşitli değerleri için (t/l) normalize edilmiş kalınlık ile ρ_F/ρ_B film-külçe öz direnç oranının teorik değişimi

Şekil 5.2. Altın filmin elektriksel öz direncinin kalınlığa bağlılığı (Kesikli çizgiler teorik speküler ve difüz saçılmayı gösteriyor)

Şekil 6 (1-35) : "ppm" ve "ppb" mertebesinde hazırlanan çeşitli konsantrasyonlar için direncin zamana bağlı değişimi.

Şekil (36-37) : Direncin konsantrasyonla değişimi.

TABLO LİSTESİ

Tablo 5.1. Çeşitli p ve q değerleri için $(\frac{t}{\ell})$ kalınlık-ortalama serbest yol oranının fonksiyonu olarak $\frac{\sigma_F}{\sigma_B}$ öziletkenlik oranı

Tablo 6.1. 50 ppb ve 100 ppb'lik çözeltilerin kullanılmadan önce ve kullanıldıktan sonra içerdiği cıva miktarı.

TEŞEKKÜR

Tez yöneticiliğimi üstlenen ve bu çalışmayı destekleyen Sayın Hocam Prof.Dr.Emel ÇINGİ'ya,

Çalışmalarımın deneysel aşamasında bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım Sayın Hocam Y.Doç.Dr.Süha AKÇİZ'e,

Deneysel çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen Arş.Gör. Fikriye TUNCEL'e ve öğrenimim süresince bana emeği geçen tüm öğretmenlerime teşekkürlerimi sunarım.



ÖZET

Cıvanın tüm bileşikleri, özellikle organik bileşikleri vücuda giriş yolu ile ne olursa olsun zehirlidir.

Bu çalışmada seyreltik cıva çözeltilerinde ince altın filmin dedektör olarak kullanılmasında kromun etkisi araştırılmıştır. Cıva altınla malgama oluşturduğundan, cıva dedektörü olarak altın film kullanılmıştır.

Filmin dayanıklılığını artırmak için, cam taşıyıcıya çok ince bir tabaka halinde krom kaplanıp daha sonra altın kaplanmıştır.

Cıva konsantrasyonuyla değişen fiziksel özellik olarak da altın filmin direnci seçilmiştir. Cıvanın filme girginliğini azaltmak ve absorpsiyonun kısa sürede gerçekleşmesini sağlamak için ortalama serbest yoldan büyük olmak üzere ince filmler tercih edilmiştir. "ppb" mertebesindeki konsantrasyonlarda dahi filmin direncinde ölçülebilir bir değişiklik tesbit edilmiştir.

Bu çalışmada ince film buharlaştırma yöntemiyle elde edildikten sonra "ppm" ve daha sonra "ppb" mertebesindeki konsantrasyonlarda direnç değişimi gözlenmiştir.

Çeşitli konsantrasyonlar için elde edilen eğriler alt sınır olarak yaklaşık 12,5 ppb'lik konsantrasyona kadar cıva tayinine imkan vermektedir.

ABSTRACT

Almost all the compounds of mercury, especially the organic ones are very toxic, independent of the way they enter the human body.

In this work, the effect of chrome has been studied where the thin gold film used as a detector in the quantitative determination of mercury. Since mercury has a formation of amalgams with gold, gold film has been used as a mercury detector.

To make the film more resistant a carrier glass was covered with a very thin chrome layer. The resistance of the film was chosen as the changing physical property with concentration of mercury.

To lessen the penetration of mercury into the film and to shorten the time of the absorption, thin film which are thicker than mean free path are preferred. At the concentration of "ppb" level, the measurable difference in the resistance of the film is noticed.

In this work, after obtaining the thin film by the vaporization technique, at the concentration of first "ppm" than "ppb" level the difference in its resistance is observed.

The curves drawn for various concentrations of mercury show that for quantitative determination of mercury in aqueous solutions with concentrations up to 12,5 ppb.

1. GİRİŞ

1.1. ÇALIŞMANIN AMACI

Cıva miktarı arttıkça bütün canlılar cıvayı biriktirme özelliğine sahiptir. En çok cıva miktarı balıklarda balık yiyen kuşlarda ve insanda görülür. Cıvanın insana ulaşım yollarından en önemlisi besinler ve özellikle balık ve midye gibi su ürünleridir. Cıvanın tüm organik ve anorganik bileşikleri vücuda giriş yolları ne olursa olsun zehirlidir.

Bu çalışmanın amacı seyreltik cıva çözeltilerinde ince altın film dedektör olarak kullanılmasında kromun etkisinin araştırılması ve çok düşük konsantrasyonlarda cıva miktarının tayin edilmesidir.

Bu çalışmada seyreltik cıva çözeltilerinde altın film dedektör olarak kullanılmış ve filmlerin elektriksel özellikleri araştırılmıştır. Cıva altın ile malgama oluşturur. Bu yüzden cıva dedektörü olarak altın film kullanılmıştır. Cıvanın ince altın filmde absorpsiyonu filmin direncinin artmasına neden olmuştur. Film üzerinde toplanan cıva miktarı ve cıvanın toplanma süresi filmin kalınlığına bağlıdır. Film kalınlığı azaldıkça, cıvanın toplanma süresi azalacak, cıva daha hızlı bir şekilde film üzerinde toplanacaktır.

2. TEORİK BÖLÜM

2.1. CIVA ANALİZİ YÖNTEMLERİ

2.1.1. Nötron Aktivasyon Yöntemi

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

2.1.2. Atomik Absorbsiyon ve Flüoresans

a) Alevle veya ısıtarak buharlaştırma, alevsiz yöntemler, UV fotometre ile doğrudan hava analizleri vs.

b) Soğuk buhar yöntemleri (H_2^{2+} 'yi Hg buharına indirgedikten sonra ölçüm).

2.1.3. Kolorimetrik (Spektrofotometrik) Yöntem

Fluorometrik yöntemler kullanılarak çözeltideki cıva ayrılır. Çözeltinin absorpsiyonu kolorimetrik olarak ölçülüp cıva derişikliği saptanır. Bu yöntem duyarlılığın az ve analiz işlemlerinin çok zaman alması nedeniyle önemini yitirmiştir.

2.1.4. Diğer Yöntemler

Kromatografik Analiz

Elektrometrik (Polarografik, Amperometrik, Kulometrik vs.)

Gravimetrik Yöntem

Mikrometrik Yöntem

Radyometrik Yöntem

Spektrografik (Emisyon) Analiz

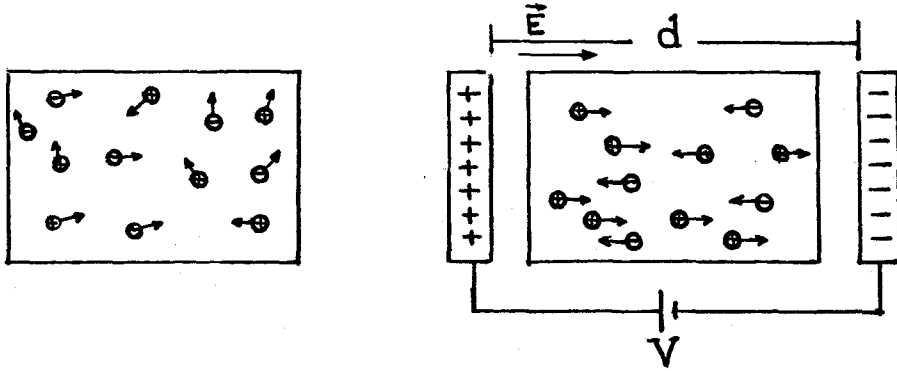
Titrimetrik Yöntem

X-ışını (Flüoresans) Analiz Yöntemi

3. BÖLÜM

3.1. METALİK İLETKENLİK

Metallerde valans elektronlar kütle için serbest halde hareket halindedir. Bu hareketler duran dalga hareketi türündedir. Genel olarak bir yönde taşıdıkları yük sayısı zıt yönde taşınana eşit olduğundan net bir yük iletimi oluşmaz (Onaran, Malzeme Bilimi). Ancak metale Şekil 3.1'de görüldüğü gibi bir elektriksel alan uygulanınca (+) elektroda doğru giden elektronlar hızlanır, (-) elektroda doğru gidenler ise yavaşlar. Neticede eksi kutuptan artı kutba doğru net bir sürüklenme görülür. Bu da elektrik akımını oluşturur. Uygulanan elektriksel alanın büyüklüğü E aşağıdaki şekilde tanımlanır.



Şekil 3.1

$$E = V/d \text{ (volt/cm)} \quad (3.1)$$

Elektronların alan etkisinde sürüklenme hızı v , E elektriksel alanı ile orantılıdır.

$$\vec{v} = \mu \vec{E} \quad (3.2)$$

μ elektriksel yük taşıyıcıların ortamdaki hareket yeteneğidir ve birimi $\text{cm}^2/\text{V s}$ 'dir.

Elektronlar iletken ortamda duran dalga hareketi ile yayılırlar. Bu dalgaların yansımından veya saptırılmadan yayılabileceği ortalama serbest hareket yolu ne kadar büyükse elektronların sürüklenme hızı o kadar yüksek olur. Ancak iç yapıda mevcut kusurlar yabancı atomlar ve asıl titreşimler dalgaları saptırır ortalama serbest yol azalır. Ve sonuçta özgül direnç artar, iletkenlik azalır.

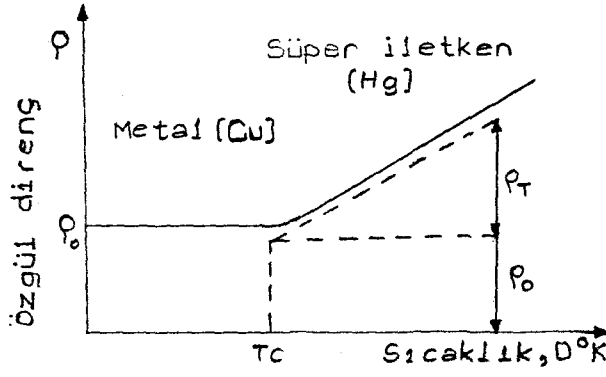
3.2. ÖZGÜL DİRENCİ ARTIRAN ETKENLER

3.2.1. Sıcaklık

0 °K'de kusursuz kristaller serbest elektron hareketleri için ideal bir ortamdır. Elektronların dalga hareketi saptırılmadan uzak mesafelere kadar yayılabilir. Ortalama serbest yol büyük, dolayısıyla μ yüksek olur.

Ancak sıcaklık artınca ısı titreşimleri elektronların hareketlerini saptırır, ortalama serbest yol azalır ve direnç artar. Şekil 3.2'de görüldüğü gibi öz direncin iki bileşeni vardır. ρ_0 kalıcı öz direnç, ρ_T sıcaklıkla artan öz dirençtir. Toplam öz direnç ;

$$\rho = \rho_0 + \rho_T \quad (3.2.1)$$



Şekil 3.2. Özgül direncin sıcaklıkla değişimi.

Öz direncin sıcaklıkla değişimi,

$$\rho = \rho_0 + \alpha_{\text{öz}} (T - T_0) \quad (3.2.2)$$

bağıntısı ile verilir. Burada α öz direncin sıcaklık katsayısıdır. T_0 dönüşme sıcaklığı altında öz direnç sıcaklıktan bağımsızdır. Bazı cisimlerde T_0 sıcaklığına gelince direnç aniden sıfıra yaklaşır. T_0 dönüşme sıcaklığı çok düşüktür. Genellikle 20°K 'nin altındadır.

3.2.2. Yabancı Atomlar

Bir kristal yapıya sokulan değişik büyüklükteki atomlar elektronların ortalama serbest hareket yolunu kısaltır, dolayısı ile direnç artar. Alaşımların özgül direnci arı metallerinkinden daha büyüktür.

3.2.3. Plastik Şekil Değiştirme

Malzemede oluşan kalıcı şekil değiştirme sonucu kusurlar ve distorsiyonlar artar. Bu tür iç yapı değişiklikleri elektron ortalama serbest yolunu küçültür.

4. BÖLÜM

4.1. FİMLERİN ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİ

İkinci Dünya Savaşından sonra, her türlü dielektrik, yarıiletken ve metal maddelerden yapılmış filmlerin elektriksel davranışları özel bir ilgi odağı haline geldi (Heavens, Thin Film Physics, 1970). Transistörün keşfinden sonra dirençler ve kapasiteler ince film sistemi yardımı ile bir çok durumlarda yeniden oluşturulabildi. Örneğin rezistif elementler gibi ince metal filmlerin ve kapasitelerin dielektrik kısımları tam olarak kolayca kontrol edilebildi. Film üretimi için geliştirilen teknikler ve bu konu için sıkı kontrol şartları altında yapılan çalışmalar önemli gelişmelerin oluşmasını sağlamıştır.

Metal filmlerin iletkenlik özellikleri Profesör Mayer'in Clausthal'daki kendi laboratuvarında yapmış olduğu bir incelemesi ile açıklanabilir. Mayer çok yüksek vakum sistemiyle oluşturulmuş ve hazırlanmış nikel filmin direnci üzerinde çalıştı. Bir şişe sıvı hidrojeni laboratuvarında 10^{-10} torr'luk bir basınç altında çok yüksek vakum sistemi içine koydu ve nikel filmin direnci farkedilebilir bir değişiklik gösterdi. Sisteme bağlı basınç ölçü aleti üzerinde bir değişiklik olmadı.

4.1.1. Metal Filmlerin İletkenlik Özellikleri

Paralel kenarlı belli bir kalınlığı olan yaklaşık olarak ideal bir geometrik şekle sahip boyutu küçük olan filmlerin elektriksel davranışları incelenebilir.

Şimdi kalınlığa bağlı olarak paralel kenarlı bir metal dilimin iletkenlik özelliği üzerinde duralım. Ortalama serbest yol ile karakterize edilmiş serbest elektronların toplanması ortalama serbest yol ile beraber film kalınlıklarının geniş bir karşılaştırılmasını sağlar. Aynı yapıya ve hacime sahip olan filmlerin iletkenlik özelliklerinin aynı olması beklenir. Yüzeyin etkileri elektronların ilave bir saçılmasını ortaya çıkarır.

Film kalınlığı elektron ortalama serbest yolu ile kıyaslanabilirse o zaman yüzey saçılmasının rolü büyük olacaktır. Elektronlar ;

- a) Kırılır,
- b) Yüzeye saçılarak yayılır.

Yayılma ve kırılma filmlerde sık sık görülür.

Eğer biz tam bir yayılma olduğunu kabul edersek t kalınlığındaki bir filmin bir elektronun ortalama serbest yol etkisini açıklayabiliriz. Burada λ_0 külçe halinde filmin ortalama serbest yoludur.

Şekil 4.1'de gösterilen durum için P'de saçılan bir elektronun serbest yolu x eksenini doğrultusunda yayılan elektronunki ise θ yönüne bağlıdır. Ortalama serbest yolun başlangıç noktası z kabul edilirse; $\bar{\lambda}$

$$\bar{\lambda} = \frac{3t}{4} + \frac{t}{2} \ln \left(\frac{\lambda_0}{t} \right) \quad (4.1)$$

ile verilir.

Fermi-Dirac istatistiğine göre N serbest elektron bulunduran ve her bir elektronun hızı v olan Fermi yüzeyinde öz iletkenliği aşağıdaki gibi bulunabilir.

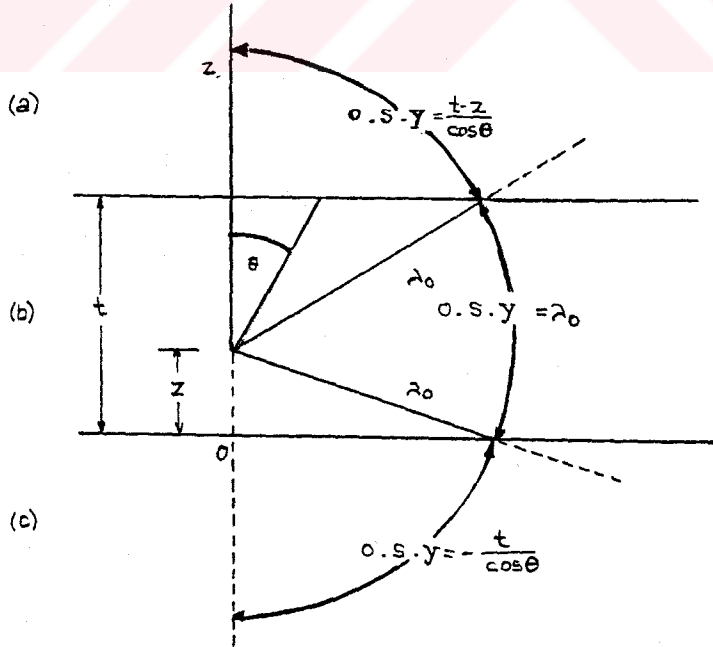
$$\sigma_o = N e^2 \lambda_o / m v \quad (4.2)$$

t kalınlığındaki bir filmin öz iletkenliği, aşağıdaki formül yardımıyla bulunabilir.

$$\frac{\sigma}{\sigma_o} = \frac{\bar{\lambda}}{\lambda_o} = \frac{3t}{4\lambda_o} + \frac{t}{2\lambda_o} \ln \left(\frac{\lambda_o}{t} \right) \quad (4.3)$$

$$\sigma = \frac{N e^2}{m v} \left[\frac{3t}{4\lambda_o} + \frac{t}{2\lambda_o} \ln \frac{\lambda_o}{t} \right] \quad (4.4)$$

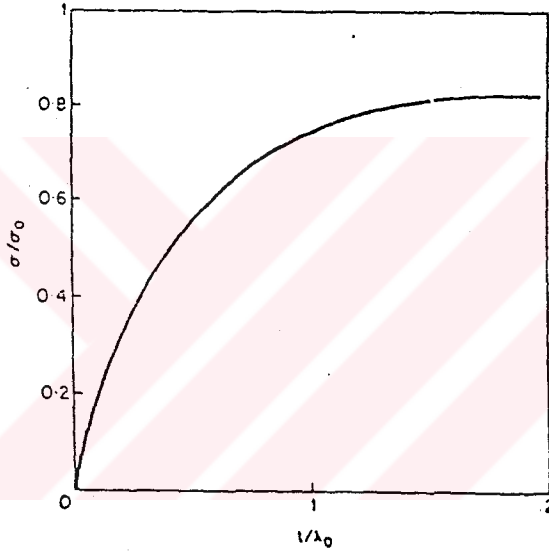
Bu basit yaklaşım iletkenlik değişiminin yaklaşık bir sonucunu verir, kesin sonuç vermez.



Şekil 4.1. Bölgelerin gösterilmesi.

Şekil 4.1 B bölgesinde külçe halindeki elektronlar ortalama serbest yolunu kateder. A ve C bölgeleri yüzey oluşumlarındaki yayılmaları gösterir.

(4.4) eşitliğinin sağ tarafında $t/\lambda_0 \rightarrow \infty$ yaklaşımı yapılmaz. $0 < t/\lambda_0 < 2$ aralığında σ ve t/λ_0 değişimleri (4.2)'de gösterilmiştir. Şekilden de görüleceği gibi film kalınlığı ortalama serbest yola eşit olduğu zaman film iletkenliği külçe değerinin yaklaşık % 75'ine karşılık gelmektedir.



Şekil 4.2. t/λ_0 için t/λ_0 'ın σ ile değişimi.

Genel formda Boltzman eşitliği dış kuvvetlerin ve çarpışmaların etkileri altında f fonksiyonunun dağılımının zaman ve boşluğa bağımlılığını verir.

$$\left(\frac{df}{dt} \right)_{\text{çarp.}} = \left(\frac{df}{dt} \right)_{\text{dış kuv.}} = \frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \text{grad}_r f - \frac{dv}{dt} \text{grad}_v f \quad (4.5)$$

Dağılım fonksiyonunun, sadece film düzleminin normal bir yönde olması durumunda değişken değerler aldığı farzedilir ve çarpışma işlemleri (çarpışmalar elektriksel direnç etkilerinin artmasına sebep olur) durulma süresi ile karakterize edilebilir.

$\vec{E}$ elektrik alan dağılımdaki karışıklığın sebebidir, bunun için x yönündeki seçimi $-eE/m$ 'in bir ivmesini oluşturur.

Eğer $(\frac{\partial f}{\partial t})_{\text{çarp.}}$ çarpışma işlemine bağlı olarak dağılımın değişim oranı ise z eksenini film için normal alınır ise ince film durumunda Boltzman eşitliği aşağıdaki gibidir ;

$$\frac{dz}{dt} \cdot \frac{\partial f}{\partial z} - \frac{eE}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial x} = (\frac{\partial f}{\partial t})_{\text{çarp.}} \quad (4.6)$$

Durulma süresi (τ) ile gösterilirse, aşağıdaki denklem oluşur ;

$$(\frac{\partial f}{\partial t})_{\text{çarp.}} = - \frac{f(t) - f_0}{\tau} \quad (4.7)$$

Burada f_0 bozulmamış dağılımdır. (4.6) ve (4.7) eşitliklerinin karşılaştırılması sonucu ortaya çıkan sonuç eşitlik, dağılım fonksiyonunun değişik bir formu olarak ortaya çıkar. $f = f_0 + f_i(v, z)$ burada v hızı gösterir. Difüz saçılma durumunda sınır şartlarının zorlanmasıyla eşitlik birleştirilebilir. Dağılım iki film yüzeyi arasında kalan serbest elektronların hızından bağımsız olmalıdır. Bu durumda yeni dağılım formu aşağıdaki gibi olur ;

$$f_i = \frac{eE\tau}{m} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial x} \left[1 - \exp(-z/\tau \dot{z}) \right] \quad (4.8)$$

Burada elektronların z yönündeki pozitif hız bileşeni için $a = 1$, negatif yönlü elektronlar için $a = \exp(d/\tau z)$ 'dir. Filmin iletkenliği- nin külçe haliyle karşılaştırılması sonucunda sonuç denklem aşağıdaki gi- bi olur ;

$$\sigma = \sigma_0 \left[1 - \frac{3\lambda_0}{2t} \int_0^{\pi/2} \left[1 - \exp(-t/\lambda_0 \cos\theta) \right] \sin^3\theta \cos\theta d\theta \right] \quad (4.9)$$

$t \gg \lambda_0$ için yaklaşık bir sonuç verilebilir.

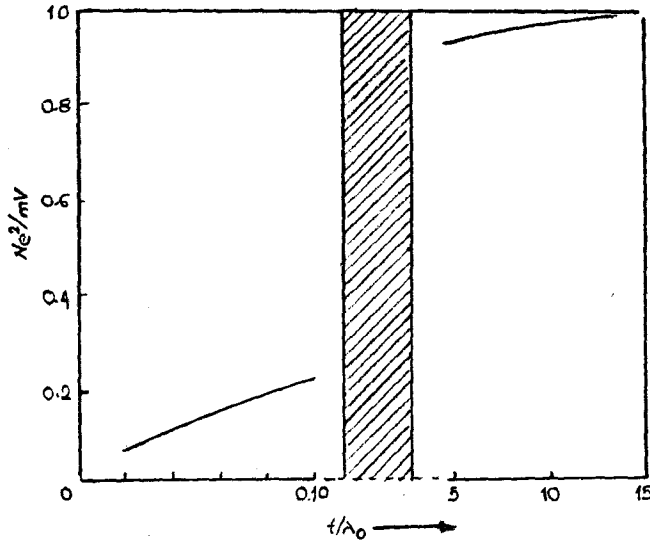
$$\sigma = \sigma_0 \left(1 - \frac{3\lambda_0}{8t} \right) \quad (4.10)$$

elde edilir. Film kalınlığının ortalama serbest yol ile karşılaştırıl- ması sonucunda ;

$$\sigma = \sigma_0 \frac{3t}{4\lambda_0} \left[\ln \frac{\lambda_0}{t} + 0,4228 \right] \quad (4.11)$$

elde edilir.

(4.10) ve (4.11) formülleri kullanılarak bir kıyaslama yapılırsa Şekil 4.3'de görülen (σ, t) ilişkisi ortaya çıkar.



Şekil 4.3. Büyük ve küçük kalınlıklarda σ 'nın kalınlıkla değişimi. Taranmış bölgede yaklaşım değerleri geçerlidir.

Burada filmin sınır noktalarındaki elektronların difüz yansıması kabul edilmiştir. Speküler saçılan elektronlara ait ifadeyi elde etmek için yukarıdaki ifadeler biraz değiştirilebilir. Bu durumda kalın filmlere ait 4.10 eşitliği ;

$$\sigma = \sigma_0 \left[1 - \frac{3(1-p) \lambda_0}{8 t} \right] \quad (4.12)$$

halini alır ve $t \ll \lambda_0$ şartını sağlayan ince filmler için ve $p^2 \ll 1$ değerlerinde

$$\sigma = \sigma_0 \frac{3 t}{4 \lambda_0} (1 + 2p) \left[\ln (\lambda_0/t) + 0.4228 \right] \quad (4.13)$$

Speküler/difüz yayılma oranının film/hava ve film/alt yüzey arayüzleri için farklı değerlerde olduğu tahmin edilir. Eğer bir yüzeydeki oran p ve diğer yüzeydeki oran q ise o zaman eşitlik (4.9) elde edilmiş olur. (4.12)'deki p değeri $\frac{1}{2}(p + q)$ ile değiştirildiğinde kalın filmlerin bir limit değeri için sayısal bir toplam bulunur. Deneysel ve teorik sonuçların birbirini tutması için ihmal edilebilir gibi görünen iki parametrenin ihmal edilmemesi gerekir.

İlave olarak film iletkenliğinin kalınlığa bağımlı olarak direncin ısı katsayısı bir çok filmler için ölçülebilir. Bu bir külçe hali için Matthiessen kuralının uygun bir genişlemesi ile iletkenlik bağıntısı kurulabilir. Eğer $t \gg \lambda_0$ ise yüzey saçılmalar toplamının sadece küçük bir bölümünü oluşturur. Dolayısıyla bu etkinin çok az olduğu görülür ve yüzey katkısı sıcaklıktan bağımsız kabul edilebilir. t değeri beklenen bir değerde veya bu değerden daha az ise sıcaklıkla beraber oluşan yüzey saçılmasının λ_0 'da büyüyecektir. Bir film için Matthiessen kuralı ;

$$\rho_F = \rho_L + \rho_o + \rho_s \quad (4.14)$$

Burada $\rho = \rho_{L(T)}$ safsızlık kusurları, ρ_o ideal örgü ve ρ_s yüzey saçılmasını içeren öz direnç terimleridir. Külçe halindeki metal filmler için bu ifade ;

$$\rho_o = \rho_L + \rho_o \quad (4.15)$$

şeklindedir. Külçe ve filmin yapı hatasının aynı olduğu farzedilir. Fakat genellikle bu doğru değildir.

Film ve külçe için direncin sıcaklık katsayıları ayrı ayrı

$$\frac{1}{\rho_o} \frac{d\rho_o}{dT} = \alpha_o \text{ ve } \frac{1}{\rho_F} \frac{d\rho_F}{dT} = \alpha_F$$

dir. Kalın bir film için yüzey saçılması esas itibarı ile sıcaklıktan bağımsızdır. Bunun için

$$\frac{d\rho_F}{dT} = \frac{d\rho_L}{dT} = \frac{d\rho_o}{dT}$$

dolayısıyla

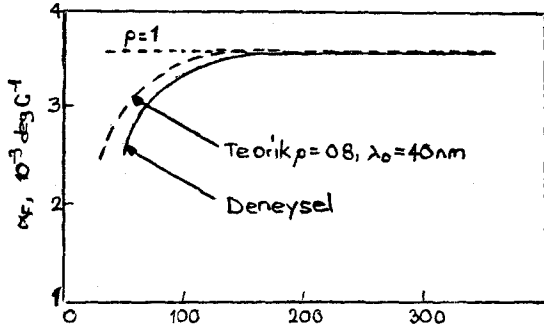
$$\alpha_F \rho_F = \alpha_o \rho_o \quad (4.16)$$

ve (4.12)'den

$$\frac{\alpha_F}{\alpha_o} = \frac{\sigma_F}{\sigma_o} = 1 - \frac{3(1-\rho) \lambda_o}{8 t} \quad (4.17)$$

elde edilir.

Sadece t 'nin λ_o 'dan daha büyük olduğu durumlar için bu sonuç uygulanabilir. Tek kristal altın filmler üzerinde alınan ölçümler t/λ_o 'ın yaklaşık 4-5 olması gerektiğini gösterir. Bu değer üzerinde Şekil 4.4'de görüleceği gibi ρ 'nun 0.8 değeri için teorik ve deneysel sonuçlar uygunluk gösterir.



Şekil 4.4. Direncin sıcaklık katsayısı.

Bu sonuçlar polikristal filmler üzerinde farklılık gösterirler. Elektriksel ölçümler ρ 'nin yaklaşık 0,9 - 1 geniş değerleri için teorik sonuçla aynı değeri verir. Aynı davranış kurşun, kalay ve gümüş'te de görülür. İletkenlik ifadelerinde görülen eşitliklerde t/λ' 'nin herhangi bir değeri için α_F değeri tam doğru değerinde bulunamaz. $t \ll \lambda_0$ için yaklaşık çözüm ;

$$\alpha_F = \frac{\alpha_0}{\ln(\lambda_0/t) + 0,4225} \quad (4.18)$$

şeklinde olur. Pratik olarak 4.18 eşitliği $t < 0.1 \lambda_0$ için ve $t > 2 \lambda_0$ için de (4.17) eşitliği yaklaşık doğru sonuç verir. Kalın filmlerde t 'nin $4 \lambda_0$ 'ın altındaki değerleri için deneysel sonuçlar uygun bir sonuç vermeyebilir. Bu durumda film/hava ve film/altyüzey modellemeleri yetersizdir.

$p = 0$ ve $p = 1$ iki uç noktalarında yapılacak önemli basitleştirilmeler ile speküler ve difüz saçılmasının karışımı görüşünün iyi bulunmuş bir hipotezden daha iyi sonuç vereceği görülür.

Pürüzlü yüzeylere sahip bir film p 'nin 0 ile belirli bir değeri arasında bir düzleme denk kabul edilecektir. Bu model olağanüstü bir

başarı sağlar. Bizmut filmleri buna bir örnek olarak gösterilebilir. Toplam yansıma şartları altında elektromagnetik dalgaların davranışlarının mukayesesi ile film içindeki elektronlar için bir tahmin yapılabilir, kritik açı için speküler saçılma bundan daha küçük açılar için ise difüz saçılma gösterir.

Paralel kenarlı filmlerin üretiminde yapılan deneylerde elektriksel ölçümlerin sonuçları genellikle yukarıda bulunmuş ortalama serbest yol teorisinden ortaya çıkar. Genel olarak filmler dış faktörlerin etkisiyle negatif bir direnç sıcaklık katsayısı ve elektriksel özelliklere kompleks bir bağımlılık gösterirler.

4.1.2. Kesikli Filmlerdeki Problemler

Çok ince filmlerde yapı, sık sık taşıyıcı yüzeyi üzerinde izole edilmiş kristaller formu olarak karşımıza çıkar. Bir film nasıl iletir ? Bu sorunun iki ayrı cevabı vardır.

- a) Bireysel parçacıklar arasında kuantum mekanik tünelleme ile,
- b) Taşıyıcı materyallerin iletim bandı içersindeki elektronların termoiyonik yayılması ile bu iletim oluşabilir.

Baskın bir iletim mekanizmasını önlemek maksadı ile oluşturulan kuantum mekanik tünelleme için parçacıkların küçük ve boşlukların yeteri derecede küçük olduğu farzedilir. Böyle bir durumda taşıyıcı sadece destekleyici bir rol oynar ve iletkenliğin alan ve sıcaklık bağımlılığı genel metotlarla açıklanabilir. Bu durumda alana bağlı bir iletkenlik oluşur.

Küçük alanlar için $\sigma \propto \exp (AV)$

Büyük alanlar için $\sigma \propto V^{1/2}$

ifadeleri geçerlidir. Enerji hareketi iletim ile ilişkilidir. Küçük alanlarda dolmuş parçacıklar arasındaki bariyerlerin varlığından bu ilişki artar. Geniş alanlarda parçacıklar etrafındaki potansiyel dağılım alan değişimi ile bozulacaktır.

Eğer parçacıklar arasındaki uzaklık artarsa bu mekanizmanın ihmal edilmesiyle tünelleme hızla düşecektir. Eğer parçacıklar arasındaki uzaklık taşıyıcı içindeki elektronların ortalama serbest yolu ile düzenlenirse bir parçacıktan diğerine elektron hapsi oluşacaktır. Geniş uzaklıklarda geniş parçacıkların direnç özelliklerini önemsiz kılacak kadar küçük olacaktır. Uygun bir sıcaklıkta kesikli bir filmin iletkenlik özelliklerinin açıklaması oldukça karışıktır. İletkenliğin sıcaklık bağımlılığının analizi ilave bir takım zorlukları beraberinde getirir. Sıcaklık bağımlılığı şu durumlara bağlıdır ;

- a) Bireysel parçacıkların iletkenliğinin değişmesi,
- b) Kristal ayırmalar içerisindeki değişmelere bağlı tünel içerisindeki değişiklikler,
- c) Sıcaklıkla beraber taşıyıcının iletkenlik özelliklerindeki değişmeler,
- d) Parçacıklar veya taşıyıcı içerisindeki etkiler.

Metalik filmlerin elektriksel özellikleri akım ölçümlerinin etkisi ile ilgilidir. Genel olarak bir filmin direnci kalınlık azalırken külçe değerinin üzerine çıkar ve artar. Bu ani artışlar film yapısında bir süreksizlik meydana getirir .

5. BÖLÜM

5.1. SÜREKLİ FİMLER İÇERİSİNDEKİ ELEKTRİK İLETİMİ

Drude-Lorentz-Sommerfeld'in serbest-elektron-gaz teorisine göre bir metalin öz iletkenliği ;

$$\sigma = \frac{ne^2\ell}{mV} \quad (5.1)$$

ile ifade edilir. Burada n serbest elektron sayısıdır ve

$$n = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{mV}{h} \right)^3 \quad (5.2)$$

şeklinde ifade edilir. e elektron yükü, v Fermi dağılımında yüzeydeki elektronların ortalama hızı, ℓ iletken elektronlarının ortalama serbest yolu ve h planck sabitidir. (Chopra, Thin Film Phenomena, 1969). Bir genelleme yapılırsa iletkenlik ifadesinin direnç terimlerini içine alan serbest elektron modelinden oluştuğu sonucu çıkarılabilir.

Bir metalin elektrik öz iletkenliği ℓ ile doğrudan orantılıdır ve $\tau = \ell/v$ 'de bu durum açıkça görülür. Burada τ ; elektron-fonon etkileşiminin durulma süresidir.

(5.1) eşitliği aşağıdaki şekilde yeniden düzenlenebilir ;

$$\frac{\sigma}{\ell} = \frac{1}{\rho \ell} = \frac{e^2 n}{m v} = \left(\frac{8\pi}{3} \right)^{1/2} \frac{e^2 R^{1/2}}{h} = 7,1 \times 10^2 n^{2/3} \quad (5.3)$$

ve

$$\frac{\sigma}{\ell} = \frac{e^2}{6\pi^2} \frac{A}{h} \quad A = 4\pi (3\pi^2 n)^{2/3} \quad (5.4)$$

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

5.1.1. Boyut Etkisi

Thomson külçe içindeki aynı metalin elektrik dirençlerinin gözlemlerini açıklamak için boyut etkisini ortaya atanların ilkiydi.

Serbest elektron modeli için boyut etkisi Fuchs tarafından küresel Fermi yüzeyi için sonuçlandırıldı ve Sondheimer tarafından galvonometrik etkileri içine almak sureti ile genişletildi. Lucas Fuchs'un teorisini farklı spekularite parametrelerine sahip iki film yüzeyinden saçılma hali için genelleştirdi.

Fushs teorisi, iletken elektronların dağılım fonksiyonu için Boltzman eşitliğini temel almış bir istatistiksel analizdir. Chambers aynı problemi basit kinetik teoriyle önerilmiş bir form için Boltzman eşitliğinin çözümünü kullanarak formüle etti. Kaganov ve Azbel iletkenlik ve galvonometrik etkiler için genelleştirilmiş ifadeleri kullandılar. Bu ifadeler, deneysel sonuçlarla karşılaştırmak için oldukça komplekstir.

İletkenlik elektronlarının f dağılım fonksiyonu için Boltzman eşitliği çarpışma mekanizmasına bağlı değişikliğin oranı için dış alanlara bağlı f 'nin değişim eşitlik oranı ile formlaştırılır. Elektrik alan $\vec{E}$ 'nin ve magnetik alan $\vec{H}$ 'nin varlığı halinde yarı serbest elektronlar için Boltzman eşitliği aşağıdaki formu alır ;

$$-\frac{e}{m} (\vec{E} + \vec{v} \times \vec{H}) \cdot \text{grad}_v f + v \cdot \text{grad}_v f + v \cdot \text{grad}_r f = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{çarp.}} \quad (5.5)$$

Burada m efektif kütledir, f ise v hız vektörünün ve r yer vektörünün Fermi-Dirac fonksiyonudur. Boyut etkisinin analizi (5.5) eşitliğindeki elektronların uzayda üniform olmayan dağılım miktarını içine alan f fonksiyonunun türevindeki terimlere bağlı olarak yapılır. $(\partial f / \partial t)_{\text{çarp.}}$ terimi, durulma zamanı τ göz önüne alınarak bulunabilir.

f_0 dış kuvvetlerin kalktığı zamanki dağılım fonksiyonu olmak üzere denge kurulduğunda ;

$$(f - f_1) = (f - f_0)_{t=0} e^{-t/\tau} \quad (5.6)$$

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

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{çarp.}} = - \frac{f - f_0}{\tau} \quad (5.7)$$

v bu elektronların ortalama hızı ℓ 'de $\ell = v\tau$ ile tanımlanan ortalama serbest yoldur. Kalınlığı t , dik koordinatı z , elektrik alanı E , tercih edilen yönü X olan bir metal filmin bir boyutlu durumu için (5.5) no.lu eşitliğini çözebiliriz ;

$$f = f_0 + f_1(v, z) \quad (5.8)$$

Ohm kanunundaki sapmaların ihmalı ile f ve E ihmal edilebilir.

Eşitlik aşağıdaki hale indirgenir ve Boltzmann denklemi ;

$$\frac{\partial f_1}{\partial z} + \frac{f_1}{\tau v_z} = \frac{eE}{mv_z} \frac{\partial f_0}{\partial v_x} \quad (5.9)$$

dir.

Bu eşitliğin genel çözümü aşağıdaki gibidir ;

$$f_1(v, z) = \frac{eE\tau}{m} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial v_x} \left[1 + F(v) \exp\left(\frac{-z}{\tau v_z}\right) \right] \quad (5.10)$$

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 külçe hali için olanla aynı olur.

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

Böylece, $v_z > 0$ 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 ayrılıyorlarsa ($v_z > 0$) veya yüzeye doğru gidiyorlarsa ($v_z < 0$)'dır. 0 halde,

$$f_1^+(v, z) = \frac{eE\tau}{m} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial v_x} \left[1 - \exp\left(-\frac{z}{\tau v_z}\right) \right] \quad (v_z > 0) \quad (5.11)$$

ve

$$f_1^-(v, z) = \frac{eE\tau}{m} \cdot \left[\frac{\partial f_0}{\partial v_x} 1 - \exp\left(-\frac{t-z}{\tau v_z}\right) \right] (v_z < 0) \quad (5.12)$$

z'nin bir pozisyonu için akım yoğunluğu aşağıdaki şekilde verilir.

$$j(z) = -2e \left(\frac{m}{h} \right)^3 \iiint v_x f_1 dv_x dv_y dv_z \quad (5.13)$$

Burada f yalnızca v 'nin genliğine bağlıdır. Toplam akım hassasiyeti, z yönünde eşitlik (5.13)'deki integral ile bulunabilir.

Külçe halindeki metal içindeki j_0 akım yoğunluğu (5.13) eşitliğinde $z = \infty$ alınarak bulunabilir. Öz iletkenlik $\sigma = \frac{j}{E}$ olduğundan öz iletkenliklerin oranı,

$$\frac{\sigma_B}{\sigma_F} = \frac{\rho_F}{\rho_B} = \frac{\phi(\gamma)}{\gamma} \quad (5.14)$$

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

$$\frac{1}{\phi(\gamma)} = \frac{1}{\gamma} - \frac{3}{2\gamma^2} + \frac{3}{2\gamma^2} \int_1^\infty \left(\frac{1}{a^3} - \frac{1}{a^5} \right) e^{-\gamma a} da \quad (5.15)$$

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

$$\frac{\sigma_B}{\sigma_F} = \frac{\rho_F}{\rho_B} \approx 1 + \frac{3}{8\gamma} \quad (\gamma \gg 1) \quad (5.16)$$

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

Çok ince filmler için ;

$$\frac{\sigma_B}{\sigma_F} = \frac{4}{3 \gamma \ln(1/\gamma) + 0,4228} \quad (\gamma \ll 1) \quad (5.17)$$

dir. Bu bağıntı ;

$$\frac{\sigma_B}{\sigma_F} = \frac{4}{3 \gamma \ln (1/\gamma)} \quad (5.18)$$

şeklinde de yazılabilir.

Yukarıdaki ifadelerde yüzeydeki saçılmanın tamamıyla difüz olduğu kabul edildi. Her iki yüzeyden elektronların P oranında spekülere saçıldığı da düşünülebilir. Spekülere saçılan elektronların z eksenini boyunca hız bileşenleri olacak, diğerleri sürüklenme hızlarını tamamıyla kaybetmiş olacaklardır (Sürüklenme hızlarını kaybeden elektronların saçılması difüzdür). Basitleştirmek amacıyla P = sabit farzedildi. Elektronların dağılım fonksiyonları,

$$f_0 + f_1^+(v, z) = p \left[f_0 + f_1^-(-v_2, 0) \right] + (1-p) f_0 \quad z = 0'da \quad (5.19)$$

ve

$$f_0 + f_1^-(v, z=t) = p \left[f_0 + f_1^+(-v_2, t) \right] + (1-p) f_0 \quad z = t'de \quad (5.20)$$

şeklindedir.

Aşağıdaki eşitlikler $F(v)$ 'yi açıklar ve eşitlik (5.10) için f_1 'in iki ayrı değeri için ;

$$f_1^+(v, z) = \frac{eE\tau}{m} \frac{\partial f_0}{\partial v_x} \left[1 - \frac{1-P}{1-P\exp(-t/\tau v_2)} \exp\left(\frac{t-z}{\tau v_2}\right) \right] \quad (v_2 < 0) \quad (5.21)$$

ve

$$f_1^-(v, z) = \frac{eE\tau}{m} \frac{\partial f_0}{\partial v_x} \left[1 - \frac{1-P}{1-P\exp(t/\tau v_2)} \exp\left(\frac{t-z}{\tau v_2}\right) \right] \quad (v_2 < 0) \quad (5.22)$$

(5.15) denkleminde tanımlanan $\phi(\gamma)$ fonksiyonu bu durumda ;

$$\frac{1}{\phi_p(\gamma)} = \frac{1}{\gamma} - \frac{3}{2\gamma^2} (1-P) \int_1^\infty \left(\frac{1}{a^3} - \frac{1}{a^5} \right) \frac{1-e^{-\gamma a}}{1-Pe^{-\gamma a}} da \quad (5.23)$$

(5.23) eşitliği $p = 0$ olduğu zaman ve $p = 1$ olduğu zaman külçe-metal halindeki $\frac{1}{\gamma}$ değeri (5.15) eşitliğine indirgenebilir. Bu ifade sayısal hesaplamalar için uygun bir formda yeniden düzenlenebilir.

(5.23) denklemi limitte kalın ve ince filmler için ;

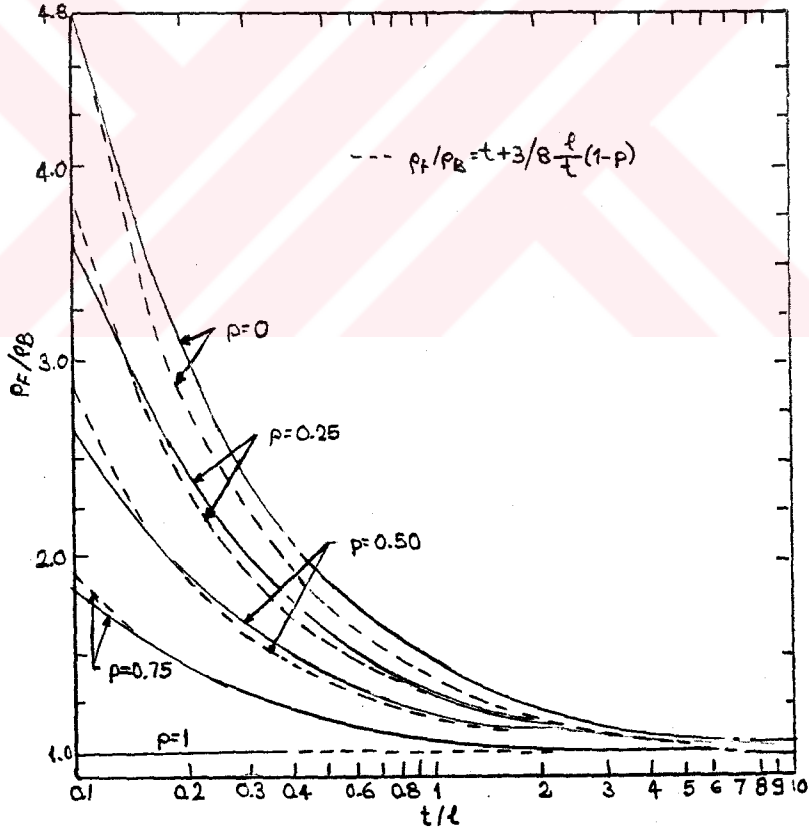
$$\frac{\sigma_B}{\sigma_F} \equiv \frac{\rho_F}{\rho_B} \approx 1 + \frac{3}{8\gamma} (1-P) \quad (\gamma > 1) \quad (5.24)$$

$$\frac{\rho_F}{\rho_B} \approx \frac{4}{3} \cdot \frac{1-P}{1+P_\gamma} \frac{1}{[\ln(1/\gamma) + 0,4228]} \approx \frac{4}{3} \frac{1}{\gamma(1+2P)} \frac{1}{\ln(1/\gamma)} \quad (5.25)$$

($\gamma \ll 1$; $P < 1$) şeklinde yazılabilir.

(5.25) denklemi sadece küçük p hali ve $\gamma < 0,1$ için geçerlidir. (5.14) ve (5.24) denklemlerinden hesaplanan ρ_F/ρ_B değerleri γ nın fonksiyonu olarak çeşitli P değerleri için (Şekil 5.1)'de görülmektedir. Kesikli eğriler (5.24) den elde edilmiştir. İki eğri takımının karşılaştırılmasından, tam değerden yaklaşık değere geçildiğinde $\gamma < 0,1$ için maksimum % 7 sapma görülmekte, $p > 0$ için sapma küçülmektedir. $\gamma = 0,1$ civarında olduğunda (5.24) denklemi yeterli yaklaşıkla kullanılabilir.

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



Şekil 5.1. Saçılma katsayısı p 'nin çeşitli değerleri için (t/l) normalize edilmiş kalınlık ile ρ_F/ρ_B film-külçe öz-direnç oranının teorik değişimi.

$$\frac{\rho_F}{\rho_B} = 1 - \frac{3}{4\gamma} \int_1^{\infty} \left(\frac{1}{a^3} - \frac{1}{a^5} \right) \frac{1 - e^{-\gamma a}}{1 - pqe^{-2a}} \left[2 - p - q + (p + q - 2pq) e^{-\gamma a} \right] da \quad (5.26)$$

Bu denklemin asimtotik formu ;

$$\frac{\sigma_F}{\sigma_B} = 1 - \frac{3}{8\gamma} \left(1 - \frac{p + q}{2} \right) \quad (\gamma \gg 1) \quad (5.27)$$

ve

$$\frac{\sigma_F}{\sigma_B} = \frac{3}{4} \frac{(1+p)(1+q)}{(1-pq)} \gamma \ln \frac{1}{\gamma} \quad (\gamma \ll 1) \quad (5.28)$$

dir.

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

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

$$P_{\text{etkin}} = \frac{p + q}{2} - \frac{\left[(p + q)/2 \right]^2}{1 + (p + q)/2} \text{ dır. (5.26) denkleminde çeşitli}$$

p ve q değerleri için hesaplanan ρ_F/ρ_B değerleri Tablo 5.1'de görülmektedir.

(5.24) bağıntısı $\gamma \gg 1$ için ;

$$\rho_F = P \rho_{sp} + (1-P) \rho_{Dif.} \quad (5.29)$$

t/ℓ	σ_F / σ_B									
	$p=0$		$q=0.0$		0		0		0.25	
	0		0.5		1.0		1.0		0.5	
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	1.56	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 5.1 Çeşitli p ve q değerleri için $(\frac{t}{\ell})$ kalınlık-ortalama serbest yol oranının fonksiyonu olarak $\frac{\sigma_F}{\sigma_B}$ öziletkenlik oranı.

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 karşılaştırılarak p bulunabilir.

Boyut etkisini göz önüne alarak etkin serbest yol ℓ_{etkin} tanımı yapılabilir. Böylece filmin öz iletkenliği;

$$\sigma_F = \frac{1}{\rho_F} = \frac{ne^2 \ell_{etkin}}{m v}$$

şeklinde yazılır. (2.24) ve (2.25) denklemlerinden ;

$$\ell_{etkin} = \frac{\ell}{1 + (3/8 \gamma)(1-p)} \quad (\gamma \gg 1) \quad (5.30)$$

ve

$$\ell_{etkin} = \frac{3}{4} \frac{1+p}{1-p} t \ln \frac{1}{\gamma} \quad (\gamma \ll 1) \quad (5.31)$$

yazılabilir.

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

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.

$$\rho_F = \rho_B + \rho_S + \rho_I \quad (5.32)$$

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 kalınlığa bağlı analizini zorlaştırır.

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 $\gamma > 0$ için ρ_F nin $1/t$ 'ye göre değişimi çizilir. Bu, eksen ρ_B ve ℓ $(1-p)$ değerleri bulunur. Benzer olarak $\gamma \ll 1$ için $\frac{1}{\rho_F t}$ ile $\ell n t$ değişimi çizilir. Bu da eksen

$(3/4 \rho_B) \left[(1+p)/(1-p) \right] \left[\ln \ell / \ell \right]$ de kesen bir doğrudur. Eğimi

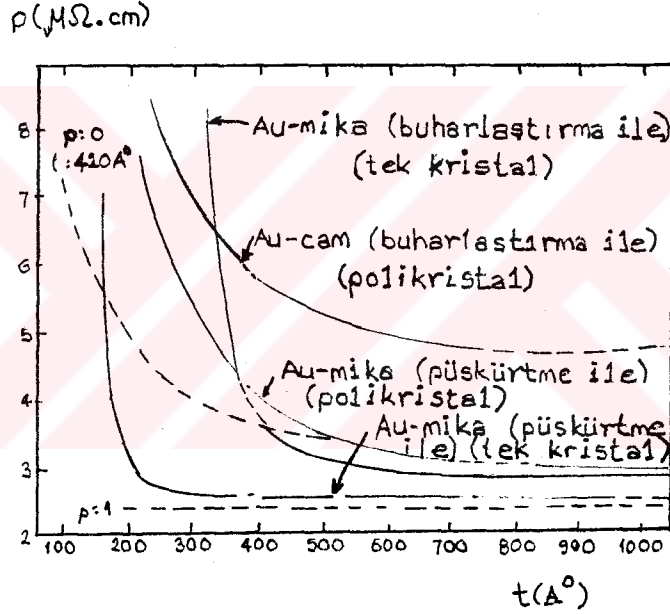
$3/4 (1 - \rho_B) \left[(1+p)/(1-p) \right]$ dır. Böylece, ρ_B , ℓ ve $(1+p)/(1-p)$

belirlenebilir. $\gamma > 1$ bölgesinde p 'nin seçimi önemli değildir.

(Şekil 5.1). Her atomdaki elektron sayısı biliniyorsa ρ_B den ℓ hesaplanabilir, buradan da p değerine geçilir.

5.1.2. Altın Filmin Elektriksel İletkenliğinin Kalınlığa Bağlılığı

Elektriksel iletkenlikte boyut etkileri, ortalama serbest yol ve yüzey saçılma parametrelerinin tayini için incelenmektedir. Yaklaşık olarak 300 Å den daha kalın filmler için öz direncin film kalınlığından bağımsız olduğu Şekil 5.2'de görülmektedir. Bu değerler ortalama serbest yolun 420 Å lük değerinden küçüktür. O halde, yaklaşık mükemmel speküler saçılma ($p = 1$) kabul edilebilir.



Şekil 5.2. Altın filmin elektriksel öz direncinin kalınlığa bağlılığı (Kesikli çizgiler teorik speküler ve difüz saçılmayı gösteriyor).

6. BÖLÜM - DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1. İNCE ALTIN FİLMLERİN CIVA DEDEKTÖRÜ OLARAK KULLANILMASI

6.1.1. Cam Taşıyıcıların Temizlenmesi

Altın filmin cam taşıyıcı üzerine iyi yapışması ve cam taşıyıcının lekeli halde kaplanmaması için cam taşıyıcıların temizliği önemlidir.

Bunun için cam taşıyıcılar destile su ile yıkandıktan sonra sülfirik asit ve potasyum bikromattan oluşan kromik asit banyosunda kaynatıldı. Böylece taşıyıcı, üzerindeki organik maddelerden arındırılmış oldu. Kromik asit banyosundan çıkartılan cam taşıyıcılar tekrar destile su ile yıkanıp kurutulduktan sonra kullanıldı.

6.1.2. İnce Altın Filmlerin Elde Edilmesi

İnce filmler vakumla (10^{-5} torr) buharlaştırma yöntemiyle elde edildi. Taşıyıcı olarak cam (mikroskop lamı) kullanıldı. Örnek boyutları (7,5 cm x 1,25 cm) idi. Taşıyıcı sıcaklığı 180°C olacak şekilde cam taşıyıcı çok ince bir krom tabakası ile kaplandıktan sonra altın malzeme ile kaplandı. Bu suretle filmin dayanıklılığı artırıldı. Elde edilen filmler kromun altında etkileşmesini önlemek amacıyla 150°C de 0,5 saat ETÜV'de fırınılandı. Özel yapıştırıcı ve gümüş boya kullanılarak kontakt yapıldı.

6.2. ÇÖZELTİ HAZIRLANMASI

6.2.1. Standart Cıva Çözeltisi (HgCl_2)

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

6.2.2. Standart Kalay Çözeltisi (SnCl_2)

50 mg kalay (II) klorür 1 l 2 N hidroklorik asitte çözülerek 50 ppm'lik stok çözelti hazırlandı. Bu çözelti cıvayı iyonik durumdan (Hg^{2+}) metalik duruma (Hg^0) indirgemek için kullanıldı.

6.2.3. Seyreltik Çözeltinin Hazırlanması

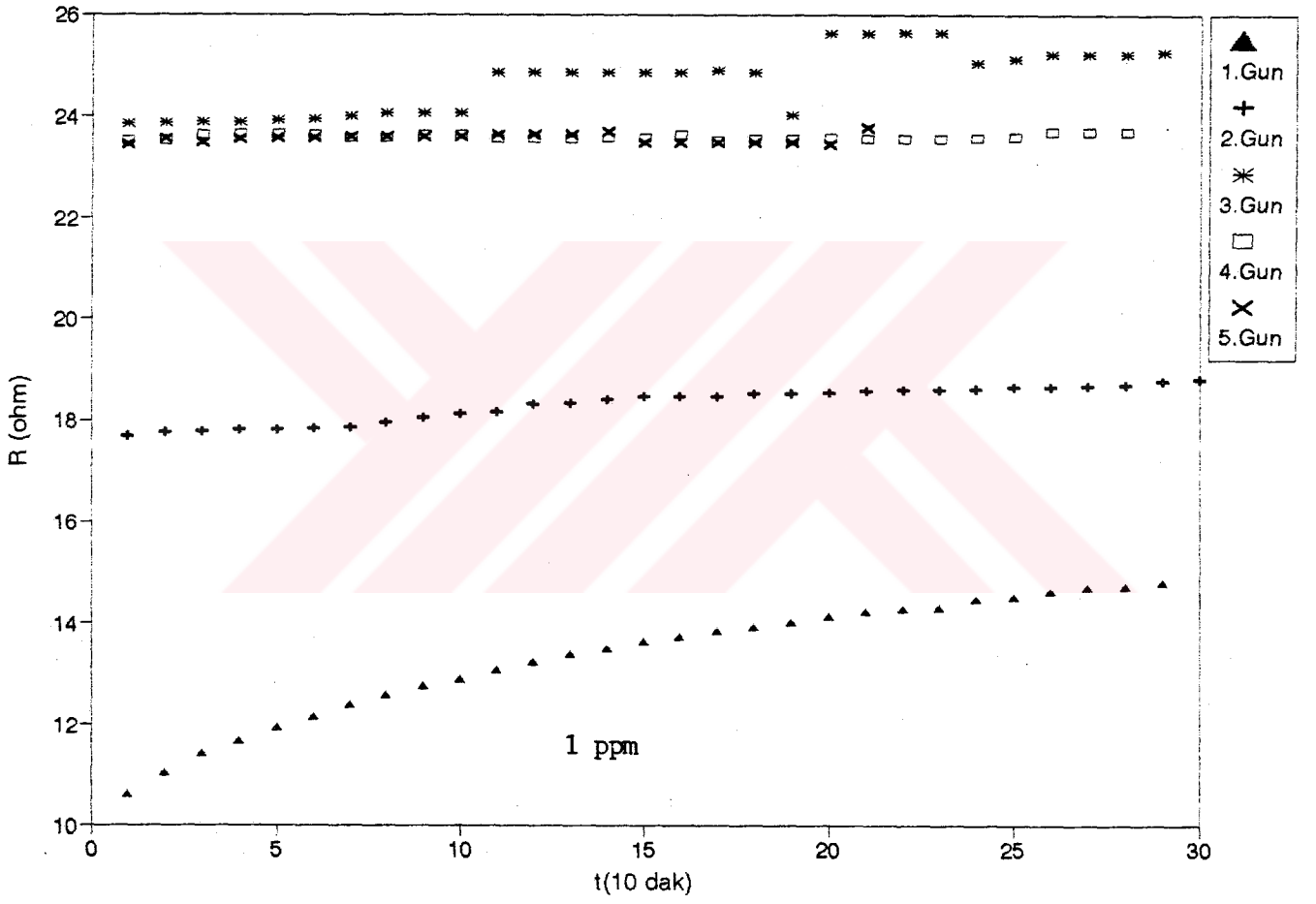
Çalışılan çözeltiler günlük hazırlandı. (Seyreltik cıva çözeltilerinde cıvanın cama adsorbsiyonu zamanla çözeltinin özelliğini değiştirmektedir). Çözeltilerdeki madde miktarları Kimya'da çapraz kural olarak bilinen yöntemle belirlendi.

6.3. YAPILAN ÇÖZÜMLER

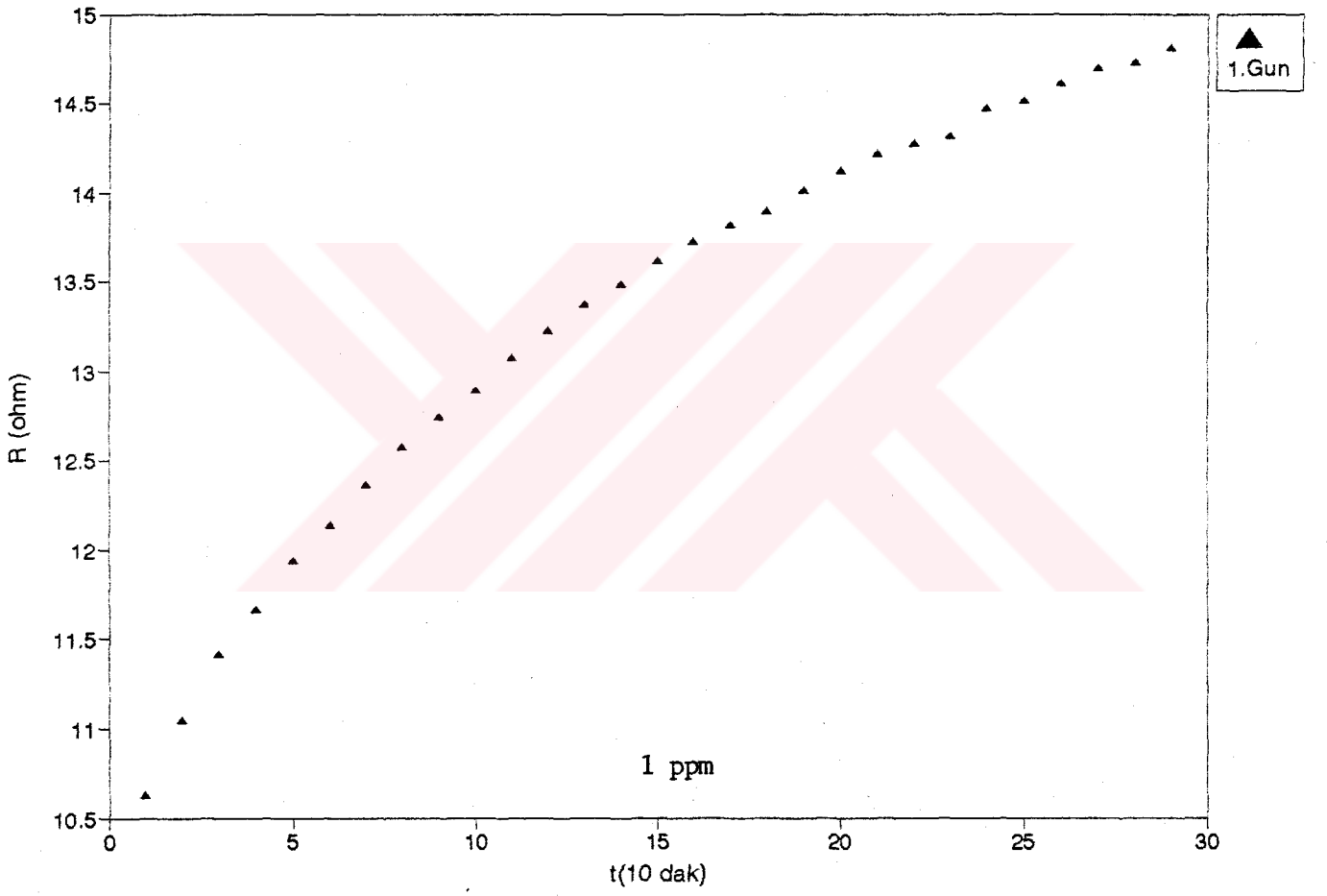
Direnç KEITHLEY 199 SYSTEM DMM/SCANNER ölçü aleti kullanılarak 15 dakikalık aralıklarla ölçüldü. Önce film saf suya daldırılarak 6 saat süre ile izlendi, dirençte bir değişme olmadığı gözlemlendi. "ppm" ve "ppb" mertebesinde hazırlanan çeşitli konsantrasyonlar için direncin zamana bağlı değişimi incelendi. Şekil 6 (1-35)'da sonuçlar görülmektedir.

3 ppm ve 4 ppm mertebesindeki çözeltilere bu tür filmler daldırıldığında direnç değişimi bir gün gözlenebildi. Konsantrasyon artırıldığında filmde bozulmalar meydana geldi. Yeniden film elde edilerek ppb mertebesindeki çözeltilerde çalışıldı. Daha sonra hemen hemen aynı direnç değerlerindeki filmler farklı konsantrasyondaki çözeltilere daldırıldığında yüksek konsantrasyonlarda saturasyona ulaşma hızı daha çabuk olmakta, düşük konsantrasyonlarda ise bu süre artmaktadır. Şekil 6.36 ve Şekil 6.37.

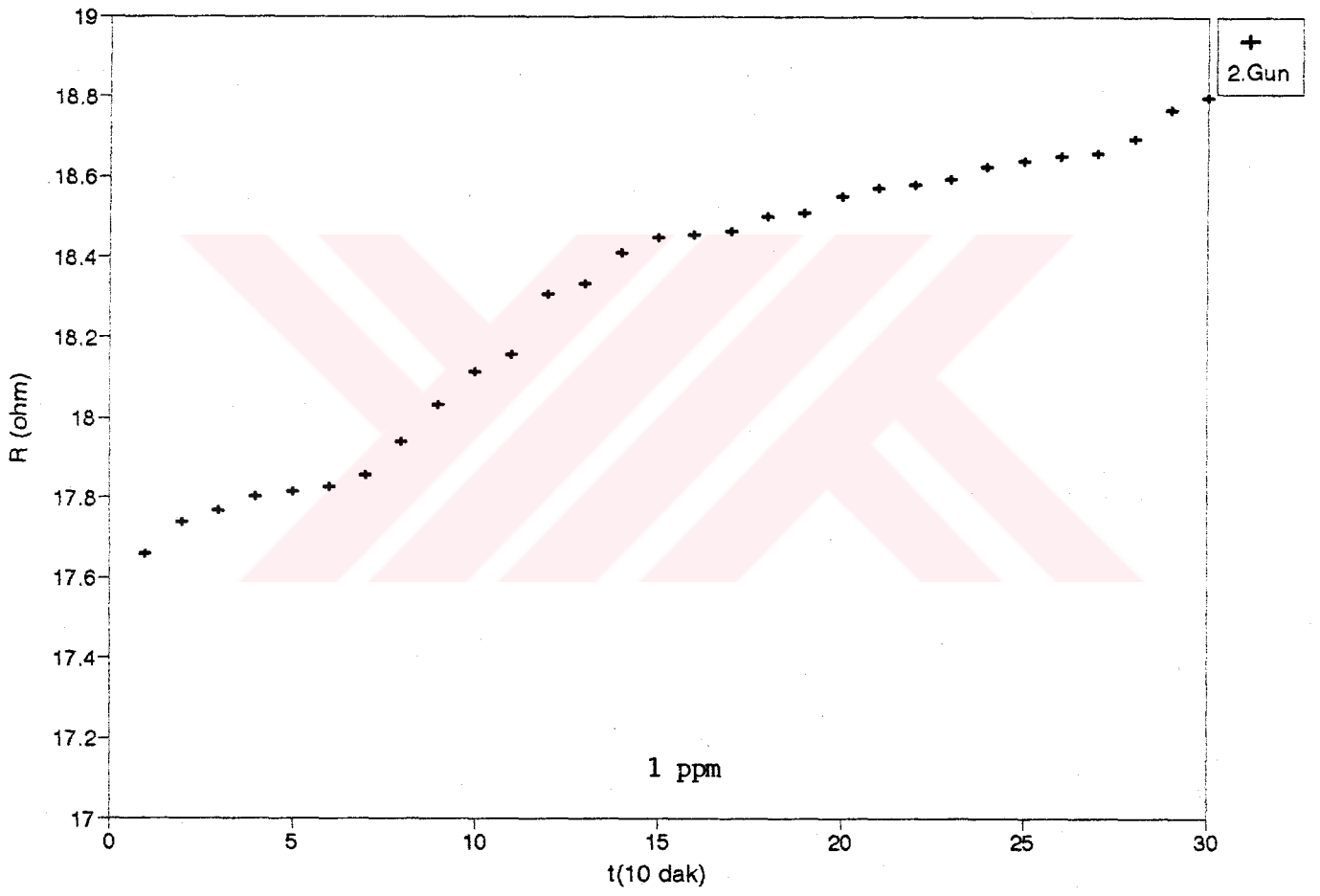




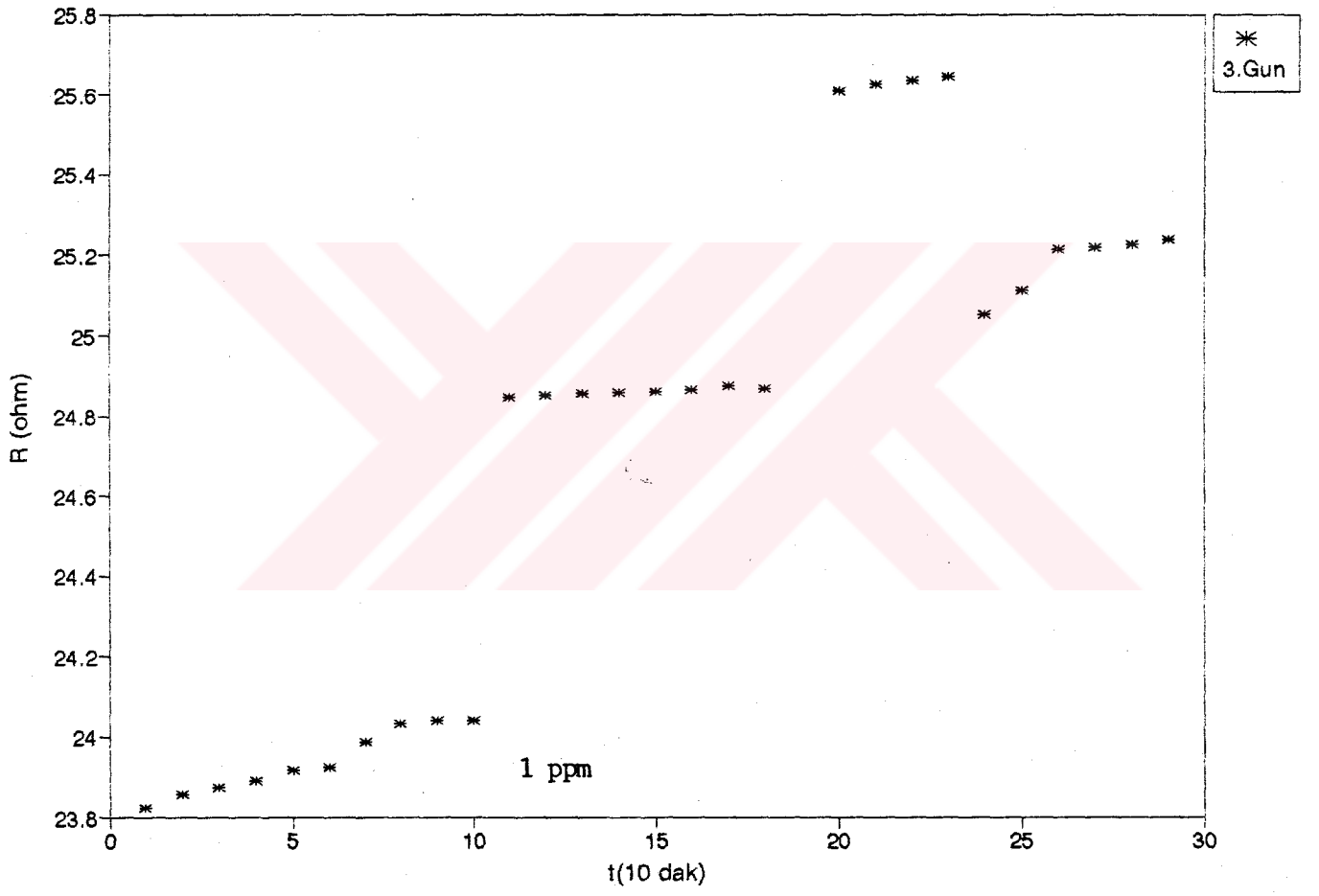
Şekil 6.1.



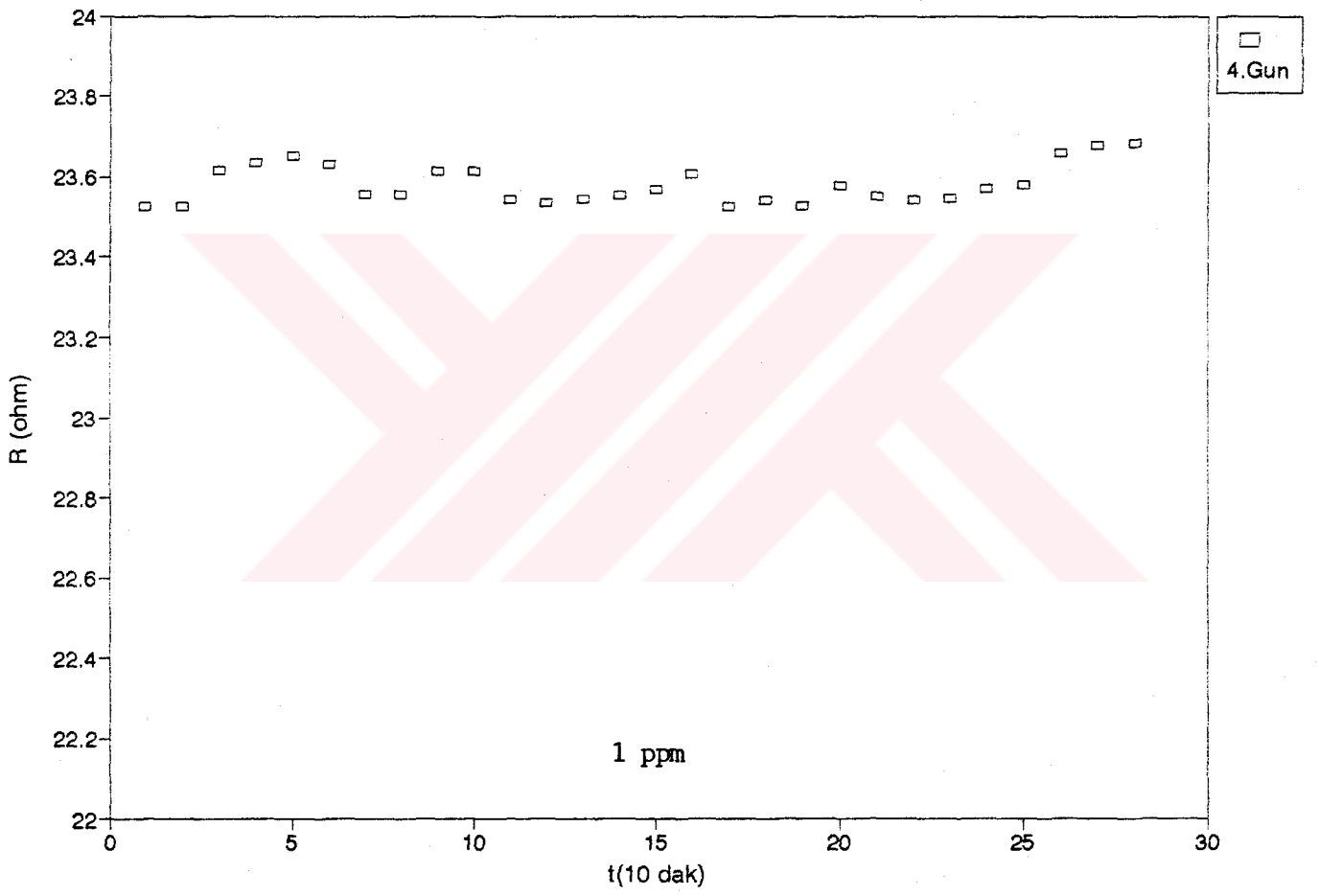
Şekil 6.2.



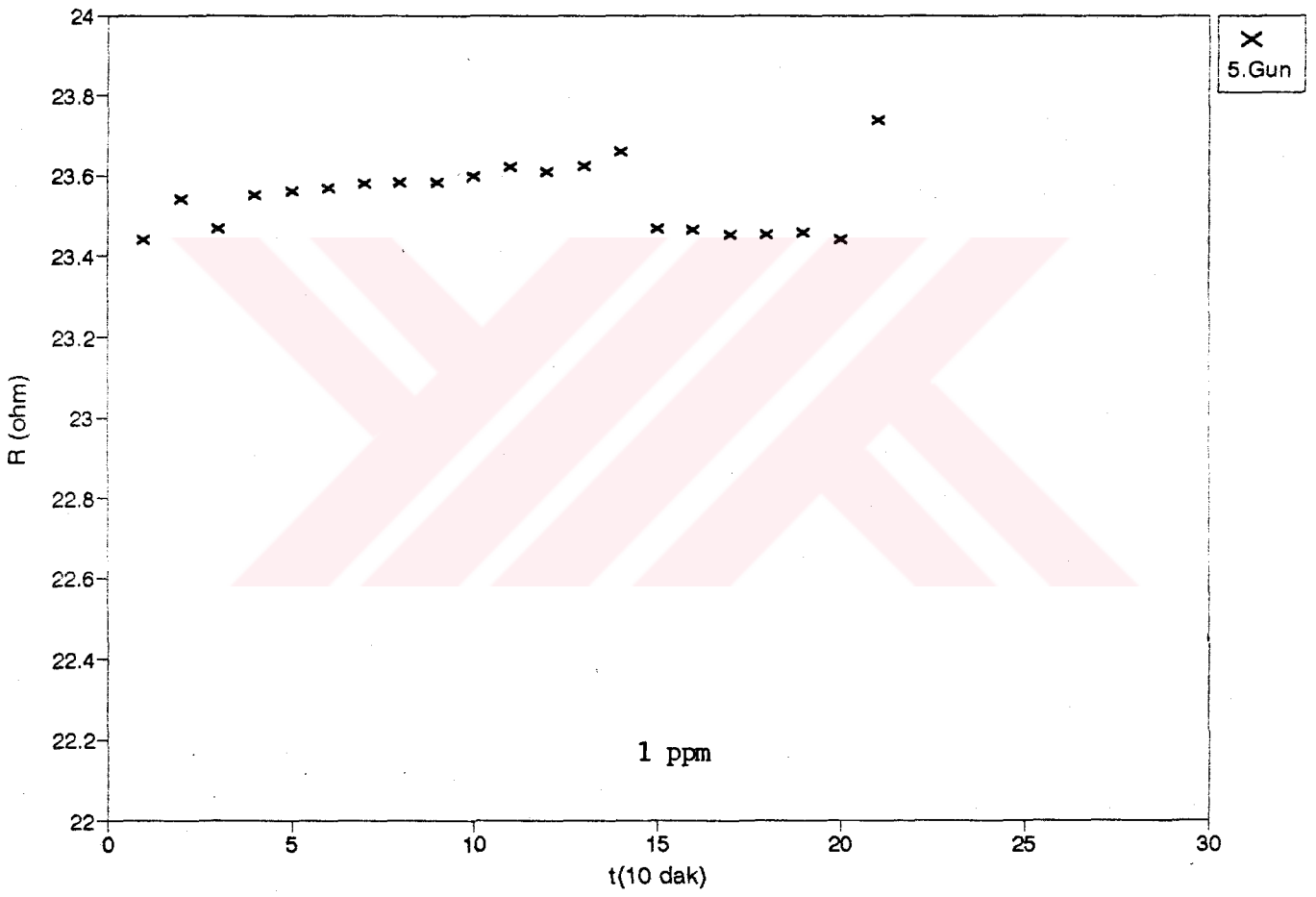
Şekil 6.3.



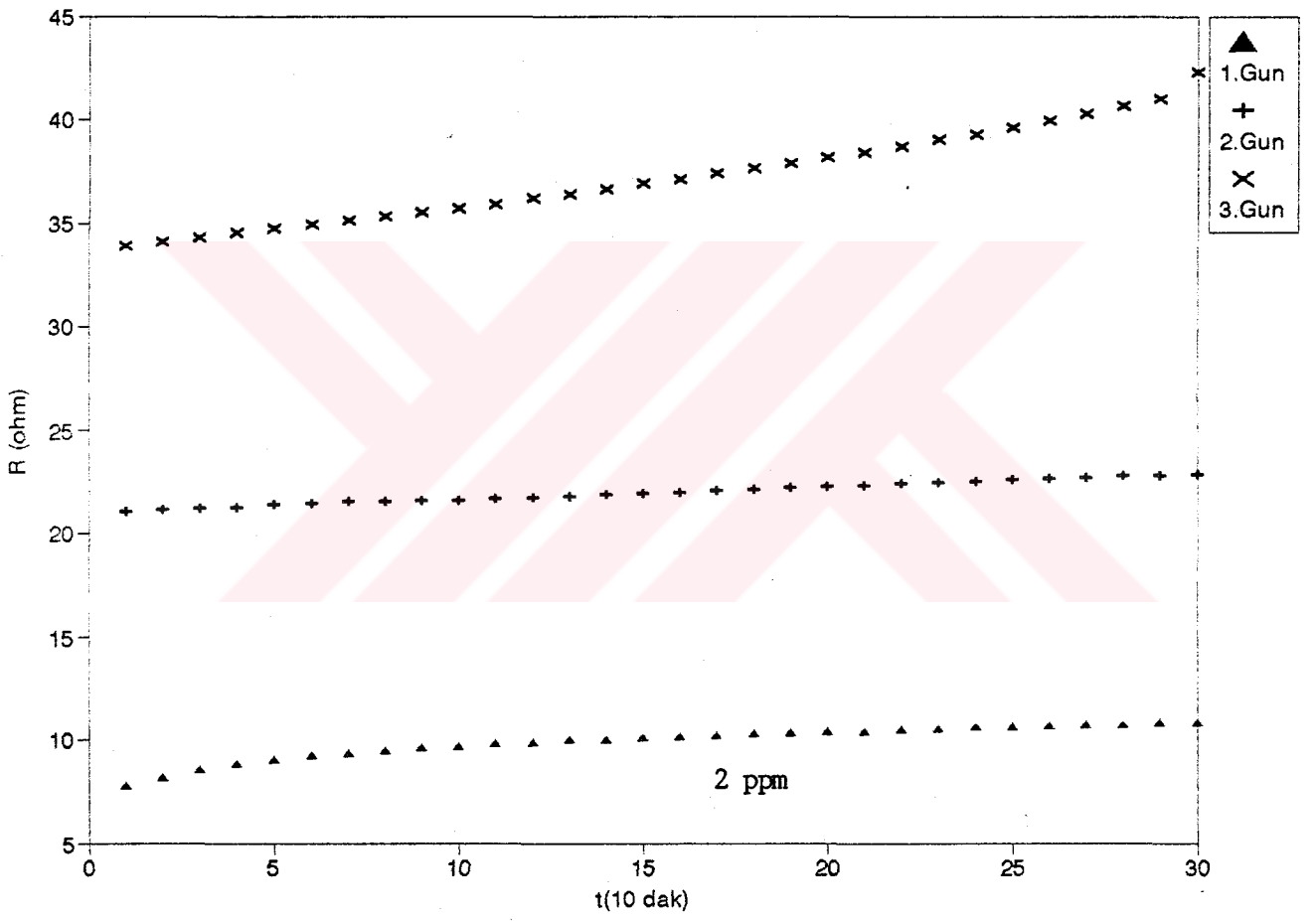
Şekil 6.4.



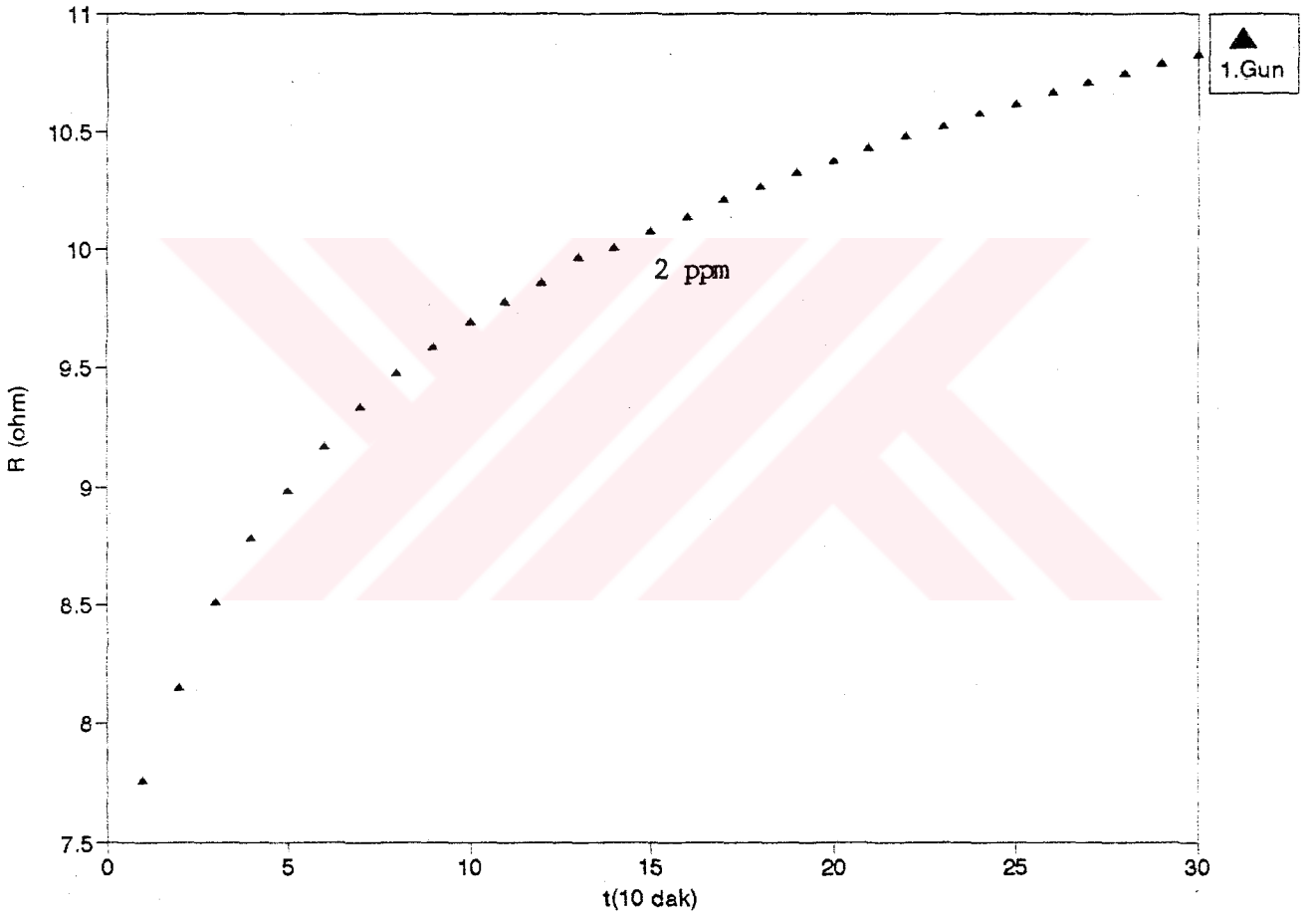
Şekil 6.5.



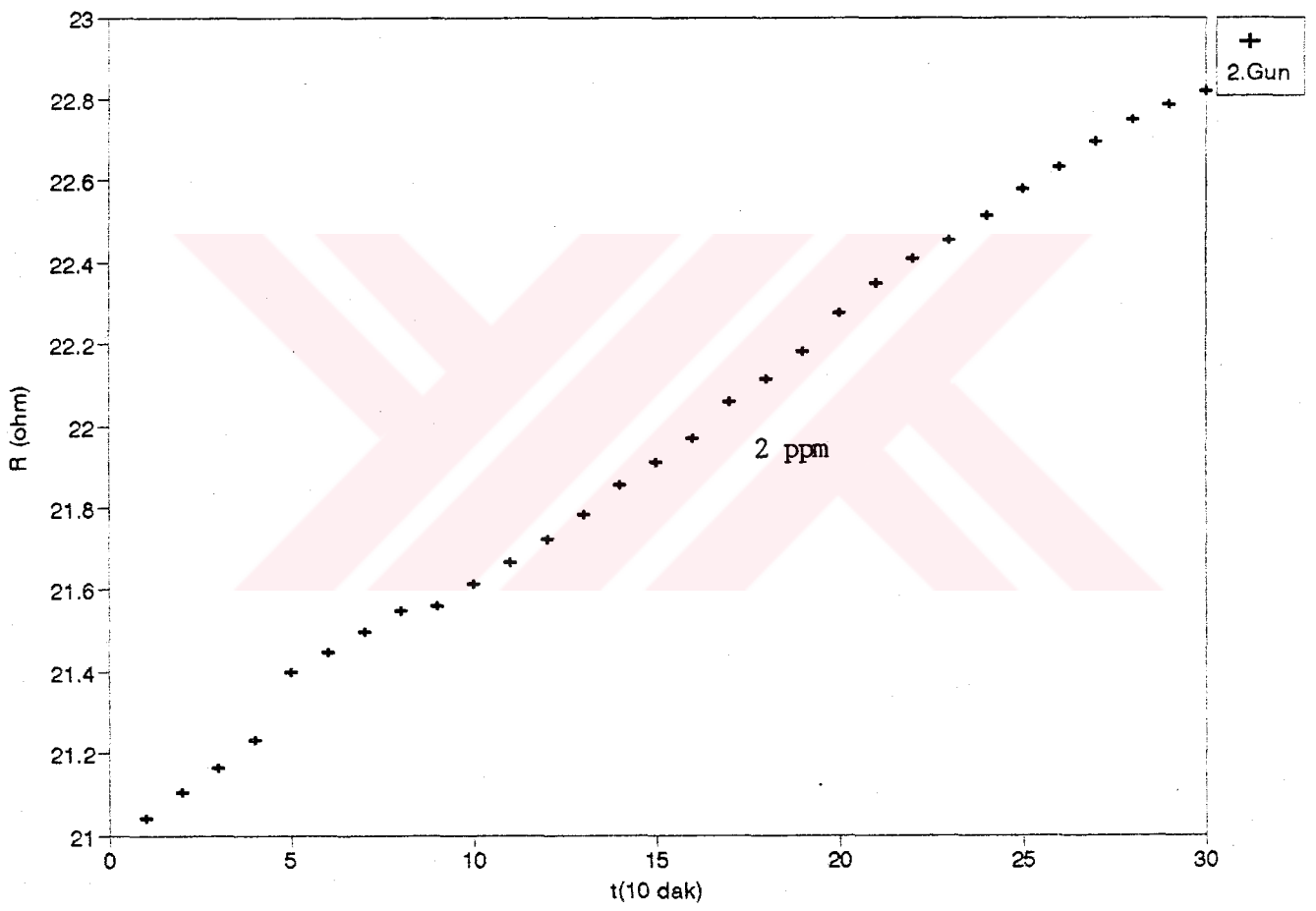
Şekil 6.6.



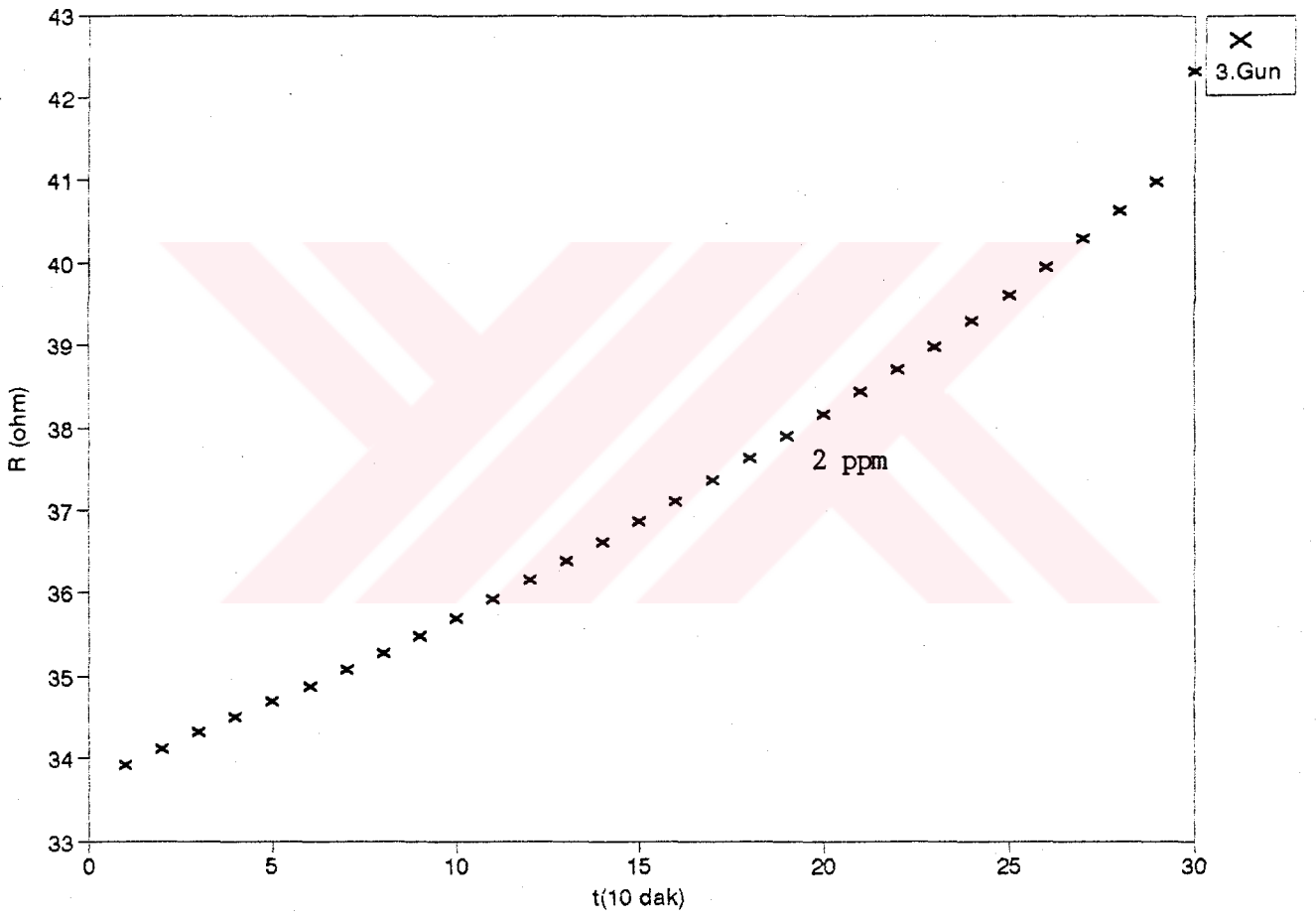
Şekil 6.7.



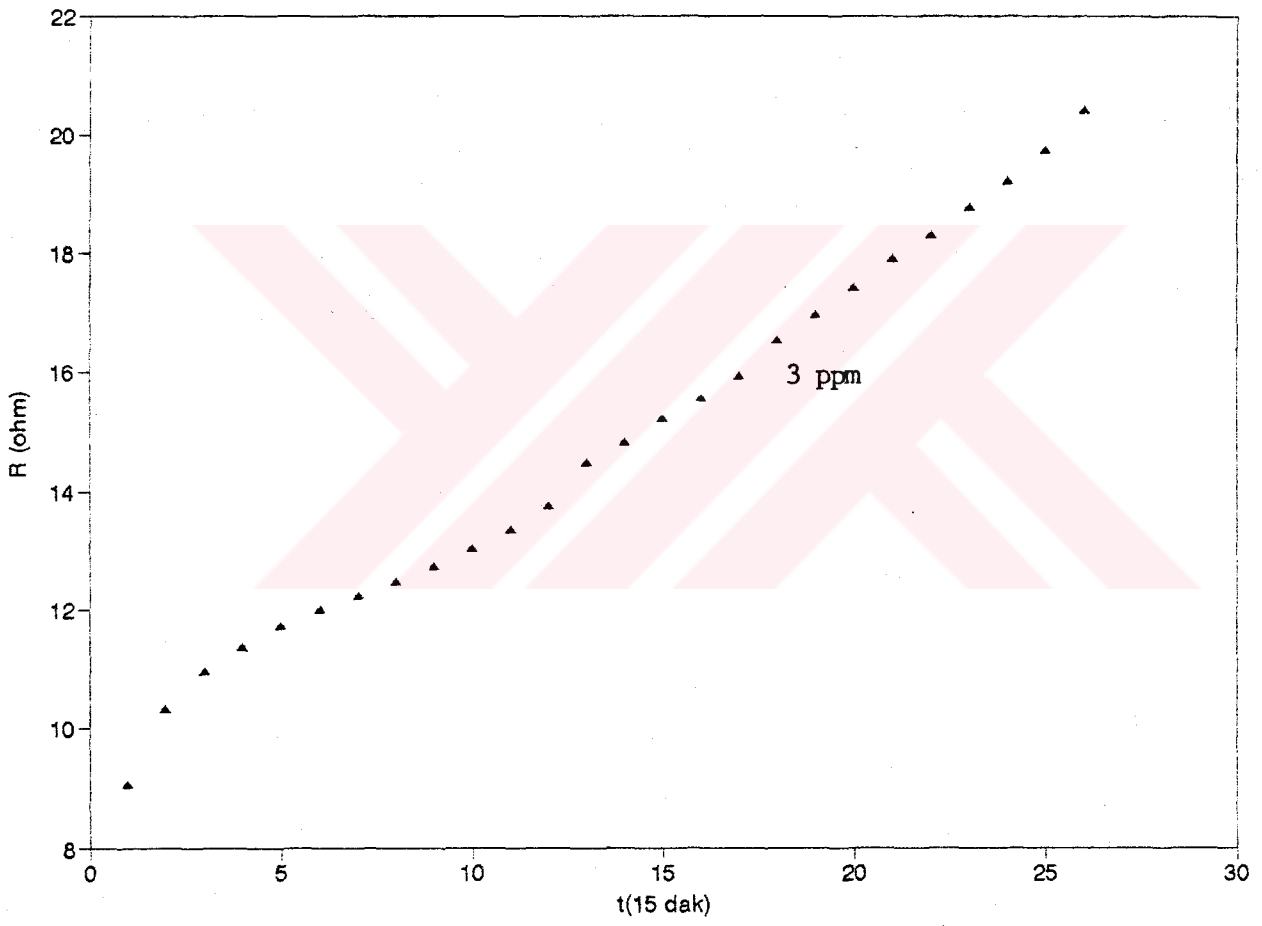
Şekil 6.8.



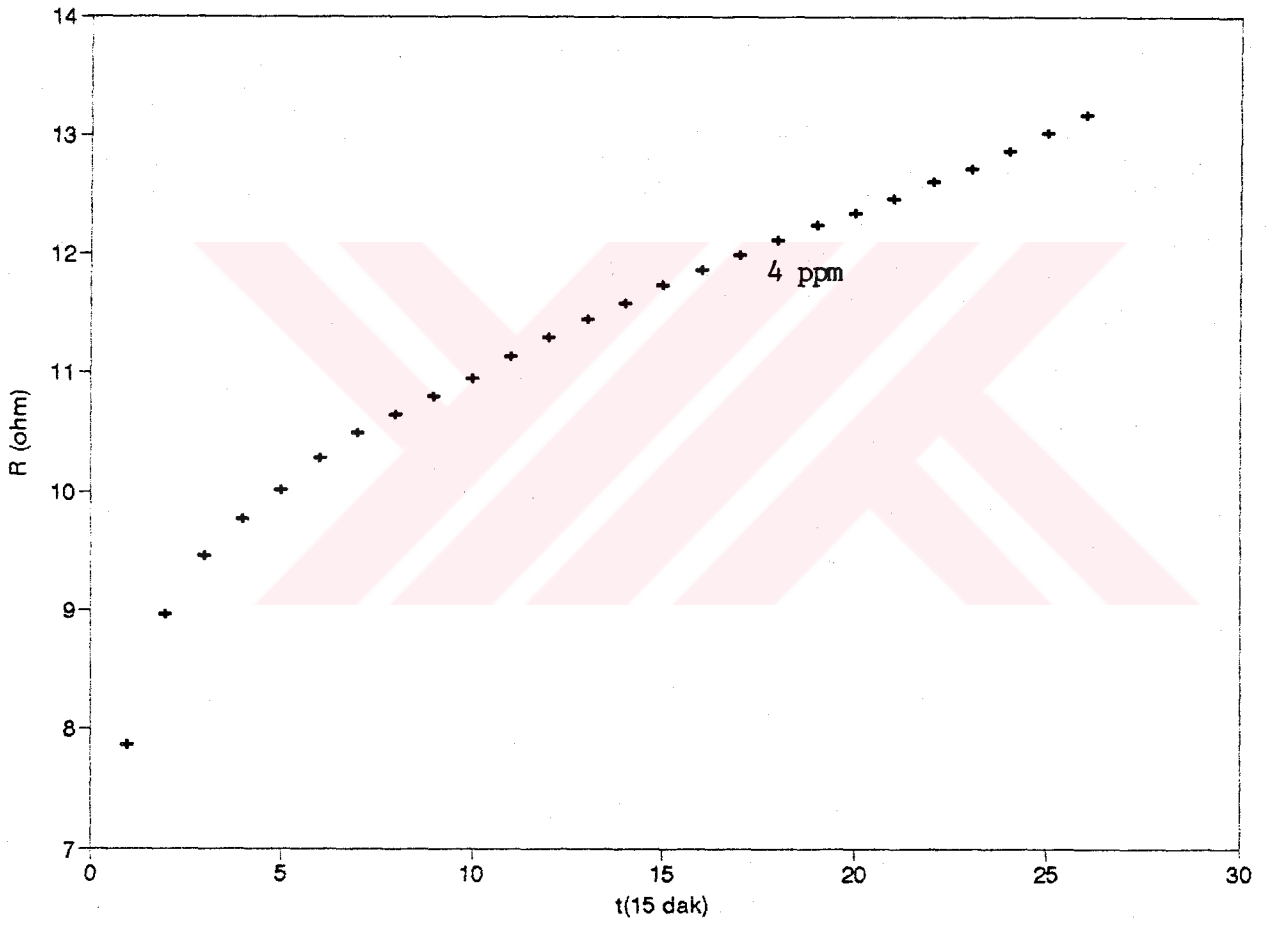
Şekil 6.9.



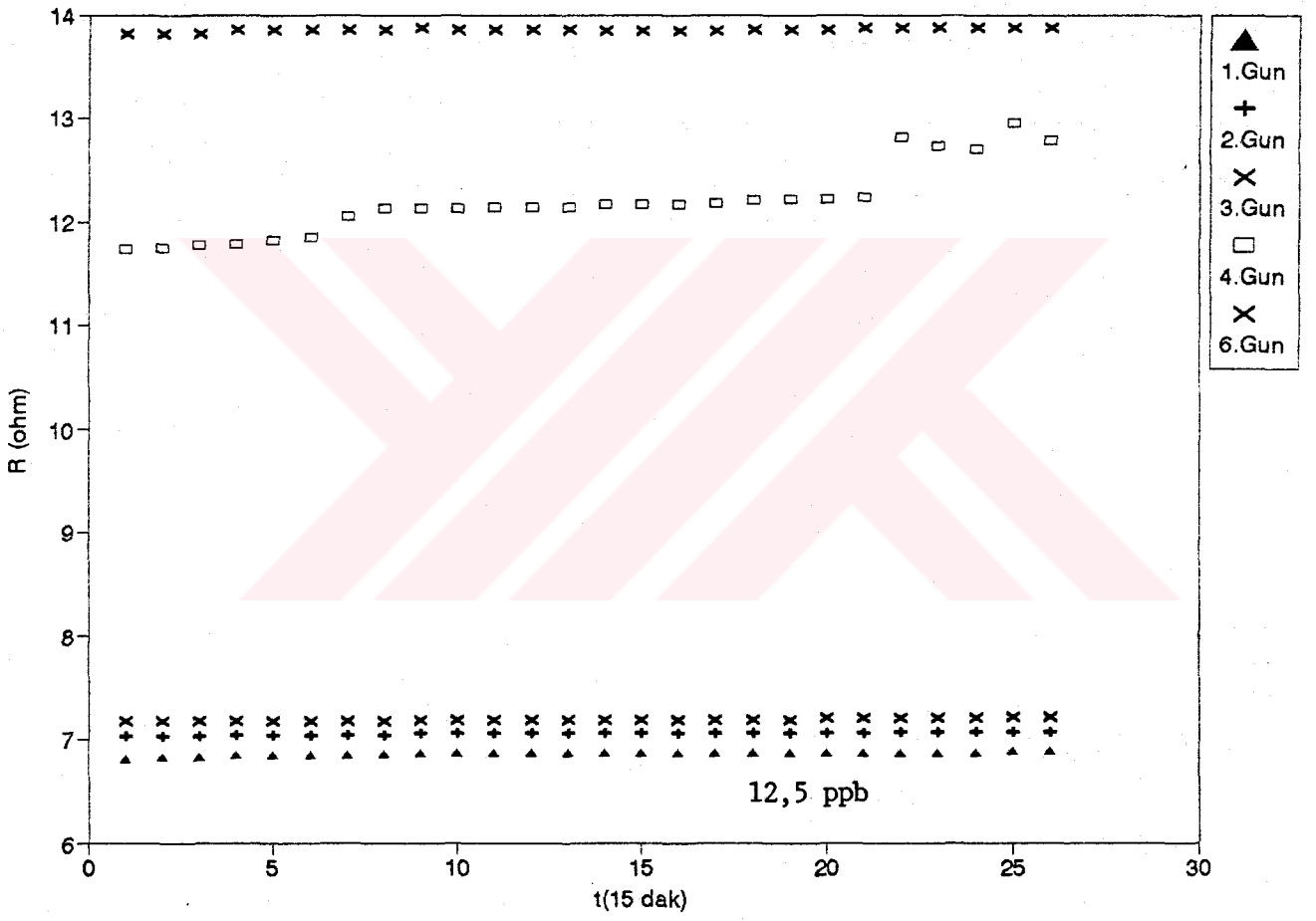
Şekil 6.10.



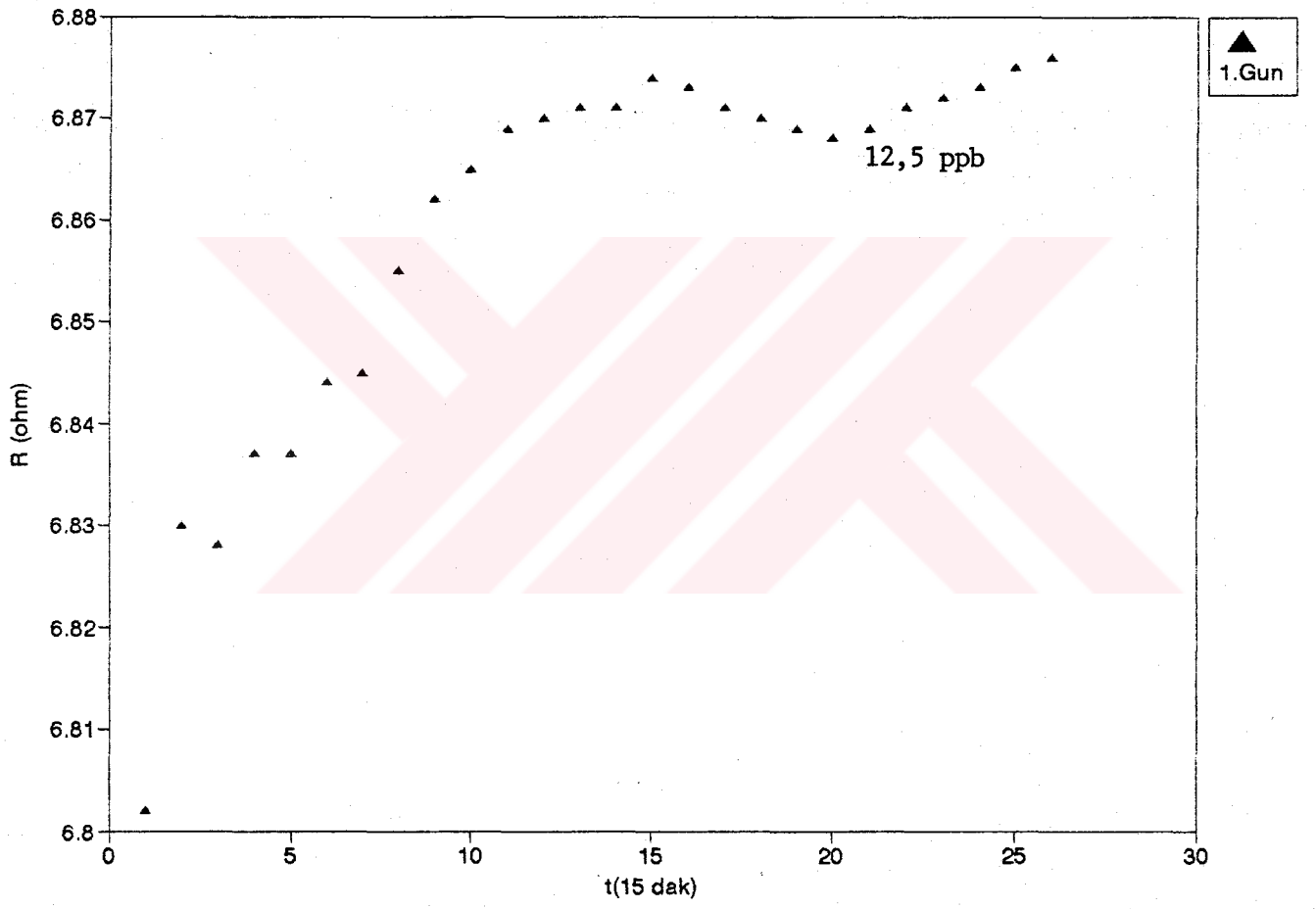
Şekil 6.11.



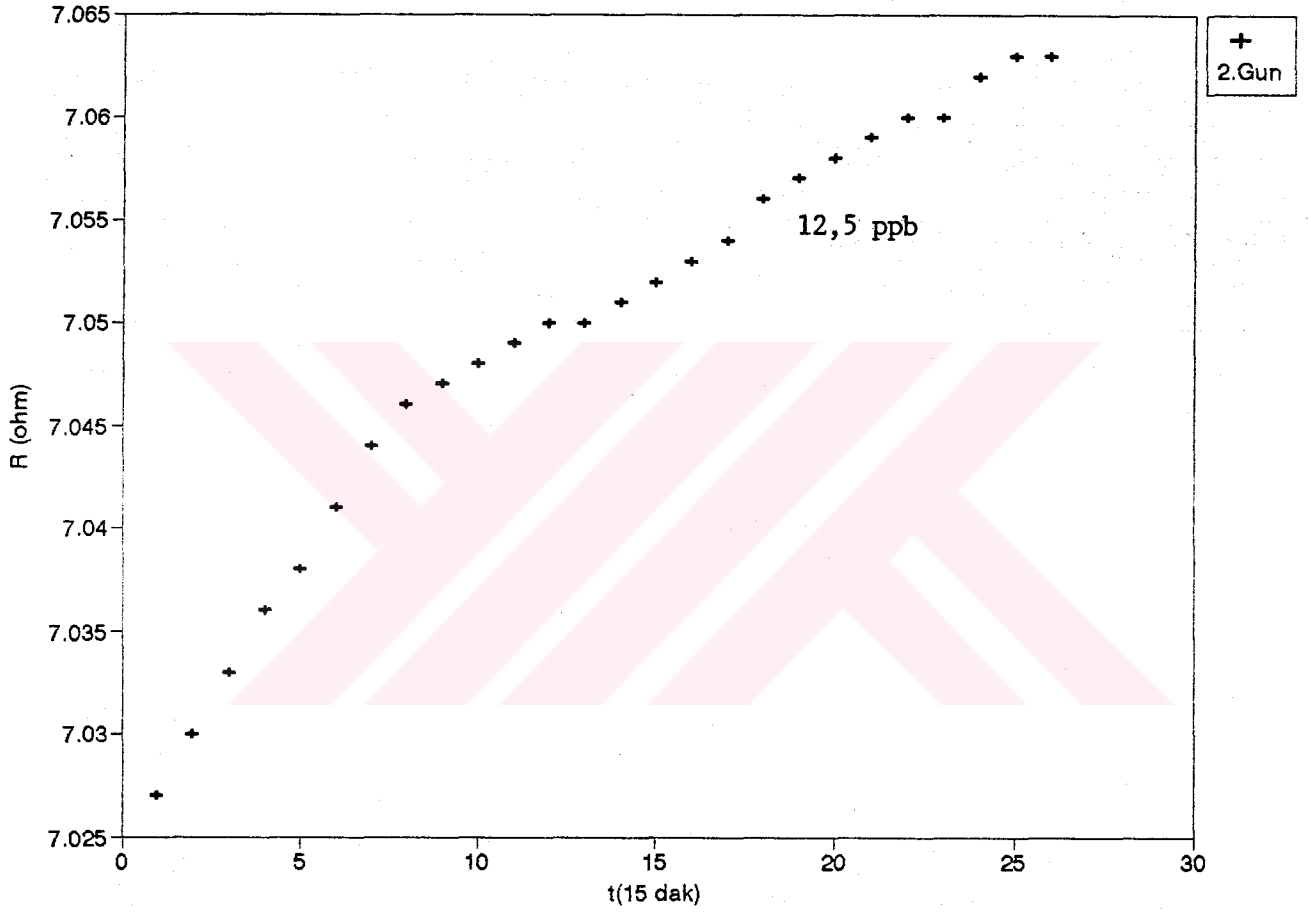
Şekil 6.12.



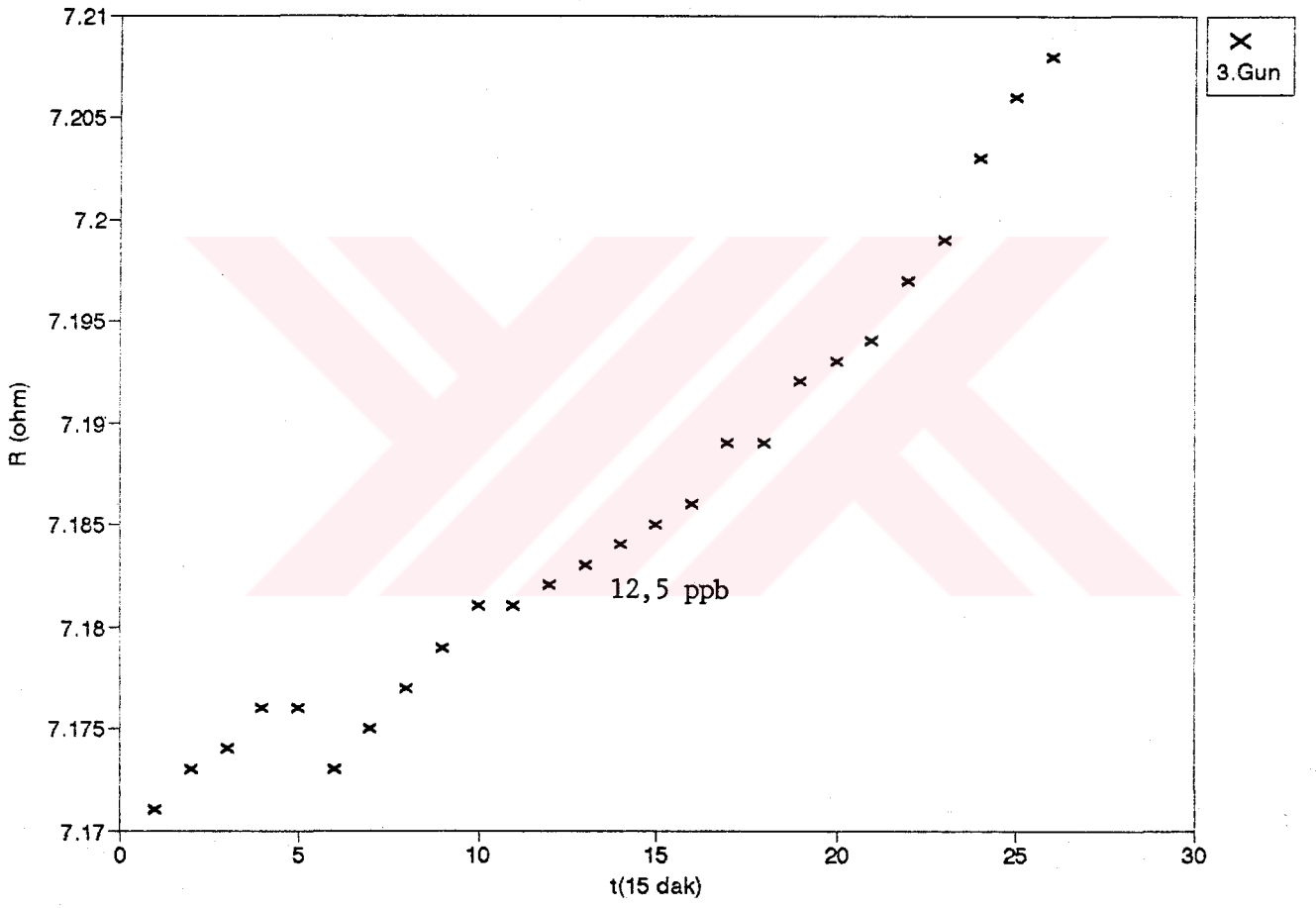
Şekil 6.13.



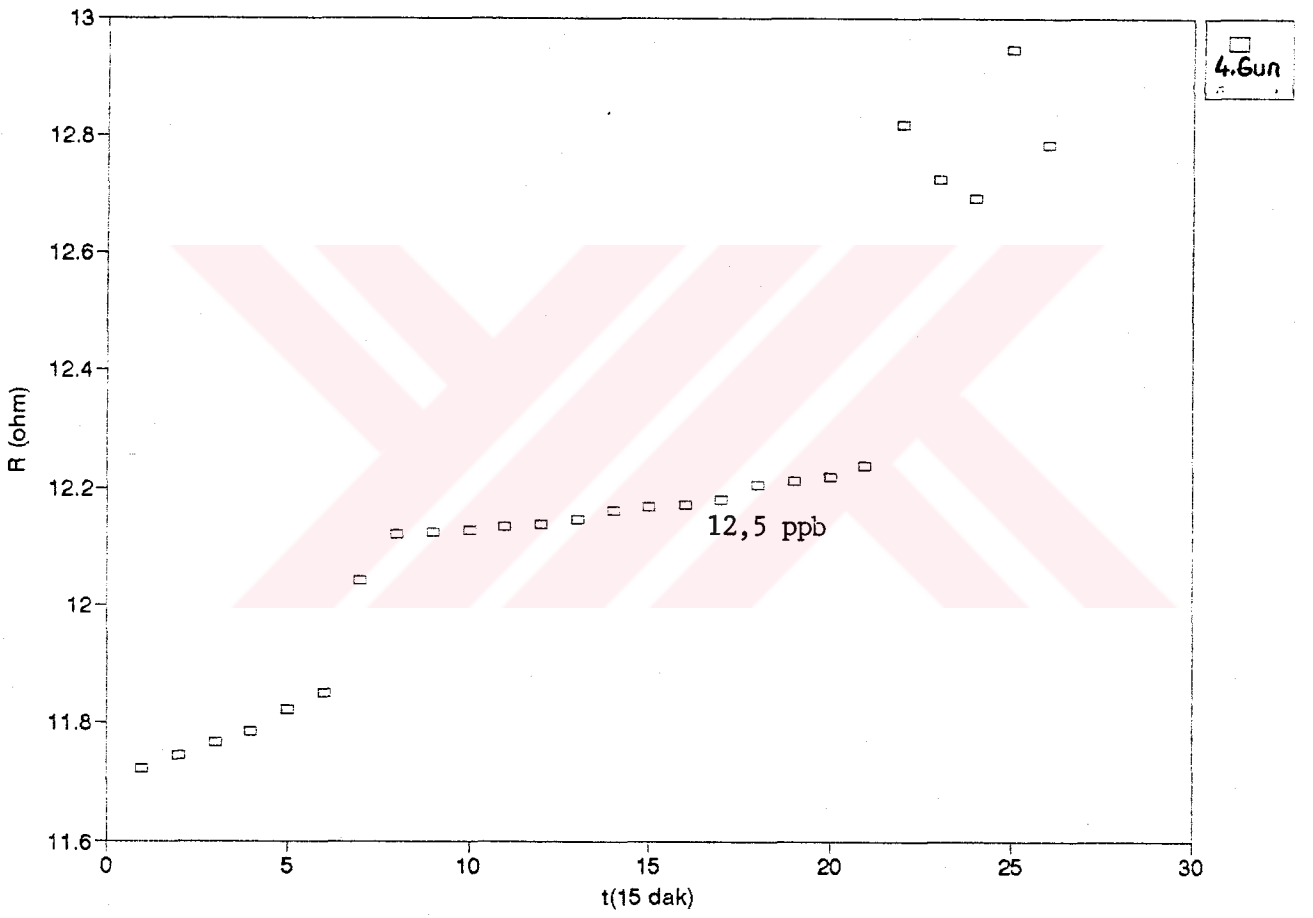
Şekil 6.14.



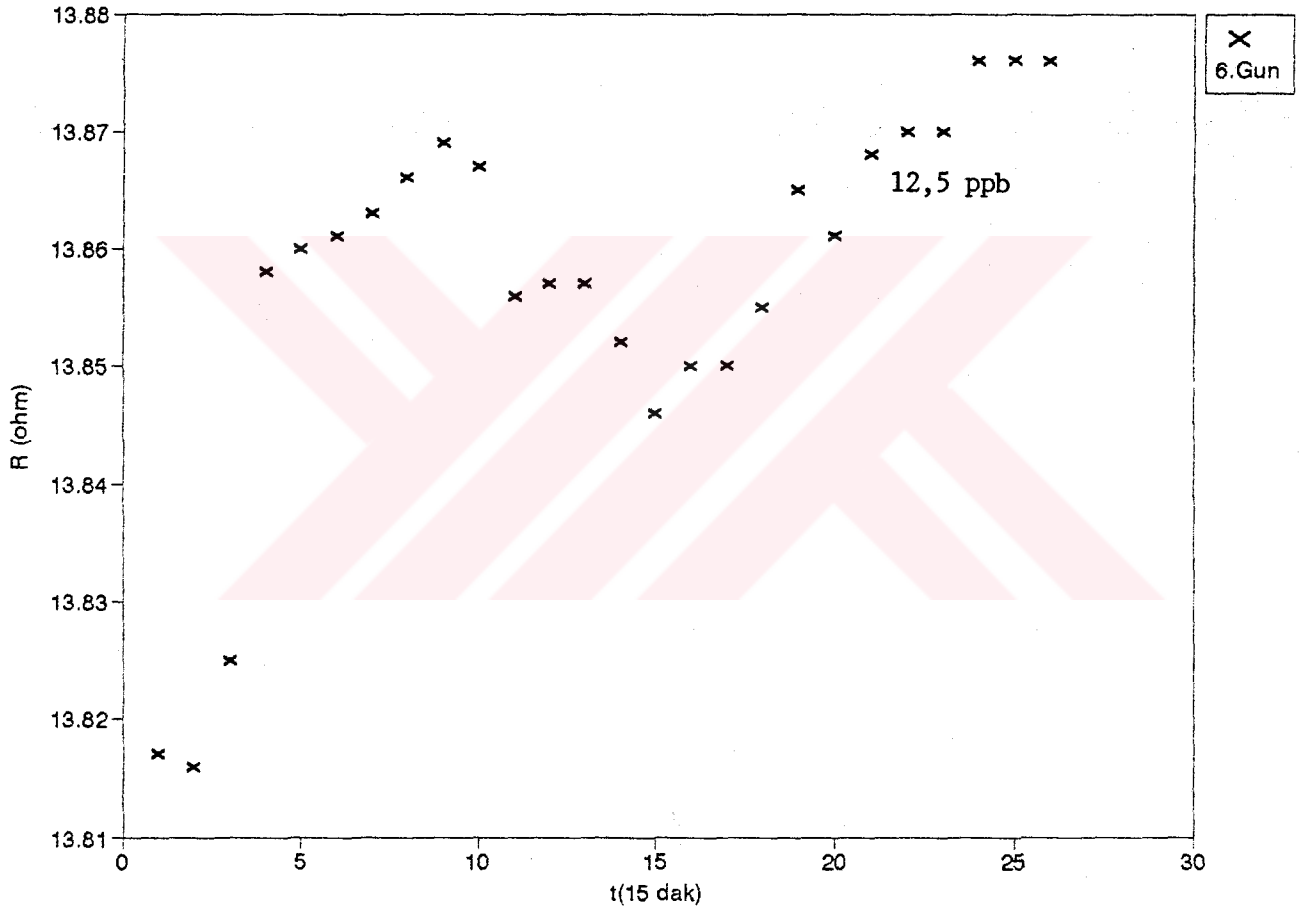
Şekil 6.15.



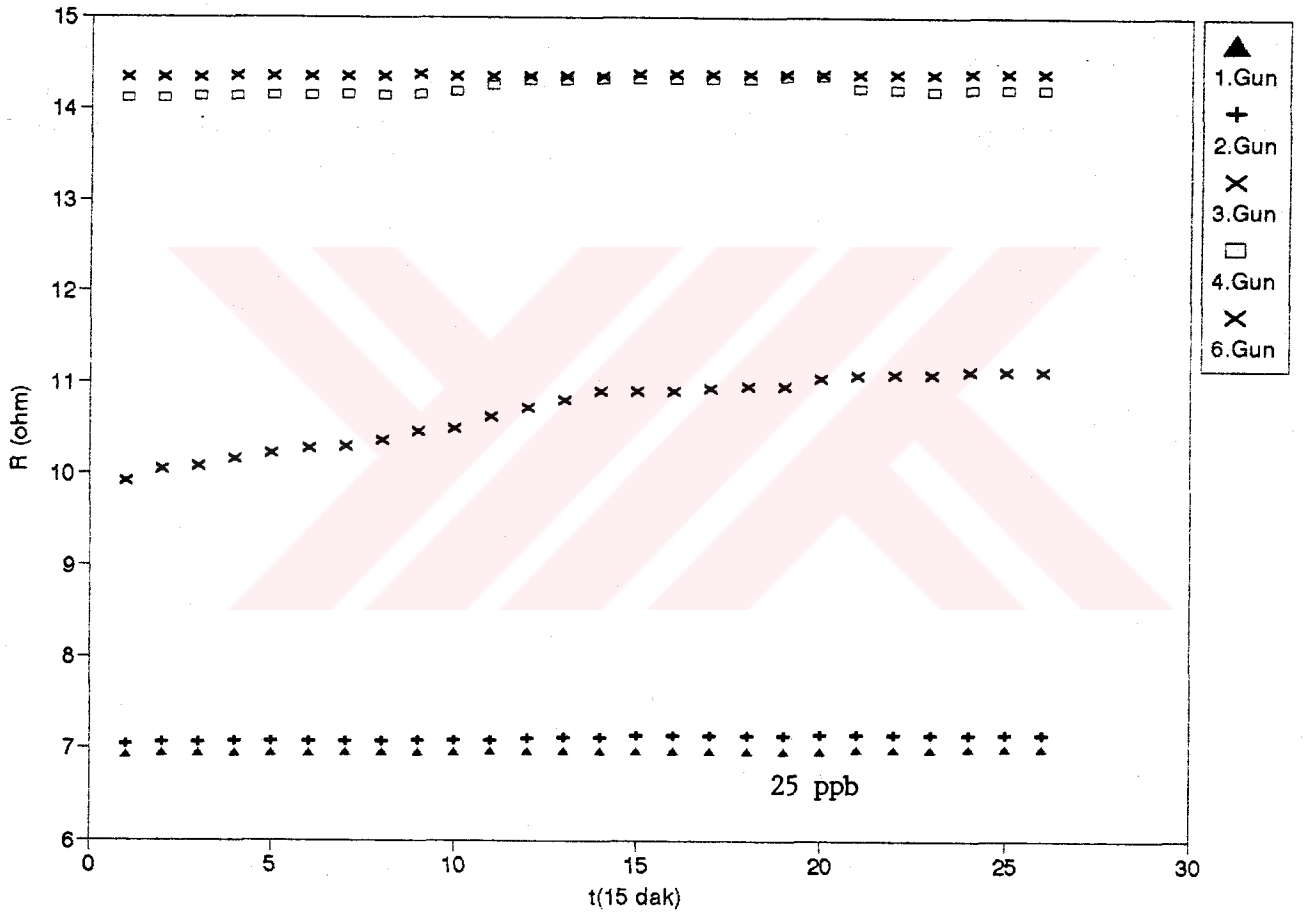
Şekil 6.16.



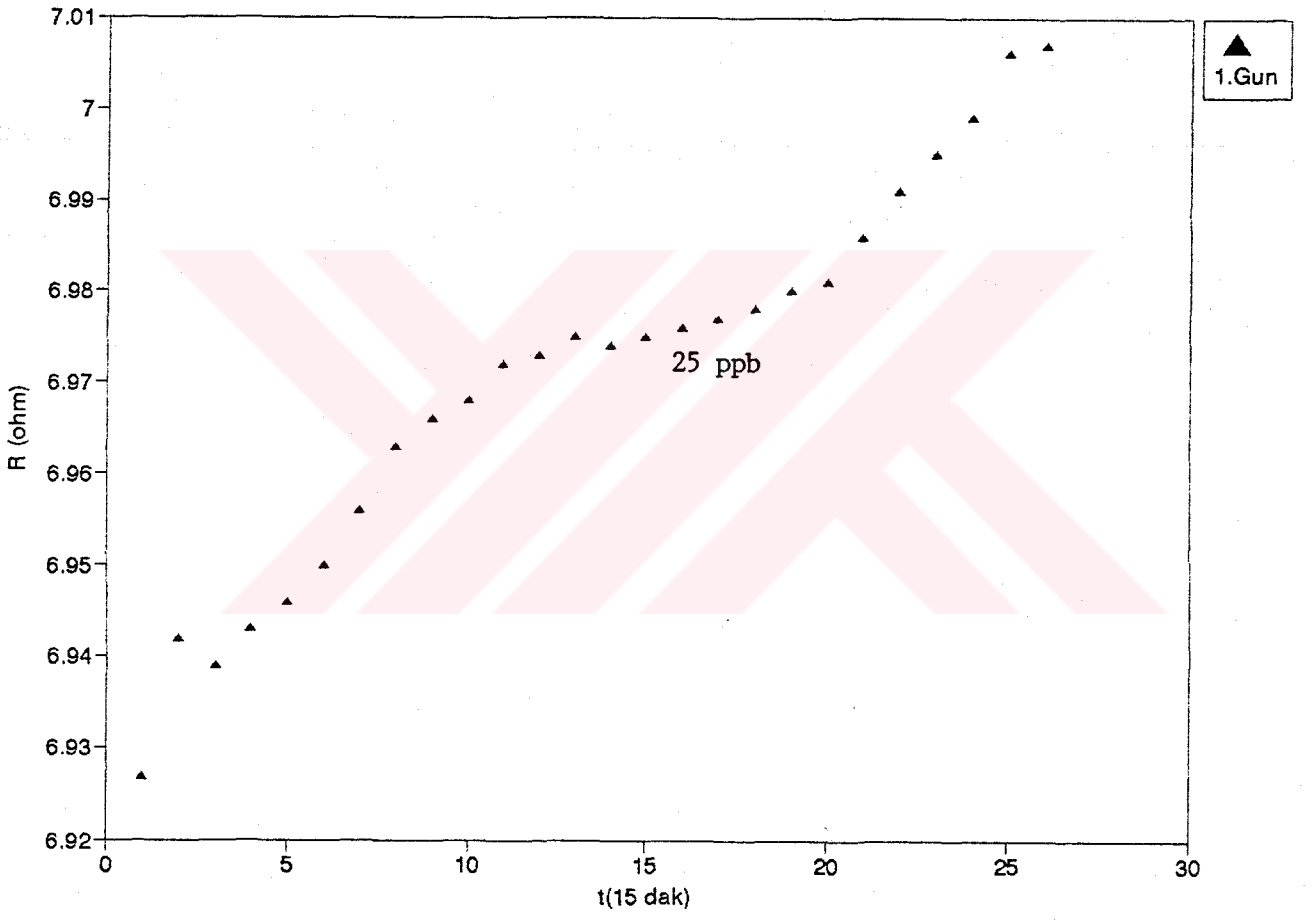
Şekil 6.17.



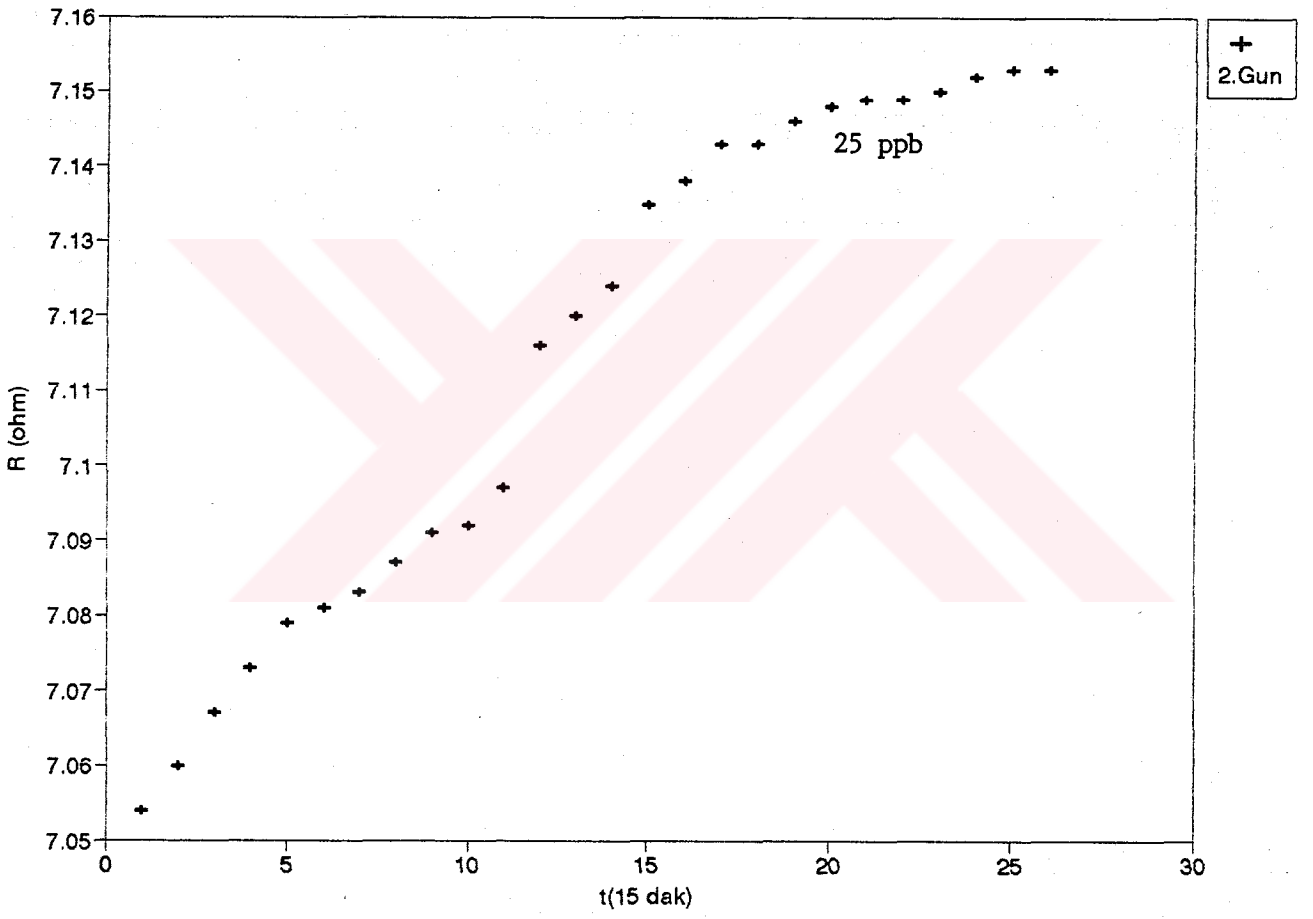
Şekil 6.18.



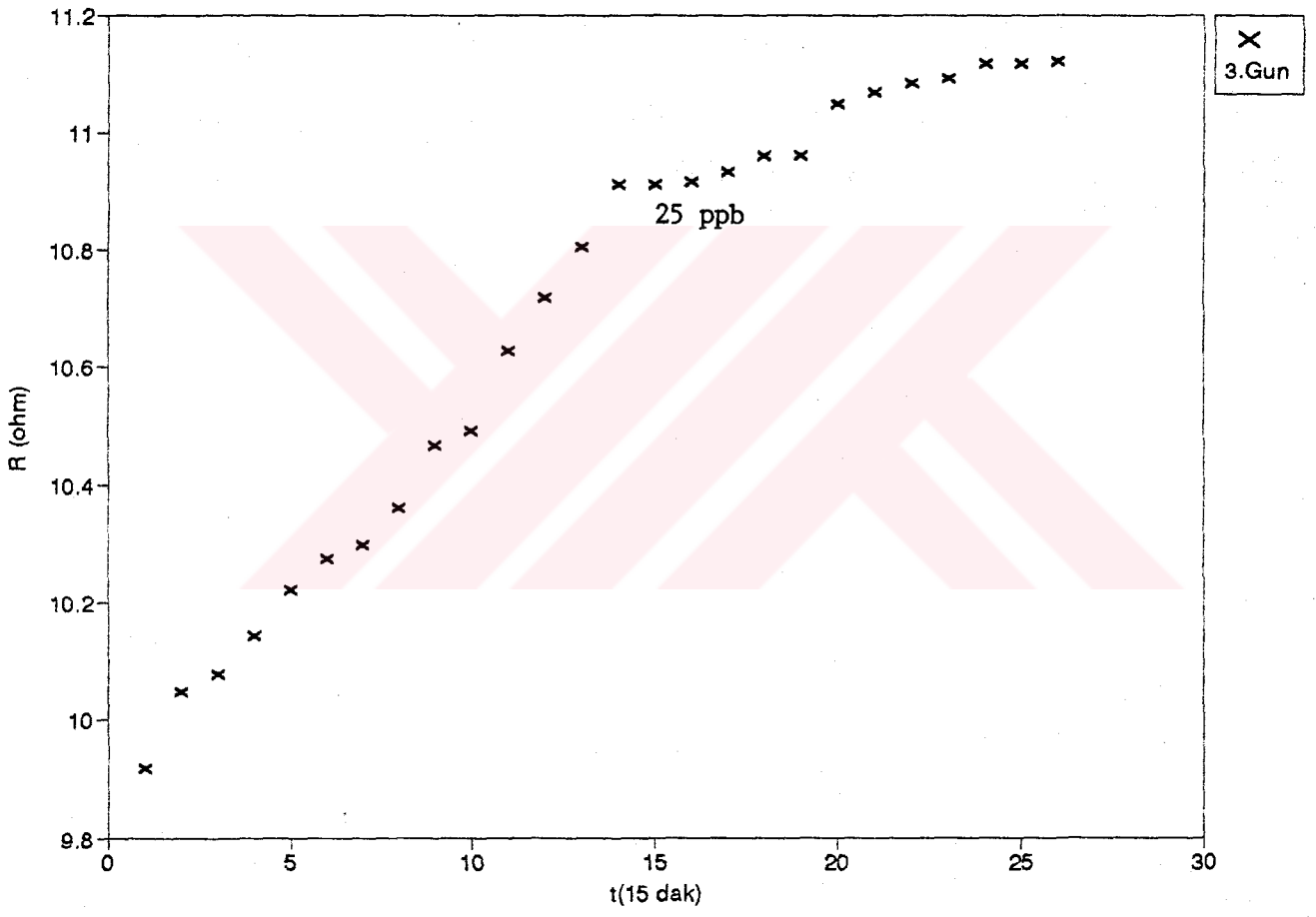
Şekil 6.19.



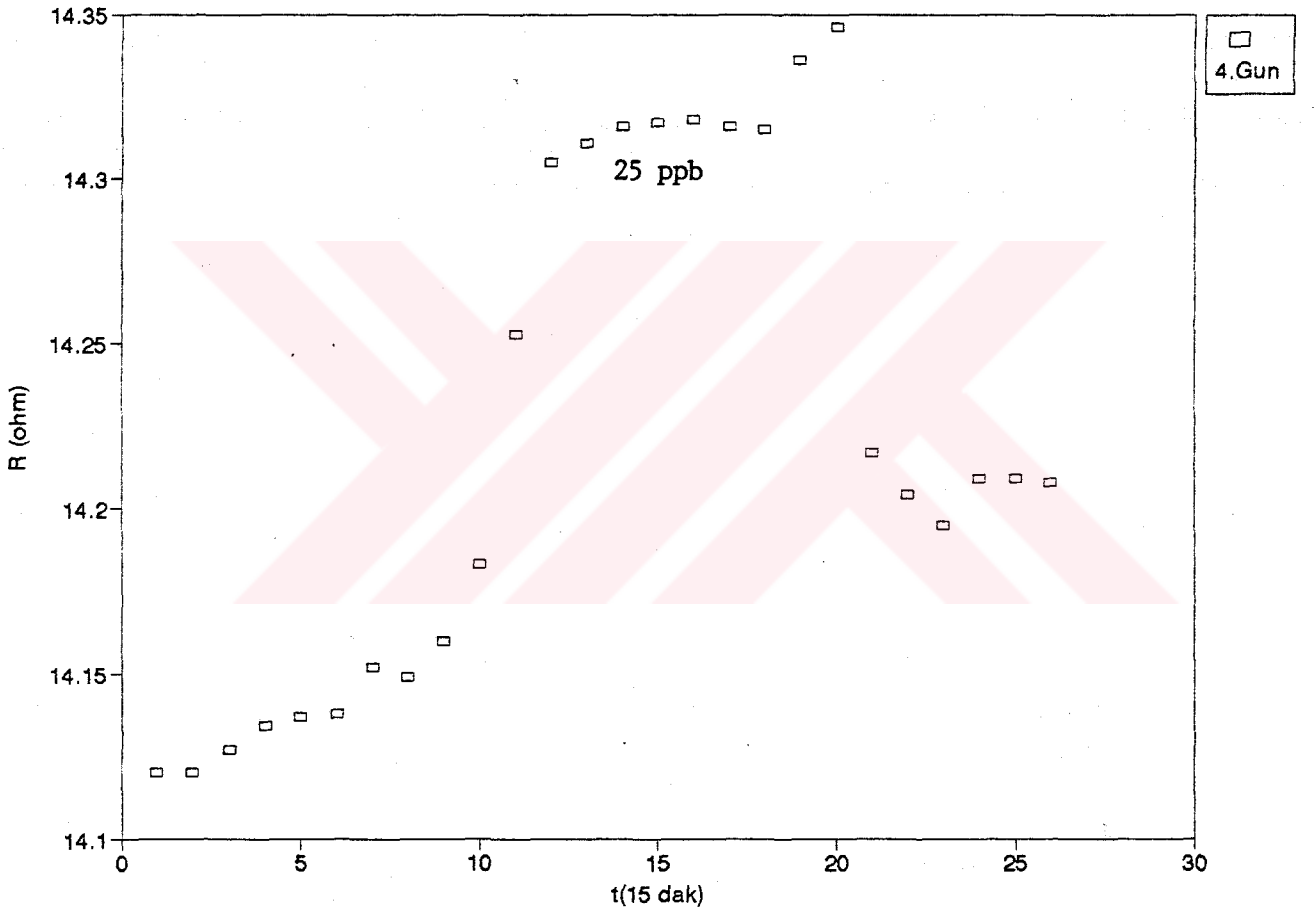
Şekil 6.20.



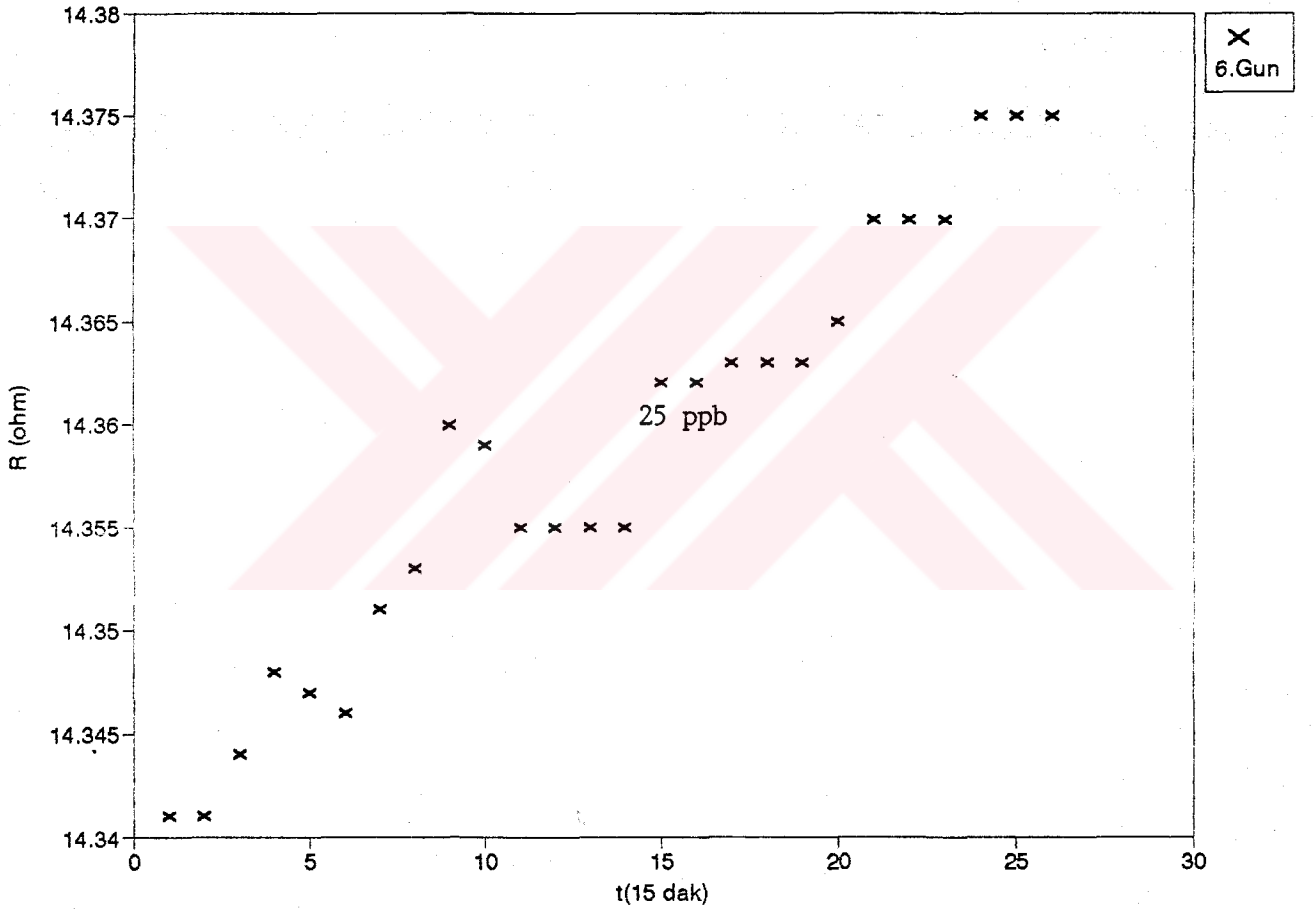
Şekil 6.21.



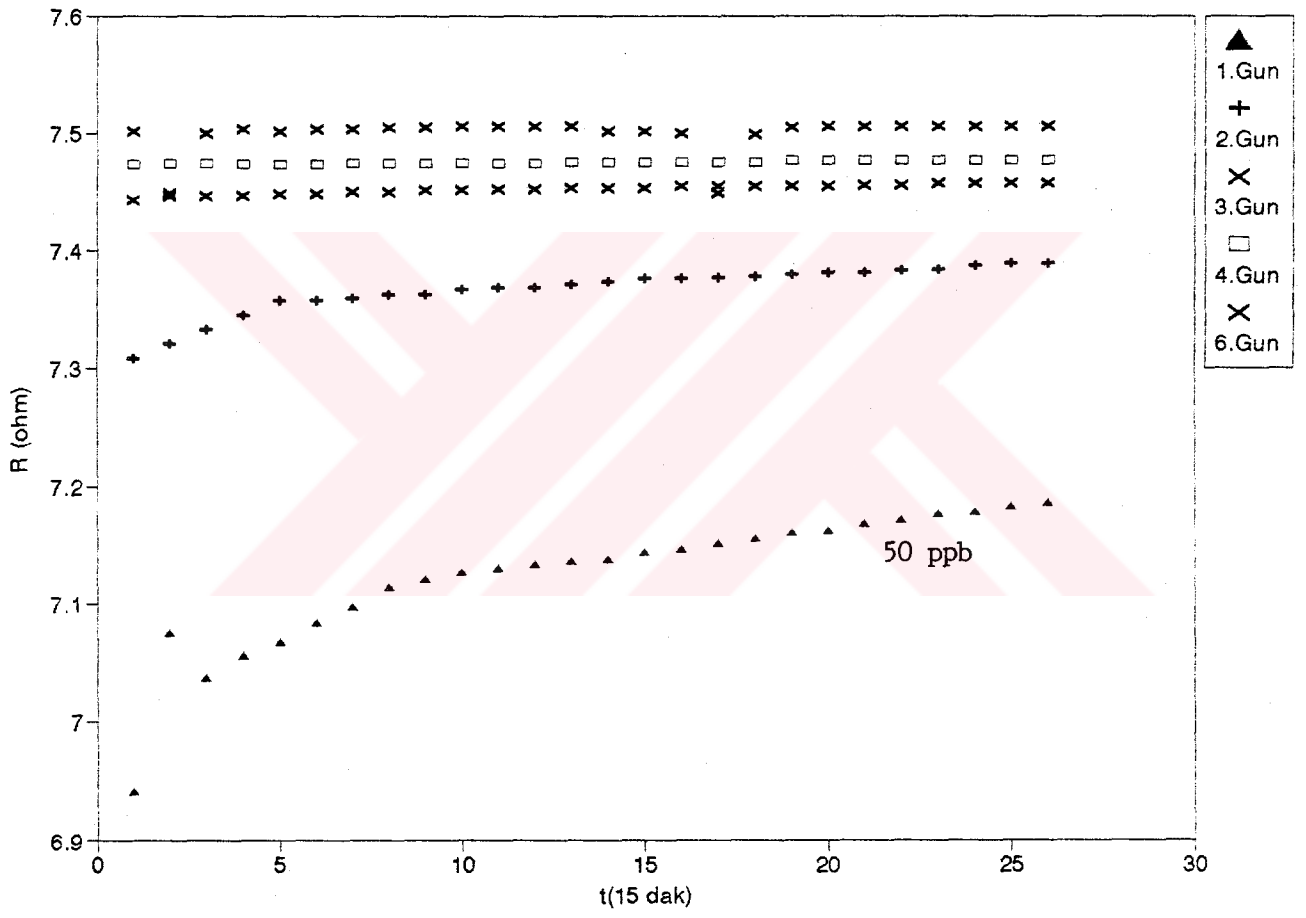
Şekil 6.22.



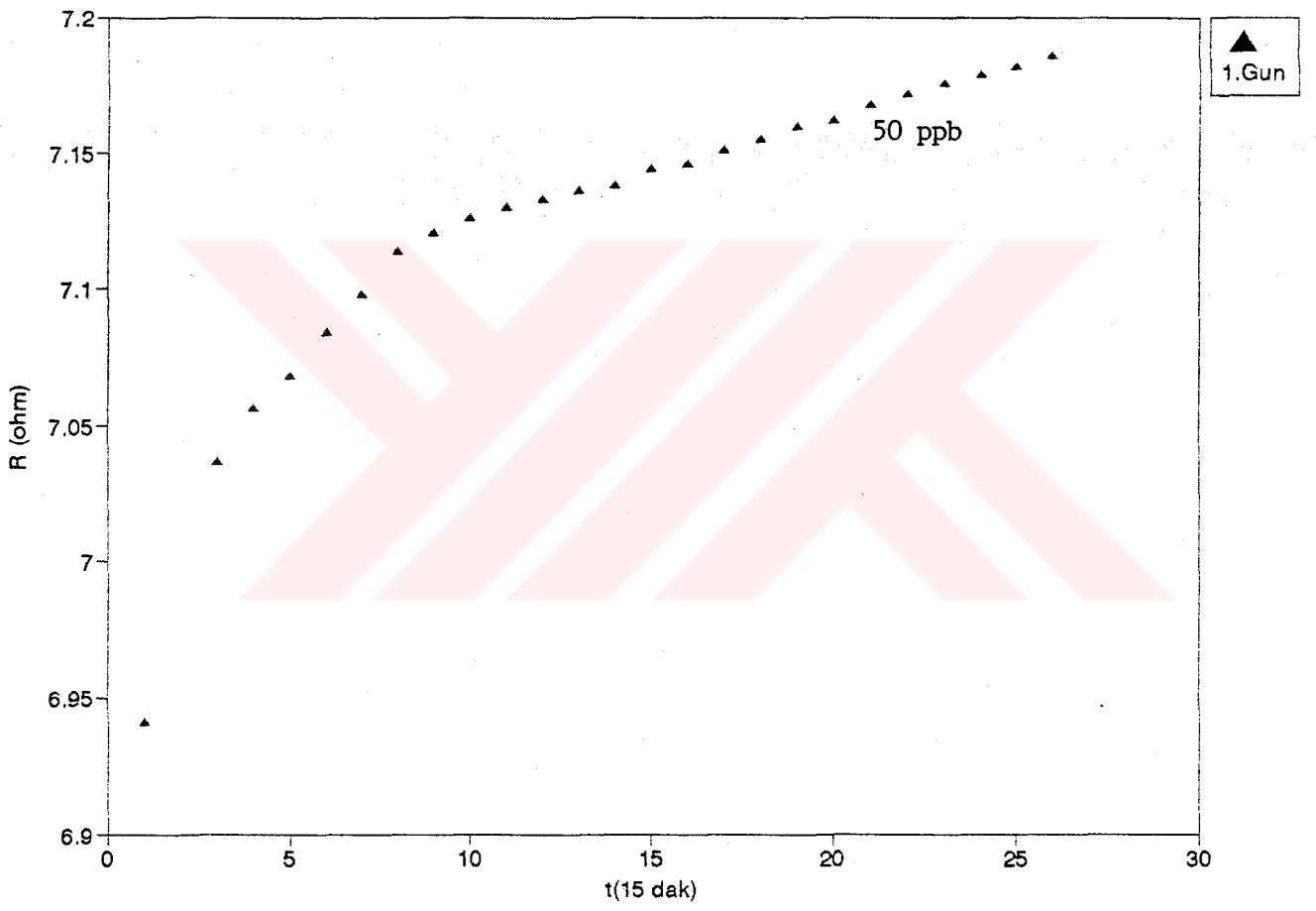
Şekil 6.23.



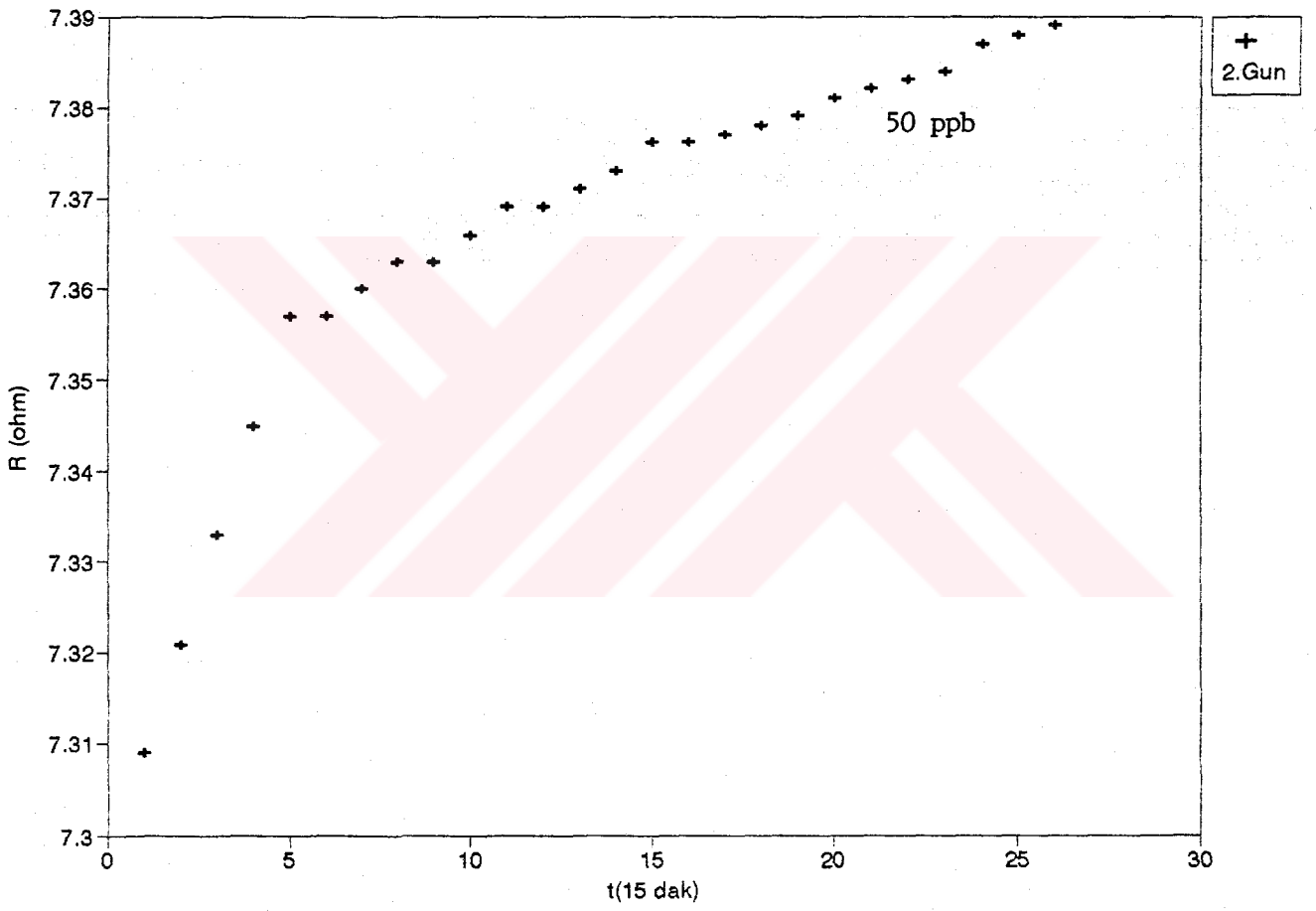
Şekil 6.24.



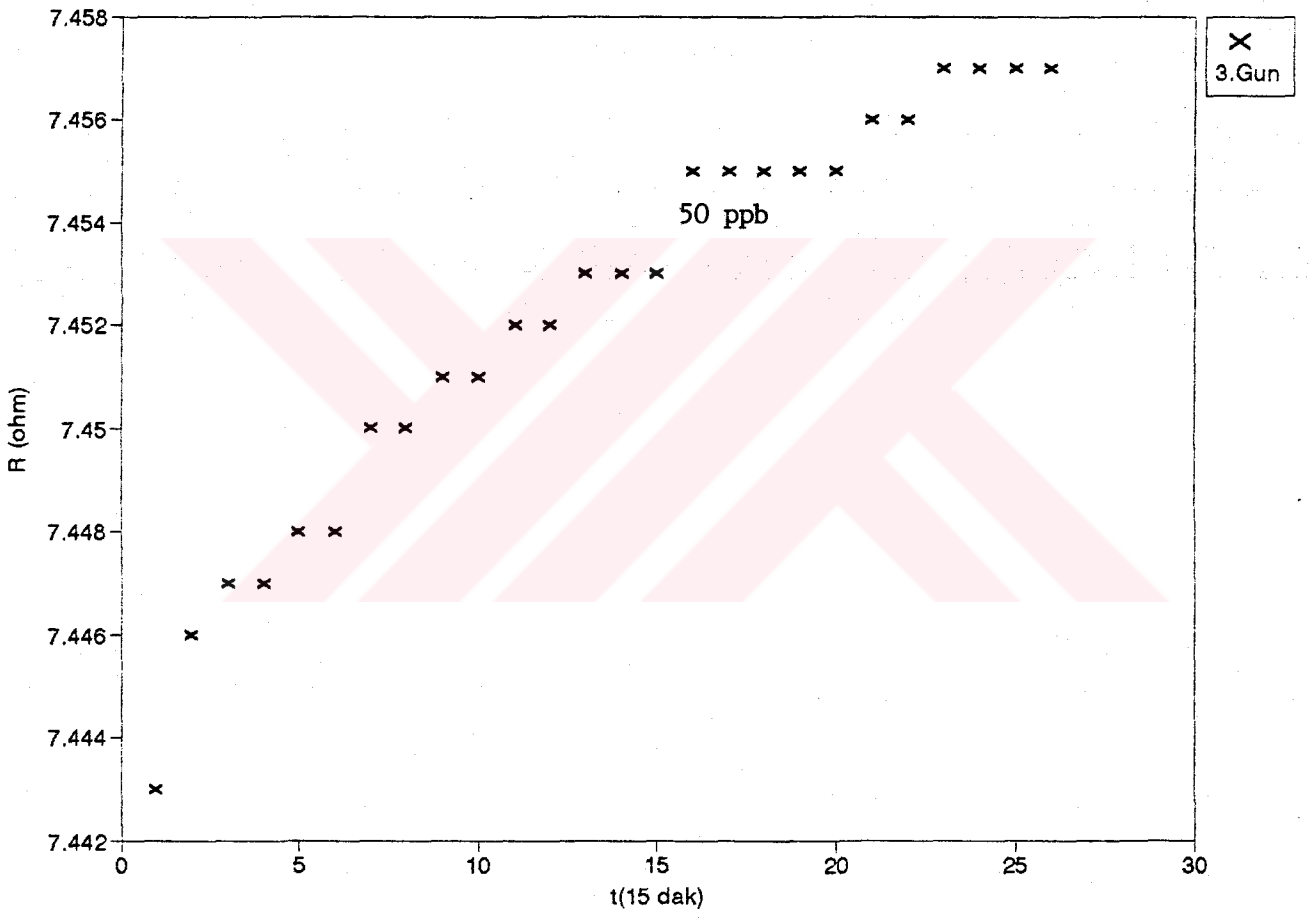
Şekil 6.25.



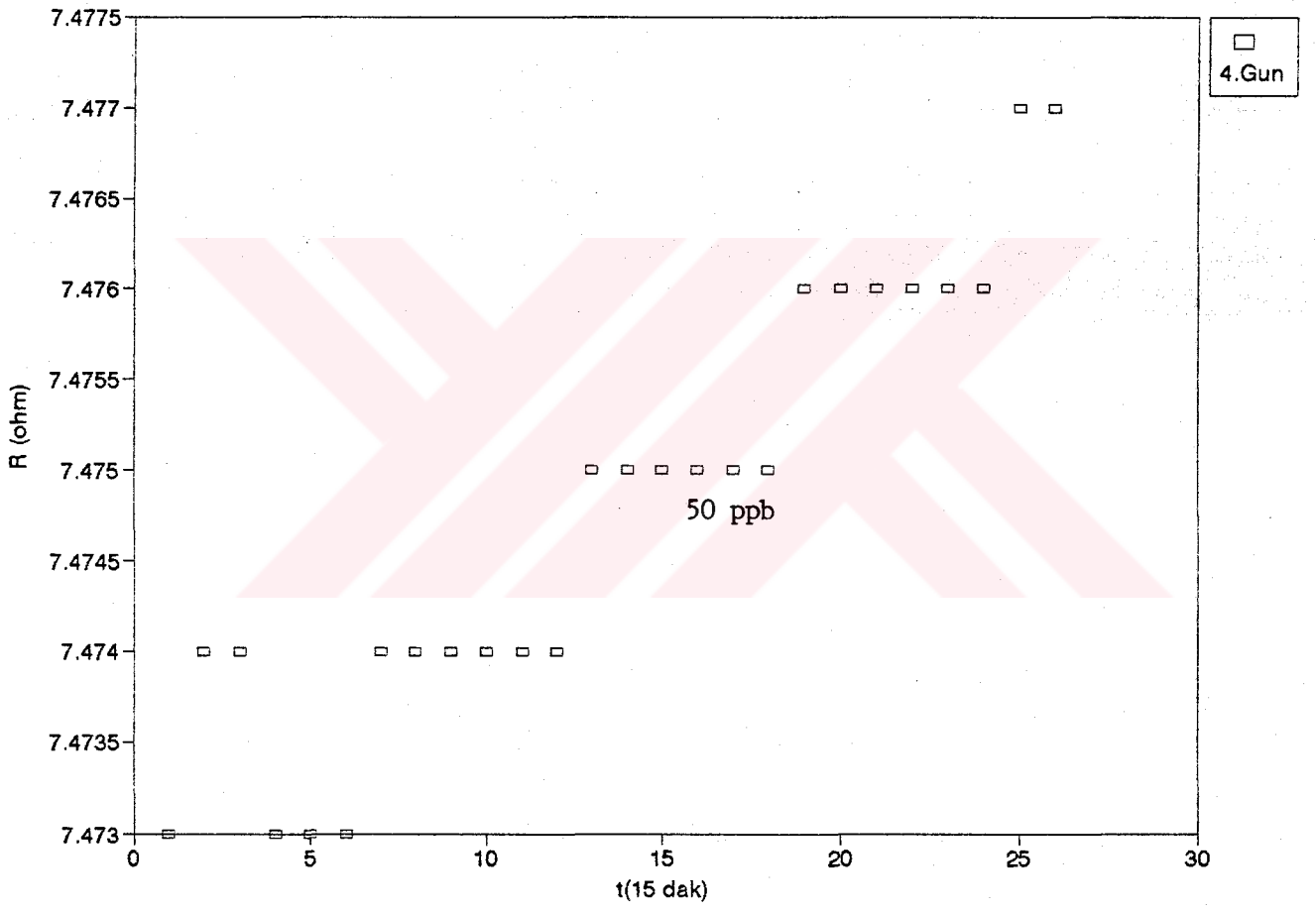
Şekil 6.26.



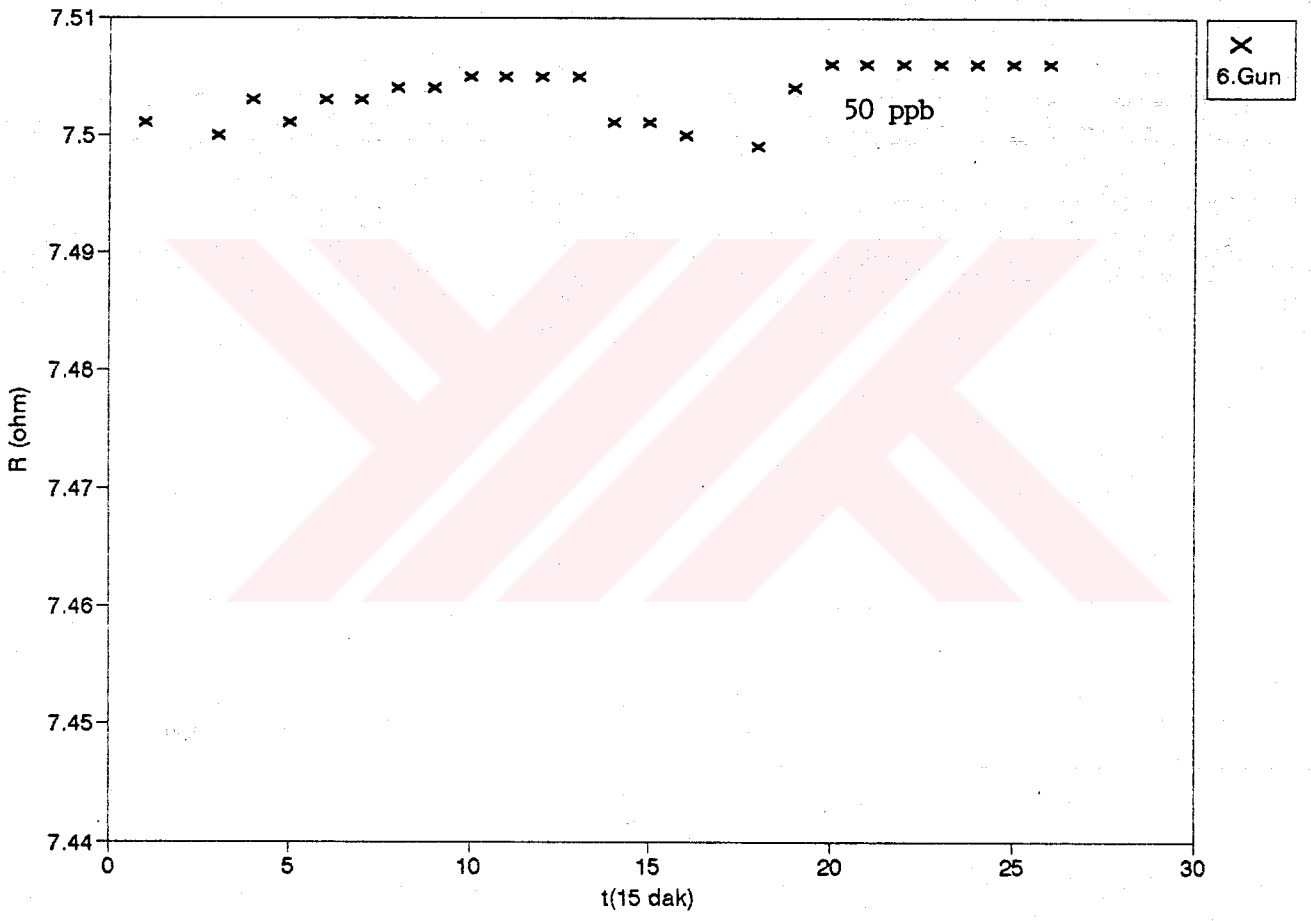
Şekil 6.27.



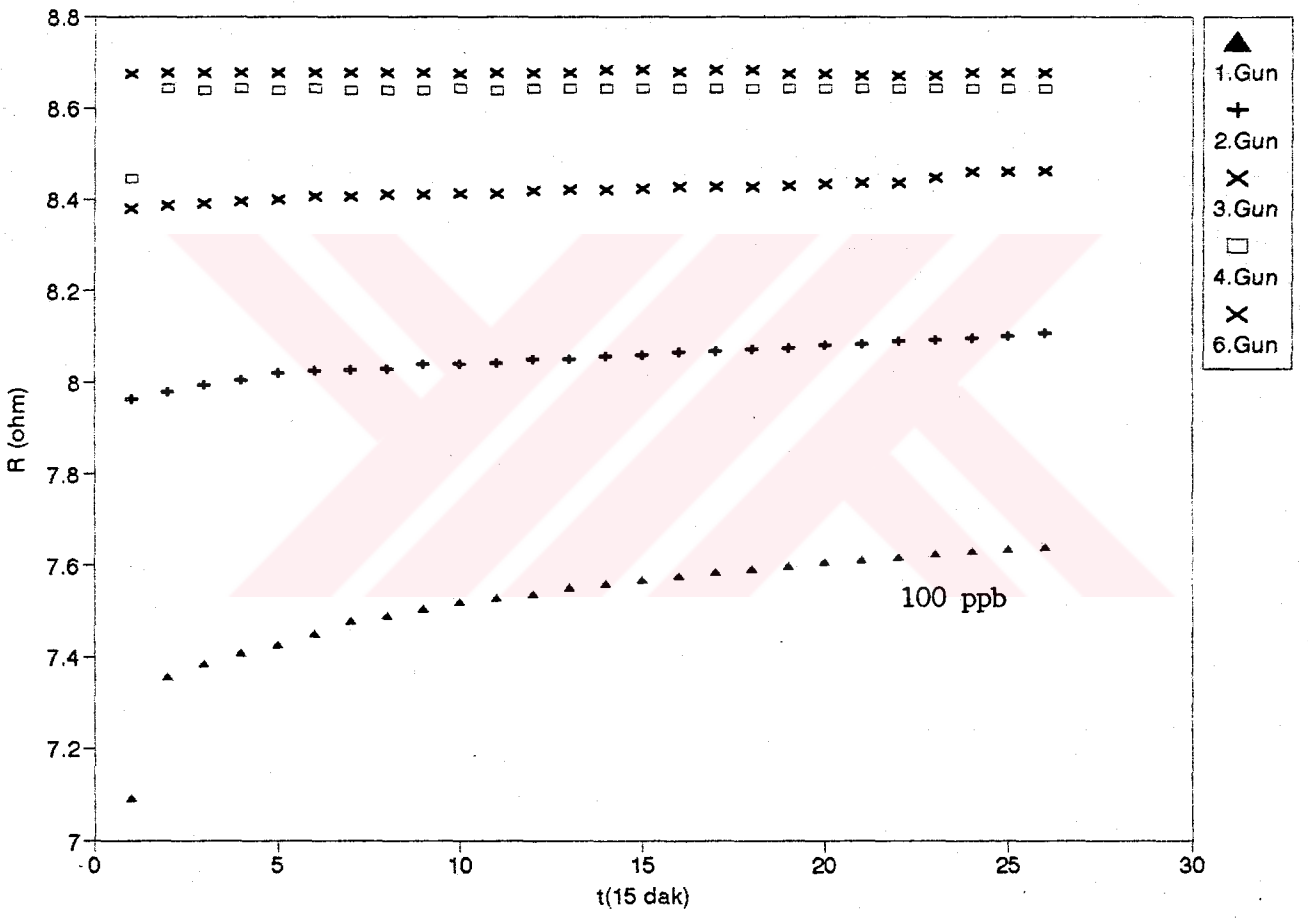
Şekil 6.28.



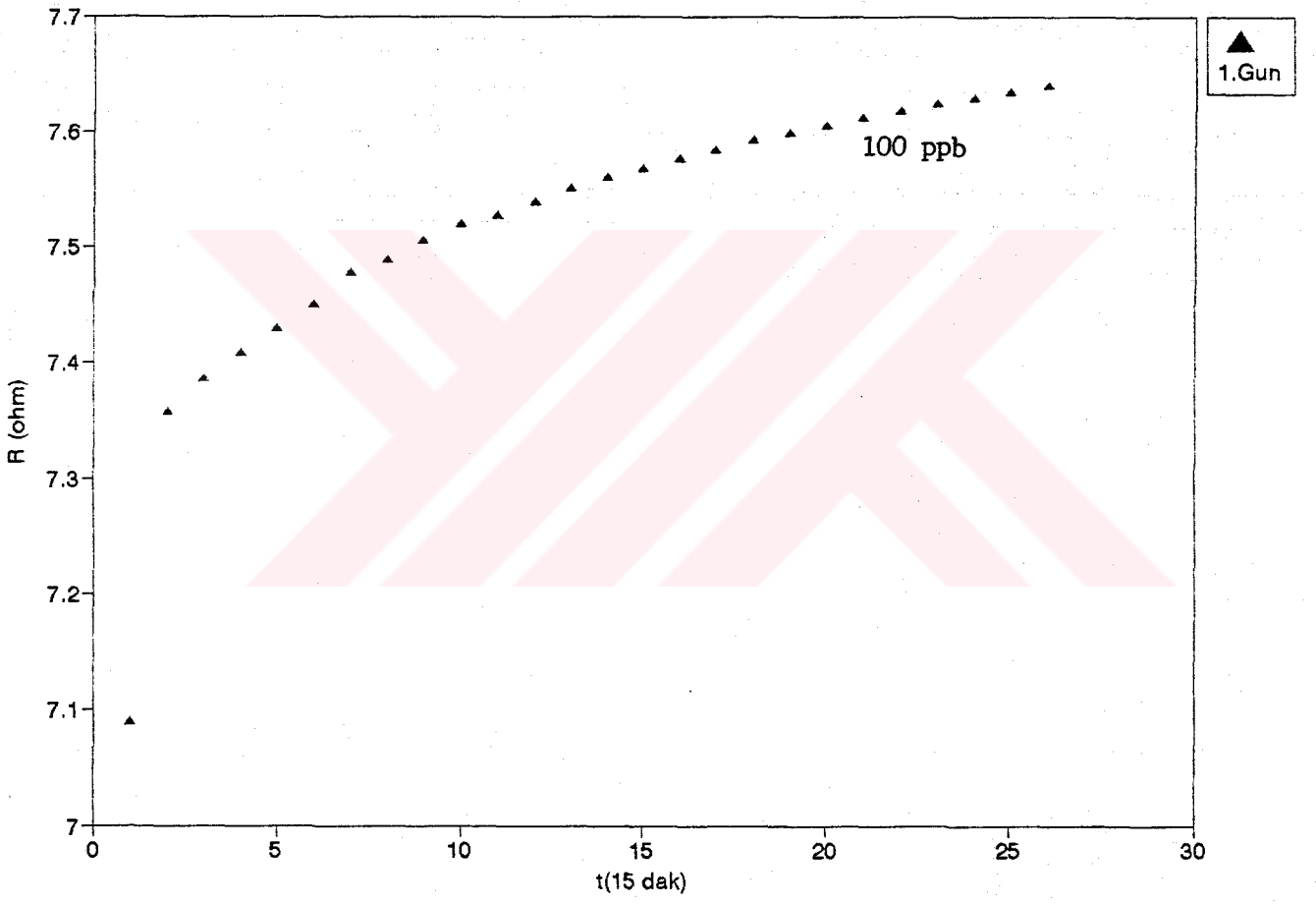
Şekil 6.29



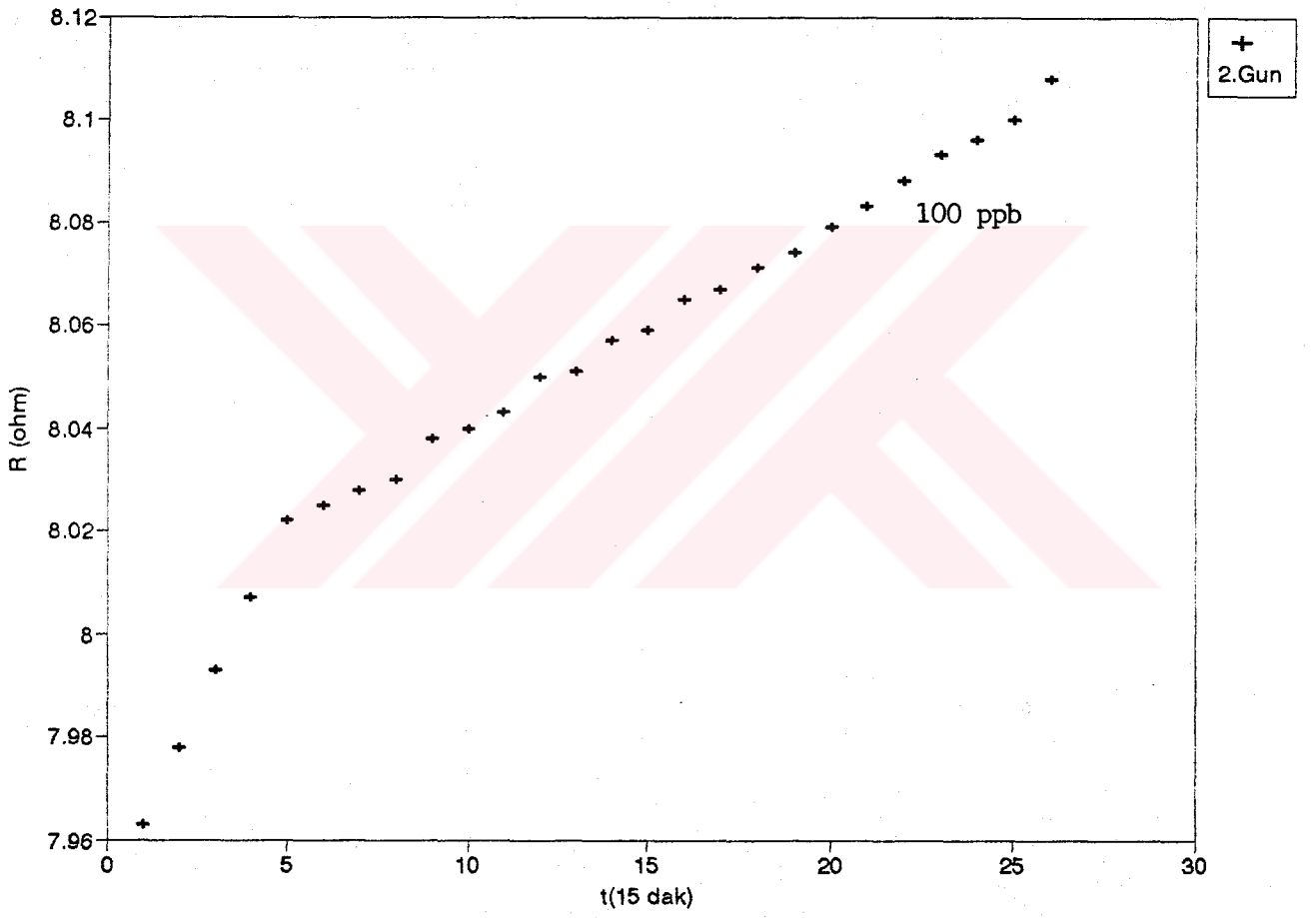
Şekil 6.30.



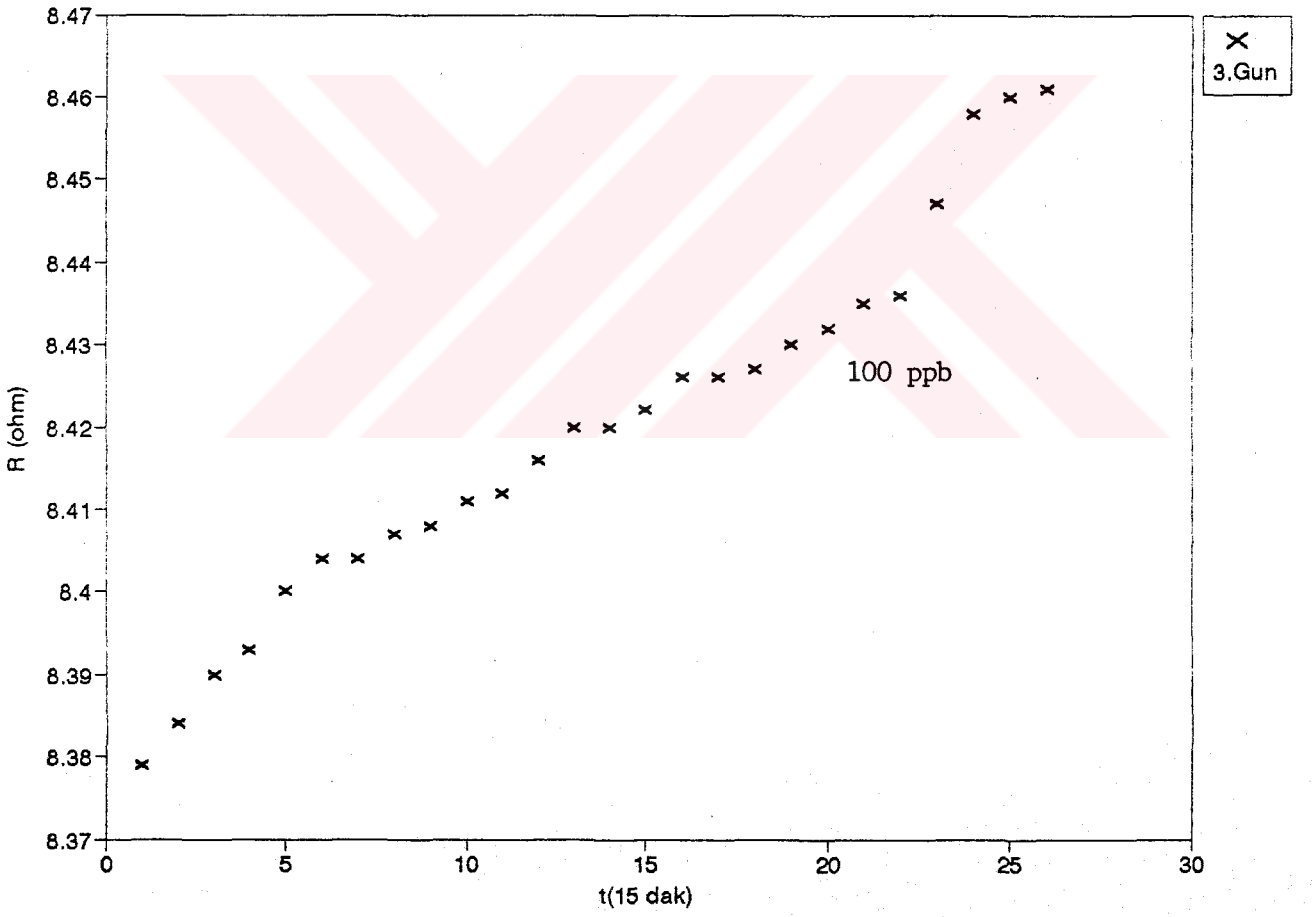
Şekil 6.31.



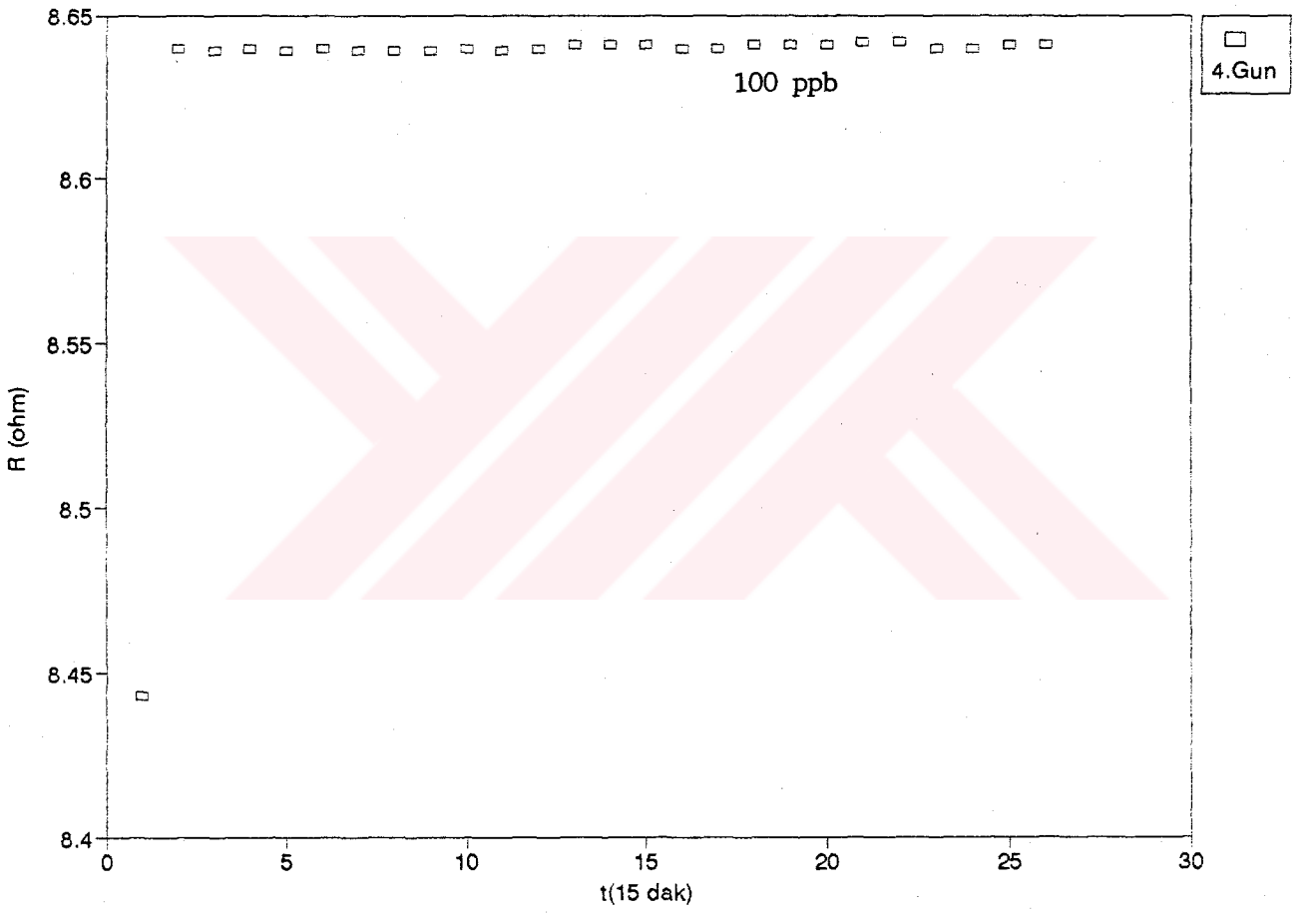
Şekil 6.32.



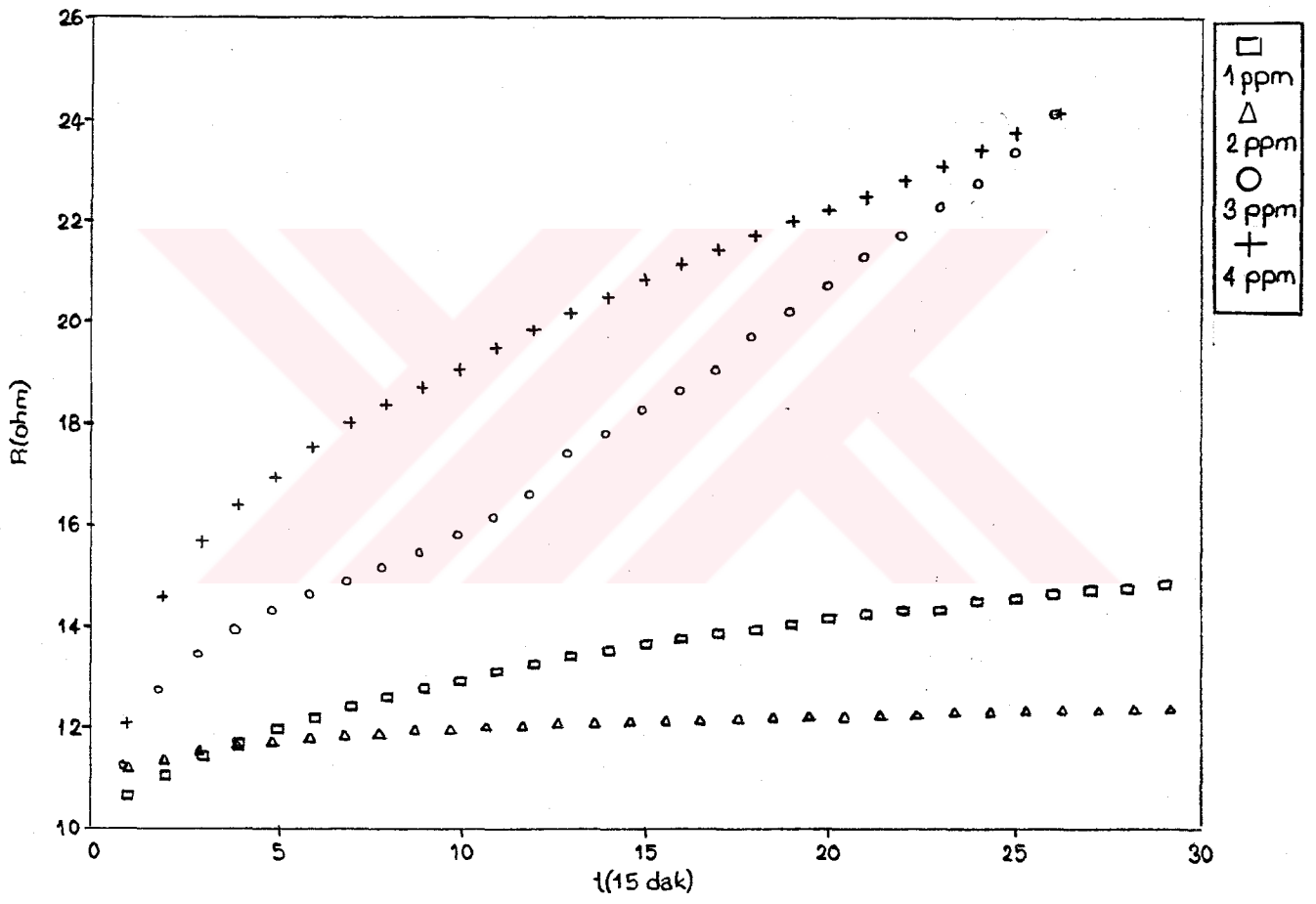
Şekil 6.33.



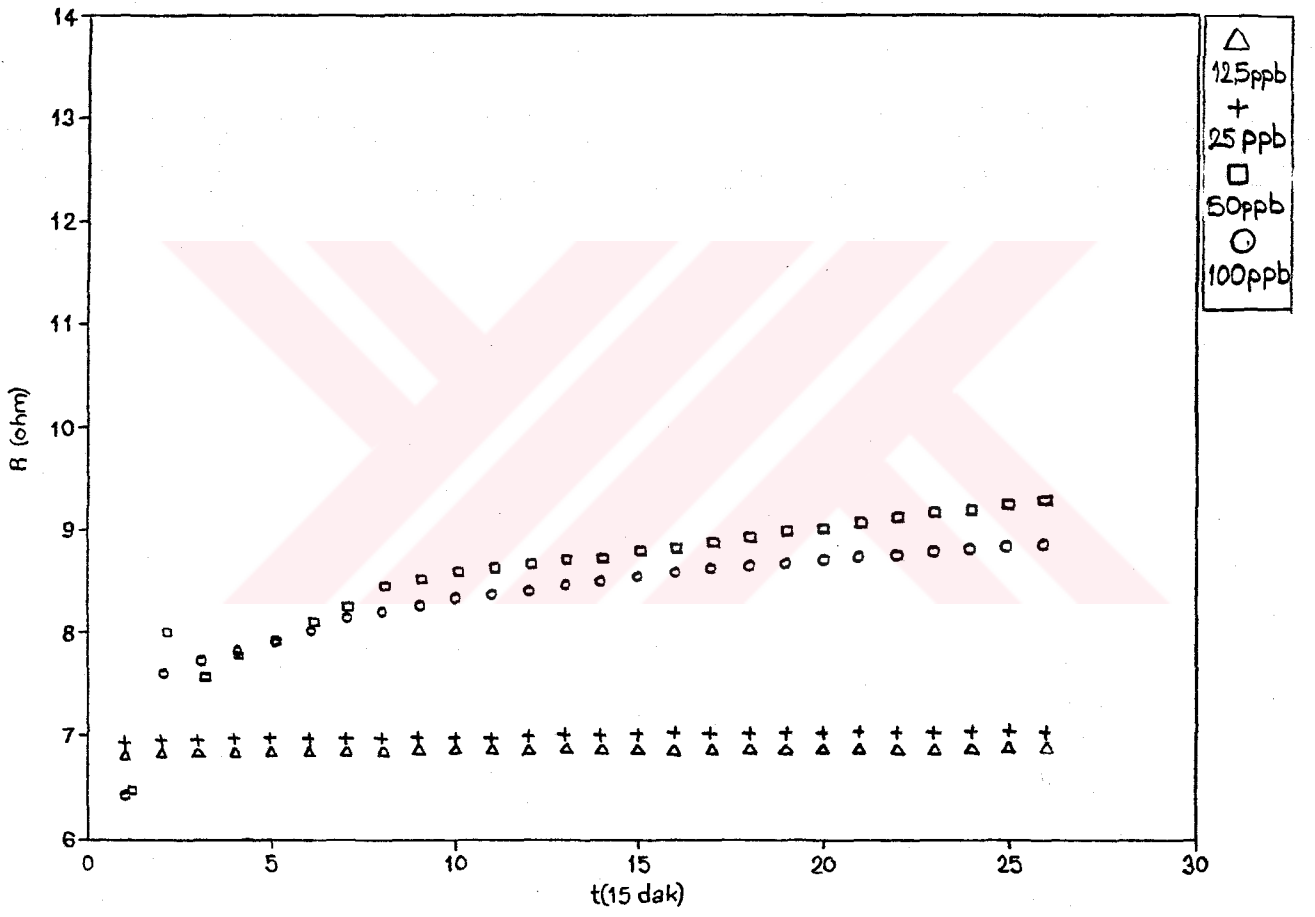
Şekil 6.34.



Şekil 6.35.



Şekil 6.36.



Şekil 6.37.

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

TÜBİTAK'daki Perkin-Elmer 50A Mercury Analyzer Analiz sistemi kullanılarak çalışılan örneklerden 2 tanesinde cıva miktarı tayin edildi. 50 ppb ve 100 ppb lik çözeltilerin kullanılmadan önce ve kullanıldıktan sonra içerdiği cıva miktarları tayin edildi.

Standartlar	Absorbans
10 ppb	0.45
30 ppb	1,20
50 ppb	2,50
70 ppb	3,25
Örnekler	Absorbans
50 ppb (kullanılmadan)	7,7
100 ppb (kullanılmadan)	15,4
50 ppb (kullanıldıktan sonra)	0,24
100 ppb (kullanıldıktan sonra)	0,26

Tablo 6.1.

Sonuçlar kullanılan çözeltilerde cıva miktarının hemen hemen yok olduğunu göstermektedir. Kullanılan çözeltilerde cıva miktarının azalması cıvanın hemen hemen tamamının film tarafından depolandığını göstermektedir. Böylece, kümülatif miktar tayini mümkün olmuştur.

7. BÖLÜM - TARTIŞMA VE SONUÇ

Aynı cins atomlardan oluşan ideal örgüye rastgele katılmış safsızlık atomları örgü periyodikliğini bozar ve bu bozulma taşıyıcıların saçılmasına neden olur, elektriksel direnç artar.

Bu çalışmada ince film vakumda (10^{-5} torr) buharlaştırma yöntemiyle elde edildikten sonra "ppm" ve daha sonra "ppb" mertebesindeki konsantrasyonlarda direnç değişimi gözlemlendi. Direncin konsantrasyonla değişimi incelendi. (Şekil 6.36 ve Şekil 6.37).

"ppm" mertebesindeki çözeltilerde konsantrasyon arttıkça filmlerde bozulmalar oluştu. Direnç değişimi gözlenemediğinden tekrar film elde edilerek "ppb" mertebesinde çözeltilerle çalışıldı. Ayrıca "ppm" mertebesindeki çözeltilerde direnç değişimi çok hızlı, "ppb" mertebesindeki çözeltilerde ise yavaştı. 12,5 ppb konsantrasyona kadar inilebildi.

"ppb" mertebesindeki çözeltilerin kullanılmadan önce ve kullanıldıktan sonra absorbanans değerleri TÜBİTAK Araştırma Merkezinde soğuk buhar yöntemiyle ölçüldü. Ölçümler çözeltinin kullanıldıktan sonra hemen hemen hiç cıva içermediğini göstermektedir. (Tablo 6.1.) Bu sonuçlar, ince altın filmlerin seyreltik cıva çözeltilerinde kümülatif cıva miktarı tayininde dedektör olarak kullanılabileceğini gösterir.

Filmlerin daha uzun süreli çözeltide kalabilmesi yani dayanıklılığının artması için cam taşıyıcı çok ince bir tabaka halinde krom kaplandıktan sonra altın kaplanması gerekir. Bu şekilde hazırlanan filmler 150°C 'de 0,5 saat fırınlandığında kromun altın ile etkileşmesi önlenmiş olur. Ayrıca film kalınlığı arttıkça cıvanın filme girginliği azalacağından cıva miktarının adsorbsiyonu için geçen zaman artar.

Cıvanın filme girginliğini azaltmak ve absorbsiyonun kısa sürede gerçekleşmesini sağlamak için ortalama serbest yoldan büyük olmak üzere ince filmler tercih edilmelidir.

Şekil 6.36 ve Şekil 6.37 incelendiğinde yaklaşık 1 saat 15 dakika sonra eğrilerin birbirinden ayrıldığı görülür. Filmin başlangıç direncini okuduktan sonra en az 1 saat çözeltide tutup direncini okumakla konsantrasyon tayin edilebilir.

Lucas modeline göre altın filmin üzerinde oluşan ince tabakada ortalama serbest yolun, orjinal altın filminkine göre çok kısa olduğu, Mitchinson ve Pringle modeline göre ise, üstte oluşan tabakanın bağımsız odacıklardan oluştuğu ve bu odacıklara difüz saçılma merkezleri olarak bakılabileceği düşünülebilir. Gözlenen direnç artışları benzer şekilde açıklanabilir. Cıvanın absorbsiyonundan önce, cıvanın speküler yansıdığı mikrobölgeler olduğu kabul edilebilir. Bu bölgeler cıva adsorbsiyonundan sonra speküler saçılma/difüz saçılma oranını değiştirmeye etkili olurlar.

Elektrolitik çökertme esasına dayanan gravimetrik yöntemler, buharlaşma ile kayıpların uygun sınırlarda tutulmasının zorluğu nedeniyle cıva için birçok metalden daha az önemlidir. Bu yöntem $50 \mu\text{g}$ 'a kadar cıva tayinine imkan verir. Titrimetrik yöntemlerle ise ancak makro skalada cıva tayini mümkündür. Cıva küreciklerinin çapını ölçmeye dayanan mikrometrik yöntemlerle $0,01 \mu\text{g}$ 'a kadar cıva tayin edilebilir.

Ancak bu yöntemde deneysel güçlükleri nedeniyle pek elverişli bir yöntem değildir. X ışını emisyon ve absorbsiyon yöntemlerinde cıva birçok elementle kolaylıkla karıştırılabildiği için elverişli değildir.

Bu çalışmada önerilen yöntemle 12,5 ppb'ye inmek kolayca mümkündür. (Balık ve kabuklu deniz hayvanlarının yemesi için güvenilirlik limiti 0,4 ppm, zehirlenme belirtilerinin başlayacağı saç cıva derişikliği 60 ppm ve güvenilirlik limiti 6 ppm olduğuna göre bu sınır yeterli sayılabilir).

Cam taşıyıcıya çok ince bir tabaka halinde krom kaplandıktan sonra altın kaplanarak film dayanıklılığı artırılmıştır. Bu şekilde hazırlanan filmler 150°C'de 0,5 saat fırınlanarak kromun altında etkileşmesi önlenmiştir.

KAYNAKLAR

1. Heavens, O.S., 1970. Thin Film Physics.
2. Onaran Kaşif Malzeme Bilimi İ.T.Ü. Yayını.
3. Chopra, K.L., 1969. Thin Film Phenomena.
4. ÇİNGİ Emel, 1989. Doktora Tezi.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum Tarihi : 01 Temmuz 1969
Doğum Yeri : İstanbul
İlk ve Orta Öğrenim : Sabri Taşkın İlkokulu-Kartal Lisesi
Yüksek Öğrenim : Yıldız Teknik Üniversitesi

