ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS

Hakan GÜNDOĞMUŞ

FOSFİNLİ METAL KOMPLEKSLERİN OPTİK ÖZELLİKLERİ

FİZİK ANABİLİM DALI

ADANA,2006

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FOSFİNLİ METAL KOMPLEKSLERİN OPTİK ÖZELLİKLERİ

Hakan GÜNDOĞMUŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

Bu tez /09/2006 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği ile Kabul Edilmiştir.

İmza.....	**İmza.....**	**İmza.....**
Prof.Dr.Bekir ÖZÇELİK	**Prof.Dr.Emirullah MEHMETOV**	**Prof.Dr.Yıldırım AYDOĞDU**
DANIŞMAN	**ÜYE**	**ÜYE**

Bu Tez Enstitümüz Fizik Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No:

Prof.Dr. Aziz ERTUNÇ

Enstitü Müdürü

Bu Çalışma Ç.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.

Proje No: FEF. 2006.YL.33

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZ

YÜKSEK LİSANS

FOSFİNLİ METAL KOMPLEKSLERİN OPTİKSEL ÖZELLİKLERİ

HAKAN GÜNDOĞMUŞ

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

Danışman: Prof. Dr. Bekir ÖZÇELİK

Yıl: 2006, Sayfa: 50

Jüri: Prof. Dr. Bekir ÖZÇELİK
Jüri: Prof. Dr. Emirullah MEHMETOV
Jüri: Prof. Dr. Yıldırım AYDOĞDU

Bu çalışmada Fosfinli metal komplekslerin optiksel özellikleri araştırıldı. Bu malzemelerin yasak enerji aralıkları, soğurma katsayıları ve Urbach enerjileri optiksel ölümlerden hesaplandı.Direkt izinli geçiş ve direkt yasaklı geçiş için Ni 'in optiksel band aralıkları (E_g) sırası ile 2.35 eV ve 2.26 eV olarak bulundu. Benzer şekilde Co'ın direkt izinli geçiş için optiksel band aralığı 3.1 eV ve direkt yasklı geçiş için de 2.9 eV olarak bulundu. Ni ve Co' ın tek osilatör enerjileri ve elektronik dağılım enerjileri $\frac{1}{n^2-1}$ in $(h\gamma)^2$ ye karşı çizilen grafikten elde edildi. Sırası ile Ni ve Co için bu değerler E_0=2.86 ev, E_d=47,8 ve E_0=2,24 eV, E_d=60,3 eV şeklindedir.

Anahtar Kelimeler: Fosfin, Optik özellikler.

ABSTRACT

MSc

OPTICAL PROPERTIES OF METAL COMPLEX WITH FOSFIN

Hakan GÜNDOĞMUŞ

DEPARTMENT OF PHYSICS

INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

UNIVERSITY OF ÇUKUROVA

Supervisor: Prof. Dr. Bekir ÖZÇELİK

Year: 2006, Pages: 50

Jury: Prof. Dr. Bekir ÖZÇELİK
Prof. Dr. Emirullah MEHMETOV
Prof. Dr. Yıldırım AYDOĞDU

In this work, optical properties of metal complexes with fosfin were investigated. The forbidden energy gaps, absorbtion coeffients and Urbach energies of the materials were calculated from the optical measurements. The optical band gaps (E_g) of Ni for direct allowed transition and direct forbidden transition were found as 2.35 eV and 2.26 eV respectively. Similar to this, the optical band gaps (E_g) of Co for direct allowed transition were found as 3.1 eV and 2.9 eV for direct forbidden transition. From the $\frac{1}{n^2-1}$ versus to $(h\gamma)^2$ graphs the single ossilator energies (E_0) and electronic dispersion energies E_d of Ni and Co were found as E_0=2.86 eV, E_d=47.8 and E_0=2,24 eV and E_d=60,3, respectively.

Key Words: Fosfin, Optical properties.

TEŞEKKÜR

Tez konumu belirleyen ve çalışmalarım süresince desteğini esirgemeyen hocam Prof. Dr. Bekir ÖZÇELİK'e, çalışmalarım sırasında bana yol gösteren benden yardımlarını esirgemeyen Dr. Ahmet EKİCİBİL, Arş. Gör. Ebru ŞENADIM ve Arş. Gör. A. Türker TÜZEMEN'e tezim sırasında her türlü desteği benden esirgemeyen sevgili grup arkadaşım Duygu YAZICI'ya çok teşekkür ederim.

Ayrıca, bugün sahip olduğum şeylere ulaşmam sırasında her zaman yanımda olan annem Yıldız GÜNDOĞMUŞ'a, tezimi hazırlarken karşılaştığım zorluklarda hep yanımda olan kardeşim Hale GÜNDOĞMUŞ'a sonsuz teşekkürler ederim.

İÇİNDEKİLER **SAYFA**

ÖZ……I
ABSTRACT……II
TEŞEKKÜR……...III
İÇİNDEKİLER……...IV
ŞEKİLLER DİZİNİ……V
SİMGELER VE KISALTMALAR……..VII
1. GİRİŞ……1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR……3
3. MATERYAL VE METOD……7
3.1. Trifenilfosfin……..7
3.2. Yarı İletkenler...……8
3.2.1. Katkılı Yarı iletkenler……..9
3.3 . Katıların Bant Teorisi……9
3.4 Optik Özellikler…..……10
3.4.1. Temel Soğurma……10
3.4.2. İzinli Doğrudan Geçişler……..11
3.4.3. Yasaklı Doğrudan Geçişler……13
3.4.4. Dolaylı Bantlar arasında Dolaylı Geçişler……13
3.4.5. Direk Bantlar arasındaki dolaylı Geçişler…...……20
3.4.6. Bant Kuyrukları arasındaki Geçişler……...21
3.4.7. Yasak Enerji aralığının Bulunması……23
3.5. $Ni(PPh_3)_2Cl_2$ ve $Co(PPh_3)_2Cl_2$ Numunelerinin Sentezlenmesi ...……25
4. ARAŞTIRMA ve BULGULAR ……26
4.1. Optik Soğurma Ölçümleri Filmlerin X-Işını Çalışmaları…….……26
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER……45
KAYNAKLAR……...……...47
ÖZGEÇMİŞ……...……50

ŞEKİLLER DİZİNİ **SAYFA NO**

Şekil 3.1 Parabolik bir bant yapısında doğrudan geçiş…….11

Şekil 3.2 Dolaylı geçişler….. ……....14

Şekil 3.3 Soğurmanın sıcaklık ağımlılığı……...16

Şekil 3.4 İki fonon yardımlı geçişler……..17

Şekil 3.5 Optik soğurmanın iletim bandı durumlarının doldurulmasıyla değişimi……...18

Şekil 3.6. Aşırı katkılamanın bant kenarına etkisi……..19

Şekil 3.7. Taşıyıcı yoğunluğunun soğurmaya etkisi……...20

Şekil 3.8. İletim bandına doğrudan geçişler……....20

Şekil 3.9 GaAs' ın oda sıcaklığındaki soğurma kenarı……...21

Şekil 3.10 İletim bant kuyruğunun optik soğurma ile gözlenmesi……...22

Şekil 3.11 Amorf bir yarıiletkenin soğurma katsayısının enerji ile değişimi…..24

Şekil 4.1. Ni'li örnek için soğurma ve geçirgenliğin dalga boyu ile değişimi.....……..…..25

Şekil 4.2. Kobaltlı örnek için soğurma ve geçirgenliğin dalga boyu ile değişimi…….....……..……...26

Şekil 4.3. Ni'li örnek için soğurmanın dalda boyu ile değişimi ve $(\alpha hv)^2$-hv grafiği 28

Şekil 4.4. Ni'liörnek için soğurmanın dalga boyu ile değişimi ve $(\alpha hv)^3$-hv grafiği .....….29

Şekil 4.5. Ni'li örnek için soğurmanın dalga boyu ile değişimi ve $(\alpha hv)^{1/2}$-hv grafiği 30

Şekil 4.6. Ni'li örnek için soğurmanın dalga boyu ile değişimi ve $(\alpha hv)^{1/3}$-hv grafiği..... …...31

Şekil 4.7. Co'lu örnek için soğurmanın dalga boyu ile değişimi ve $(\alpha hv)^2$-hv grafiği ..... ……...32

Şekil 4.8. Co'lu örnek için soğurmanın dalga boyu ile değişimi. ve $(\alpha hv)^3$-hv grafiği 33

Şekil 4.9. Co'lu örnek için soğurmanın dalga boyu ile değişimi ve $(\alpha hv)^{1/2}$-hv grafiği.....34

Şekil 4.10. Co'lu örnek için soğurmanın dalga boyu ile değişimi ve $(\alpha hv)^{1/3}$-hv grafiği 35

Şekil 4.11. Nikelli numune için Yansıma spektrumunun dalga boyuna grafiği ……36

Şekil.4.12. Co numunesi için Yansıma spektrumunun dalga boyuna grafiği ……37

Şekil 4.13. Nikelli örnek için n ile λ ile değişimi……...38

Şekil 4.14. Co numunesi için n ile λ ile değişimi……...39

Şekil 4.15 Ni numunesi için $(n^2-1)^{-1}$ enerji ile değişimi…….40

Şekil 4.16. Co numunesi için $(n^2-1)^{-1}$ enerji ile değişimi……..…..40

Şekil 4.17. Ni numunesi için $\ln(h\nu)$ ile enerjinin değişimi…….……....41

Şekil 4.18. Co numunesi için $\ln(h\nu)$ ile enerji değişimi…...……..……42

Şekil 4.19. Ni numunesi için $\frac{1}{n^2-1}$ nin $\frac{1}{\lambda^2}$ ile değişimi…….……..43

Şekil 4.20. Co numunesi için $\frac{1}{n^2-1}$ nin $\frac{1}{\lambda^2}$ ile değişimi……...…...……43

SEMBOLLER VE KISALTMALAR

R : Yansıma

T : Geçiş

λ : Dalga Boyu

ν : Frekans

h : Planck Sabiti

n : Kırılma İndisi

α : Soğurma Katsayısı

σ : İletkenlik

E_o : Osilatör Enerjisi

$\in_1$: Dielektrik Sabitinin Real kısmı

$\in_2$: Dielektrik Sabitinin Sanal Kısmı

E_g :Yasak Enerji Bant Aralığı

E_d :Dispersiyon Enerjisi

λ_o :Deneysel Parametre

1.GİRİŞ

Son zamanlarda, organik katıhal kimya ve fiziğinde ortaya çıkan hatırı sayılır gelişmeler birçok araştırmacıyı organik katıhal araştırmalarına itmiştir. Bu dalda yapılan araştırmalar, artık salt kimyacıların veya fizikçilerin konusu olmaktan çıkmış aynı zamanda elektrik mühendislerinin, biyologların ve hatta tıbbi araştırmacıların da çalışma konusu olmuştur. Gerek teorik, gerekse deneysel çalışmalar açısından, inorganik katılar, organik katılara nazaran henüz tam olarak anlaşılamamıştır. Yarıiletken organik katı maddeler genellikle, moleküler kristal grubu içerisinde yük transferli kompleksler ve polimerler olarak isimlendirilirler. Öte yandan inorganik yarıiletkenler konusu, teknolojik uygulama bakımından geleceği parlak olan araştırma dallarının başını çekmektedir.(Dağdelen, 2004)

Yarıiletken bileşikler, II-VI, III-V şeklinde sınıflandırılabilirler. II-VI bileşikleri (CdS, CdSe, ZnS, ZnSe, CdTe vb.) yarıiletken aygıt üretiminde, endüstride, yaygın olarak kullanılan materyallerdir. 1930' lu yıllarda fosforesans özelliği gösterdiği gözlenmiş ve katot ışın tüp ekran malzemesi olarak kullanmışlardır.1950'lerin sonunda renkli televizyon tüplerindeki büyük ilerlemelerden sonra kullanımları artmıştır.(Çetinörgü, 2001)

III-V bileşiklerinden tek kristal haldeki GaAs ve InP'un yaklaşık %30 verime sahip olduğu gözlenmiş ve bu gruba ait bileşiklerin mükemmel taşıyıcı özelliklere sahip olduğu görülmüştür. Bunlarla yüksek hızda çalışan integre devreleri geliştirmek için günümüzde büyük bir gayret sarfedilmektedir.

Yarıiletken teknolojisinde bu bileşikler kullanılarak güneş pili, fotorezistör, fotodedektör, fotoalgılayıcı transistör, parçacık dedektörü ve bunun gibi birçok alanda sahip oldukları özellikleriyle günlük yaşantımızdaki yerlerini almaktadırlar. (Serway, 1996).

İnorganik yarıiletken malzeme sınıflandırmaları içerisinde bulunan geçiş metal kompleksleri, ortaklanmamış elektron çiftlerine sahip olan ligand moleküllerine, geçiş metallerinin kimyasal olarak bağlanmasıyla oluşan bileşiklerdir. Kompleks malzemelerin yarıiletken özellik sergilemeleri, son yıllarda bu malzemeler üzerine ilgiyi artırmıştır. Bu tür malzemeler, katkısız yarıiletken özellik sergiledikleri gibi,

katkılı yarıiletken özellik de sergilerler. Bunların elektriksel özellikleri ve elektronik parametreleri, malzemenin kompozisyonuna bağlı olduğu gibi, yapı içerisindeki örgü kusurlarına ve tane sınırlarına da bağlıdır. Bu tür malzemelerde iletkenlik yönü metalden liganda veya liganddan metale doğru meydana gelmektedir, yani taşıyıcı yükler ya metalden liganda ya da liganddan metale geçer. Bu malzemelerde iletkenlik mekanizması, malzemenin amorf ya da kristal olmasına göre sıçrama ile iletkenlik mekanizması veya farklı mekanizmalarla açıklanabilir. (Aydoğdu ve ark. 2001)

Sonuç olarak, bu çalışmada, fosfin ligandı içeren metal komplekslerin optiksel özellikleri incelenmiştir. Üretilen malzemenin soğurma özellikleri 200-1100 nm dalga boyu aralığına sahip Perkin-Elmer UV/VIS Lamda 2S spektrometresi ile incelendi. Soğurma katsayısı, yasak enerji aralıkları ile Urbach enerjileri bulundu.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Nkum, R.K. ve arkadaşları (1998), ZnS, CdS, CdSe, ZnSe gibi ince filmleri kimyasal depolama yöntemiyle üretmişlerdir. Enerji band değerlerini optik soğurma ölçümleriyle ve aktivasyon enerjileri de direnç ölçümlerinden belirlemişlerdir. Optik band aralıkları bu çalışmada CdS için 2,90 eV ve aktivasyon enerjisi de 0,48 eV olarak bulunmuştur. Optik band aralığı çalışılan filmlerin tek kristal değerlerinden büyük olduğu bulunmuştur.

Mahanty S. ve arkadaşları (1999), CdS filmleri kimyasal depolama yöntemiyle oluşturmuş ve bunların optik, elektriksel ve yapısal özellikleri incelemişlerdir. Oda sıcaklığında yapılan elektriksel ölçümlerde filmlerin yüksek özdirence sahip olduğu, bunun hava ve vakum ortamında yapılan tavlama ile düştüğü bulmuşlardır. Stoichiometrik örnek için en geniş band aralığının 2,43 eV olduğu, artan Cd/S oranı için E_g nin azaldığını gözlemişlerdir. Kırılma indisi n; 2,03-2,34 arasında değişik Cd/S oranları için bulmuşlardır. Tavlanan filmler daha düşük kırılma indisi göstermiş ve soğurma katsayısı soğurma kenarında 10^4 civarında rapor etmişlerdir. Artan Cd/S oranıyla σ soğurma katsayısı değerinin ilk olarak arttığı sonra azaldığını gözlemlemişlerdir.

Y.Aydoğdu ve arkadaşları (1999) 1–amino–3-(N–benzilamino propan) ligandı içeren metal (Cu^{+2},Ni^{+2}, ve Cd^{+2}) komplekslerinden (CdL_1) (Cl_2) – M2, (CuL_2) (NO_3)$_2$-M3,(CuL_2)(CL_2)-M4 ve (NiL_2)(Cl_2)-M5 olarak isimlendirilmiş bu bileşiklerin yapısal, elektriksel ve optiksel özelliklerini belirlemişlerdir. Sıcak uç ve termoelektrik güç ölçümleri M2, M3, M4 ve M5 komplekslerinin n- tipi elektriksel iletkenliğe sahip ve optiksel band aralıklarının sırasıyla 1.66, 1.31, 1.25 ve 1.29eV olduğunu gözlemlemişlerdir.

Y. Aydoğdu ve arkadaşları (2000) 8,9-bis (hidroksimino)– 4,7,10,13 – tetraazo-1,25, 16-0-dicy clopentlidenehecone ligandı içeren metol (LH_2) komplekslerinin optiksel, yapısal ve elektriksel özelliklerini incelemişlerdir. L-Cu, L-Ni, L-Ca n- tipi elektriksel iletkenliğe sahip olduğunu, optiksel ve elektriksel band aralığının sırasıyla 1.46- 1.36, 2.68-2.71, 1.40-1.32 eV olduğunu gözlemlemişlerdir.

Rakhshani A.E ve arkadaşları (2000), CdS örnekleri kimyasal depolama yöntemiyle üretip, bunların optik ölçümler sonucunda band aralığı 2,51 eV civarında bulmuşlardır. Fotoiletkenliğin tayfsal cevabından R-E grafiği elde edilmiş Urbach kuyruğu ölçülmüştür. Daha sonra $(RE)^2$ –E grafiğinden enerji band aralığı 2,50 eV ölçülmüş, 350 ^oC deki tavlama işleminden sonra bu değerin 2,38 eV'a düştüğü gözlemlenmişlerdir. Ayrıca band aralığının film için değişik tavlama sıcaklarındaki kalınlık grafikleri elde edilmiş tavlamanın E_g 'yi belirli miktar düşürdüğünü ve bunun grain büyüklüğüne bağlı olduğunu rapor etmişlerdir.

Y. Aydoğdu ve arkadaşları (2001), ($Na_2C_2O_4$) (Sodyum Oksalat) ligandı içeren metal (FeII) kompleksinin kristal yapısı ve elektriksel özelliklerini incelemişlerdir. X ışını saçılım verileri sonucunda, numunenin birim hücre parametrelerinin a=4.8283 A^o, b=3.9195 A^o ,c=12.7633 A^o ve birim hücre hacminin V=239.30 A^{o3} olduğunu gözlemlemişler ve bu değerlere göre numunenin triklinik yapıda oldunu belirtmişlerdir. Sıcaklığın fonksiyonu olarak da iletkenlikleri ölçülmüş ve numunenin inorganik yarıiletken özelliği gösterdiğini gözlemlemişlerdir.

Y. Aydoğdu ve arkadaşları (2001) $C_{36}H_{76}N_2O_9ClNa$ ve $C_{14}H_{12}N_2O_4TeBr_2$ inorganik metal komplekslerini elde ederek bu komplekslerin optiksel ve elektriksel özelliklerini ölçmüşlerdir. İletkenlik–sıcaklık ölçümlerinden numunelerin sıcaklığa bağlı olarak iletkenliklerinin arttığı $\ln\sigma$-1000/T grafikleri yardımıyla aktivasyon enerjilerini hesaplamışlardır. 200 – 1100 nm dalga boyu aralığında optiksel soğurma spektrumları ölçülmüş soğurma spektrumundan soğurma katsayıları ve optiksel enerji band aralıklarını hesaplamışlardır. $C_{36}H_{76}N_2O_9ClNa$ kompleksinin doğrudan band aralığına sahip olduğu ve yasak eneji aralığının 4.49 eV, olduğu $C_{14}H_{12}N_2O_4TeBr_2$ numunesinin optiksel geçiş kenarının 1.45 eV ile dolaylı optiksel soğurmaya sahip olduğunu bulmuşlardır.

Y. Aydoğdu ve arkadaşları (2002) ($Na_2C_2O_4$) (Sodyum Oksalat) ligandı içeren metal komplekslerin kristal yapısı, mikro yapısı ve elektriksel özelliklerini incelemişlerdir. Numunelerin oda sıcaklığındaki kristal yapısını X ışını kırınımı ile mikro yapısını ise SEM analizleriyle saptamışlardır. Bu numunelerin ortalama iletkenlik ve aktivasyon enerjileriyle inorganik yarıiletken olduğu bulunmuştur. O-Co, O- Ni ve O- Cu örneklerinin oda sıcaklığındaki iletkenliklerinin sırasıyla

$6.43x10^{-9}$, $3.85x10^{-7}$ ve $2.10x10^{-6}$ s/cm olduğunu saptamışlardır. Yük taşıyıcı konsantrasyonu ve mobilite değerlerini uzay yükü sınırlı bölgedeki (SCLC) akım gerilim eğrisinden hesaplamışlardır.

F. Yakuphanoğlu ve arkadaşları (2003), Potasyum tuzu 1.32 –Dipiperidin –1 – yipropan –2–0-xanthate bileşiğinin optiksel ve elektriksel özelliklerini incelemişlerdir. Bileşiğin sıcaklığa bağlı iletkenlik ölçümleri 270-330 K aralığında yapılmış ve artan sıcaklıkla birlikte iletkenliğinin de arttığını gözlemlemişlerdir. Optiksel band aralık enerjisi optiksel soğurma metoduyla tespit edilmiş, oda sıcaklığındaki iletkenliği $2.7x10^{-7}$ S.cm-1, aktivasyon enerjisi E_0=0,42 eV ve optiksel band aralığı Eg=1.74 eV bulunmuştur. Optiksel band aralığının 2 eV'un altında oluşu, numunenin yarı iletken yapıda olduğunu belirtmektedir. Artan sıcaklıkla birlikte iletkenliğininde artması nedeniyle numunenin yarıiletken davranışta olduğu kararına varmışlardır.

F. Yakuphanoğlu ve arkadaşları (2003), Cu(II), Ni(II) ve Co(II) metal komplekslerinin optiksel özellikleri, kristal yapısı, elektriksel iletkenliklerini ve termal iletkenliklerini incelemişlerdir. Komplekslerin kristal yapısı X- kırınımı ile belirlemiş olup numunelerin polikristal yapıda olduğunu saptamışlardır. Numunelerin iletim mekanizmasını aktivasyon enerjisi oluşum süreciyle belirlemişlerdir. DC iletim için aktivasyon enerjisi, Fermi seviyesindeki lokalize bölgelerin yoğunlukları elektronik parametreleri hesaplamışlardır. Elektriksel iletkenlik ölçümleri üç boyutlu sıçrama iletkenliği sergilemiş olup optiksel soğurma mekanizmalarının doğrudan geçiş sergilediğini rapor etmişlerdir. Ayrıca numunelerin iletkenliklerinin, artan sıcaklıkla artması ve doğrudan optiksel band aralıklarına sahip olmaları nedeniyle yarıiletken özellik gösterdiği sonucuna varılmışlardır

S. Sarkar ve arkadaşları (2004), Oxovanadium (IV) komplekslerinin X-ışını kırınımı, ısısal, elektriksel ve optiksel özelliklerini incelemişlerdir. X-ışını kırınımı desenlerinden komplekslerin monoklinik yapıda olduğu saptanmıştır. Komplekslerin aktivasyon enerjilerinin 0,48-1,18 eV arasında değiştiğini arrhenius grafiklerinden bulmuşlardır. 190-1100 nm arasındaki dalga boylarında yapılan optiksel ölçümlerde komplekslerin optiksel band genişliklerinin 3,45, 2,65 ve 2,8 eV olduğu

hesaplanmıştır. Elektriksel iletken ölçüm sonucunda, iletkenliğin artan sıcaklıkla arttığı ve yarıiletken bir davranış sergilediği rapor edilmiştir.

3. MATERYAL VE METOD

3.1 Trifenilfosfin

Endüstride 1910 yılında başlayan katalizör kullanımı 1950 yılında homojen katalizör olarak yaygınlaşmış ve günümüzde giderek artan bir ilgiyle devam etmektedir. Teknolojinin ilerlemesiyle hızla artan yakıt tüketimi, özel ve yeni kimyasal maddelere duyulan gereksinimin hızla artması, özellikle homojen katalizörlerin önemini daha da artırmıştır. Ayrıca son yıllarda fosfin ligandlarının özellikle anti tümör tedavisinde uygulanabilirliği gözlenmiş ve endüstriden sonra ilginin farmakolojiye kaymasına neden olmuştur.

Bu amaç doğrultusunda çok sayıda tersiyer fosfin ligandı ve kompleksleri kullanılmaktadır. Tersiyer fosfinlerin geçiş metalleri ile oluşturdukları komplekslerde geniş aralıkta, koordinasyon sayısı, stereokimya, katalitik özellikler ve seçicilik gözlenmektedir. Bu çok çeşitlilik dönor fosfor atomunun sübstitüentlerinde elektronik ve sterik etkinin araştırılmasını kiral ve çok dişli ligandların geliştirilmesini sağlamıştır.

Fosfor 5A grubunda olup d orbitallerini kullanabilmesi önemli bir özelliktir. Fosfinlerin genel formülleri ise PR_3 olup R= alkil, aril, ve hidrojendir, fosfit ligandları ise $P(OR)_3$ olup R grubuna bağlı olan gruplardır. Her iki yapıda da olduğu gibi fosfor üzerindeki 1 çift e^- (dönor elektronlar) ile metale koordine olmaktadır. Bunlar çok dişli ligandlara örnek verilebilir. Bununla birlikte bu ligandları kullanarak kiral fosfin geçiş metali kompleksleri sentezlenebilmektedir. Bu kompleksler stereogenik ve stereospesifik katalizörlerdir. PH_3(fosfin), PMe_3 (trimetilfosfin), PPh_3(trifenilfosfin)…vs

Eğer kompleksler oksidasyona uğramamışsa katalizör görevi yerine getirebilmektedirler. Ancak eğer oksidasyona uğramışsa katalizör olarak deaktiftir.

Bir geçiş metaline bir fosfin ligandının bağlanabilme genellikle onun sterik ve elektronik özelliklerine bağlıdır. Sterik ve elektronik özellikleri değiştirilerek bir fosfin ligandının geçiş metalleri ile oluşturacağı komplekslerin, katalitik reaksiyonlardaki aktivitesini ve seciciliğini artırmaktır.

3.2. Yarı iletkenler

Enerji aralığı 1 eV mertebesinde olan maddelere yarıiletkenler denir. T=0 K de bütün elektronlar değerlik bandındadır ve iletim bandında hiçbir elektron yoktur. Bunun için yarıiletkenler, düşük sıcaklıklarda zayıf iletkenlerdir. Bununla beraber, normal sıcaklıklarda durum tamamen farklıdır. Saf bir yarıiletkenlerde E_f Fermi seviyesi, enerji aralığının hemen hemen ortasında bulunması ve E_g 'nin küçük olması nedeniyle önemli sayıda elektron ısısal olarak değerlik bandından iletim bandına uyarılır. İletim bandında birbirine yakın çok sayıda boş seviye olduğundan uygulanan küçük bir potansiyel , elektronların enerjilerini kolayca iletim bandına çıkarabilir ve orta büyüklükte bir akım meydana gelir. Yüksek sıcaklıklarda dar aralıktan ısısal uyarmalar daha yüksek olasılıklı olduğundan yarıiletkenlenlerin iletkenliği sıcaklığa sıkıcı bağlıdır ve sıcaklık ile hızlı bir şekilde artar. Bu durum metalin iletkenliği ile keskin bir zıtlık gösterir. Çünkü iletkenlik sıcaklıkla yavaş şekilde azalır.

Yarıiletkenlerde negatif ve pozitif yük taşıyıcıların her ikisinin de varlığını belirtmek önemlidir. Bir elektron değerlik bandından iletkenlik bandına geçtiğinde arkasında kristal boşluğu veya deşik olarak adlandırılan dolmamış değerlik bandı bırakır. Bu deşik pozitif bir yük olarak görülür. Bir değerlik elektronu, arkasında elektron boşluğu bırakarak, yakınındaki boşluğu doldurmak üzere hareket etmesi halinde deşik bire yük taşıyıcı gibi davranır. Böylece deşik madde içinde hareket eder. Yalnız bir element ya da bileşik içeren saf bir kristalde eşit sayıda iletim elektronu ve deşik vardır. Yüklerin bu tür bileşimlerine elektron deşik çifti denir. Bu tip elektron deşik çiftleri bulunduran yarıiletkene saf yarıiletken denir. Elektrik alanı uygulandığında deşikler alan yönünde iletim elektronları alana zıt yönde hareket eder.

3.2.1. Katkılı Yarıiletkenler

Yarı iletkenlere safsızlıklar katılırsa band yapıları ve dirençleri değişir. Aşılama işlemi malzeme yapımında ve farklı iletkenlik bölgelerine sahip yarı iletkenleri imal etmede önemlidir. Örneğin, arsenik gibi beş değerlik elektronuna sahip bir bir atom bir yarı iletkene ilave edildiğinde , dört değerlik elektronu kovalent bağa katılır ve bir elektron boşta kalır. Bu fazla elektron hemen hemen serbestir ve iletkenlik bandının hemen altında, enerji aralığında bulunan bir banddada enerji seviyesine sahiptir. Buna verici atom denir. Verici seviyeleri ile iletkenlik bandı arasındaki enerji aralığı çok küçüktür. Bundan ötürü küçük bir ısıl enerji, bu düzeydeki bir elektronu iletkenlik bandına geçiriverir. Verici atomlarla katkılandırılan yarıi letkenlere n-tipi yarı iletkenler denir. Çünkü bu yarı iletkenlerde yük taşıyıcıların çoğu negatif yüklü elektronlardır.

Yarı iletkene indiyum ve alüminyum gibi üç valans elektronuna sahip atomlar ilave edilir ise aşılanırsa üç elektronu komşu atomlarla kovalent bağ oluşturur. Dördüncü bağda ise elektron noksanı ya da deşik kalır. Bu tür safsızlıkların enerji düzeyleri değerlik bandının az yukarısında ve enerji aralığı içinde yer alır. Oda sıcaklığında bu safsızlık düzeylerini dolduracak kadar ısıl enerjiye sahip elektronlar değerlik bandında bir deşik bırakarak ayrılırlar. Üç değerlikli atom gerçekte valans bandından bir elektron aldığından böyle safsızlıklara alıcı denir. Üç değerlikli safsızlıklar ile aşılanan bir yarıiletken p-tipi yarı iletken olarak bilinir. Çünkü bu tip yarı iletkenlerde yük taşıyıcıları pozitif yüklü deşiklerdir. İletkenlik alıcı ya da verici safsızlıklardan biri ile baskın kılınırsa bu maddeye dıştan yarıiletken denir.

3.3. Katıların Band Teorisi

İki özdeş atom çok büyük uzaklıkta iseler etkileşmezler ve elektronik enerji seviyeleri yalıtılmış atomlarınki gibi düşünülebilir. İki sodyum atomunu ele alacak olursak bu atamlar 3s elektronuna sahip olup enerjileri kesin olarak bilinmektedir. İki sodyum atomu birbiri yakınına getirildiğinde dalga fonksiyonları üst üste gelmeye

başlar. Bunlar arasındaki etkileşme yeterince kuvvetli olduğunda iki farklı 3s seviyesi meydana gelir.

Çok sayıda atomlar katıyı oluşturmak üzere bir araya getirildiğinde de benzer olay meydana gelir. Atomlar birbirinin yakınına getirildikçe birçok atomik enerji seviyeleri yarılmaya başlar. Birbirlerine çok yakın altı atomun seviyelerindeki yarılmaları ele alacak olursak, sistemin altı enerji seviyesi ve altı üst üste örtüşen dalga fonksiyonu vardır. Belirli atomik enerji seviyesinden kaynaklanan bir enerji bandının genişliği katıdaki atomların sayısından bağımsız olduğundan, altı atomlu durumda enerji seviyeleri, iki atomlu durumdakinden daha yakın aralıklarla yerleşirler. Bunu çok sayıda atomlara genişletilirse enerji seviyelerinin sürekli bandı olarak kabul edilen çok sayıda seviye oldukça yakın aralıklı olur. Sodyum durumunda, izinli enerji seviyelerinin sürekli dağılımına 3s bandı olarak bakılır. Çünkü bu band tek tek sodyum atomlarının 3s seviyelerinden meydana gelmektedir. Genel olarak bir kristalik katı farklı atomik enerji seviyelerinde ileri gelen çek sayıda izinli enerji bandlarına sahiptir. Elektronlar izinli bandlar arasında enerji aralıkları veya yasak enerji bandları meydana getirirler.

3. 4. Optik Özellikler

3.4.1. Temel Soğurma

Temel soğurma, değerlik bandından iletim bandına bir elektronun, bandtan banda veya eksiton geçişlerine karşılık gelir. Temel soğurma kendini soğurma spektrumundaki hızlı artışla belli eder ve bir yarıiletkenin yasak enerji aralığını belirlemede kullanılır.

Bir fotonun momentumu h/λ (λ ışığın dalga boyu), kristalin momentumu h/a (a, örgü sabiti) ile kıyaslandığında çok küçük olduğundan foton soğurma esnasında elektronun momentumu korunmalıdır. Verilen bir $h\nu$ foton enerjisi için soğurma katsayısı $\alpha(h\nu)$, elektronun ilk durumdan son duruma geçiş olasılığı P_{if}, ilk durumdaki elektron yoğunluğu n_i ve son durumdaki elektron yoğunluğu n_f ile orantılıdır.

$$\alpha(h\nu) = A\sum P_{if} n_i n_f \qquad (3.1)$$

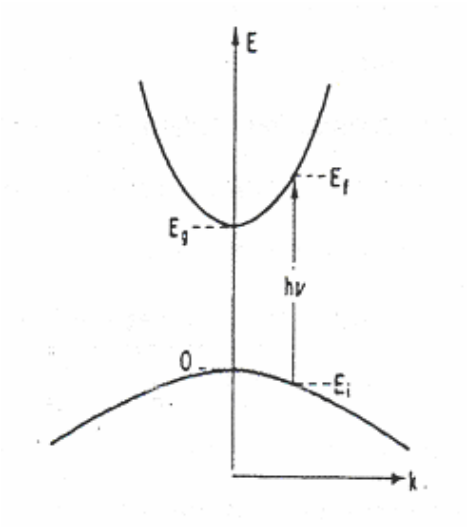
0 ^{0}K de katkısız yarıiletkenler için doğru olan bir durumda, kolaylık olması için tüm alt durumların dolu ve tüm üst durumların boş olduğu kabul edilmiştir (Pankove, 1971).

3.4.2. İzinli Doğrudan Geçişler

Şekil 3.1 de izinli bir geçişin grafiği verilmiştir. E_i deki her başlangıç durumu E_f deki son durumla birleştirilirse, son enerji

$$E_f = h\nu - |E_i| \qquad (3.2)$$

şeklinde verilir.



Şekil 3.1. Parabolik bir bant yapısında doğrudan geçiş. (Pankove, 1971)

Parabolik bir bantta;

$$E_f - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \qquad \text{ve} \qquad E_i = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*} \tag{3.3}$$

dir. Böylece,

$$h\nu - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2}\left(\frac{1}{m_e^*} - \frac{1}{m_h^*}\right) \tag{3.4}$$

elde edilir. Birleştirilmiş durumların yoğunluğu;

$$N(h\nu)d(h\nu) = \frac{8\pi k^2 dk}{(2\pi)^3} = \frac{(2m_r)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3}(h\nu - E_g)^{1/2}d(h\nu) \tag{3.5}$$

ile verilir. Burada m_r indirgenmiş kütle olup;

$$\frac{1}{m_r} = \frac{1}{m_e^*} - \frac{1}{m_h^*} \tag{3.6}$$

şeklinde verilir. Soğurma katsayısı;

$$\alpha(h\nu) = A^*(h\nu - E_g)^{1/2} \qquad \text{ve} \qquad A^* \approx \frac{q^2\left(2\dfrac{m_h^* m_e^*}{m_h^* + m_e^*}\right)^{5/2}}{nch^2 m_e^*} \tag{3.7}$$

ile verilir (Pankove, 1971).

3.4.3. Yasaklı Doğrudan Geçişler

Bazı materyallerde kuantum seçim kuralları direk geçiş için k = 0 da izinsiz, $k \neq 0$ da izinlidir. Geçiş olasılığı k^2 ile artar. Şekil **2** için bunun anlamı geçiş olasılığının $(h\nu - E_g)$ ile orantılı artmasıdır. Doğrudan geçişlerde durum yoğunluğu $(h\nu - E_g)^{1/2}$ ile orantılı olduğundan soğurma katsayısı;

$$\alpha(h\nu) = A'(h\nu - E_g)^{3/2} \tag{3.8}$$

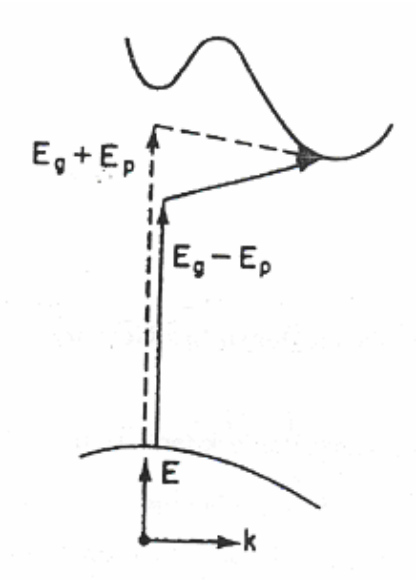
ile verilir. Burada A',

$$A' = \frac{4}{3}\frac{q^2\left(2\frac{m_h^* m_e^*}{m_h^* + m_e^*}\right)^{5/2}}{nch^2 m_e^* m_h^* h\nu} \tag{3.9}$$

şeklinde verilir (Pankove, 1971).

3.4.4. Dolaylı Bantlar Arasında Dolaylı Geçişler

Bir geçiş hem enerji hem de momentumda bir değişme gerektirdiğinde bir ikili yada iki aşamalı işlem gerekir. Çünkü foton momentumunda bir değişme sağlayamaz. Momentum şekil 3.2 de görüldüğü gibi fonon etkileşmesi yoluyla korunur. Fonon, örgü titreşiminin bir kuantumudur.



Şekil 3.2. Dolaylı geçişler (Pankove, 1971).

Bu fononların her biri tipik bir E_p enerjisine sahiptir. $E_f - E_i$ geçişini sağlamak için bir fonon ya soğurulur yada yayınlanır. Bu iki işlem;

$$h\nu_e = E_f - E_i + E_p \qquad (3.10)$$

$$h\nu_a = E_f - E_i - E_P \qquad (3.11)$$

bağıntıları ile verilir.

Dolaylı geçişlerde değerlik bandının tüm doldurulmuş durumları iletim bandının tüm durumları ile bağlı olabilir. E_i enerjili başlangıç durumlarının yoğunluğu,

$$N(E_i) = \frac{1}{2\pi^2\hbar^3}\left(2m_h^*\right)^{3/2}\left|E_i\right|^{1/2} \qquad (3.12)$$

dir. E_f enerjili durum yoğunluğu ise,

$$N(E_f) = \frac{1}{2\pi^2\hbar^3}(2m_e^*)^{3/2}(E_f - E_g)^{1/2} \quad (3.13)$$

dir. (10) ve (11) denklemlerini kullanarak;

$$N(E_f) = \frac{1}{2\pi^2\hbar^3}(2m_e^*)^{3/2}(h\nu - E_g \mp E_P + E_i)^{1/2} \quad (3.14)$$

şeklinde yazılabilir. Soğurma katsayısı (12) denklemiyle verilen ilk durumların ve (13) denklemiyle verilen son durumların yoğunluklarının çarpımından elde edilir; α, fononlarla etkileşme olasılığıyla orantılıdır. Fononların sayısı Bose-Einstein istatistiği ile verilir.

$$N_p = \frac{1}{\exp\frac{E_p}{kT} - 1} \quad (3.15)$$

Böylece soğurma katsayısı;

$$\alpha(h\nu) = Af(N_p)\int_0^{-(h\nu - E_g \mp E_p)} \left|E_i^{1/2}\right|(h\nu - E_g \mp E_p + E_i)^{1/2}\, dE_i \quad (3.16)$$

şeklinde yazılabilir. Gerekli matematiksel işlemlerden sonra fonon soğurmasıyla geçiş için soğurma katsayısı $h\nu > E_g - E_p$ olmak üzere;

$$\alpha_a(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g + E_p)^2}{\exp\frac{E_p}{kT} - 1} \quad (3.17)$$

bulunur. Fonon yayınım olasılığı $N_p + 1$ ile orantılıdır. Fonon yayınımlı geçiş için soğurma katsayısı $h\nu > E_g + E_p$ için;

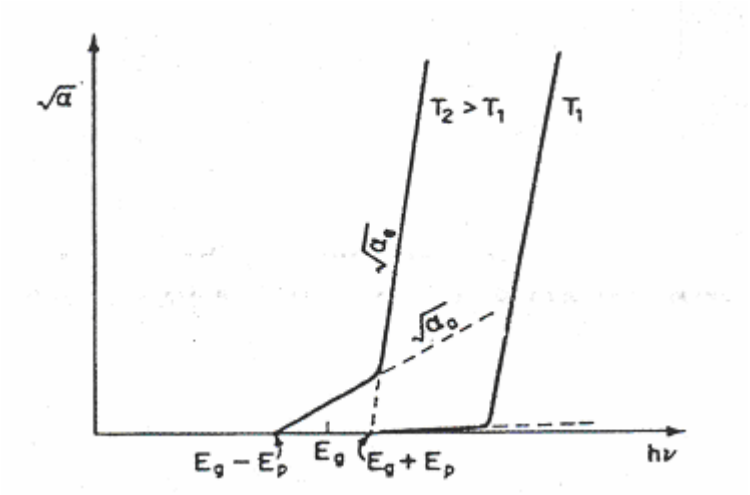
$$\alpha_e(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g - E_p)^2}{1 - \exp(-\frac{E_p}{kT})} \tag{3.18}$$

Hem fonon yayınımı hem de fonon soğurulması, $h\nu > E_g + E_p$ durumunda mümkün olduğundan soğurma katsayısı $h\nu > E_g + E_p$ için;

$$\alpha(h\nu) = \alpha_a(h\nu) + \alpha_e(h\nu) \tag{3.19}$$

şeklinde gösterilir.

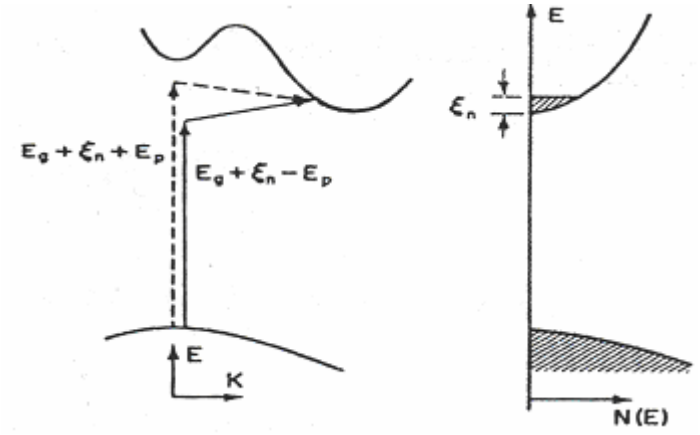
Düşük sıcaklıklarda fonon yoğunluğu çok küçük olacak bundan dolayı α_a küçük olacaktır. Şekil 3 de α_a ve α_e nin sıcaklık bağımlılıkları gösterilmektedir. Geçiş işlemine katılan birkaç değişik fonon tipleri ve bunların değişik olasılıkları vardır.



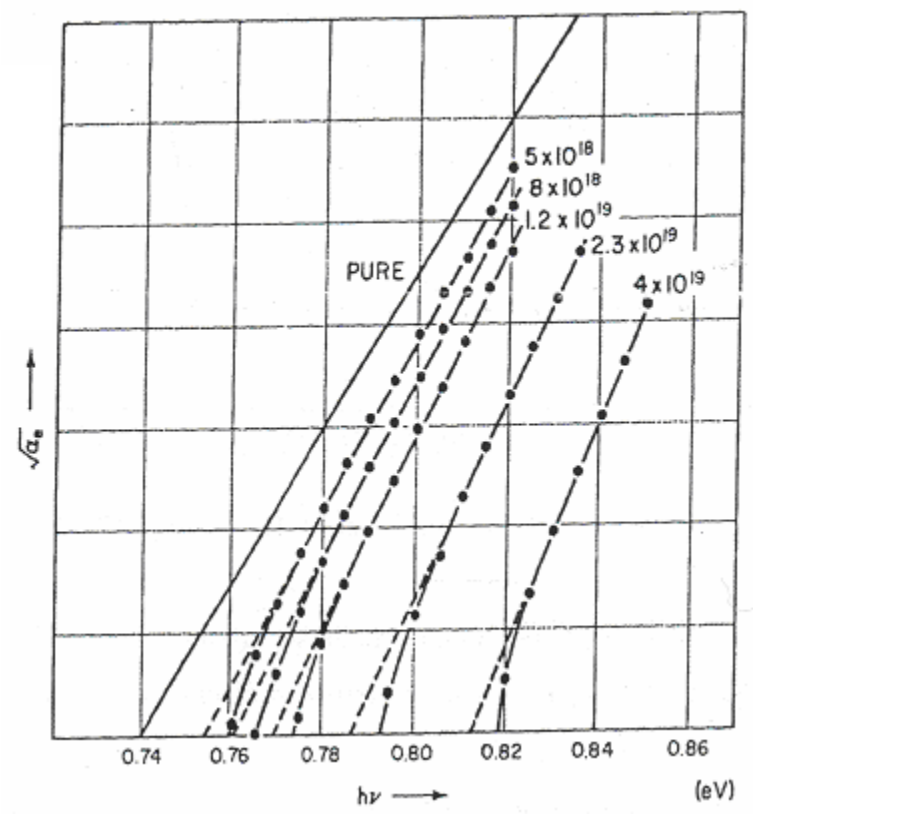
Şekil 3.3. Soğurmanın sıcaklık bağımlılığı. (Pankove, 1971)

Eğer yarıiletken fazla oranda katkılanmış ise bant içindeki Fermi seviyesi n tipi yarıiletkende E_n dir. E_n enerjisinin altındaki durumlar dolu olduğundan $E_g + E_n$ altındaki durumlara olan temel geçişler yasaklıdır. Böylece soğurma kenarı E_n

kadarlık bir değerle daha yüksek enerjilere kayar (şekil 3.4). Soğurma katsayısının hesaplanması çok katkılanmış n tipi germanyum için yapılmış ve sonuçlar Şekil 5 de gösterilmiştir. 0 ^{0}K de sadece fonon yayınım işlemi mümkündür; $\sqrt{\alpha_e}$ saf germanyum için x ekseninde $E_p + E_g$ de kesişir. Hesaplanan kesişimler E_n değeri kadar kaymıştır. Verilen $h\nu > E_g + E_p + E_n$ değerinde soğurmada düşüş olmaktadır. Bunun sebebi mümkün son durumların sayısının azalmasıdır.



Şekil 3.4. İki fonon yardımlı geçişler. (Pankove, 1971)

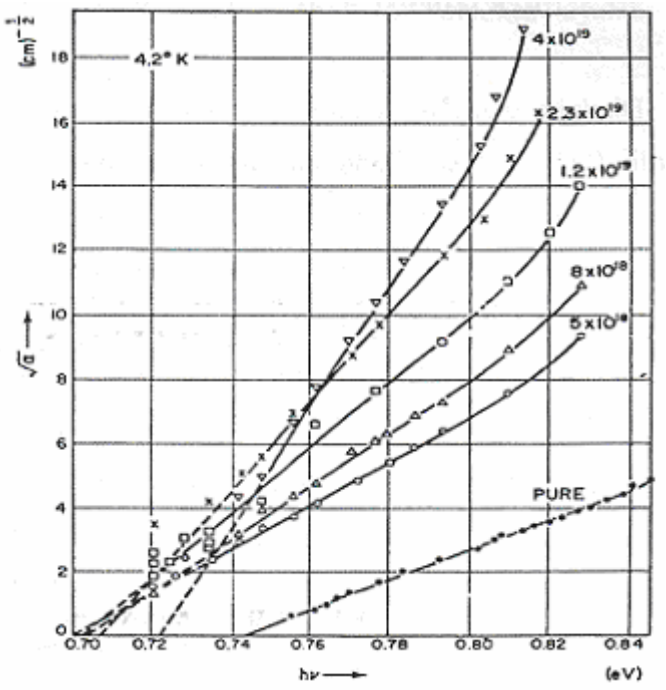


Şekil 3.5. Germanyum için, Optik soğurmanın iletim bandı durumlarının doldurulmasıyla değişimi. (Pankove, 1971)

Fazla katkılı dolaylı bant aralığına sahip yarıiletkenlerde momentumu elektron-elektron saçılması gibi saçılma işlemleriyle korumak mümkündür. Bu durumlarda saçılma olasılığı saçıcıların sayısı N, ile orantılıdır ve fonon yardımına ihtiyaç duyulmaz. Böylece soğurma katsayısı;

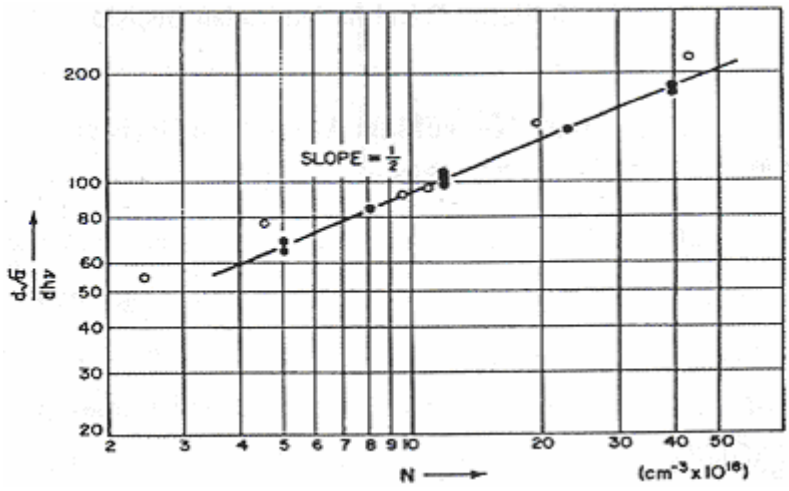
$$\alpha(h\nu) = AN(h\nu - E_g - E_n)^2 \qquad (3.20)$$

şekline gelir. Şekil 6 de As katkılı germanyum için veriler gösterilmektedir.



Şekil 3.6. Arsenik katkılı Germanyum için aşırı katkılamanın bant kenarına etkisi (Pankove, 1971)

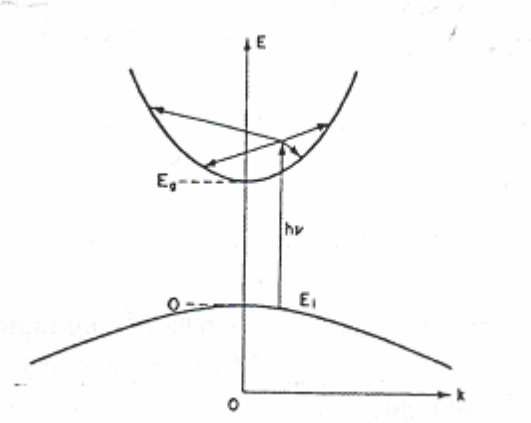
Soğurma kenarı katkılama ile kaymaktadır. Gerçekte (20) denkleminin fonksiyonel bağımlılığı $\frac{d\sqrt{\alpha}}{d(h\nu)}$ nün $N^{1/2}$ ile orantılı olması şeklindedir. Bu şekil 3.7 de gösterilmektedir (Pankove, 1971).



Şekil 3.7. Taşıyıcı yoğunluğunun soğurmaya etkisi (Pankove, 1971).

3.4.5. Direk Bantlar Arasındaki Dolaylı Geçişler

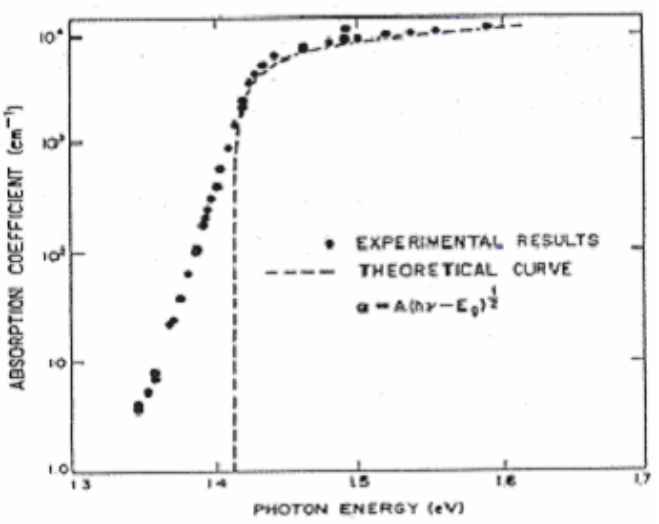
Direk bantlar arasındaki geçişler, dolaylı bantlar arasındaki geçişlere oldukça benzerdir (şekil 3.8). Momentum fonon yayınımı, soğurumu veya kusur yada taşıyıcı saçılmaları gibi ikincil işlemlerle korunur. Burada değerlik bandının herhangi dolu ilk durumu iletim bandının boş durumuyla bağlanmıştır. Bu durumda soğurma katsayısı 15 den 17 e kadar olan denklemlerle fonon içeriyorsa ve eğer fononlar momentum korunumunda kullanılmıyorsa denklem 18 yardımıyla hesaplanır. Bu tür dolaylı geçişler iki adımlı işlemlerle olur ve bunların olasılığı direk geçişlerin olasılığından azdır. Gerçek soğurma katsayısı her iki katkının toplamı olmalıdır.



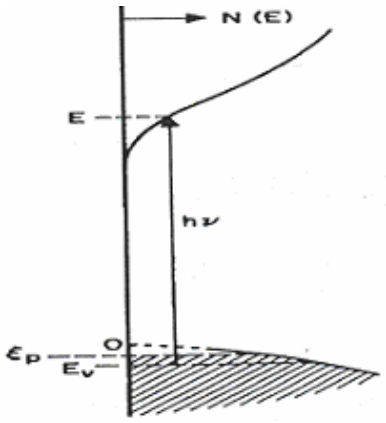
Şekil 3.8. İletim bandına doğrudan geçişler. (Pankove, 1971)

3.4.6. Bant Kuyrukları Arasındaki Geçişler

Parabolik bantlar arasında olan momentum korunumlu geçişler soğurma kenarında oluşur ve (7) denklemine uyar. Soğurma kenarı yarı logaritmik olarak şekil 9 da çizilmiştir. Direk geçişler için enerji aralığının altındaki değerler için soğurma olmadığı beklenir ve bundan dolayı basamak şeklinde artan soğurma kenarı gösterilmektedir. Fakat pratikte genellikle üstsel artan soğurma kenarı bulunmaktadır. Çoğu materyalde Urbach kuyruğu olarak bilinir ve $d(\ln\alpha)/d(h\nu) = 1/kT$ şeklinde gösterilir. GaAs' in katkılama ile kontrol edilen üstsel soğurma kenarının bant kuyruğu içeren geçişlerle oldukça uyumlu sonuçlar verdiği bulunmuştur.



Şekil 3.9. GaAs' ın oda sıcaklığındaki soğurma kenarı. (Pankove, 1971)



Şekil 3.10. İletim bant kuyruğunun optik soğurma ile gözlenmesi (Pankove, 1971)

Durum yoğunluklarının soğurma katsayısını nasıl etkilediğini belirlemek için p tipi dejenere örneği ele alalım. Fermi seviyesi değerlik bandının parabolik kısmında yer alır böylece değerlik bandının bozulmuş kısmı Fermi seviyesinin üstünde kalır. İlk durumların yoğunluğu $N_i, |E_v|^{1/2}$ ile orantılıdır. Şekil 3.10 de p tipi yarıiletkende durumların iletim bant kuyruklarının optik soğurma ile değişimi görülmektedir. Son durumlar, iletim bandının içinde üssel kuyruk oluşturur ve bunların herhangi bir E enerjisindeki yoğunlukları;

$$N_f = N_0 e^{E/E_0} \tag{3.21}$$

şeklinde verilir. Momentum korunumu optik geçişlerde sorun çıkarmaz ve matris elementi geçişler için sabittir yani foton enerjisinden bağımsızdır.

Soğurma katsayısı verilen $h\nu$ değerleri için tüm mümkün geçişler üzerinden integre edilen ilk ve son durum yoğunluklarının çarpımıyla orantılıdır;

$$\alpha(h\nu) = A \int_{E_p}^{h\nu - E_p} |E_v|^{1/2} \exp\frac{E}{E_0} dE \tag{3.22}$$

E_v yerine $E - h\nu$ koyup gerekli değişken değişimlerini kullanırsak;

$$x = \frac{h\nu - E}{E_0} \tag{3.23}$$

21 denklemi;

$$\alpha(h\nu) = -Ae^{h\nu/E_0}(E_0)^{3/2} \int_{(h\nu+E_p)/E_0}^{E_p/E_0} x^{1/2} e^{-x} dx \tag{3.24}$$

şekline gelecektir. Alt limit ∞' a ayarlanmıştır, çünkü $h\nu >> E_0$ dır. Bu integrali $h\nu$ den bağımsız yaparsak çözüm;

$$\alpha(h\nu) = Ae^{h\nu/E_0}(E_0)^{3/2}\left[\frac{1}{2}(\pi)^{1/2} - \int_0^{E_p/E_0} x^{1/2} e^{-x} dx\right] \tag{3.25}$$

şekline gelir. Soğurma kenarının yarı logaritmik çizimdeki eğimi;

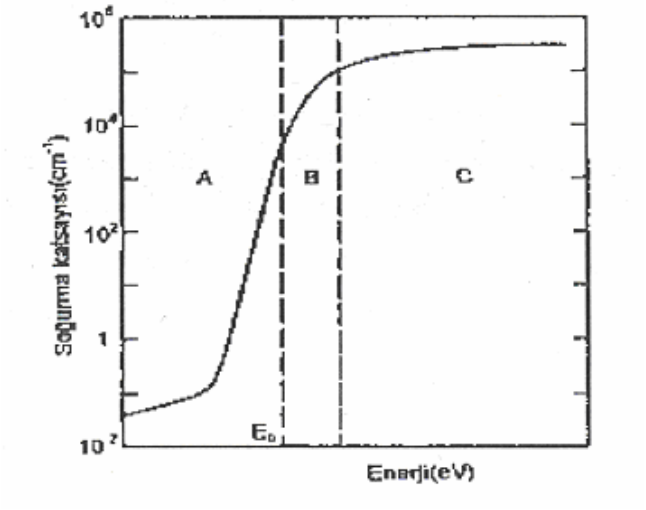
$$E_0 = \left[\frac{d(\ln\alpha)}{d(h\nu)}\right]^{-1} \tag{3.26}$$

ile verilir (Pankove, 1971).

3.4.7.Yasak Enerji Aralığının Bulunması

Amorf bir yarıiletkenin soğurma katsayısının enerjiye göre değişimi şekil 3.11 de görülmektedir. Burada işaretlenen A bölgesi enerji aralığındaki yapı kusurlarının oluşturduğu elektron enerji durumlarına bağlı soğurma olup $\alpha < 1$ cm^{-1} dir. B bölgesi Urbach kuyruğu denen değerlik ve iletkenlik bandı elektron enerji durumlarının uzantılarının oluşturduğu ($1 < \alpha < 10^{-4}$ cm^{-1}) bölgedir. Bu bölgeler

arasındaki sınırlar kesin değil, içi içe girmiş haldedir. Yarıiletkenin yasak enerji aralığı B bölgesine düşer. Ölçülen soğurma katsayısından E_g aşağıdaki yöntem ve yaklaşımlar kullanılarak hesaplanabilir. C bölgesi ise banttan banda geçişlerin oluşturduğu bölge olup fotoiletkenlik yöntemiyle bile tamamı ölçülemeyen $\alpha > 10^{-4}$ cm^{-1} bölgesidir.



Şekil 3.11. Amorf bir yarıiletkenin soğurma katsayısının enerji ile değişimi.(Mott, 1979)

Soğurma katsayısı için;

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2} \tag{3.27}$$

ifadesi kullanılır. Burada A bir sabittir, absorbsiyon E_g, yasak enerji aralığıdır (Pankove, 1975). Buradan soğurma katsayısının enerjiyle çarpımının karesinin enerjiye karşı çizilen $(\alpha E)^2$-E grafiğinin teğetinin enerji eksenini kestiği nokta E_g yasak enerji aralığını verir.

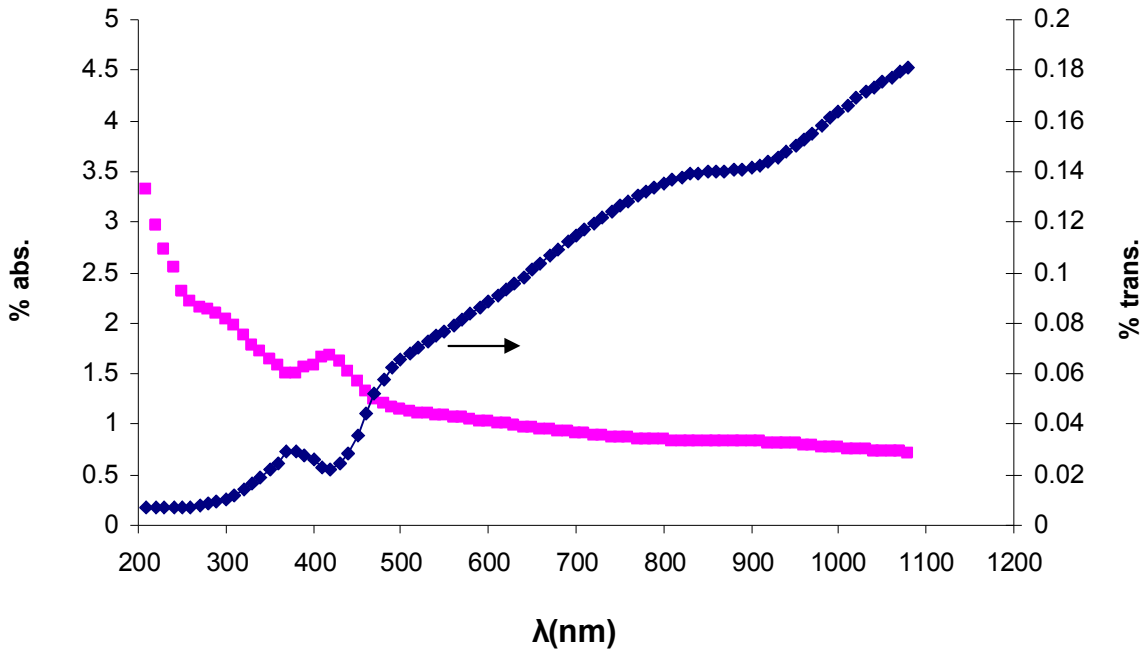
3.5. $Ni(PPh_3)_2Cl_2$ ve $Co(PPh_3)_2Cl_2$ Numunelerinin Sentezlenmesi

Trifenilfosfin (1,20 g 4,6 mmol) 30 ml etanolde çözülerek üç boyunlu balona konuldu.0,55 g ve 2,3 mmol $NiCl_2\,6H_2O$ 10 ml sıcak etonolde çözüldükten sonra bu karışımda üç boyunlu balona konuldu ve 90 dakika boyunca ısıtıldı. Daha sonra soğuması için oda sıcaklığında beklenildi. Bu arada etonulun fazla olan miktarı da dekatasyon ile alındı. Balonun dibinde oluşan yeşil kristaller dikkatli bir şekilde alındı ve eter ile kurutulma yapıldı. Ayrıca bu yapılan işlemler $CoCl_2\,6H_2O$ için de tekrarlandı. Böylece numunelerimiz sentezlenmiş oldu.

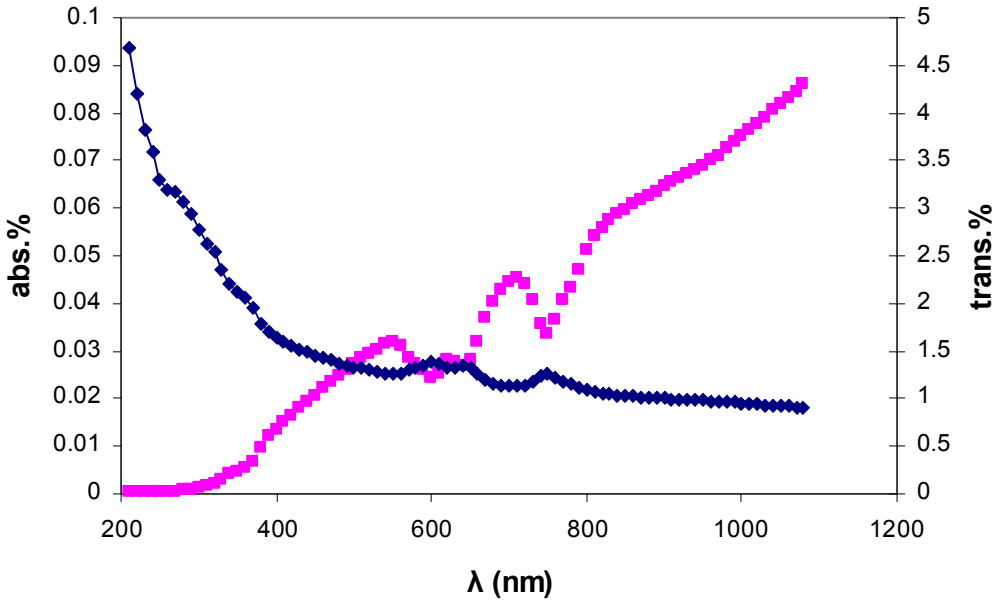
4.ARAŞTIRMA VE BULGULAR

4. 1. Optik Soğurma Ölçümleri

Numunelerin yasak enerji aralıklarını belirlemek için bilgisayar kontrollü ve dalga boyu aralığı 200-1100 nm olan Perkin-Elmer Lamda 2S UV/VIS spektrometresi kullanıldı. Ölçümler 200-1100 nm dalga boyu aralığında ve oda sıcaklığında yapıldı.



Şekil 4.1. Nikelli örnek için soğurma ve geçirgenliğin dalga boyuna göre değişimi



Şekil 4.2. Kobaltlı örnek için soğurma ve geçirgenliğin dalga boyuna göre değişimi

$Ni(PPh_3)_2Cl_2$ ve $Co(PPh_3)_2Cl_2$ numunelerinin soğurma ve geçirgenlik spektrumları, oda sıcaklığında 200-1100 nm dalga boyu aralığında alındı. Şekil 4.1 de $Ni(PPh_3)_2Cl_2$ numunesinin, Şekil4.2. de $Co(PPh_3)_2Cl_2$ numunesinin soğurma ve geçirgenlik eğrilerinin dalga boyuna göre grafiği verilmiştir. Ni numunesinin soğurma spektrumunda 420 nm civarında bir pik gözlenirken Co numunesinin 580-800 nm arasında birkaç pike rastlanmıştır.

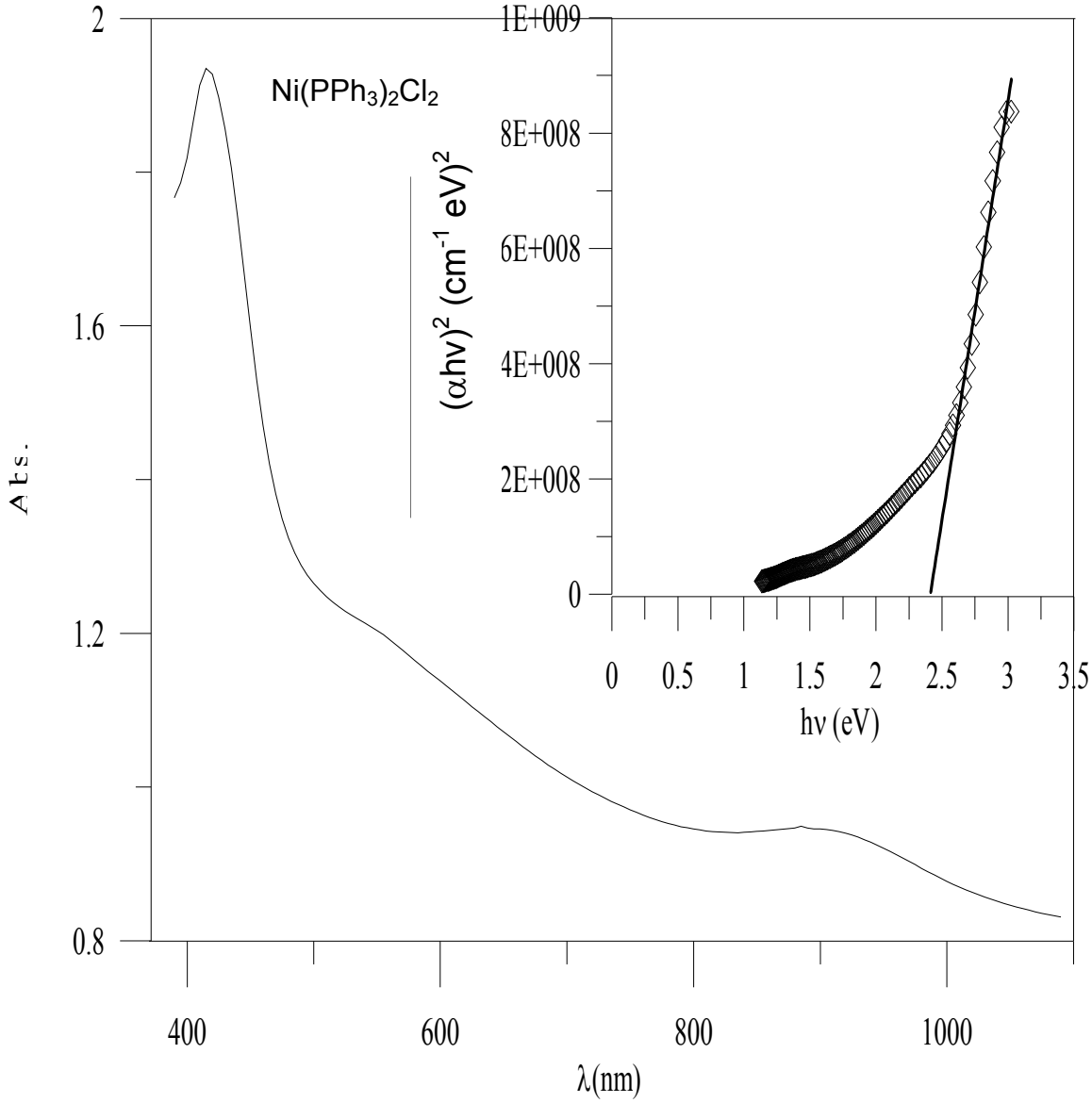
Soğurma katsayısı (α) ile optiksel bant genişliği (E_g) arasında

$$\alpha(h\nu) = A\ (h\nu - E_g)^n$$

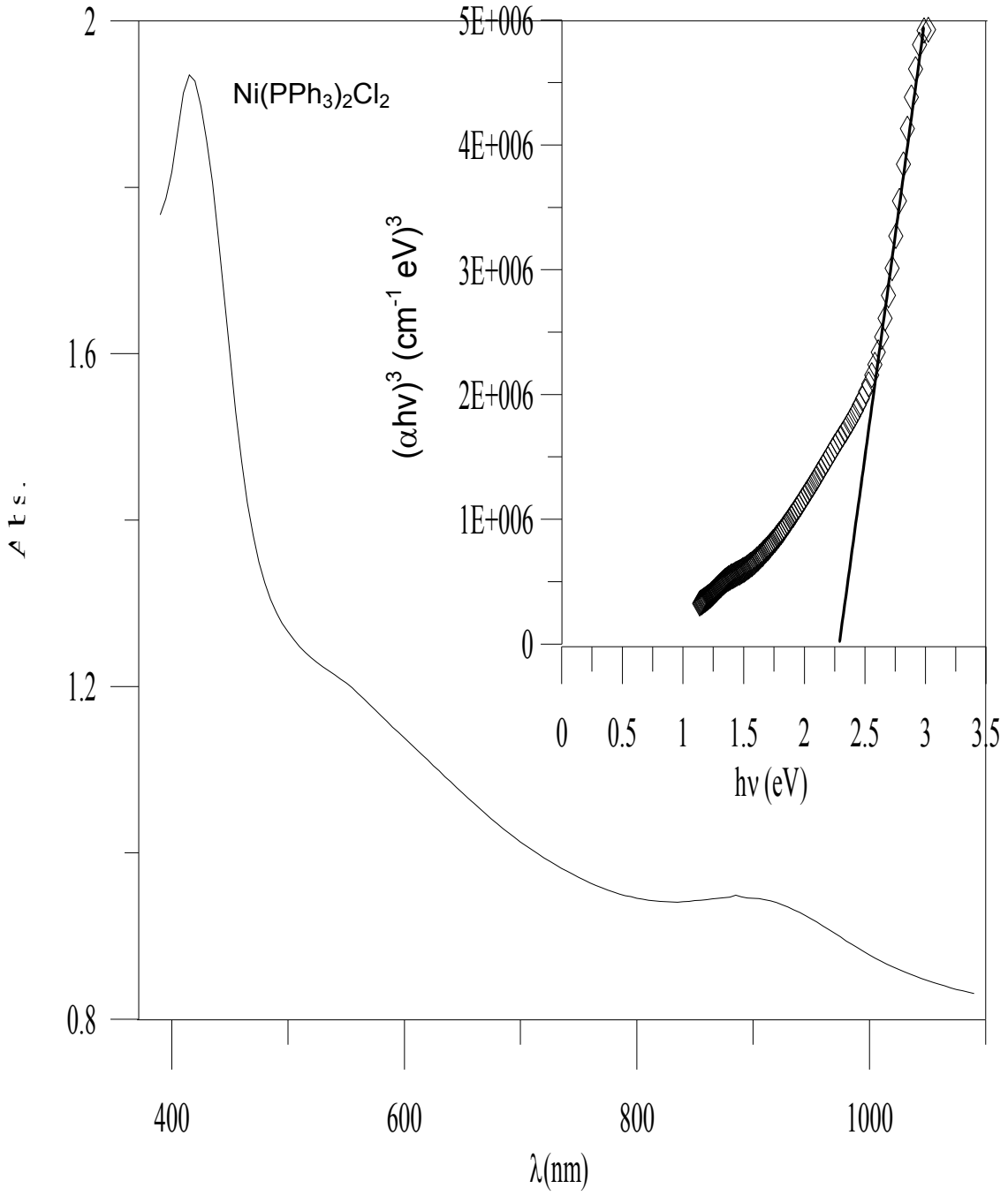
bağıntısı mevcuttur. Burada A sabittir. İzinli direkt geçişler için n=1/2, yasaklanmış direkt geçişler için n=3/2 dir. İzinli dolaylı geçişler için n=2 ve yasaklanmış dolaylı geçişler için n=3 tür.

Numunelerde oluşan geçişlerin türünü anlamak için Urbach bağıntısının grafiğinden faydalanıldı. Şekil 4. 3 de $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ (direkt izinli soğurma), Şekil 4.4 te $(\alpha h\nu)^3 - h\nu$ (direkt yasaklanmış soğurma), şekil 4.5 te $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$ (dolaylı izinli soğurma), şekil 4.6 da $(\alpha h\nu)^{1/3} - h\nu$ (dolaylı yasaklanmış soğurma) grafikleri çizilmiştir.

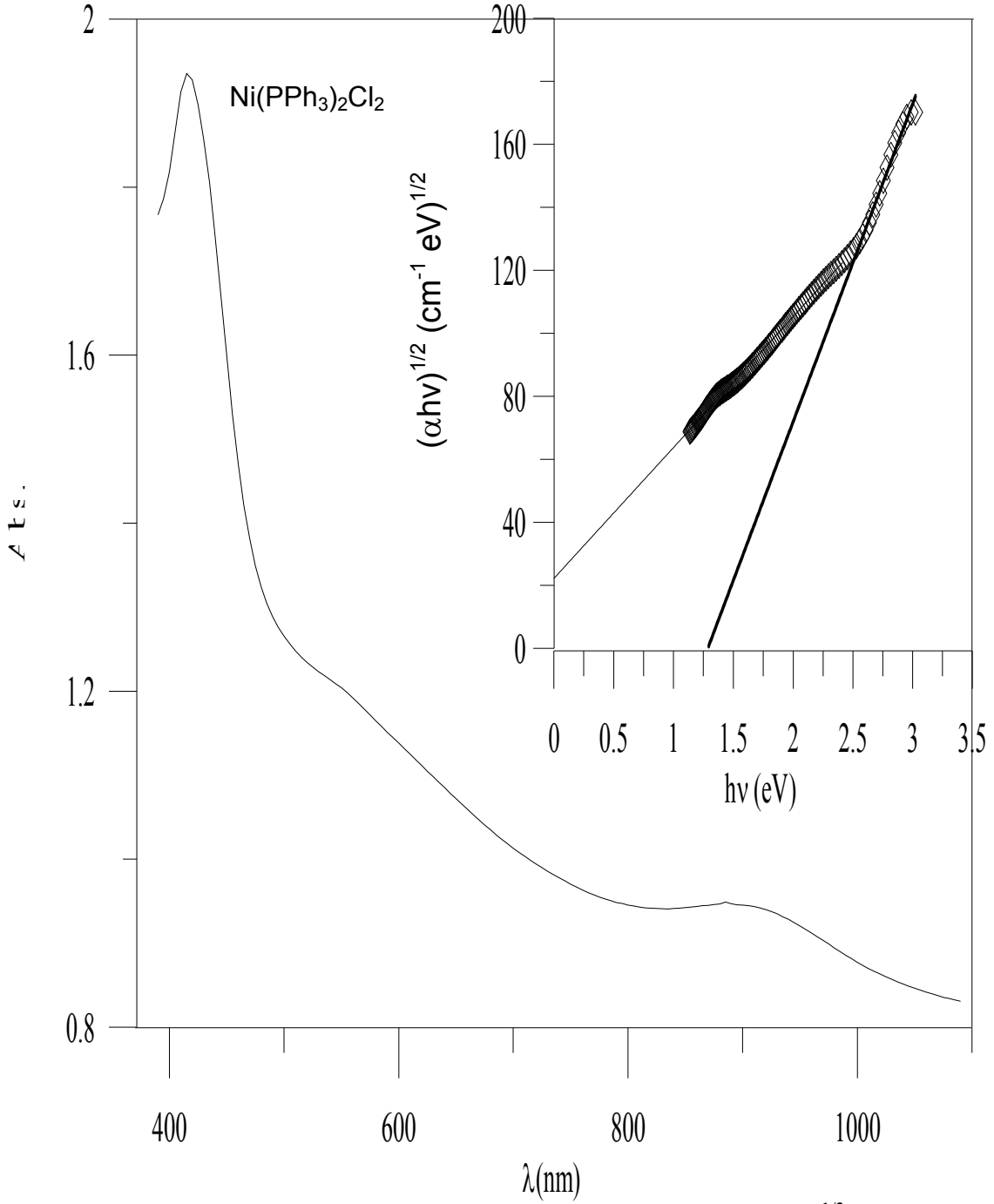
Eğrinin lineer kısmının şekilde de görüldüğü gibi ekstropoze edilmesi sonucunda optiksel bant genişliği (E_g) nin, direkt izinli soğurma için 2,35 eV, direkt yasaklanmış soğurma için 2,26 eV olduğu görülmüştür. Dolaylı geçişler için E_g nin oldukça küçüldüğü ve eğrilerin uzantılarının negatif bölgeye doğru uzandığı saptanmıştır. Buradan da Ni örneğinin direkt soğurma karekteri sergilediği anlaşılmıştır.



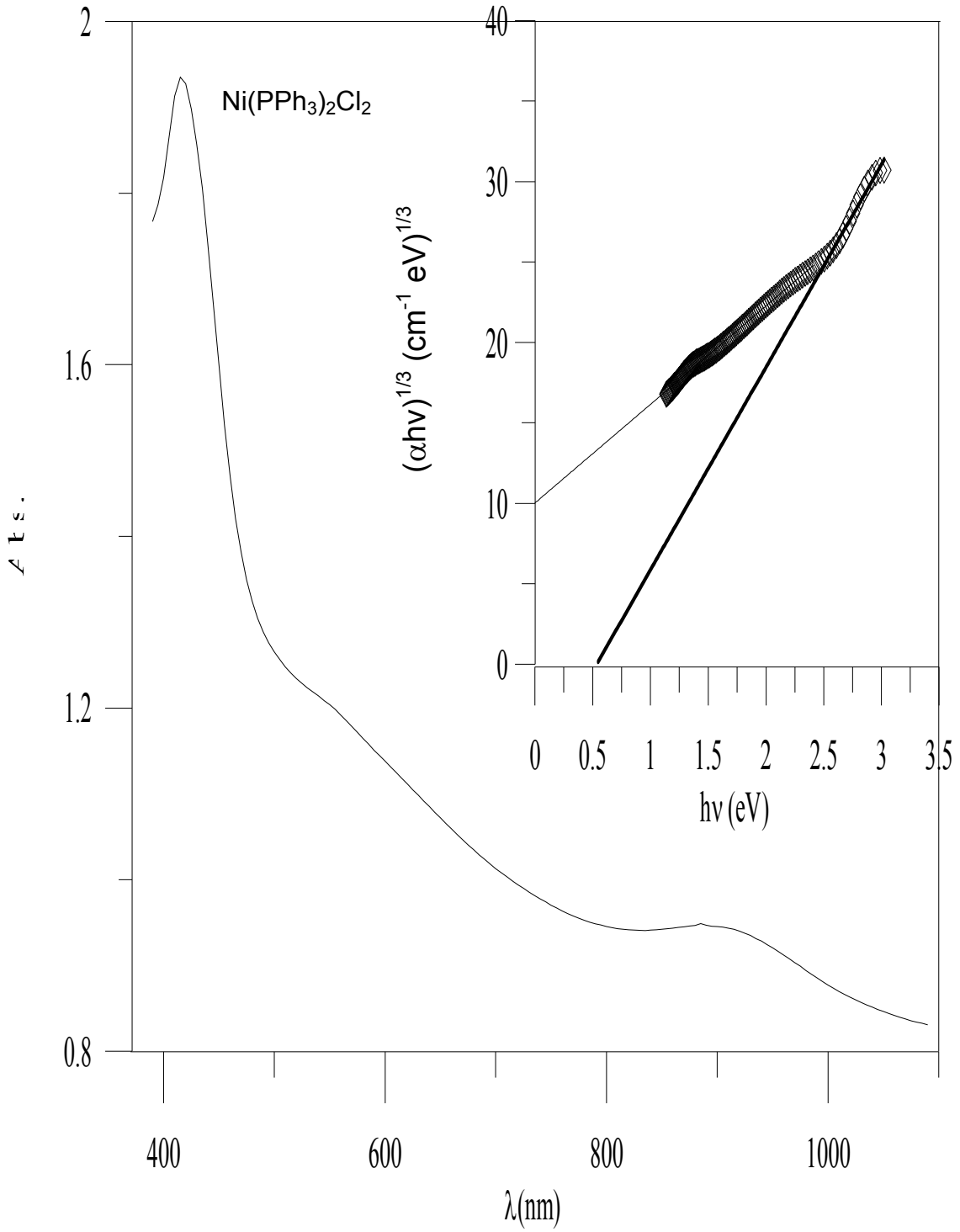
Şekil 4.3. Ni numunesi için soğurmanın dalga boyu ile değişimi ve $(\alpha h\nu)^2$-hv grafiği



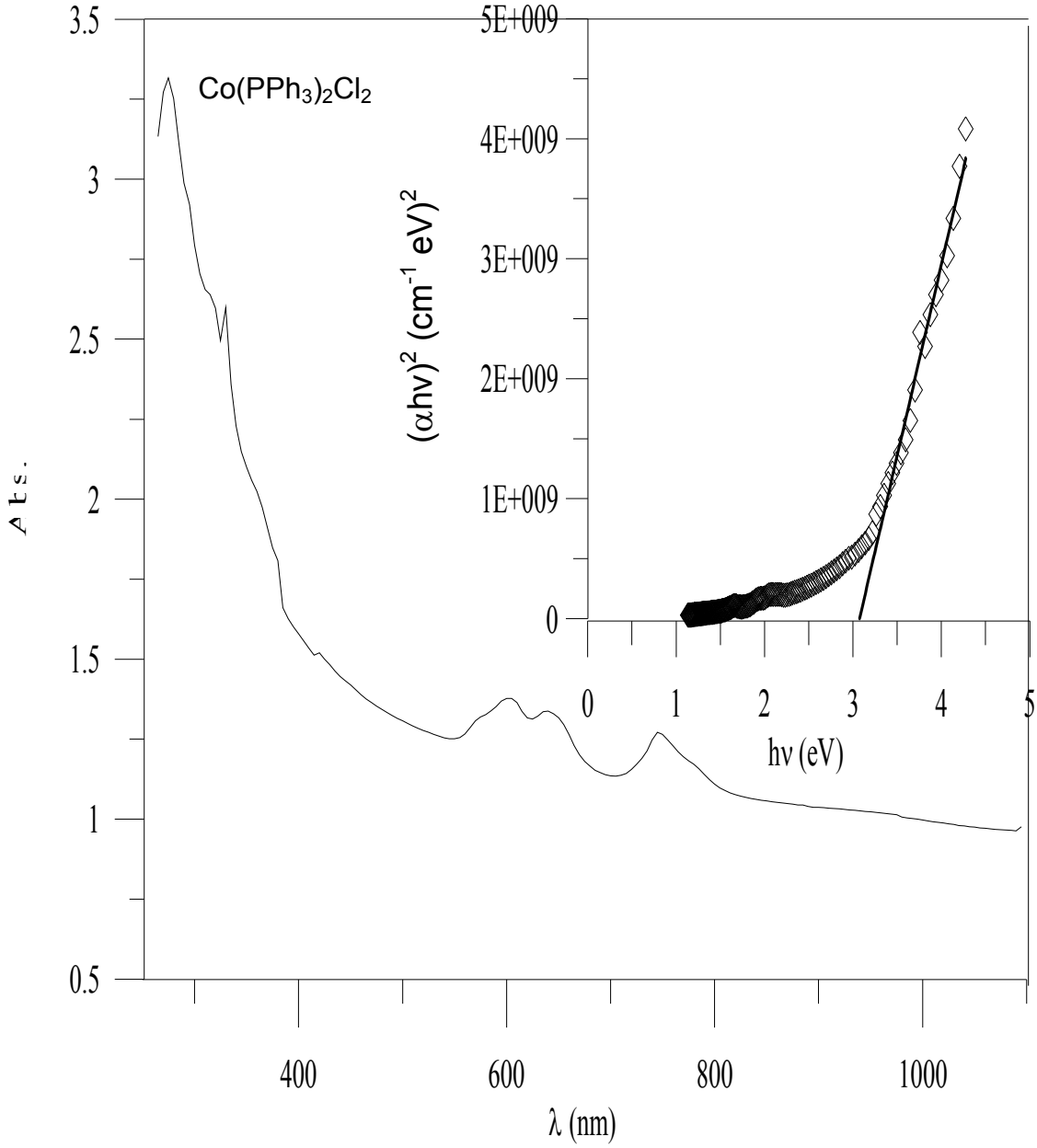
Şekil 4.4. Ni numunesi için soğurmanın dalga boyu ile değişimi ve $(\alpha h\nu)^3$-hν grafiği



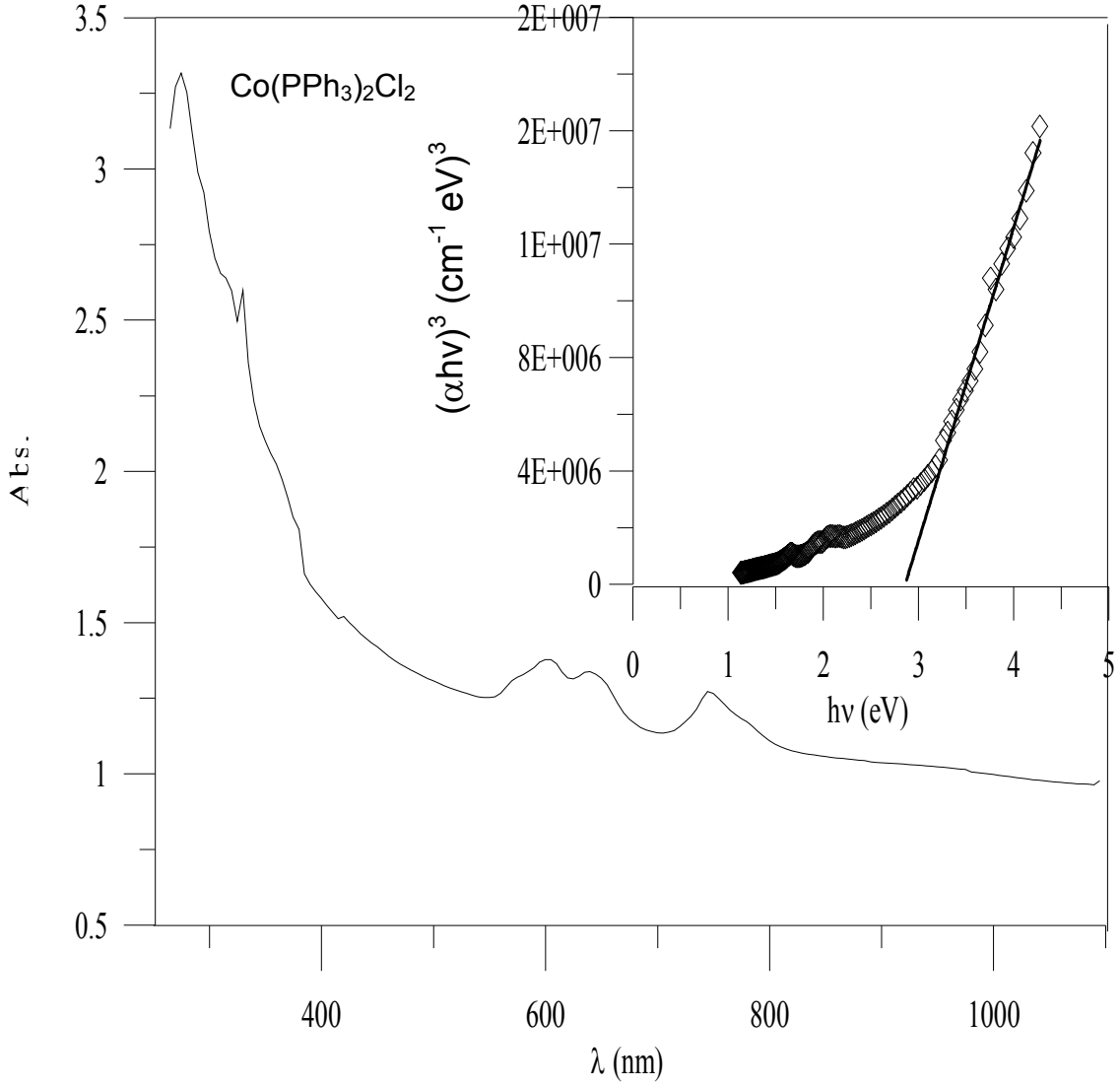
Şekil 4.5. Ni numunesi için soğurmanın dalga boyu ile değişimi ve $(\alpha hv)^{1/2}$-hv grafiği



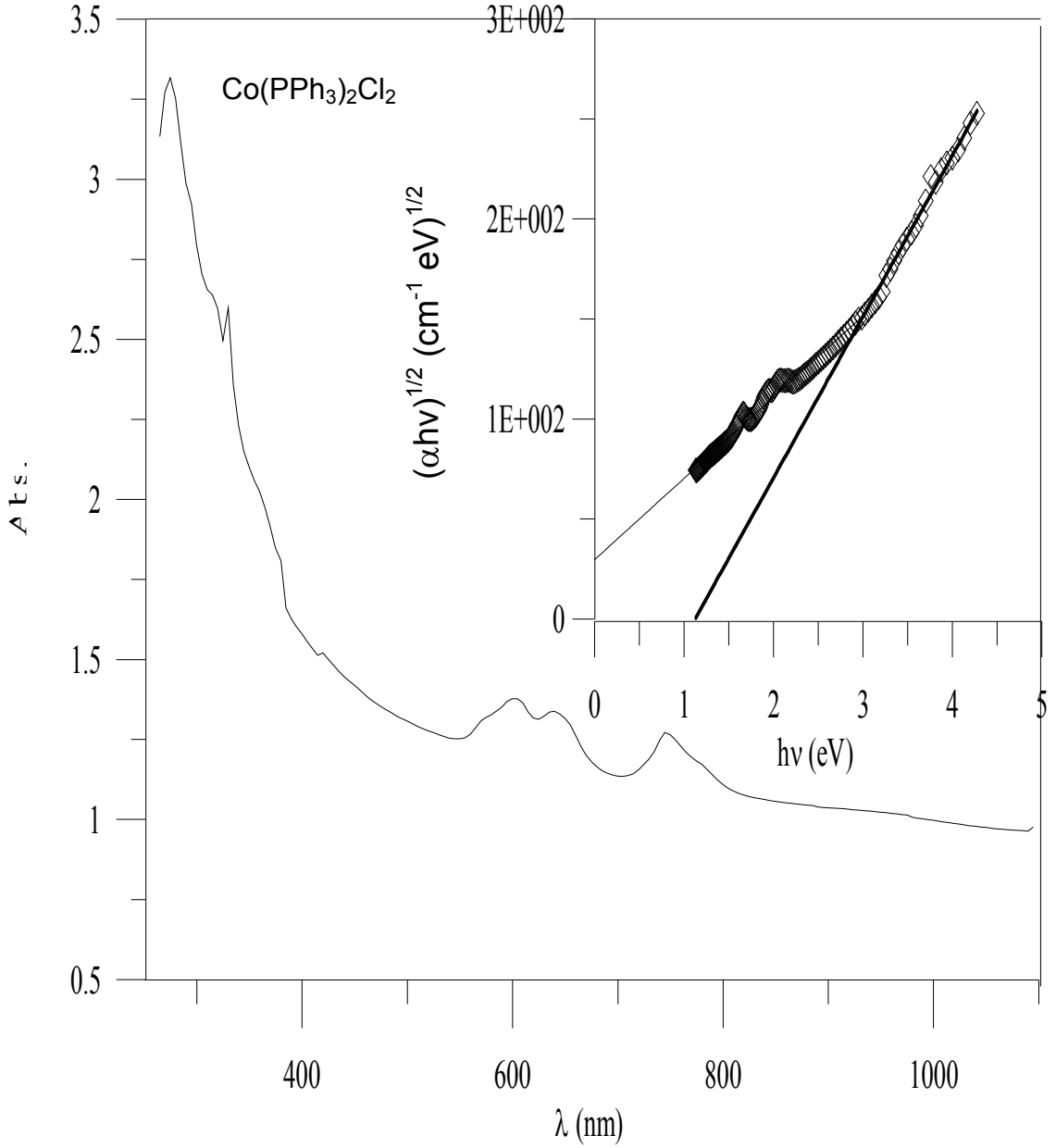
Şekil 4.6..Ni numunesi için soğurmanın dalga boyu ile değişimi ve $(\alpha h\nu)^{1/3}$-hν grafiği



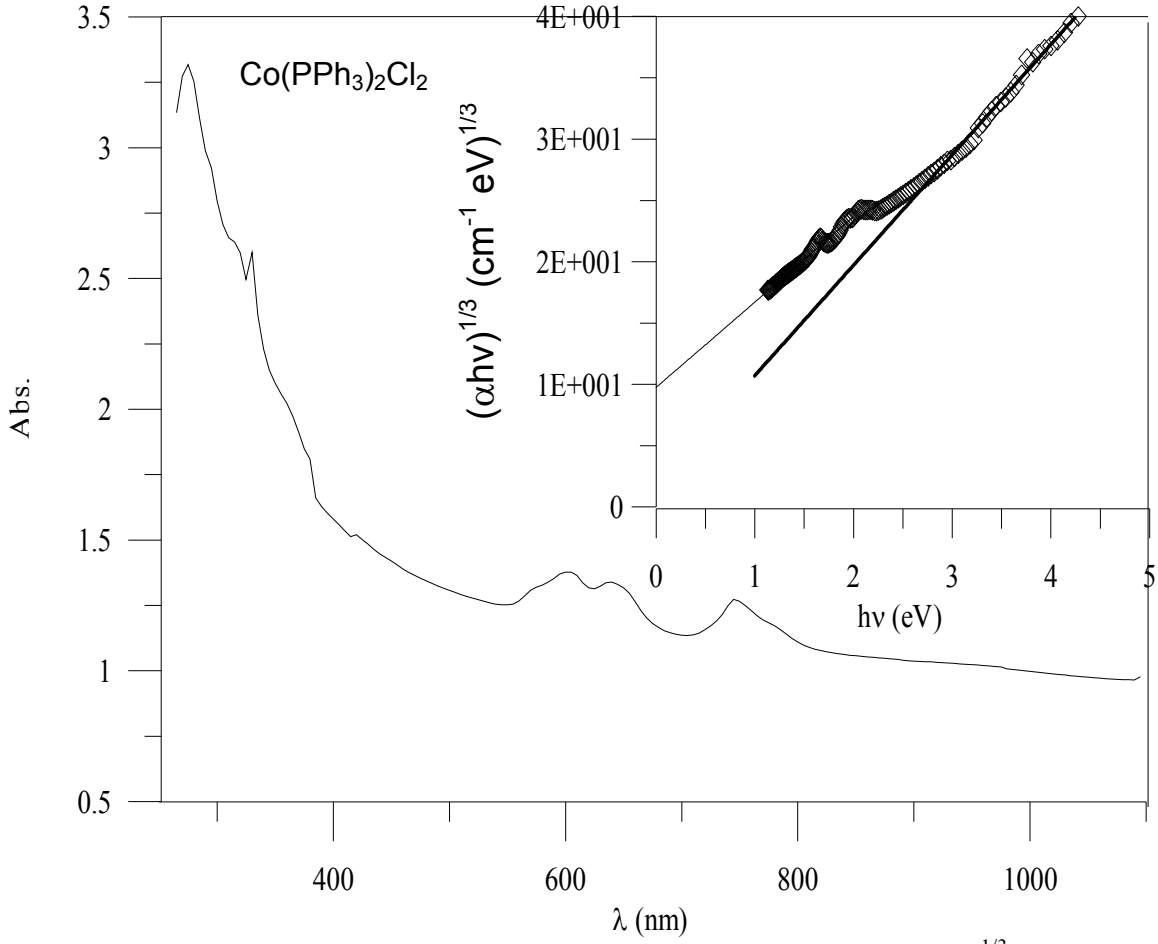
Şekil 4.7. Co numunesi için soğrmanın dalga boyu ile değişimi ve $(\alpha h\nu)^2$-hv grafiği



Şekil 4.8. Co numunesi için soğurmanın dalga boyu ile değişimi ve $(\alpha h\nu)^3$-hν grafiği



Şekil 4.9. Co numunesi için soğurmanın dalga boyu ile değişimi ve $(\alpha h\nu)^{1/2}$-hν grafiği



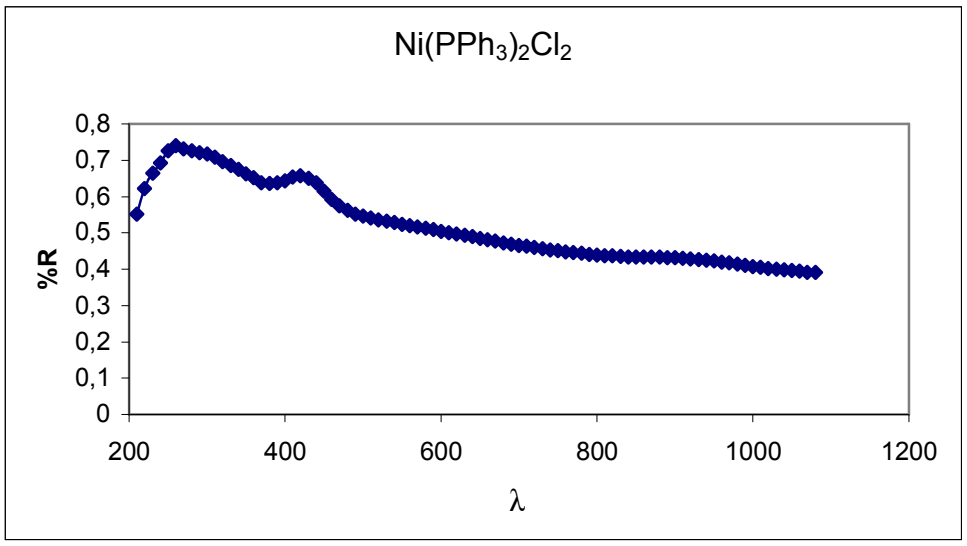
Şekil 4.10. .Co numunesi için soğurmanın dalga boyu ile değişimi ve $(\alpha h\nu)^{1/3}$-hν grafiği

Benzer şekilde aynı analizler, Co numunesi için yapıldı ve sonuçlar sırasıyla Şekil 4.7-10 da verildi. Co numunesi için optiksel band genişliği (E_g), direkt izinli soğurma için 3.1 eV, direkt yasaklanmış soğurma için 2.9 eV olarak saptanmıştır. Dolaylı izinli geçişler için ise E_g ekstropole edilememiştir.

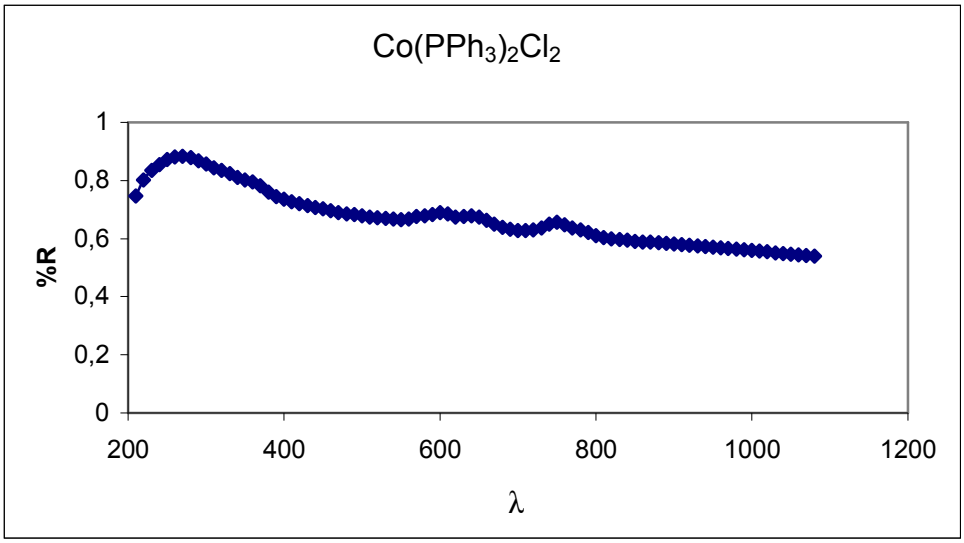
Optiksel yansıma (R) verileri

$$T=(1-R)^2 e^{-\alpha d}$$

bağıntısı yardımıyla elde edildi. Sonuçlar Ni ve Co numuneleri için sırasıyla Şekil 4.11 ve Şekil 4.12 de grafiklenmiştir.



Şekil 4.11. Ni örneği için yansıma spektrumunun dalga boyuna göre grafiği



Şekil 4.12. Co örneği için yansıma spektrumunun dalga boyuna göre grafiği

Şekillerden de görüldüğü gibi yansıma terimi, azalan dalga boyu ile artmakta ve Ni için 400 nm civarında, Co için 600-800 nm arasında küçük bir pikten geçmektedir. Birinci ortamı örneklerimiz için göz önüne alırsak,yansıma bağıntısı n, k

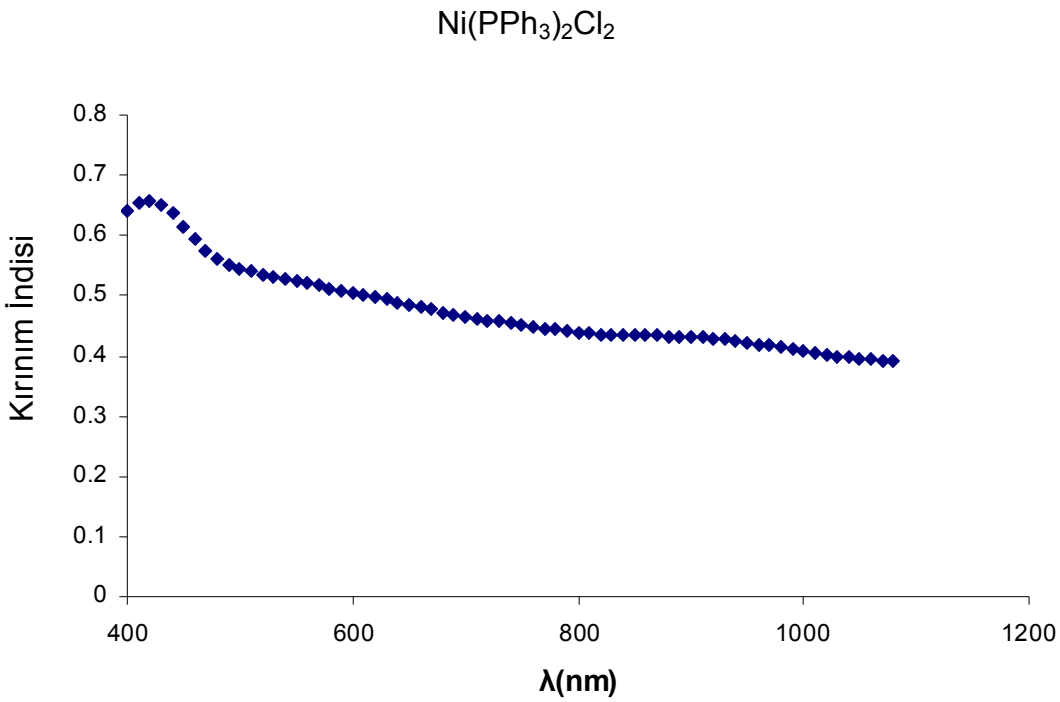
$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}$$

ile verilir. (Nudelman ve ark. 1969). Burada k, soğurma katsayısı $\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$ (Chopra ve ark. 1968) yardımıyla hesaplanabilir. Eğer $k^2 << (n-1)^2$ ise yansıma indeksi n,

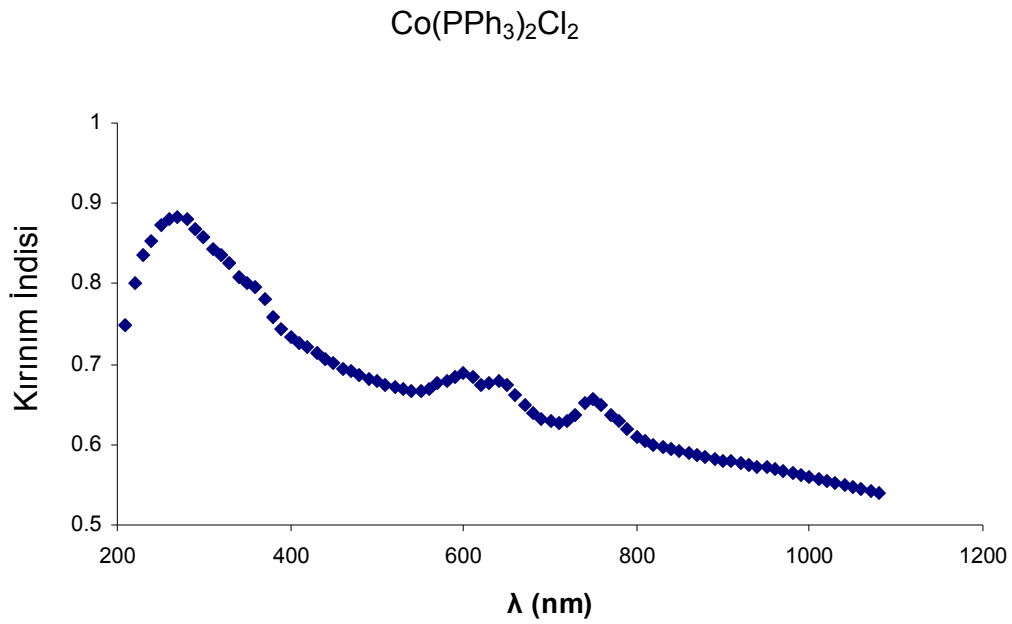
$$n = \frac{1 + R^{1/2}}{1 - R^{1/2}}$$

olarak elde edilir.

Elde edilen verilerin dalga boyuna göre grafikleri Ni numunesi için Şekil 4.13 te Co numunesi için Şekil 4.14 te verilmiştir. Grafikte de görüldüğü gibi kırınım indisi artan dalga boyu ile azalmaktadır.



Şekil 4.13.Kırınım indisinin dalga boyu ile değişimi

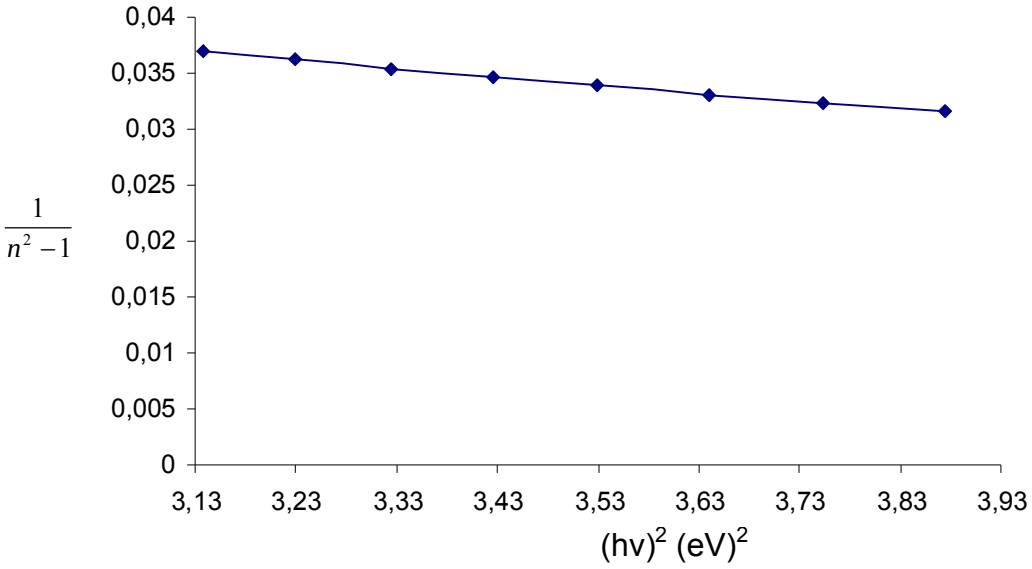


Şekil 4.14.Kırınım indisinin dalga boyu ile değişimi

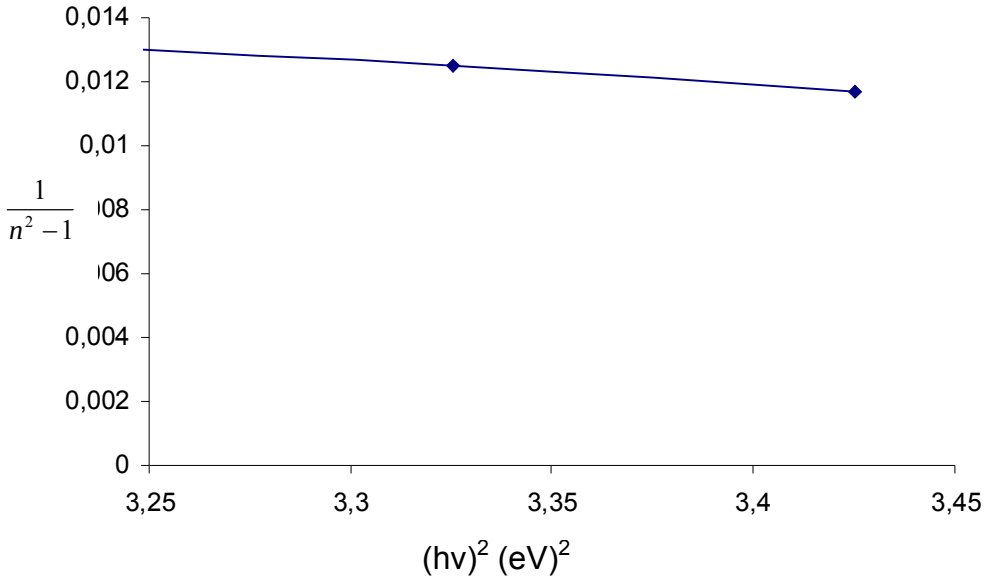
Wemple ve Didomenico (Wemple,1971). tarafından

$$n^2 - 1 = \frac{E_d E_g}{E_o^2 - E^2}$$

şeklinde önerilen tek osilatör modeli kullanılarak, tek osilatör enerjisi (E_o), elektronik dağılım enerjisi (E_d) değerleri hesaplanır. Ni ve Co numuneleri için $\frac{1}{n^2-1}$ in $(h\nu)^2$ ye karşı grafikleri Şekil 4.15 ve Şekil 4.16 da verilmiştir. Bu grafiklerin eğimi ($\frac{E_o}{E_d}$) yi, y eksenini kestiği nokta ise $(E_o E_d)^{-1}$ i vermektedir. Bu değerler yardımıyla , Ni numunesi için E_o =2,86 eV, E_d =47,8 ve Co numunesi için E_o =2,24 eV, E_d =60,3 bulunmuştur.



Şekil 4.15. Ni numunesi için $\frac{1}{n^2-1}$ in enerji ile değişimi



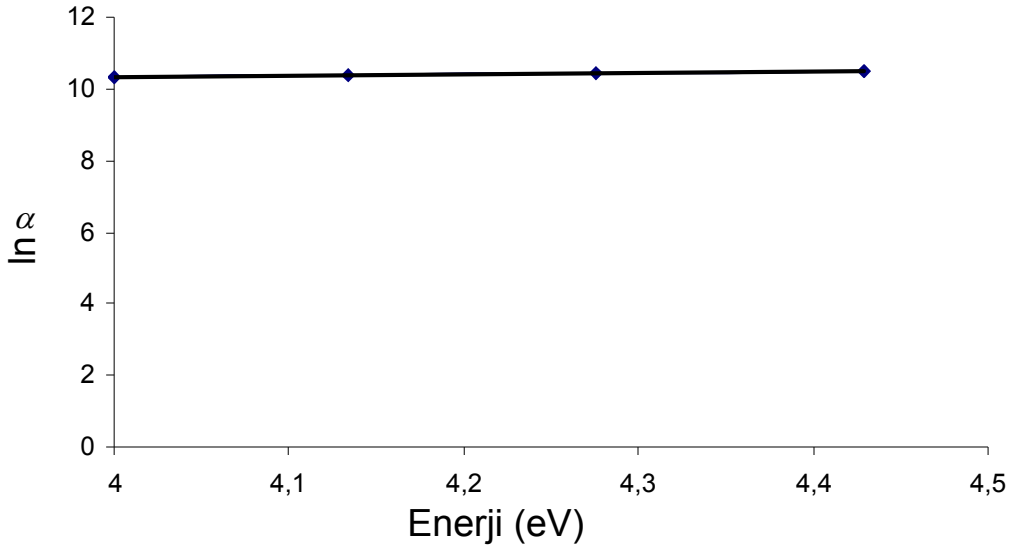
Şekil 4.16. Co numunesi için $\frac{1}{n^2-1}$ in enerji ile değişimi

Yarı iletkenlerde Urbach kenarları olarak ta bilinen bant kuyruklarının genel genel davranışlarının,soğurma kenarlarının genişliğinin, atomların denge konumlarından yaptıkları yerdeğiştirmelerinin karelerinin ısısal ortalamalarıyla orantılı olduğu şeklinde yorumlanır. (Cady ve ark. 1981)

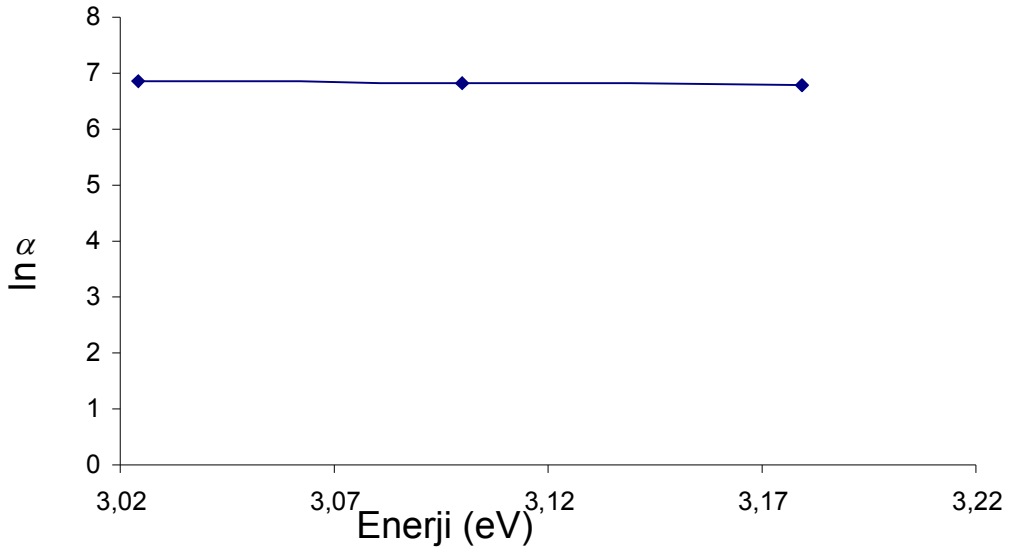
Urbach kenar katsayısı, $\ln(h\nu)$ nın enerjiye karşı grafiğinin lineer olan kısmından belirlenir. Eksponansiyel bölgede soğurma katsayısının

$$\alpha \ (h\nu) = \alpha_o \exp[(h\nu - E_e)/E_o)\ ]$$

olarak değişimi gözlenir. Burada α_o, E_o, E_e malzemeye bağlı sabitlerdir ve E_e yaklaşık olarak E_g ye eşittir. Ayrıca E_o enerjisi Urbach sabiti olarakta isimlendirilir. Bu nedenle Şekil 4.17 ve Şekil 4.18 de her iki numune için $\ln(h\nu)$ ile enerji değişimi grafiği çizildi. Urabach enerjisi Ni ve Co için sırasıyla 2,24 eV, 2,69 eV olarak bulundu.



Şekil 4.17. Ni numunesi için $\ln(h\nu)$ ile enerji değişimi

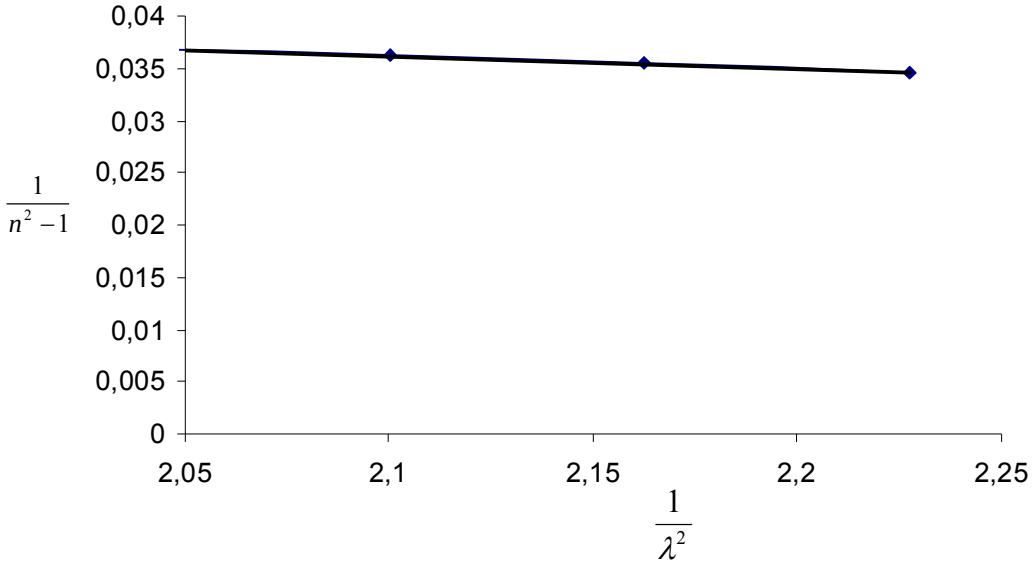


Şekil. 4.18. Co numunesi için ln(hν) ile enerjinin değişimi

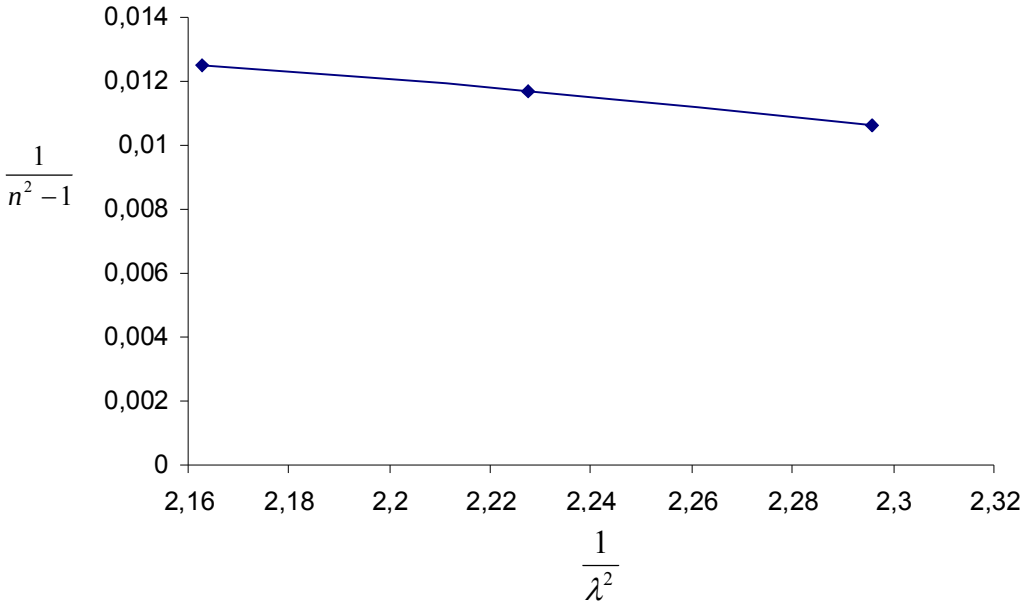
Bunların yanı sıra,

$$\frac{n_o^2 - 1}{n - 1} = 1 - \left(\frac{\lambda_o}{\lambda}\right)^2$$

Eşitliğinden faydalanarak λ_o deney parametreleri hesaplanılabilir. Bu nedenle $\frac{1}{n^2 - 1}$ nin $\frac{1}{\lambda^2}$ ye karşı grafiği Şekil 4.19. da Co için ve 4.20. de Ni numunesi için çizildi. Bu grafiklerden de λ_o sırasıyla 0.572 ve 0.440 olarak bulundu.



Şekil 4.19. Ni numunesi için $\frac{1}{n^2-1}$ nin $\frac{1}{\lambda^2}$ ile değişimi



Şekil 4.20. Co numunesi için $\frac{1}{n^2-1}$ nin $\frac{1}{\lambda^2}$ ile değişimi

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada fosfin ligandı içeren metal komplekslerin optiksel özellikleri incelenmiştir. Üretilen malzemenin soğurma özellikleri 200-1100 nm dalga boyu aralığına sahip Perkin-Elmer UV/VIS Lamda 2S spektrometresi ile incelendi. Soğurma katsayısı, yasak enerji aralıkları ile Urbach enerjileri bulundu.

$Ni(PPh_3)_2Cl_2$ ve $Co(PPh_3)_2Cl_2$ numunelerinin soğurma ve geçirgenlik spektrumları, oda sıcaklığında 200-1100 nm dalga boyu aralığında alındı. $Ni(PPh_3)_2Cl_2$ numunesi ile $Co(PPh_3)_2Cl_2$ numunesinin soğurma ve geçirgenlik eğrilerinin dalga boyuna göre grafikleri çizildi. Ni numunesinin soğurma spektrumunda 420 nm civarında bir pik gözlenirken, Co numunesinin 580-800 nm arasında birkaç pike rastlanıldı.

Numunelerde oluşan geçişlerin türünü anlamak için Urbach bağıntısının grafiğinden faydalanıldı. $(\alpha h\nu)^{2'}$nin $h\nu$ ye karşı (direkt izinli soğurma), $(\alpha h\nu)^3$ ün $h\nu$ ye karşı (direkt yasaklanmış soğurma), şekil 5 te $(\alpha h\nu)^{1/2}$ nin $h\nu$ ye (dolaylı izinli soğurma) ve $(\alpha h\nu)^3$ hv ye karşı grafikleri çizilmiştir.

Eğrilerin lineer kısmının, x ekseninin ekstropoze edilmesi sonucunda optiksel bant genişliği (E_g) nin, direkt izinli soğurma için 2,35 eV, direkt yasaklanmış soğurma için 2,26 eV olduğu görülmüştür. Dolaylı geçişler için E_g nin oldukça küçüldüğü ve eğrilerin uzantılarının negatif bölgeye doğru uzandığı saptanmıştır. Buradan da Ni örneğinin direkt soğurma karekteri sergilediği anlaşılmıştır.

Benzer şekilde aynı analizler, Co numunesi için yapıldı ve ilgili olarak optiksel band genişliği (E_g), direkt izinli soğurma için 3.1 eV, direkt yasaklanmış soğurma için 2.9 eV olarak saptanmıştır. Dolaylı izinli geçişler için ise E_g ekstrapole edilememiştir.

Tek osilatör modelini kullanarak, tek osilatör enerjisini (E_o), elektronik dağılım enerjisi (E_d) nin değerleri hesaplandı.. Ni ve Co numuneleri için $\frac{1}{n^2-1}$ in

$(h\nu)^2$ e karşı grafikleri çizildi. Bu grafiklerin eğimi ($\frac{E_o}{E_d}$) yi, y eksenini kestiği nokta ise $(E_oE_d)^{-1}$ i verdiğinden bu değerler yardımıyla , Ni numunesi için E_o =2,86 eV, E_d =47,8 ve Co numunesi için E_o =2,24 eV, E_d =60,3 bulunmuştur.

Urbach kenar katsayısı, $\ln(h\nu)$ nın enerjiye karşı grafiğinden lineer olan soğurma bölgesinden tanımlanır. E_o enerjisi Urbach sabiti olarak ta isimlendirilir. Bu nedenle her iki numune için $\ln(h\nu)$ ile enerji değişimi grafiği çizildi. Urbach enerjisi Ni ve Co için sırasıyla 2,24 eV, 2,69 eV olarak bulundu.

Sonuç olarak yapılan bu çalışma özgün bir çalışma olup bu çalışmalara ilaveten XRD, SEM, TGA, DTA, ısısal iletkenlikleri, elektriksel iletkenlik özellikleri gibi çalışmalar yapılarak üretilen örneklerin karektezisyonları daha iyi bir şekilde anlaşılabilir.

KAYNAKLAR

AYDOGDU, Y., YAKUPHANOGLU, F., AYDOGDU, A., SEKERCI, M., BALCI, Y., AKSOY, I., 1999, X-ray Diffraction Studies, Electrical and Optical Properties of Some Metal Complexes of the Ligand Including 1-Amino-3-(N-Benzylamino) Propane 107: 191-196.

AYDOGDU, Y., YAKUPHANOGLU, F., AYDOGDU, A., SEKERCI, M., ALKAN, C., AKSOY, I., 2002, XRD, SEM Studies and Electrical Properties of Metal Complexes, Incuding Sodium Oxalate Ligand (Na2C2O4). Materials Letters, 54: 352-358.

AYDOGDU, Y., YAKUPHANOGLU, F., AYDOGDU, A., TEMEL, H., SEKERCİ, M., HOSGÖREN, H., 2001, Electrical and Optical Properties of Inorganic Complexes $C_{36}H_{76}N_2O_9ClNa$ and $C_{14}H_{12}N_2O_4TeBr_2$. Solid State Sciences, 3: 377-382.

AYDOGDU, Y., YAKUPHANOGLU, F., DAGDELEN, F., SEKERCI, M., AKSOY, I., 2002. X-ray Diffraction Study and Electrical Properties of the Metal Complex Fe(II) Includıng Sodıum Oxalate Lıgand (Na2C2O4). Materials Letters, 57: 237-241

AYDOGDU, Y. YAKUPHANOGLU, F., AYDOGDU, A., SAYDAM, S., SEKERCI, M., BOYDAG, F.S., 2001, Metal Complexes of (LH2) Ligand :8,9-bis(hydroxyimino)-4,7,10,13-tetraaza-1,2,15,16-O-dicyclopentylidenehexadecane Crystal Structure, Electrical and Optical Properties. Synthetic Metals, 122: 329-335.

CHOPRA, K.L., 1968, Thin Films Phenom. 733

ÇETİNÖRGÜ, E., 2001, Yarı İletkenlerde Yük Taşıyıcılarının Yoğunluk, Mobilite Ölçümleri ve Modellenmesi. Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi 1-90.

DAĞDELEN, F., 2004. Metal-Kompleks Yarıiletken Schottky Diyotların Elektronik Özelliklerinin Belirlenmesi. Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Fizik Bölümü, Elazığ, 1-3s..

DURLU, T. N., 1992. Katıhal Fiziğine Giriş. Set Ofset, Ankara, 312s.

KUMAR, G.A., THOMAS, J., GEOORGE, N., KUMAR, B.A., RADHAKRISHAN, NAMPARARI, V.P., VALLABHAN, C.P., 2004.Journel of Physics Chemistry Glasses. 41 (2) : 89.

MEYER, R. J.,1972. Introduction to Classical and Modern Optics. Prentice-Hall, 471- 478.

MAHANTY, S., BASAK, D., RUEDA, F., LEON, M., 1999, Optical Properties of Chemical Bath deposited CdS Thin Films. Journel of Electronic Materials. 28 : 559-562.

NKUM, R.K., ADIMADO, A.A., TOTOE, H., 1998. Band Gap Energies of Semiconducting Sulphides and Selenides. Materials Science and Engineering. B55 : 102-108

NUDELMAN, S., MITRA, S.S., 1969, Optical Properties of Solids, 358.

PANKOVE, J. I., 1975. Optical Process in Semiconductors. Dover Publications, Inc. New York, 1-422.

RAKHSHANI, A. E., AL-AZAB, A.AA, 2000, Characterization of the CdS Films Prepared by Chemical Bath Deposition, Jounel of Physics : Condensed Matter. 12 : 8745-8755.

SARKAR, S., AYDOĞDU, Y., DAĞDELEN, F., BHAUMİK, B.B., DEY, K., 2004, Mathematic Chemical and Physics, 88: 357-363.

SERWAY, FİZİK 3, 1996, Çeviri Editörü ÇOLAKOĞLU, K.,Palme Yayıncılık, Ankara, 1272-1277.

ŞENADIM, E., EKER, S., KAVAK, H., ESEN, R., 2006, Optical and Structural Parametres of the ZnO Thin Film Grown by PFCVAD. Solid State Communications, 139: 479-484.

WEMPLE, S. H., DIDOMENICO, M., 1971. Journal of Physics, Rev., B 3: 1338.

WEMPLE, S. H., DIDOMENICO, M., 1973. Journal of Physics, Rev., B 3: 13767

YAKUPHANOGLU, F., GÖRGÜLÜ, A.O., AYDOGDU, Y., AYDOGDU, A., ARSLAN, M., 2003, The Synthesis, Characterization, and Electrical Conductivity of the Potassium Salt of 1,3- Dipiperidin-1-ylpropan-2-O-xanthate. Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry, 33 (5): 911-923.

YAKUPHANOGLU, F., DAGDELEN, F., AYDOGDU, Y., AYDOGDU, A., SEKERCI, M., 2003, Electrical and Optical Properties of Semiconducting Metal Complexes. Materials Letters, 57: 3330-3340.

ÖZGEÇMİŞ

25 Temmuz 1979 yılında Tarsus'ta doğdu. İlk öğrenimini Sadık Eliyeşil İlkokulu'nda, orta öğrenimini Özel Tarsus Lisesinde, lise öğrenimini Tarsus Lisesinde tamamladı.1998 yılında Çukurova Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde lisans eğitimime başlayıp 2002 yılında mezun oldu. Aynı yıl Çukurova üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Orta Öğretim Alan Öğretmenliği'nde tezsiz yüksek lisans eğitimine başladı ve 2003 yılında mezun oldu. Aynı yıl Eylül ayında Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü tarafından açılan yüksek lisans sınavına girdi ve yüksek lisans eğitimine başladı.