

Katılar ve Kristal yapılar

Etrafımıza kısaca bir göz attığımızda, gözümüze çarpan maddelerin büyük bir kısmı katılardan oluşur. Maddenin katı hali ve bu halin genel özellikleri daha önce gördüğümüz derslerde anlatılmıştı.

Hatta katılar genel bir çerçeve içerisinde örgü noktalarında bulunan tanecikler kullanılarak, **iyonik katılar**, **moleküler katılar**, **kovalent katılar** ve **metalik katılar** olmak üzere kabaca da olsa sınıflandırılmıştı. Bu dersimizde ise katıların fiziksel yapıları, bu yapılardaki düzenlilik veya düzensizlikleri ve katıların gerçek yapılarının nasıl tayin edildikleri üzerinde durulacaktır.

Genel olarak katıların gözlenen fiziksel yapıları iki ana grupta incelenebilir. Bunlar 1- Amorf katılar, 2- Kristal yapıli katılar. Amorf katılar çeşitli büyüklükte rastgele parçacıklardan oluşan ve belirli bir düzenli yapıya sahip olmayan katılardır. Kristal katılar ise, atom, iyon veya moleküllerden oluşan ve oldukça düzenli yapıya sahip katılardır.

Katı çeşitleri tekrar hatırlatılacak olursa,

İyonik katılar, örgü noktalarında elektrostatik kuvvetlerle bir arada tutulan pozitif ve negatif yüklü iyonların bulunduğu bir kristal yapıda düzenlenirler. Bu nedenle iyonik kristaller sert ve kırılmandırlar. Erime ve kaynama noktaları çok yüksektir ve belirli geometrik şekillerde oluşurlar. Erimiş halleri ve sulu çözeltileri elektriği iletirler (NaCl, CaCO₃, FeS₂ vs).

Moleküler katılar, örgü noktalarında moleküllerin bulunduğu katılardır. Kristal örgüsünde molekülleri bir arada tutan kuvvetler genellikle dipol dipol veya zayıf London kuvvetleri olduğundan moleküler katılar yumuşak olup erime noktaları düşüktür. Erimiş halde elektriği hiç veya çok az iletirler (H₂O, naftalin, benzen vs).

Kovalent katılar, örgü noktalarında kovalent bağlı atomların bulunduğu, ağ örgülü veya atomik kristal adı da verilen her atomun birbirine bağlandığı dev yapıya sahip katılardır. Her karbonun dört kovalent bağla birbirine bağlandığı elmas kristali en iyi örnektir.

Metalik katılar, örgü noktalarında elektron denizi içerisinde bulunan pozitif yüklü metal iyonlarının bulunduğu katılardır. Metalik katılar pozitif yüklü metal iyonlarıyla elektron denizi arasındaki elektrostatik çekimle ayakta durur. Metaller yumuşak veya sert, erime noktaları genellikle yüksek, yüksek yoğunluklu katılardır. Elektriği ve ısıyı iyi iletirler. Dövülebilir ve çekilebilirler.

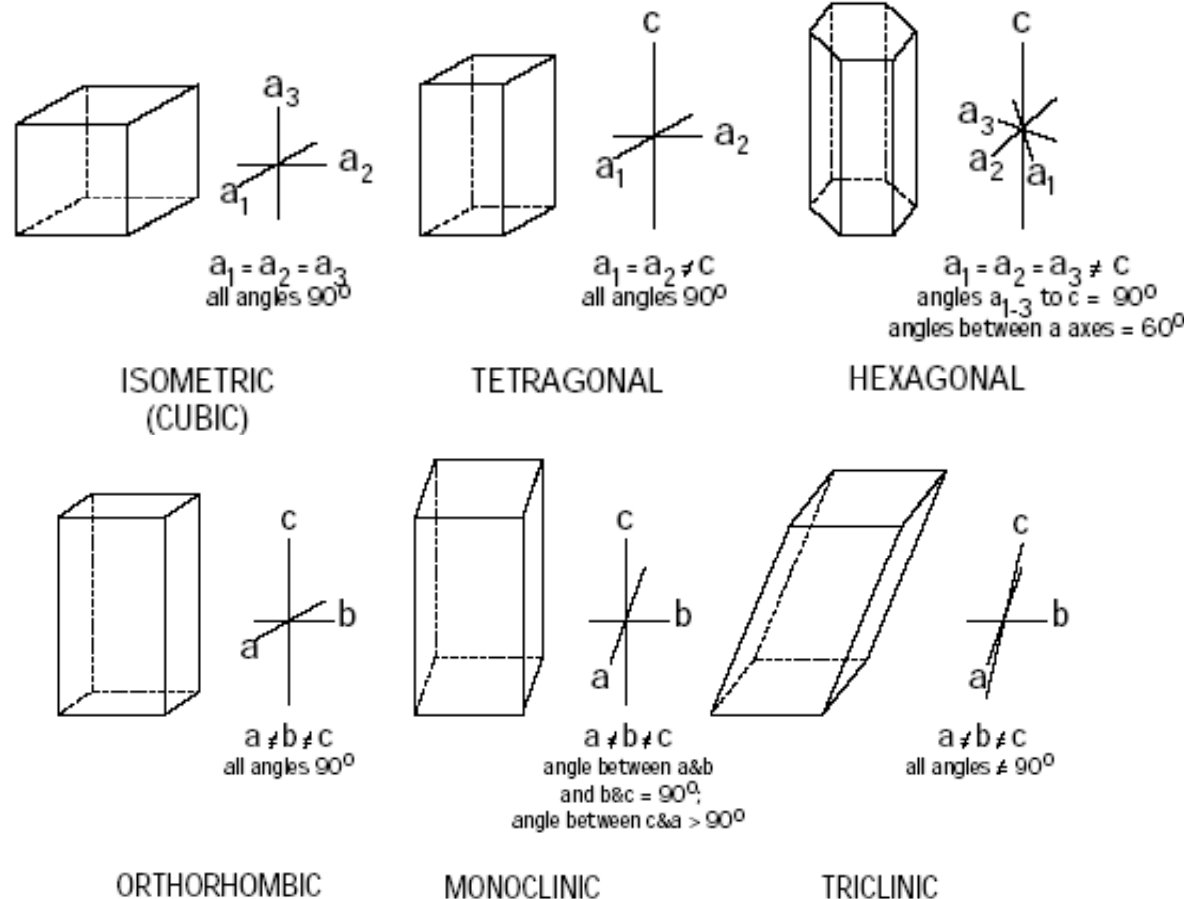
Katı türü	Örgü noktaları	Çekim kuvvetleri	Özellikleri	Örnekler
İyonik katılar	Örgü noktalarında + ve - yüklü iyonlar bulunur.	+ ve – yüklü iyonlar arasındaki elektrostatik çekim kuvvetidir.	Erime noktası yüksek, sert, kırılıp parçalanır ve erimiş halde elektriği iletirler.	NaCl, BaO, KNO ₃ , CaCO ₃
Moleküler katılar	Örgü noktalarında moleküller bulunur.	Dipol-dipol veya London kuvvetleri	Erime noktası düşük, yumuşak, sıvısı elektriği iletmez veya çok az iletir.	H ₂ O, SO ₂ , naftalin, NH ₃
Kovalent katılar	Kovalent bağlı atomlar bulunur.	Kovalent bağ çekim kuvvetidir.	Erime noktası çok yüksek, sert, yalıtkan.	Elmas, SiC, AlN, SiO ₂
Metalik katılar	Elektron denizi ve + yüklü iyonlar	Metalik bağ çekim kuvveti	Erime noktaları yüksek, elektrik ve ısıyı iletirler. Çekilebilir ve dövülebilirler.	

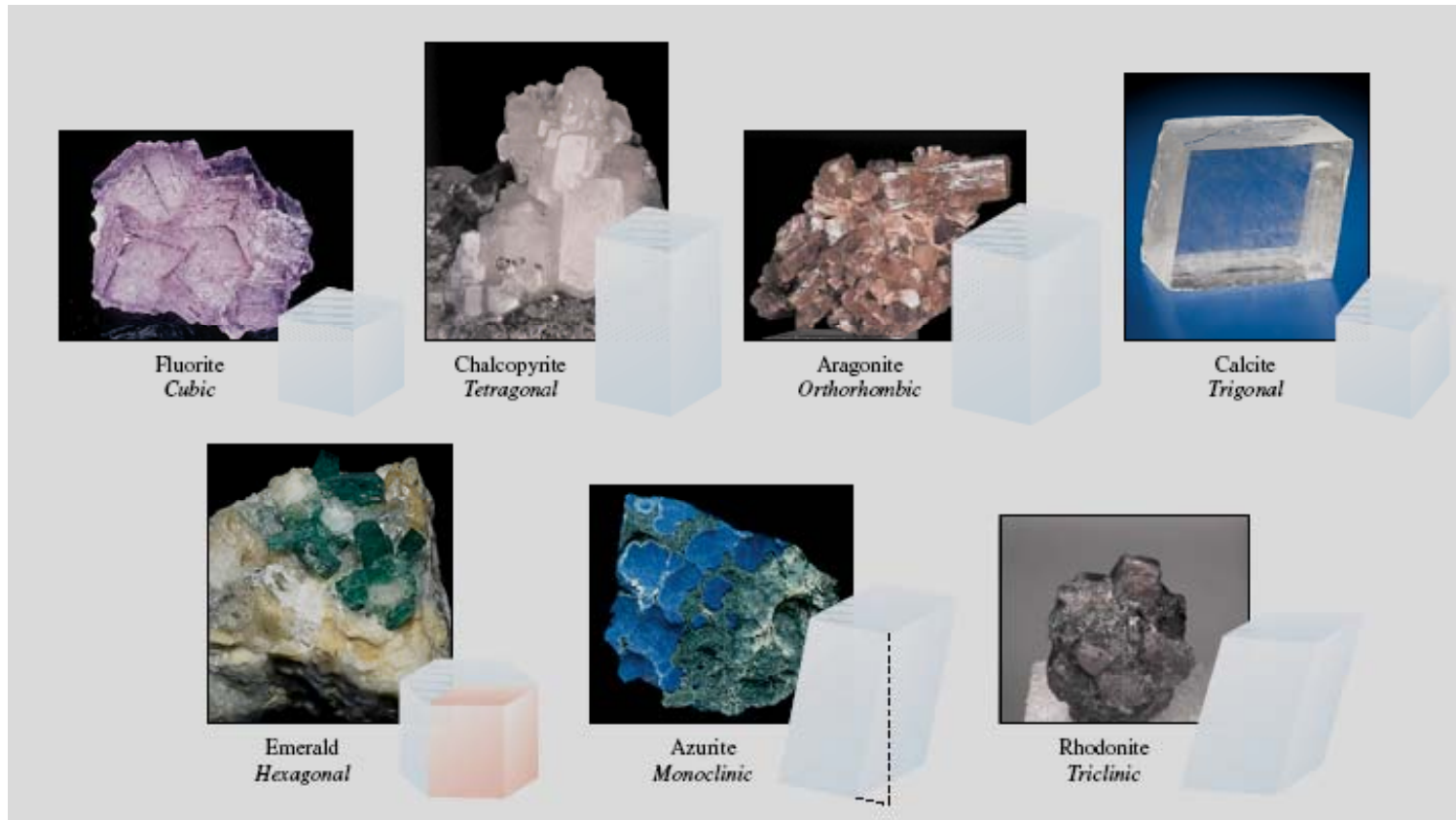


Yukarıda verilen şekilde, çeşitli kristal yapıya sahip olan katılar gösterilmiştir. Vanadinit ($\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$), kuvars (SiO_2), Floroapatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$), Stibnit (Sb_2S_3).

İkinci şekilde ise amorf ve kristal olarak iki yapıda bulunan SiO_2 molekülleri verilmiştir. Silisyum camında düzensiz dağılan SiO_2 molekülleri, kuvars yapısında düzenli bir biçimde düzenlenmiştir.

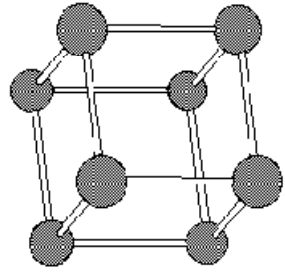
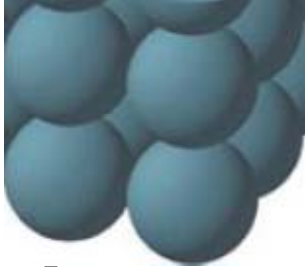
Bir kristal içerisinde kristali oluşturan tanecikler, üç boyutlu bir kristal örgüsü içerisinde belirli bir düzene göre dizilirler. Bütün bir örgünün tüm özelliklerini taşıyan en küçük örgü parçasına **birim hücre** denir. Birim hücre, kendi boyutlarına eşit uzaklıklarda çeşitli yönlerde hareket ettirildiği zaman kristal örgüsünü oluşturur. Kristal örgüleri altı genel kristal sistemi içerisinde değerlendirilir.



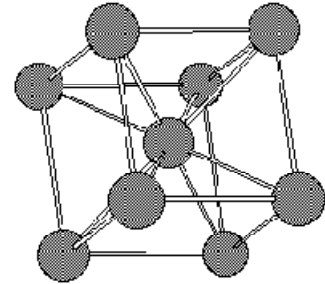
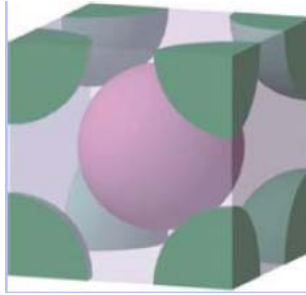


Bir birim hücre, birim hücrenin kenar uzunlukları a , b , c ve bu üç kenarın arasındaki açı α , β , γ ile tanımlanır.

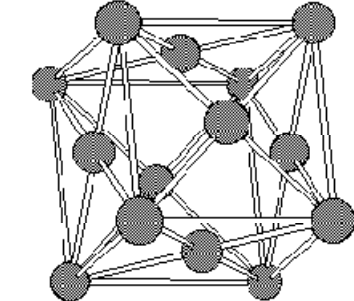
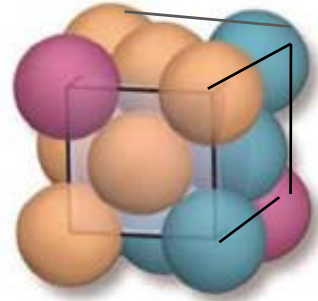
System	Unit Cell		Example (common name)
	<i>Lengths</i>	<i>Angles</i>	
cubic	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	NaCl (rock salt)
tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	TiO ₂ (rutile)
orthorhombic	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	MgSO ₄ ·7H ₂ O (epsomite)
monoclinic	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$	CaSO ₄ ·2H ₂ O (gypsum)
triclinic	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	K ₂ Cr ₂ O ₇ (potassium dichromate)
hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	SiO ₂ (silica)
rhombohedral	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	CaCO ₃ (calcite)



Basit kübik sistem

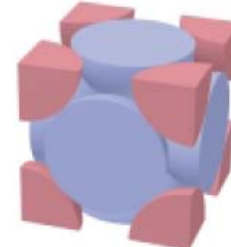
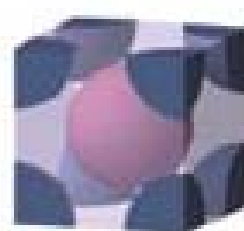


Hacim merkezli kübik sistem



Yüzey merkezli kübik sistem

Kübik bir kristalde bir köşe atomu sekiz birim hücre tarafından, bir yüzey merkezi atomu ise iki birim hücre tarafından paylaşılır.



Kristal örgüleri gösteren geometrik şekillerde iyonların, atomların veya moleküllerin merkezlerini göstermek amacıyla noktalar kullanılır. Verilen altı adet birim hücre şeklinin köşelerine noktalar konularak ve uzayda hareket ettirilerek altı farklı tür kristal örgüsü elde edilebilir.

Bununla birlikte köşeler dışında ki yerlerde de noktalar olabilir. Bu nedenle basit küp, hacim merkezli küp ve yüzey merkezli küp olmak üzere üç farklı türden kübik örgü mevcuttur.

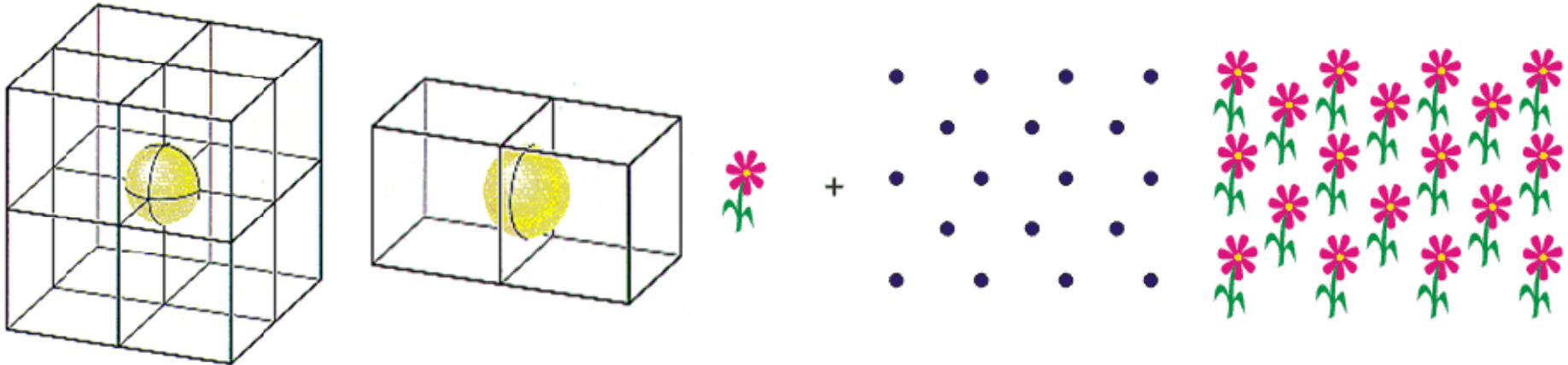
Bir birim hücredeki atom sayısını saptarken, köşelerde ve yüzey merkezlerinde bulunan atomların bitişik diğer birim hücreler tarafından ortaklaşa kullanıldığı unutulmamalıdır.

Her köşe atomu sekiz, her yüzey merkezi atomu ise iki birim hücre tarafından paylaşılır. Bu nedenle bir birim hücrede bulunan atom sayısı hesaplanırken bu paylaşım dikkate alınmak zorundadır. Buna göre kübik sistemler için birim hücrelerdeki atom sayısı hesaplanırken,

1- Basit kübik sistemin birim hücrelerinde bir atoma eşdeğer sayıda atom bulunur. (Neden ? Çünkü, köşedeki atom diğer sekiz birim hücre tarafından paylaşıldığından, her birim hücreden $1/8$ atom geliyormuş gibi düşünülür. $1/8 \times 8 = 1$ atom yapar).

2- Hacim merkezli kübik sistemin birim hücrelerinde iki atom bulunur. (Neden ? Çünkü, 8 köşenin her biri için $1/8$ atom ve merkezdeki 1 paylaşılmamış atom iki atom eder).

3- Yüzey merkezli kübik sistemin birim hücrelerinde ise dört atoma eşdeğer sayıda atom bulunur. (Neden ? Çünkü, 8 köşenin her biri için $1/8$ atom ve 6 adet yüzey merkezinin her biri için $1/2$ atom toplam dört atom eder).



Örnek: Nikel yüzey merkezli kübik bir yapıda kristallenir. Bir birim hücrenin bir kenarı 352 pm olduğuna ve nikelin atom ağırlığı 58.7 ve yoğunluğu da 8.94 g/cm³ olduğuna göre Avogadro sayısını hesaplayınız.

$$1 \text{ pm} = 1 \times 10^{-10} \text{ cm olduğundan } 352 \text{ pm} = 3.52 \times 10^{-8} \text{ cm olur.}$$

Bir birim hücrenin hacmi, küp olduğundan , a^3 şeklinde hesaplanır,

$$(3.52 \times 10^{-8} \text{ cm})^3 = 4.36 \times 10^{-23} \text{ cm}^3 \text{ olur.}$$

Birim hücre yüzey merkezli olduğundan, 4 atom içerir. Bir atomun hacmi ise,

$$= 4.36 \times 10^{-23} \text{ cm}^3 / 4 = 1.09 \times 10^{-23} \text{ cm}^3 \text{ bulunur.}$$

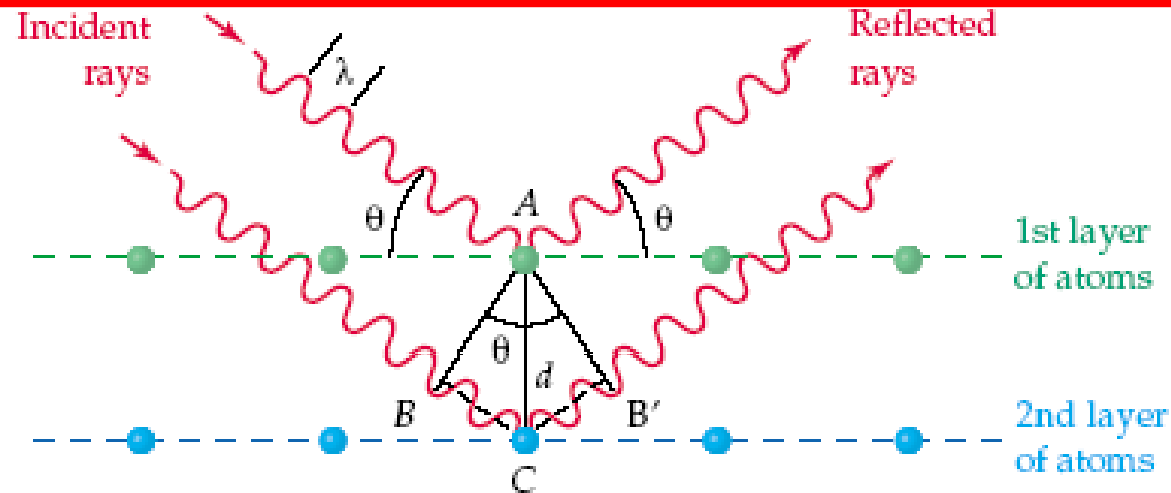
Yoğunluğun tanımına göre 1 cm³ nikel 8.94 g gelir. 58.7 g nikelin hacmi ise basit bir orantıyla 6.57 cm³ olarak bulunabilir. Bu hacimde bulunan atom sayısı,

$$= 6.57 \text{ cm}^3 / 1.09 \times 10^{-23} = 6.02 \times 10^{23} \text{ atom olarak bulunur.}$$

Kristallerin yapıları X-ışını difraksiyonu teknikleri kullanılarak belirlenir. Aynı dalga boyunda olan X ışını aynı fazda iseler, üstüste binerek birbirlerini kuvvetlendirirler ve daha şiddetli bir dalga oluştururlar. Zıt fazda olan iki X ışını ise birbirini tamamen yok ederek söner.



Aşağıdaki şekilde, dalga boyları aynı olan X-ışınlarını kullanarak kristal düzlemleri arasındaki uzaklıkların nasıl tayin edileceği gösterilmektedir.



Gönderilen ışınlar kristalin paralel düzlemlerine bir θ açısıyla çarparlar. Bu ışınların bir kısmı kristalin üst düzleminden, bir kısmı bir alt düzleminden, bir kısmı onunda altındaki düzlemlerden yansır. Eğer yansıyan ışınlar aynı fazda ise şiddetli bir yansımış ışık demeti oluşur.

Alttaki ışının, üstteki ışından $BC+CB'$ kadar fazla bir yol aldığı görülmektedir.

A ve B' noktalarına gelen ışınların aldığı yolların farkı, dalga boyunun tam katı ise bu ışınlar aynı fazda olurlar.

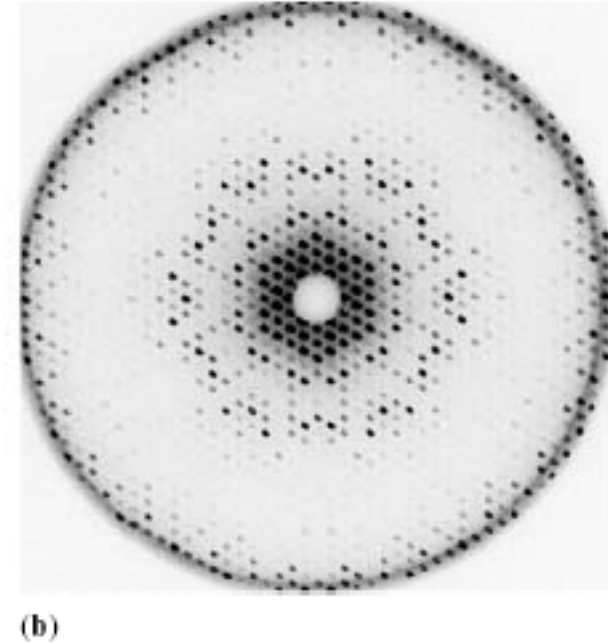
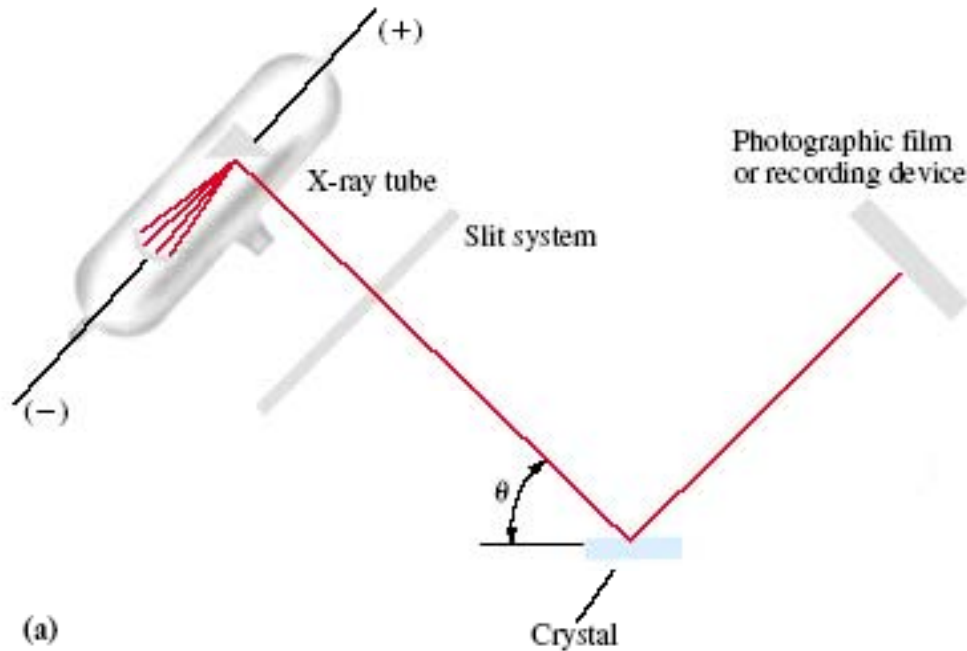
$BC+CB' = n\lambda$ burada n bir tam sayıdır.

$$\left. \begin{array}{l} BC = d \sin \theta \\ CB' = d \sin \theta \end{array} \right\} \text{ olduğundan } BC+CB' = 2d \sin \theta \text{ olur.}$$

$n\lambda = 2d \sin \theta$ Bu eşitliğe Bragg eşitliği denir.

Belli bir dalga boyunda olan X ışınları ile birbirinden d kadar uzaklıkta bulunan düzlem takımından farklı açılarda yansımalar elde edecek ve bu yansımalar $n = 1, 2, 3, \dots$ yansımalara karşılık gelecektir.

Bu yansımalar birinci, ikinci, üçüncü vs mertebeden yansımalar olarak adlandırılırlar. Mertebenin artmasıyla θ açısı büyür ve yansıyan ışının şiddeti azalır.



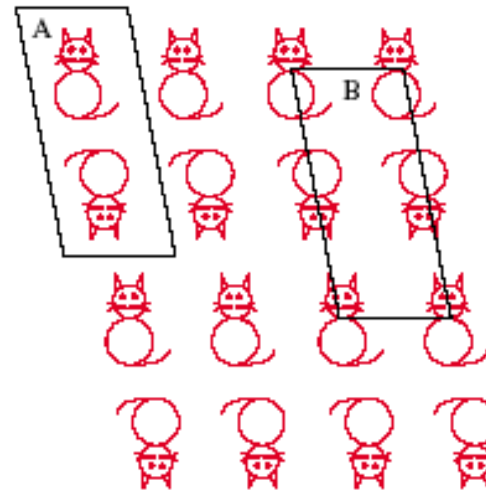
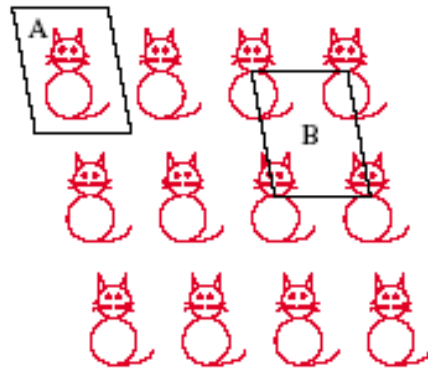
Örnek: Bir baryum kristalinin, dalga boyu 229 pm olan X-ışını ile difraksiyonundan $27^{\circ}8'$ açı değeri olan birinci mertebeden bir yansıma elde edilmektedir. Yansımaya neden olan düzlemler arasındaki uzaklık olan d uzaklığı nedir?

Bragg eşitliği yazılırsa,

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

$$1 (229 \text{ pm}) = 2 d \sin (27^{\circ}8') \Rightarrow 1 (229 \text{ pm}) = 2 d (0.456)$$

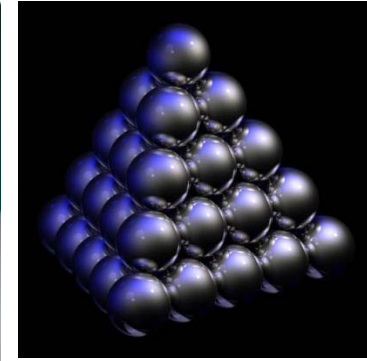
$d = 251 \text{ pm}$ bulunur.

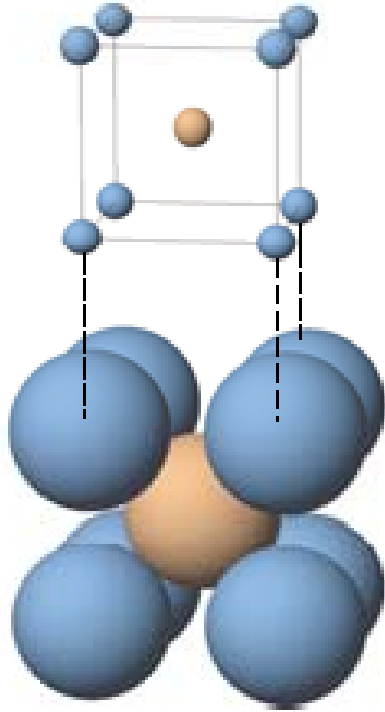


Metallerin kristal yapıları çoğunlukla hacim merkezli küp, yüzey merkezli küp ve sık istiflenmiş hekzagonal yapılardan birine sahiptir. Yüzey merkezli küp ve sık istiflenmiş hekzagonal yapılardaki her atomun koordinasyon sayısı 12 dir. Yani her atom eşit uzaklıkta 12 atomla çevrilmiştir.

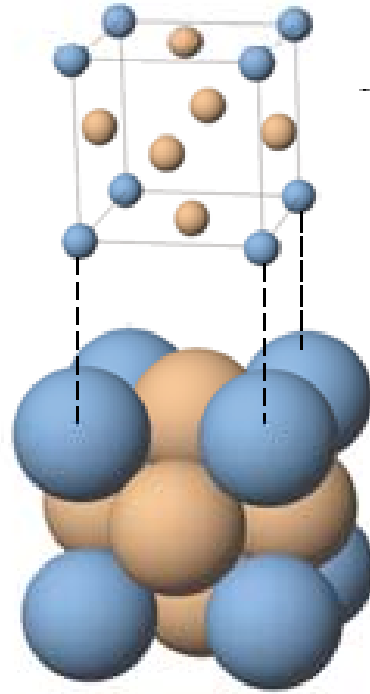
Atomların küre şeklinde olduğu düşünülürse, bu iki tip kristalde minimum seviyede bir boş hacim vardır ve bu hacim %20 kadardır. Bu nedenle bu iki kristal örgüsüne **sık istiflenmiş yapılar** denir.

Hacim merkezli kübik yapıda ise boşluk hacmi %32 yani biraz daha fazladır. Hacim merkezli bir kübik kristalde her atomun koordinasyon sayısı 8 dir.

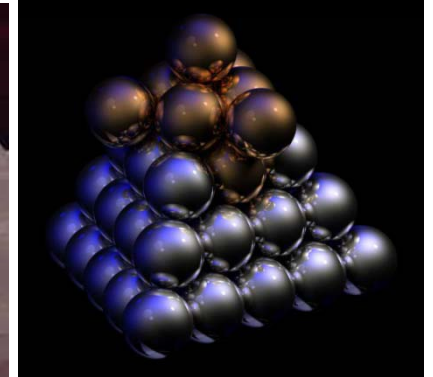
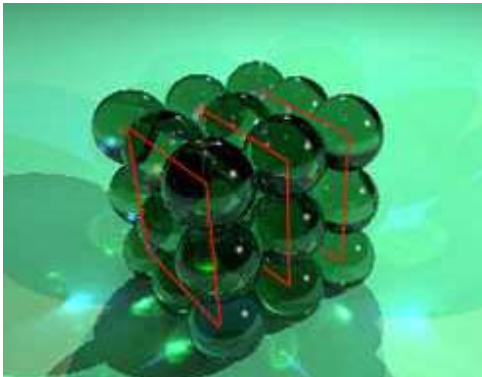
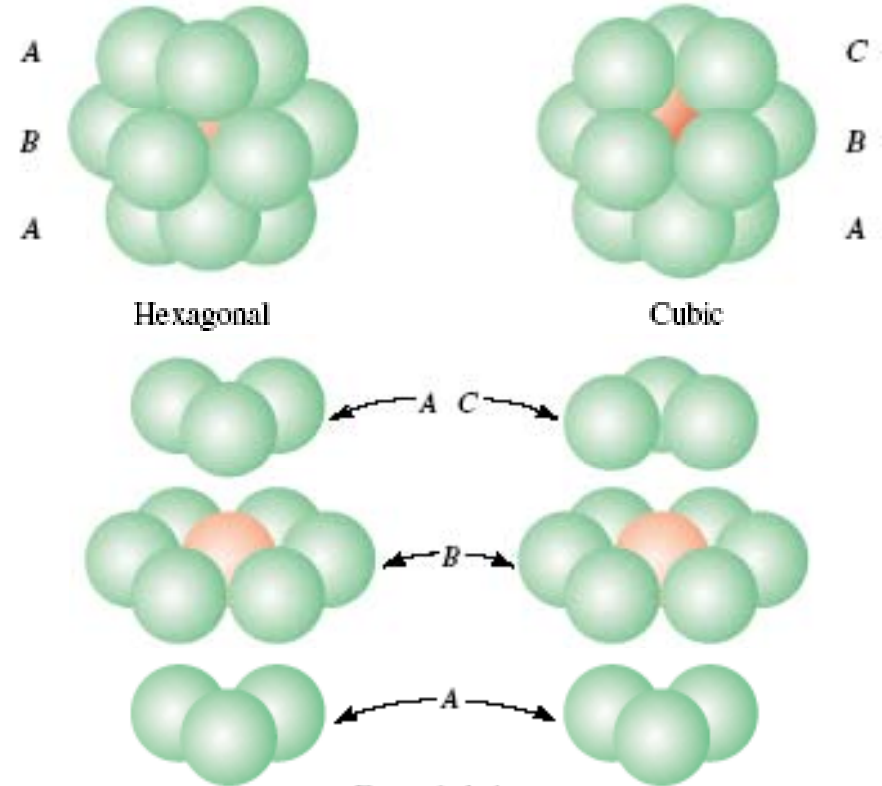




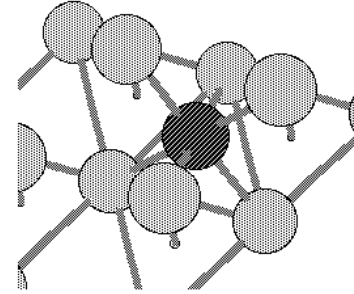
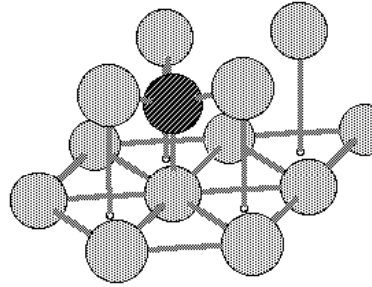
Koordinasyon
sayısı 8 dir.



Koordinasyon sayıları 12 dir.



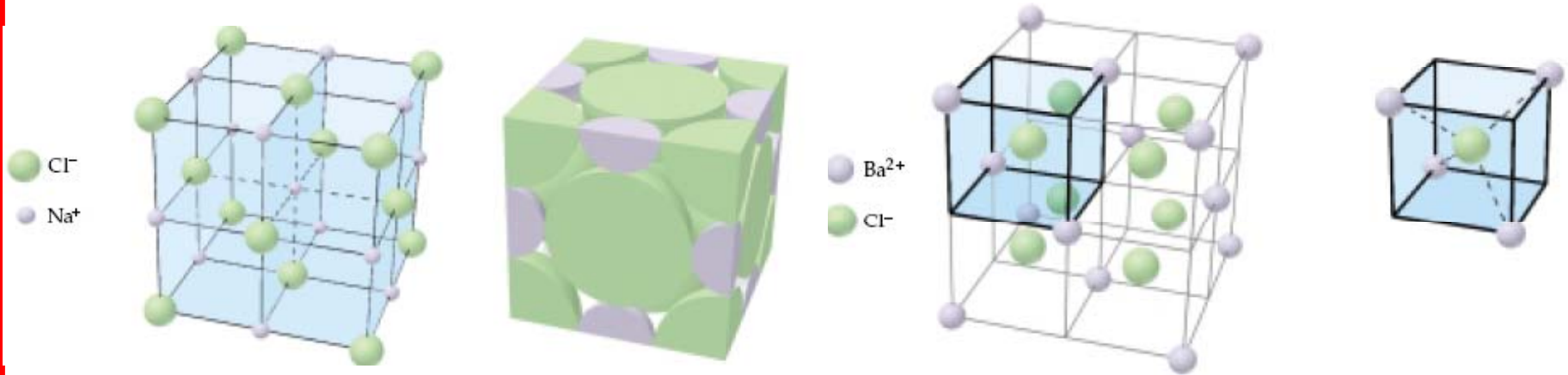
Sık istiflenmiş hekzagonal yapı, $a b a b a b \dots$ şeklinde küre tabakalarının üst üste oturtulmasıyla gerçekleştirilir. Yüzey merkezli kübik istiflenmede ise tabakalar $a b c a b c \dots$ şeklinde üst üste oturur. Dört kürenin arasında kalarak oluşturulan boşluklara **tetrahedral** boşluklar, altı kürenin arasında kalarak oluşturulan boşluklara **oktahedral** boşluklar adı verilir.



Her iki sık istiflenmiş yapının üç boyutlu bir modeli oluşturulduğunda, kürelerin sayısı kadar oktahedral boşluk, bu boşlukların sayısının iki katı kadar da tetrahedral boşluk olduğu görülmektedir. Metalik kristaller, bu sık istiflenmiş yapıları nedeniyle oldukça büyük yoğunluklara sahip olurlar. Bir maddenin birden fazla kristal yapı göstermesine **allotropi** denir. Bazı metallerin doğada farklı **allotropları** gözlenmektedir.

İyonik maddelerin kristal yapıları metallerin kristal yapılarından daha karmaşıktır. Çünkü, zıt yüklü ve farklı büyüklükteki iyonların hem uygun stokiyometrik oranda, hem de elektrostatik çekim kuvvetleri, elektrostatik itme kuvvetlerini yenecek şekilde dizilmek zorundadırlar.

Çoğu iyonik bileşiklerde anyon, katyondan daha büyük olduğundan, bir iyonik kristali, katyonların örgü boşluklarının içerisinde bulunduğu bir anyon örgüsü yapısında olduğunu düşünmek daha doğru olacaktır.



Boşlukların cinsine göre merkezi metal atomlarının etrafındaki anyonların sayısı da değişir. Kübik yapıda 8, oktahedral yapıda 6 ve tetrahedral yapıda ise 4 adet anyon bulunur. Zıt yüklü çekim kuvvetleri yönünden en kararlı kristal yapı kübik yapıdır.

Bir iyonik bileşiğin örgü enerjisi kristal geometrisi ve kristaldeki iyonlar arasındaki uzaklık biliniyorsa hesaplanabilir. İyon yüklerinin tamamen iyonların merkezinde toplandığı varsayılarak iyonların elektrostatik etkileşimleri için bir ifade türetilebilir.

Yüklü tanecikler arasındaki potansiyel enerji, iyonların yükleriyle doğru, aralarındaki ayrılma uzaklığı ile ters orantılıdır.

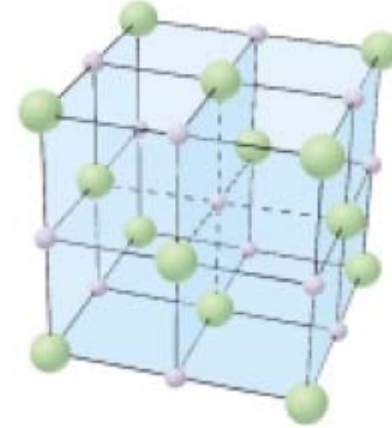
$$PE = q_1 q_2 / d$$

Eğer yükler birbiriyle aynı işaretli ise birbirlerini iterler, yani potansiyel enerji pozitif bulunur ve bu olay da enerji isteyen bir olaydır. Fakat yükler zıt işaretli ise aralarında elektrostatik çekim oluşur, potansiyel enerji negatif olur ve dışarıya enerji salınır.

En basit örnek olarak NaCl alındığında ve kristal yapıda Na ve Cl iyonlarının yükleri ve aralarındaki uzaklıklar kullanılarak türetilen zıt yüklü iyonları bir arada tutan örnek bir potansiyel enerji değeri veya örgü enerjisi,

$$PE = - Z_k Z_a e^2 N A / r$$

Eşitliği kullanılarak hesaplanabilir.

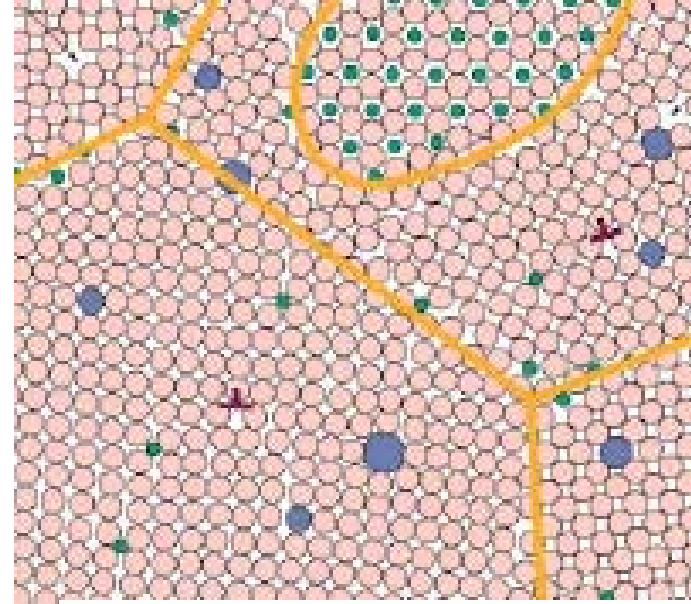


Bu eşitlikte Z katyon ve anyonun birim yükünü, e birim elektriksel yükü, N Avogadro sayısını, A Madelung sabitini (kristal yapısına bağlıdır), r ise anyon ve katyon arasındaki uzaklığı gösterir.

Bu eşitlikten bulunan örgü enerjileri gerçeğinden %10 daha büyük bulunur. Bunun için bir düzeltme gerekir. Düzeltme faktörünün büyüklüğü ise kristalin sıkıştırılmaya karşı gösterdiği direnç ölçülerek hesaplanır.

Kusurlu yapılar

Gerçek kristaller insanlar gibidir ve asla mükemmel değildir. Daima kusurları vardır. Fakat bu kusurlar bazen, düşünülenin aksine bir katının çok faydalı işlevleri kazanmasına da neden olabilir.

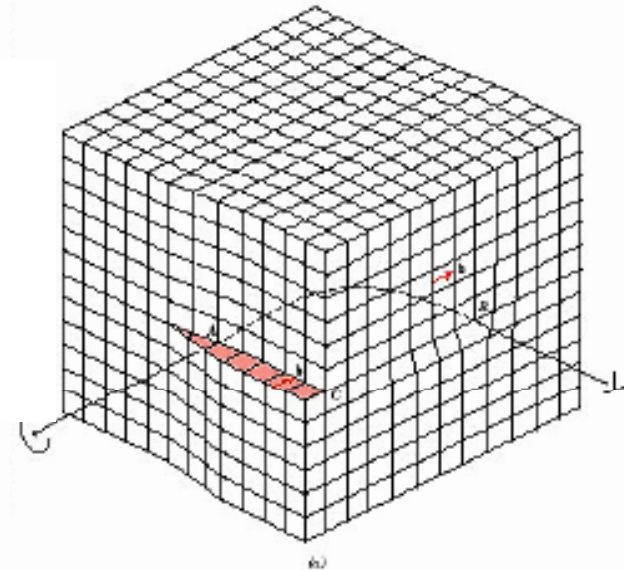
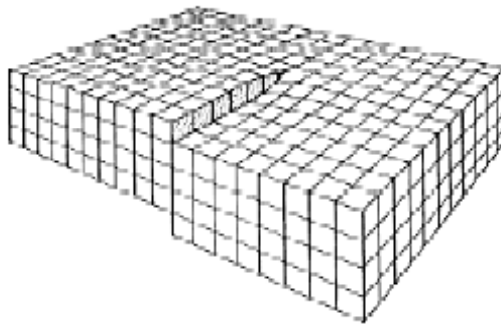


KRİSTAL HATALARI

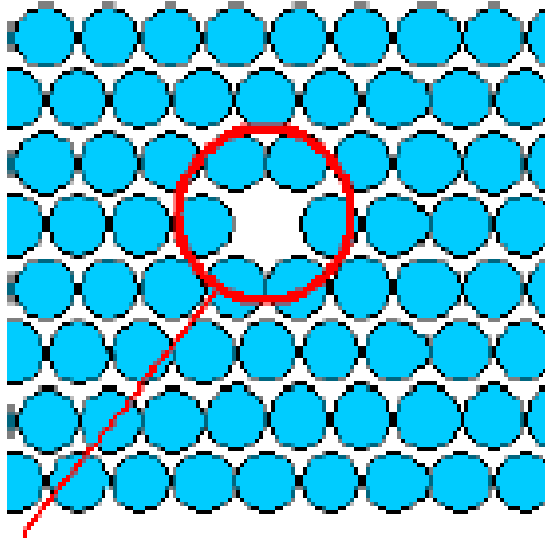
✓ Nokta Hataları

✓ Çizgi Hataları

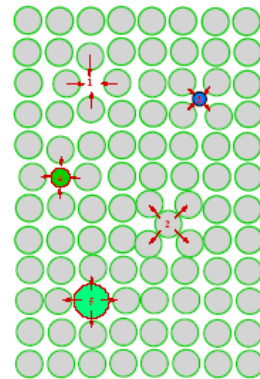
✓ Yüzey Hataları



✓ Nokta Hataları



Boş yer



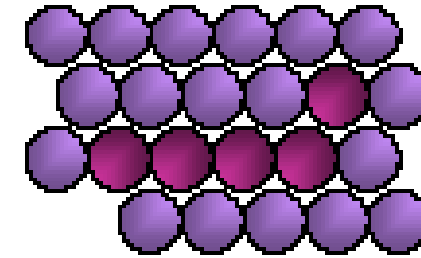
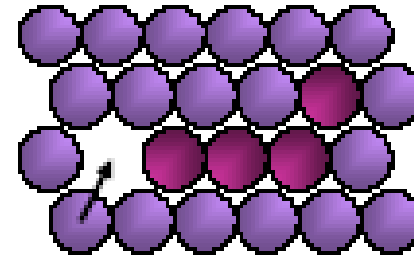
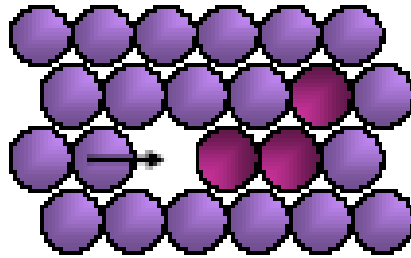
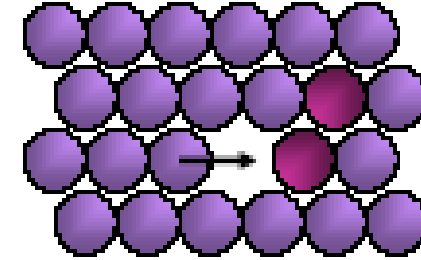
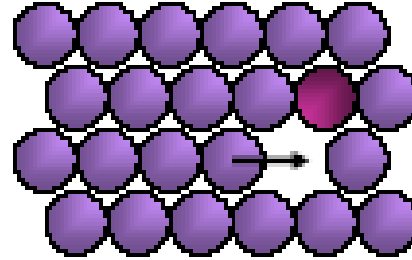
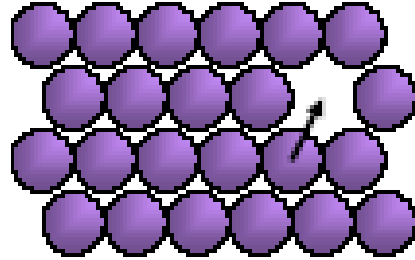
✓ Boş Yer

✓ Boş yer: (Porozite)

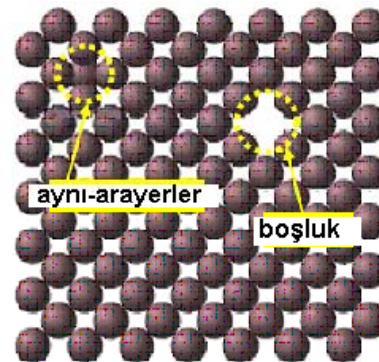
Katılma sırasında büzülme, yeterli sıvı olmaması veya içeride gaz hapsolması nedenleri ile oluşur.

- ✓ Süreksizlik
- ✓ Kesitte daralma
- ✓ Mukavemet kaybı nedenidir.

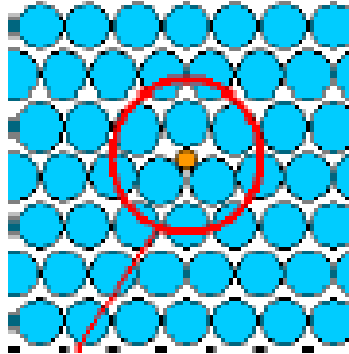
✓ Nokta Hataları



✓ Boşluklar atomların kristal içerisinde hareketlerini kolaylaştırır.



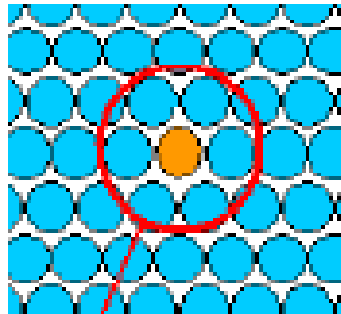
✓ Nokta Hataları



Ara yer

✓ Ara yer:

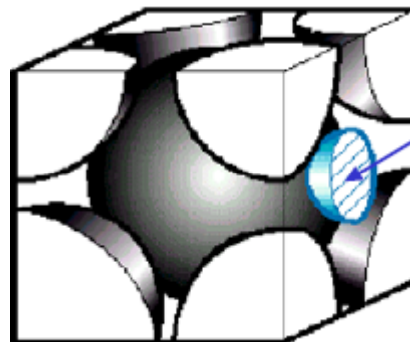
Her hangi bir kristalde esas atomların aralarındakilere daha küçük çaplı atomların yerleşmesi ile oluşur.



Yer alan

✓ Yer alan:

Her hangi bir kristalde esas atomların yerine başka atomların yerleşmesi ile oluşur.



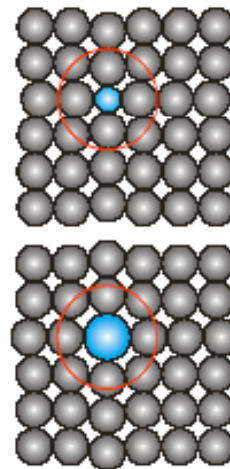
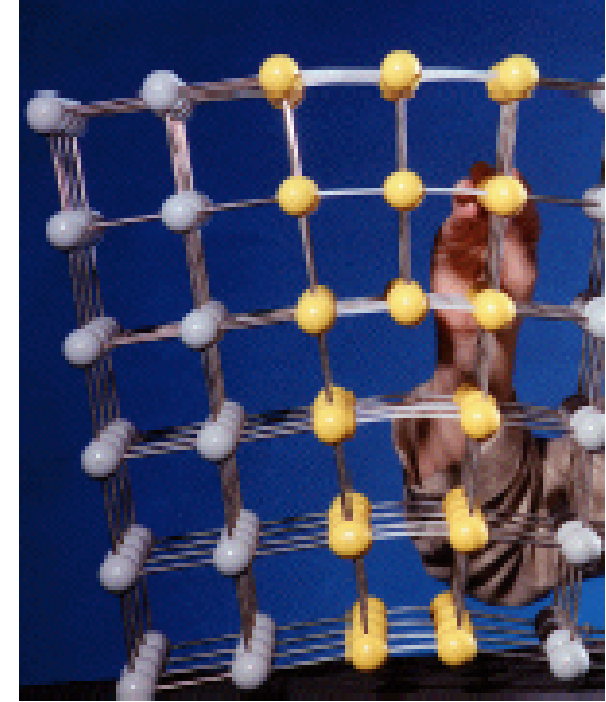
demirde
Karbon

✓ Çizgi Hataları

✓ Atomların hatalı dizilişleri bir çizgi boyunca devam ederse çizgi hatası oluşur.

Çizgi hataları

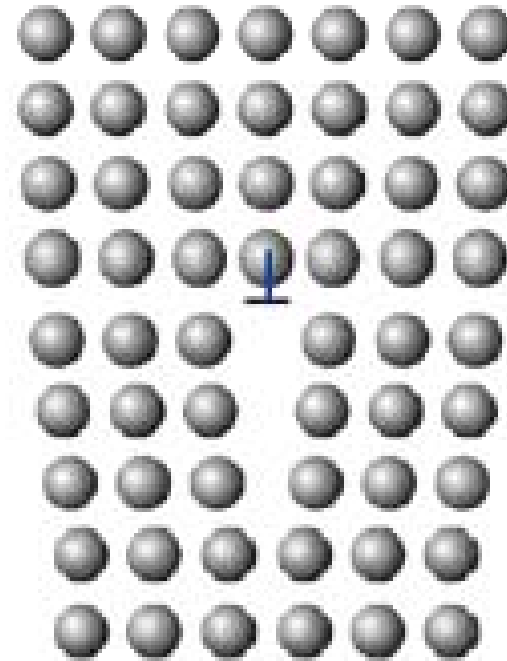
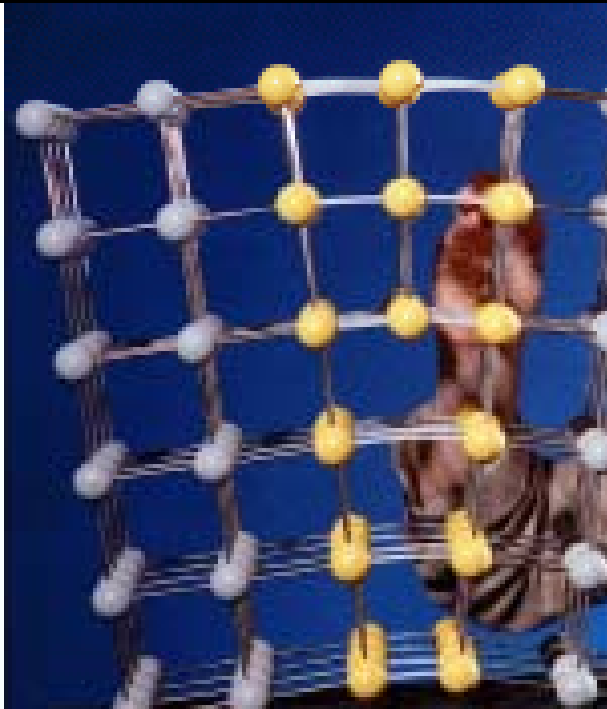
- ✓ kenar dislokasyonu ve
- ✓ vida dislokasyonu olarak bilinir.



✓ Çizgi Hataları

✓ Kenar Dislokasyonu

- ✓ Kenar dislokasyonu, kristal içinde sona eren bir düzlemin kenarıdır. İşareti \perp şeklindedir.

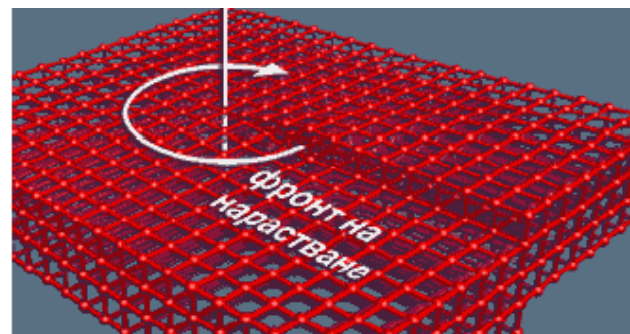
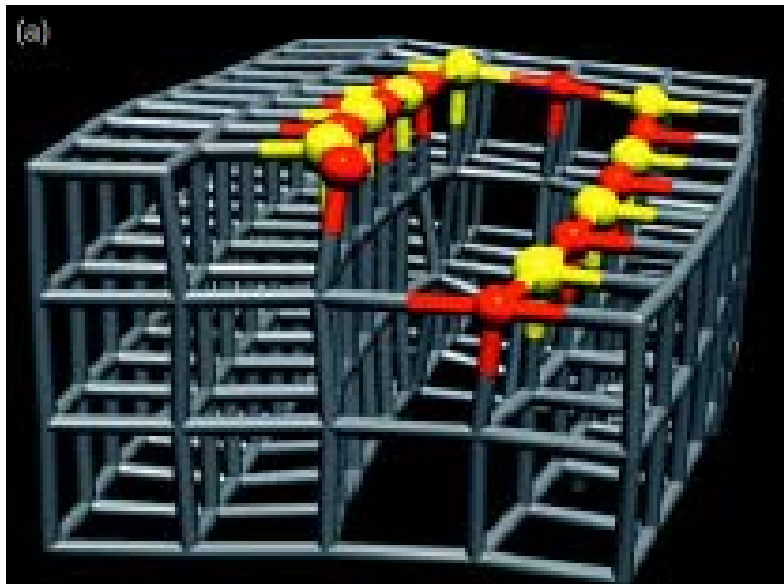


Eksik atom düzlemleri

✓ Çizgi Hataları

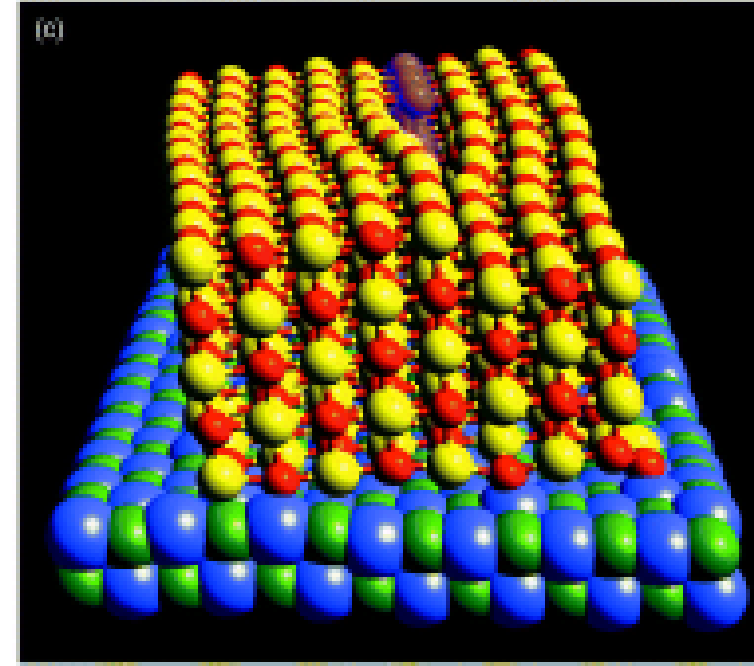
✓ Vida Dislokasyonu

- ✓ Vida dislokasyonunda ise, çizgi etrafındaki atomların dizilişi vidanın helisi gibidir.
- ✓ İşareti ↻ şeklindedir.

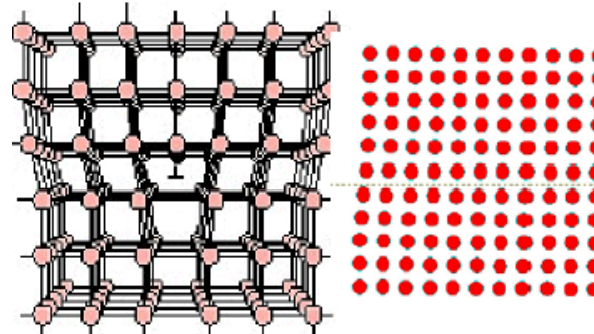


✓ Çizgi Hataları

- ✓ Kenar ve vida dislokasyonları çoğu zaman beraber bulunurlar ki; buna **karişik dislokasyon** denilir.



- ✓ Dislokasyonlar, atomların denge mesafesini bozduğu için kristalin enerjisini artırır.



✓ Yüzeysel hatalar

✓ Dış Yüzey:

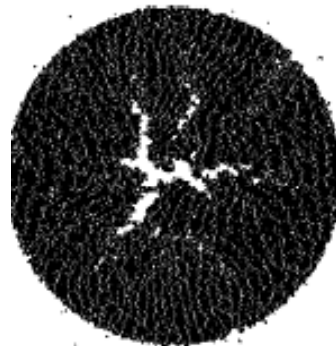
İç kısımdaki atomlar kendini çevreleyen atomlar ile denge durumunda olduğu halde, metalin dış yüzeye açılan atomlarında denge durumu bozulmuştur.

✓ Küçük Açılı Tane Sınırı:

Kenar dislokasyonları biri birinin üzerine sıralanması ile küçük açılı tane sınırları oluşur. İki boyutlu olan bu sınırlarda atomlar düzensiz yerleşirler

✓ Tane Sınırları:

Metal sıvı halden katı hale geçerken genellikle çok sayıda kristal tanesi oluşur. Katılaşma tamamlandığında tanelerin birleştiği yerlerde 2-3 atom kalınlığında düzensiz yerleşme oluşur



İç yada hacim kusurları

Bazı kristaller ise bileşimleri stokiyometrik olmadığı için kusurludurlar. Örneğin demir (II) oksit içerisinde demir atomlarından daha fazla oksijen, çinko oksit içerisinde oksijen atomlarından daha fazla çinko atomları bulunur. Stokiyometriden bu sapmalar oldukça düşük düzeyde olup yaklaşık %0.1 düzeyindedir.

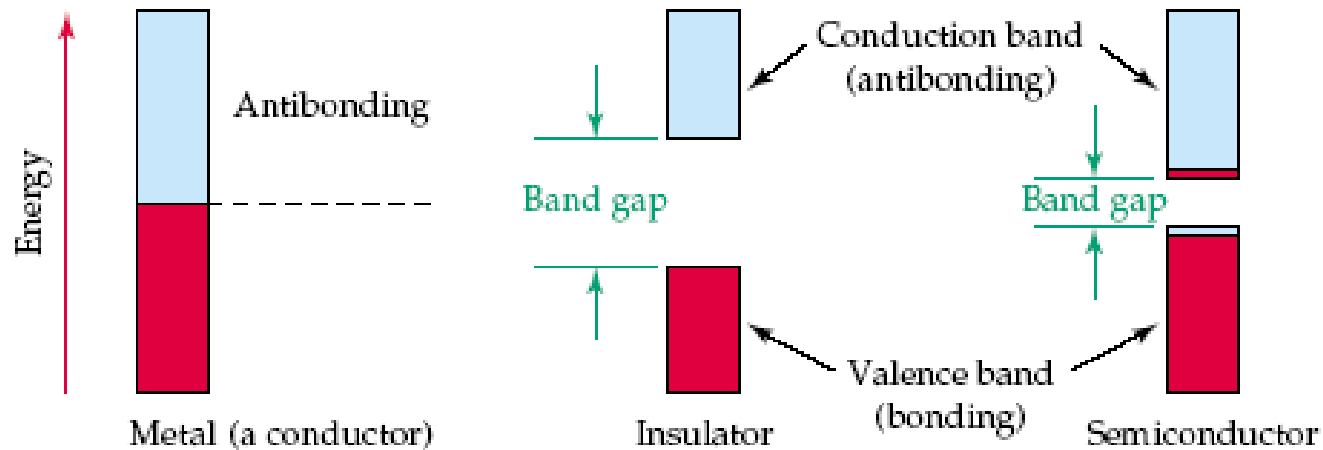
Stokiyometriden sapmış kristallerde elektriksel nötrallik daima korunur. **Stokiyometrik olmayan bileşiklere**, bileşiklerin bileşimlerinin sınırsız olarak değişebileceğine inanan Claude Louis Berthollet'in anısına **bertholitler** denir.

Safsızlıklar da kristal kusurlarına neden olurlar. **Bazı kristallere bazı tür safsızlıkların katılması yalıtkan olan bir kristale, iletkenlik özelliği kazandırabilir.** Bu safsızlıkların kristallerin iletkenliğine etkisi 20.yy içerisinde elektroniğin gelişmesinde çok önemli rol oynamış ve transistörlerin, ardından da mikroçiplerin geliştirilmesine yol açmıştır.

Saf silisyum ve germanyum içsel yarı iletkendirler

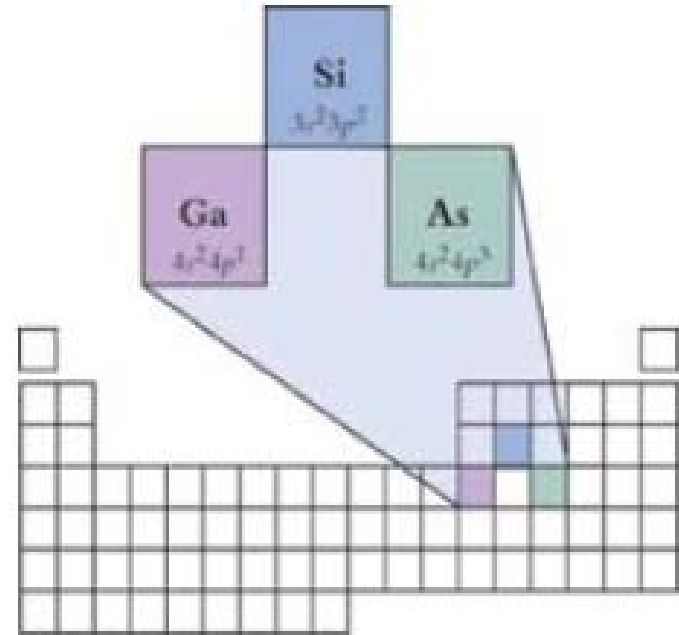
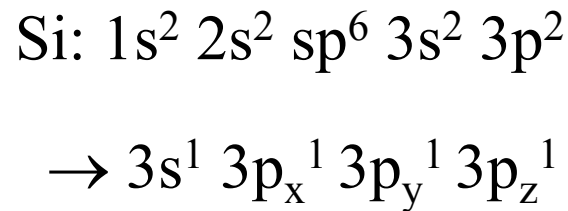
Yarı iletkenlerin başlıca şu özellikleri vardır:

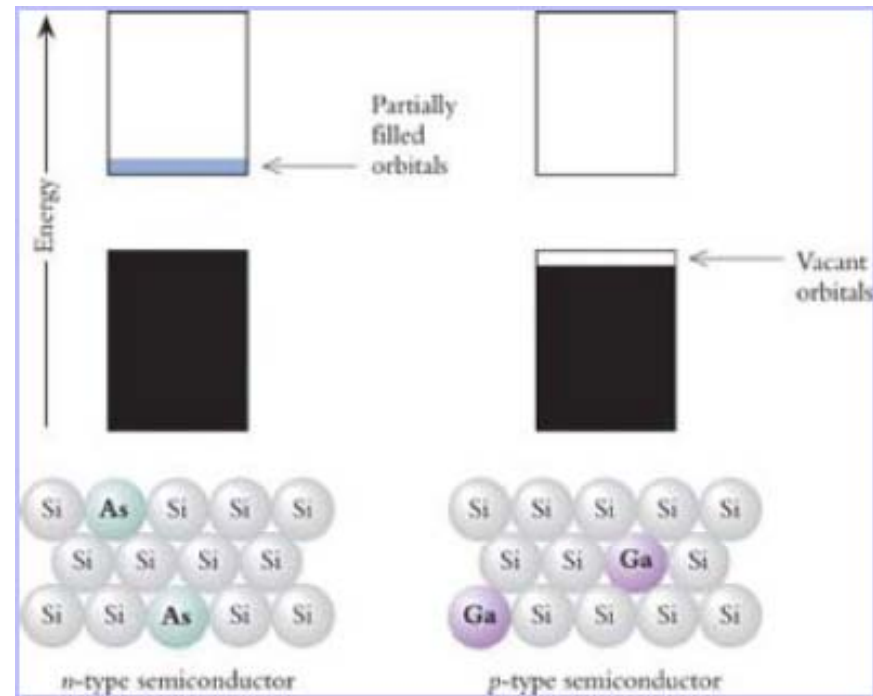
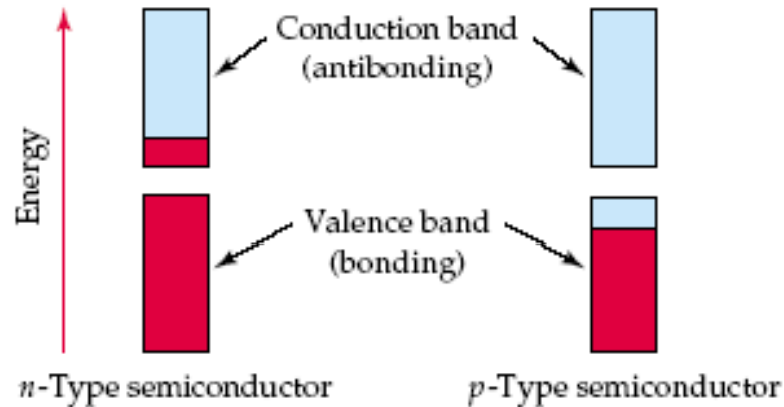
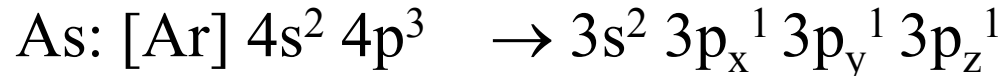
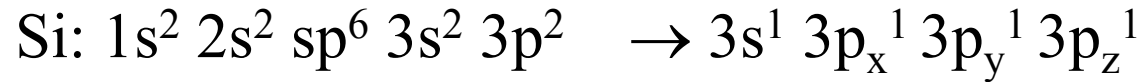
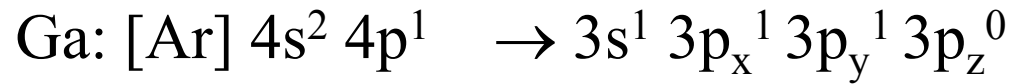
- İletkenlik bakımından iletkenler ile yalıtkanlar arasında yer alırlar,
- Normal halde yalıtkandırlar. Ancak ısı, ışık ve manyetik etki altında bırakıldığında veya gerilim uygulandığında bir miktar valens elektronu serbest hale geçer, yani iletkenlik özelliği kazanır.
- Bu şekilde iletkenlik özelliği kazanması geçici olup, dış etki kalkınca elektronlar tekrar atomlarına dönerler.
- Tabiatta basit eleman halinde bulunduğu gibi laboratuarda bileşik eleman halinde de elde edilir.
- Yarı iletkenler kristal yapıya sahiptirler. Yani atomları kübik kafes sistemi denilen belirli bir düzende sıralanmıştır.
- Bu tür yarı iletkenler, yukarıda belirtildiği gibi ısı, ışık, etkisi ve gerilim uygulanması ile belirli oranda iletken hale geçirildiği gibi, içlerine bazı özel maddeler katılarak da iletkenlikleri artırılabilir.



IV. Grup elementlerinden olan Si ve Ge elmas türü ağ yapılı bir örgüde kristallenirler. Oda sıcaklığında iletkenlikleri çok düşüktür, çünkü elektronları elmas yapılı bağlanma nedeniyle sabit ve hareketsizdir. Daha yüksek sıcaklıklarda kristal bağları kopmaya başlar, elektronlar serbest kalır ve yapı içerisinde hareket ederek iletkenlik sağlayabilir. Silisyum veya germanyum içerisine çok az miktarlarda bazı safsızlıklar katılarak iletkenlikleri dramatik bir biçimde değiştirilebilir. Bu iletkenliğe **dışsal yarı iletkenlik** denir.

13 Al	14 Si	15 P
31 Ga	32 Ge	33 As
49 In	50 Sn	51 Sb
81 Tl	82 Pb	83 Bi





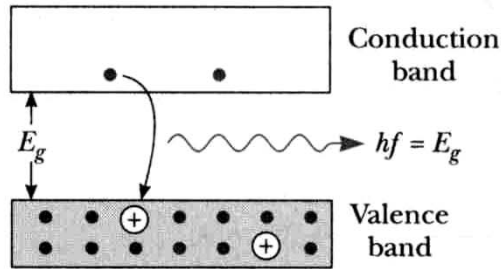
Silisyum atomlarının içerisinde eser miktarda Ga atomları katıldığını düşünelim. Her Si atomunun 4, her Ga atomunun ise 3 değerlik elektronu vardır. Bu yüzden yapı içerisinde Ga atomu Si atomunun yerini aldığı anda ancak üç bağ yapabilir ve bir elektron boşluğu oluşur.

Mükemmel bir kristal örgüsü için dört bağ yapılması gerektiğinden, yakında bulunan bir bağdan bir elektron bu boşluğa geçer ve elektronun ilk bulunduğu yerde bir boşluk oluşur. Böylece elektronlar yapı içerisinde bu şekilde hareket ederler ve iletkenliği sağlarlar. Bu tür iletkenliğe boşluk tipi veya **p-tipi iletkenlik** denir. Boşlukların hareketi daima elektron hareketinin tersi yönündedir. **Burada III. grup elementleri elektron kabul edebildiği için bu tür eksik elektron içeren safsızlıklara kabul edici (akseptör) safsızlıklar denir.**

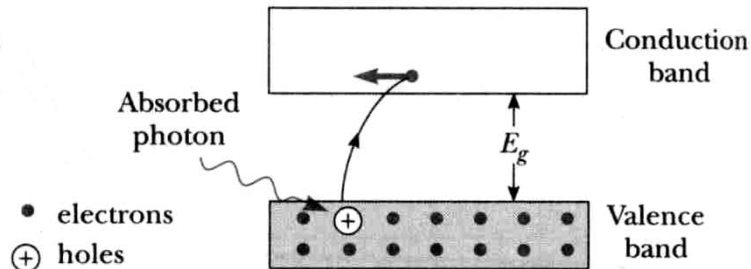
Silisyum atomlarının içerisinde eser miktarda As atomları katıldığını düşünelim. Her Si atomunun 4, her As atomunun ise 5 değerlik elektronu vardır. Bu yüzden yapı içerisinde As atomu Si atomunun yerini aldığı anda dört bağ yapar ve bir elektron da açıkta kalır. Böylece yapı içerisinde bir elektron fazlalığı meydana gelir. Bu fazla elektron yapı içerisinde sürekli hareket ederek iletkenliği sağlar. Bu tür iletkenliğe fazlalık tipi veya **n-tipi iletkenlik** denir.

Burada V. grup elementleri elektron verebileceği için bu tür fazla elektron içeren safsızlıklara verici (donör) safsızlıklar denir. Yarı iletkenler, transistörler, güneş pilleri, LED lambaların vs. yapımında kullanılırlar.

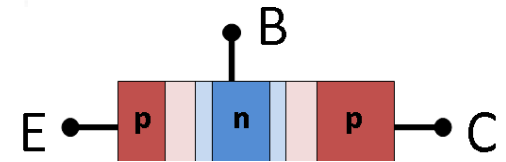
ADI	KULLANILMA YERİ
Germanyum (Ge) (Basit eleman)	Diyot, transistör, entegre, devre
Silikon (Si) (Basit eleman)	Diyot, transistor, entegre, devre
Selenyum (Se) (Basit eleman)	Diyot
Bakır oksit (CuO) (Bileşik eleman)	Diyot
Galliyum Arsenid (Ga As) (Bileşik eleman)	Tünel diyot, lazer, fotodiyot, led
İndiyum Fosfor (In P) (Bileşik eleman)	Diyot, transistör
Kurşun Sülfür (Pb S) (Bileşik eleman)	Güneş pili (Fotosel)



(a) Light emission

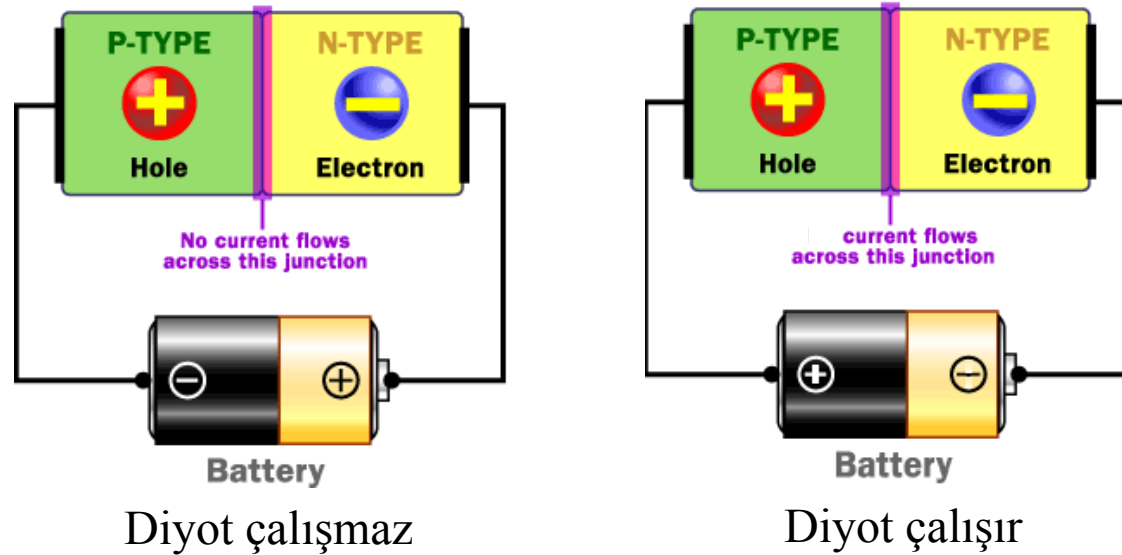


(b) Light absorption

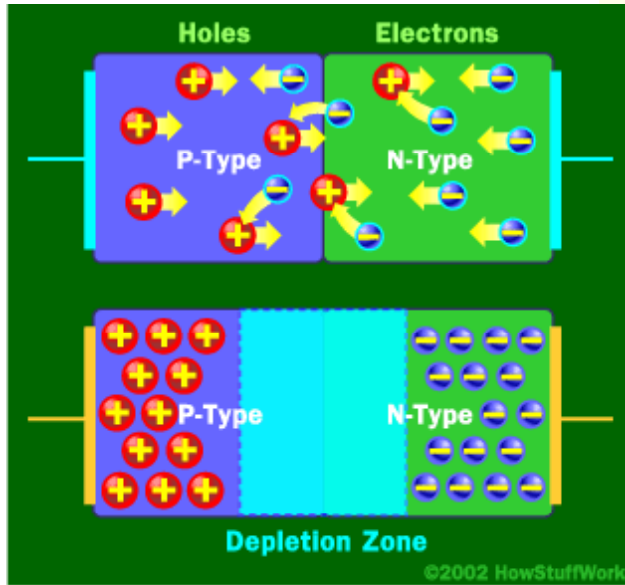
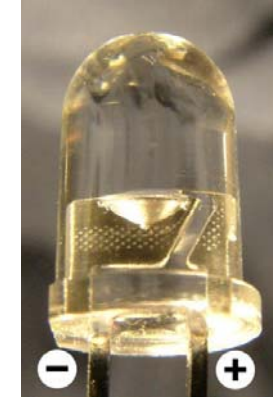
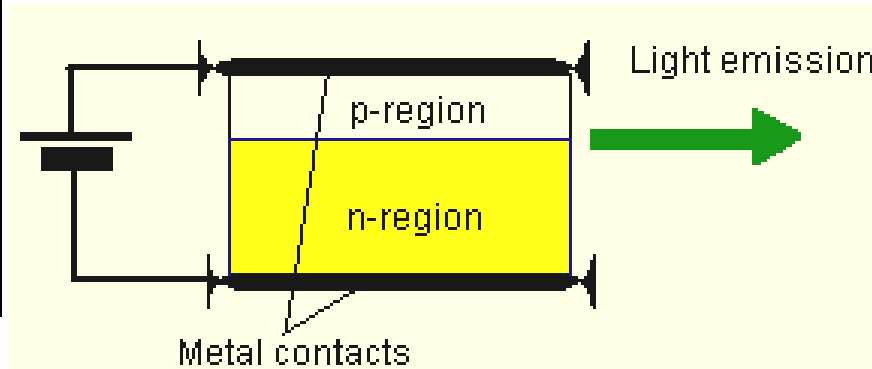


Transistör

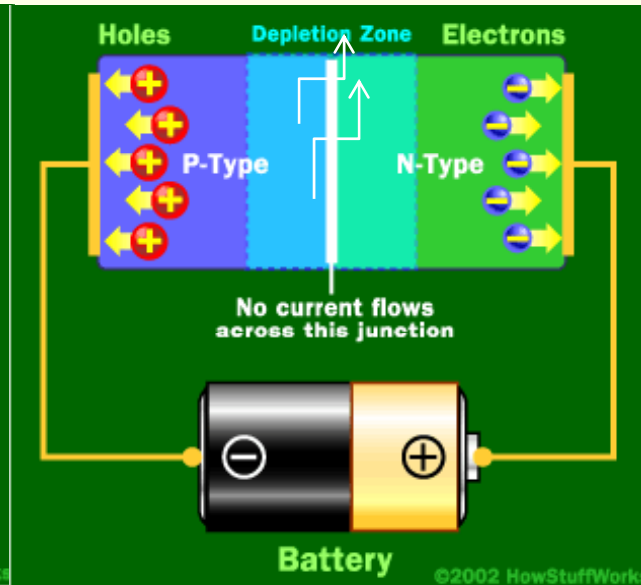
n ve p tipi iletkenlerin ilginç uygulamalarından birisi de alternatif akımı doğru akıma çeviren doğrultmaçların yapımıdır. Bu yapı diyot yapısıyla aynıdır. Bu uygulamalarda n ve p tipi yarıiletkenler birleştirilerek n-p bağlantısı denilen bir bağlantı oluşturulur ve elektrik akımı bir yönden diğer yöne daha kolay geçtiğinden alternatif akım doğru akıma dönüştürülür. Bağlantıya elektrik akımı uygulandığında n tipi iletkendeki fazla elektronlar p tipine, p tipindeki pozitif boşluklar da n tipine doğru hareket eder ve bir elektriksel iletkenlik sağlanır. Aksi takdirde elektrik iletilmez.



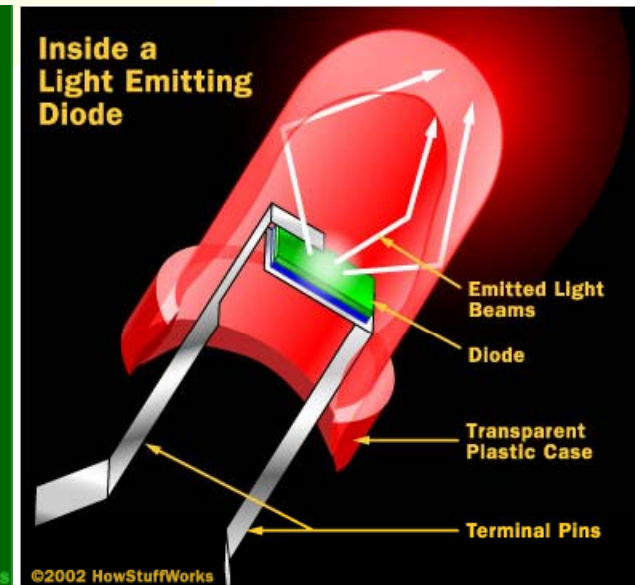
Ayrıca aşağıda ışık yayan bir LED devresinin temsili resmi gösterilmiştir. Yine n ve p tipi yarı iletkenler kullanılarak ışık kaynağı elde edilmektedir. Yarı iletken maddeler değiştikçe ışık rengi değişir.



Ters veya düz bağlama



Işık yayan LED bağlantısı



LED şeması

Temel Kimya Uygulama Dersi 6

Örnek: Aşağıdakilerin bir maddenin molekülleri arasındaki çekim kuvvetlerini nasıl etkilediklerini kısaca açıklayınız. a) kritik sıcaklık, b) viskozite, c) yüzey gerilimi, d) buhar basıncı, e) buharlaşma ısısı, f) normal kaynama noktası.

Kritik sıcaklık: bir gazın artık sıvılaştırılamayacağı sıcaklıktır. Bu sıcaklığın üzerinde molekülleri bir araya getirmek mümkün değildir. Eğer moleküller arasındaki çekim kuvveti büyük ise o maddenin kritik sıcaklığı da yüksek olacaktır.

Viskozite: bir sıvının akmaya karşı gösterdiği dirençtir. Moleküller arasındaki çekim kuvvetleri ne kadar büyükse sıvı o derece yoğun ve ağıdalı yani viskoz olur.

Yüzey gerilimi: bir sıvının molekülleri arasındaki üç boyutlu çekimde sıvı yüzeyinde eksik çekim nedeniyle oluşan gerilimdir. Moleküller arası çekim ne kadar büyükse, yüzey gerilimi de o kadar büyük olur.

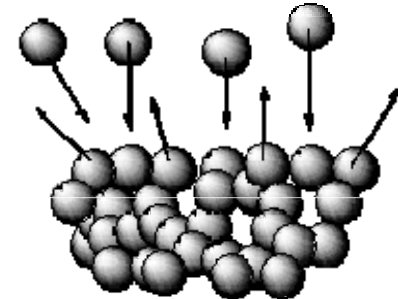
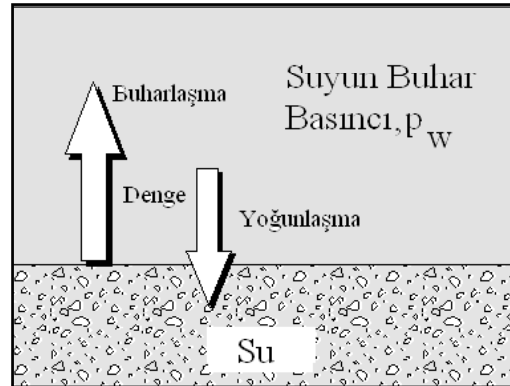
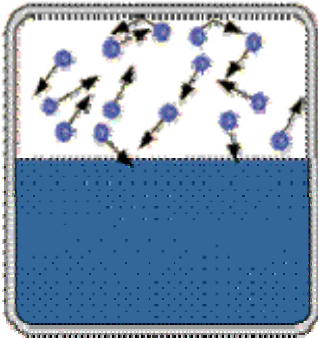
Buhar basıncı: Bir sıvının buhar fazına kaçan moleküllerinin sıvı yüzeyine yapmış olduğu basınca buhar basıncı denir. Moleküller arasındaki çekim kuvvetleri ne kadar küçük ise buhar fazına kaçan molekül sayısı o kadar fazla (buhar basıncı büyük); çekim kuvvetleri ne kadar büyük ise buhar fazına kaçan molekül sayısı o kadar az (buhar basıncı küçük) olacaktır.

Buharlaşma ısısı: 1 gram sıvıyı buharlaştırmak için gereken ısı miktarıdır. Eğer sıvı 1 mol ise molar buharlaşma ısısı denir. Moleküller arasındaki çekim kuvvetleri ne kadar büyük ise molekülleri sıvı fazdan koparıp buhar fazına geçirmek için daha fazla ısı gerekecektir.

Normal kaynama noktası: bir sıvının üzerindeki buhar basıncının atmosfer basıncına eşit olduğu sıcaklığa denir. Moleküller arasındaki çekim kuvvetleri ne kadar büyükse, atmosfer basıncına eşitlemek için üretilmesi gereken buhar için o denli yüksek sıcaklık gerekecektir. O halde çekim kuvvetleri küçük olan maddeler daha düşük, çekim kuvvetleri büyük olan maddeler ise daha yüksek sıcaklıklarda kaynar.

Örnek: Denge hali nedir? Buharlaşan bir sıvı bir kaba konulduğunda oluşan dinamik denge durumunu açıklayınız.

Kimyasal anlamda **denge**, **ileri veya geriye doğru olan iki yönlü olayların birbirine eşit hızlarda meydana geldiği, net değişimin ise sıfır olduğu durumlara verilen isimdir**. Sıvı içerisinde enerjisi yüksek olan moleküller buhar fazına kaçarlar, fakat bir müddet sonra enerjilerini kaybederek sıvı faza geri dönerler. Bu olay moleküllerin buhar fazına geçip sonra sıvı faza dönmesiyle devam eder. Sıcaklık **sabit** tutulduğunda bu olay dengeye ulaşır. Denge, buhar fazına kaçan moleküllerin sayısını sıvı faza dönen moleküllerin sayısına eşit olduğu duruma denir, fakat net değişim sıfır olmakla birlikte hareket devamlıdır. Bu durumdaki buhar basıncına denge buhar basıncı denir.



Örnek: Nitro benzenin 85°C sıcaklıkta buhar basıncı 0.0136 atm ve 115°C sıcaklıkta 0.0510 atm dir. Bu sıcaklık aralığında nitro benzenin molar buharlaşma ısısını hesaplayınız. R: 8.314 j/molK.

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = - \frac{\Delta H_b}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln \frac{0.0510 \text{ atm}}{0.0136 \text{ atm}} = - \frac{\Delta H_b}{8.314 \text{ j/mol K}} \left(\frac{1}{388 \text{ K}} - \frac{1}{358 \text{ K}} \right)$$

$$\Delta H_b = 50881 \text{ j/mol} = 50.9 \text{ kj/mol}$$

Değeri bulunur. ΔH_b değeri sıcaklıkla değişmektedir, fakat dar bir aralıkta molar buharlaşma ısısının sabit kaldığı düşünülmektedir. **Molar buharlaşma ısısının büyüklüğü moleküller arası çekim kuvvetlerinin bir ölçüsüdür. Buharlaşma ısısının yüksek olması, bu kuvvetlerin büyük olduğunu gösterir.**

Örnek: Bir bileşiğin normal kaynama noktası 80°C, buharlaşma ısısı 394 j/g ve en basit formülü ise CH (13) dır. Trouton kuralını kullanarak bu bileşiğin molekül formülünü bulunuz.

Frederick Trouton, sıvıların çoğu için kaynama noktasındaki molar buharlaşma ısısının, Kelvin olarak normal kaynama noktasına oranının yaklaşık sabit olduğunu ve bu sabitin değerinin yaklaşık +88 j/mol K olduğunu bulmuştur.

$$\frac{\Delta H_b}{T_K} = +88 \text{ j/molK} \quad \textbf{Trouton Kuralı}$$

Buna göre, $\Delta H_b = 353K \times 88 \text{ j/molK} = 31064 \text{ j/mol}$

1 g için ısı	394 j ise
? g	31064 j

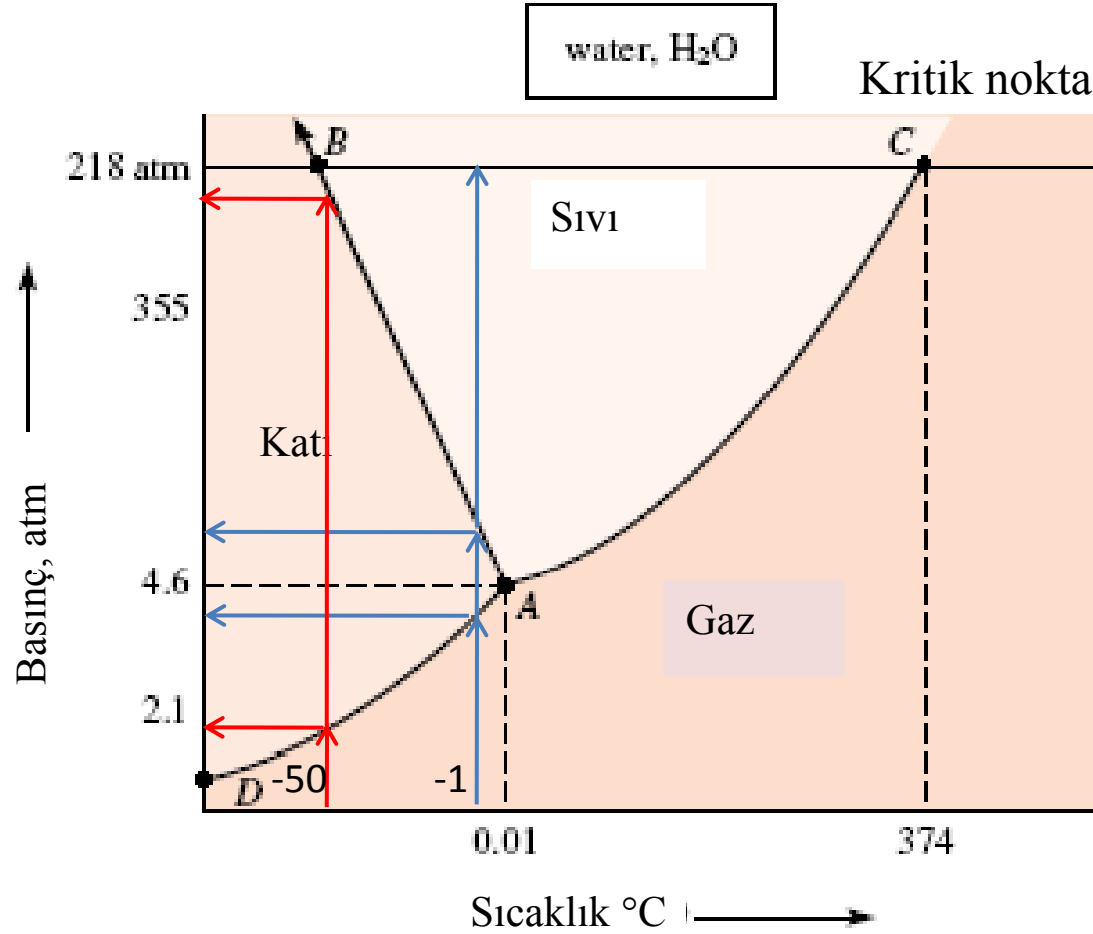
$$394 \times = 1. 31064 \Rightarrow x = 78.8 \text{ g/mol.}$$

MF = Molekül ağırlığı / EBF

$$MF = 78.8/13 = 6.06 \approx 6$$

MF (CH)₆ veya C₆H₆ olacaktır.

Örnek: Suyun faz diyagramını üzerinde çalışarak, $-1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıklarda basınç yavaş yavaş artırılırsa hangi faz geçişleri gözlenir, açıklayınız.



Örnek: Ksenon (131.3 g/mol) yüzey merkezli kübik bir örgüde kristallenir. Birim hücrenin bir kenarı 620 pm olduğuna göre kristal ksenonun yoğunluğu nedir?

1 pm = 1×10^{-10} cm olduğundan 620 pm = 6.20×10^{-8} cm olur.

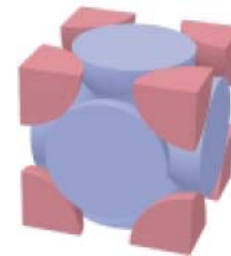
Bir birim hücrenin hacmi, küp olduğundan , a^3 şeklinde hesaplanır,

$$(6.20 \times 10^{-8} \text{ cm})^3 = 2.38 \times 10^{-22} \text{ cm}^3 \text{ olur.}$$

Birim hücre yüzey merkezli olduğundan, 4 atom içerir. 1 cm^3 hacimde kaç atom olduğunu bulalım.

4 atom	\searrow	$2.38 \times 10^{-22} \text{ cm}^3 \text{ ise}$
? atom	\swarrow	1 cm^3 hacimde

$$2.38 \times 10^{-22} \cdot x = 4 \cdot 1 \Rightarrow x = 1.68 \times 10^{22} \text{ atom.}$$



3.66 g/cm^3

6.02×10^{23} atom 131.3 g ise, 1.68×10^{22} atom kaç gramdır?

Örnek: Dalga boyu 71.0 pm olan X-ışınlarıyla bir kristaldeki difraksiyonda birinci mertebeden yansıma 12° açıda elde edilmektedir. Yansımaya neden olan düzlemler arasındaki uzaklık olan uzaklık nedir?

Bragg eşitliği yazılırsa,

$$n\lambda = 2d \sin\theta \Rightarrow 1 (71 \text{ pm}) = 2 d \sin (12^\circ)$$

$$1 (71 \text{ pm}) = 2 d (0.208)$$

$$d = 170.6 \text{ pm bulunur.}$$

Örnek: Düzlemler arası uzaklığı 204 pm olan kristalde dalga boyu 154 pm olan X-ışınlarıyla gözlenecek birinci mertebeden yansıma hangi açıda olacaktır?

Bragg eşitliği yazılırsa,

$$n\lambda = 2d \sin\theta \Rightarrow 1 (154 \text{ pm}) = 2 \times 204 \text{ pm} \sin\theta$$

$$154 \text{ pm} = 408 \sin\theta$$

$$\sin\theta = 0.377 \Rightarrow \theta = 22.2^\circ \text{ bulunur.}$$