

**T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**BAKIR VE KOBALT İÇEREN BAZI METAL KOMPLEKSLERİNİN OPTİK
ÖZELLİKLERİ**

Cihat ÖZAYDIN

FİZİK ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA

2007

**T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**BAKIR VE KOBALT İÇEREN BAZI METAL KOMPLEKSLERİNİN OPTİK
ÖZELLİKLERİ**

Cihat ÖZAYDIN

FİZİK ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA

2007

**T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**BAKIR VE KOBALT İÇEREN BAZI METAL KOMPLEKSLERİNİN OPTİK
ÖZELLİKLERİ**

Cihat ÖZAYDIN

FİZİK ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA

2007

Yrd.Doç. Dr. Erol EROĞLU danışmanlığında, Cihat ÖZAYDIN'ın hazırladığı “**Bakır ve Kobalt İçeren Bazı Metal Komplekslerinin Optik Özellikleri**” konulu çalışma 13/09/2007 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Yrd.Doç. Dr. Erol EROĞLU

Üye : Doç. Dr. Süleyman YILMAZ

Üye : Doç. Dr. Mustafa DEĞİRMENCI

Bu Tezin Fizik Anabilim Dalında Yapıldığını ve Enstitümüz Kurallarına Göre Düzenlendiğini Onaylarım.

Prof. Dr. İbrahim BOLAT
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma HÜBAK Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: 788

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

| İÇİNDEKİLER | |
|--|-----------------|
| | Sayfa No |
| ÖZ | ii |
| ABSTRACT | iii |
| TEŞEKKÜR | iv |
| ŞEKİLLER DİZİNİ | v |
| SİMGELER DİZİNİ | vi |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR | 3 |
| 3. MATERYAL ve YÖNTEM | 7 |
| 3.1. Yarıiletkenler | 7 |
| 3.1.1. Yarıiletkenlerin temel özellikleri | 7 |
| 3.1.2. Katkısız yarıiletkenler | 8 |
| 3.1.3. Katkılı yarıiletkenler | 8 |
| 3.2. Yarıiletkenlerin Elektrik Özellikleri | 9 |
| 3.2.1. Katkısız yarıiletkenlerde taşıyıcı konsantrasyonu | 9 |
| 3.2.2. Katkılı yarıiletkenlerde taşıyıcı konsantrasyonu | 11 |
| 3.2.3. Elektriksel iletkenlik | 11 |
| 3.3. Yarıiletkenlerin Optik Özellikleri | 14 |
| 3.3.1. Yarıiletkenlerde optik soğurma | 14 |
| 3.3.2. Temel absorpsiyon olayı | 15 |
| 3.3.3. Direkt band geçişi | 16 |
| 3.3.4. İndirekt band geçişi | 17 |
| 3.4. Kompleks Yarıiletkenler | 19 |
| 3.4.1. Geçiş metallerinin genel özellikleri | 19 |
| 3.4.2. Molekül orbital teorisi ve kompleks bileşiklerin yapısı | 20 |
| 3.5. Spin Kaplama Yöntemi | 23 |
| 3.5.1. Spin kaplama yöntemi teorisi | 23 |
| 3.5.2. Spin kaplama aşamaları | 24 |
| 3.5.3. Dönme hızı | 25 |
| 3.5.4. İvmelendirme | 26 |
| 3.5.5. Gaz çıkışı | 26 |
| 3.5.6. Aşama yönelim grafikleri | 26 |
| 3.5.7. Spin kaplamada sıkça karşılaşılan problemler ve çözüm önerileri | 27 |
| 3.6. Metal-Ligand Kompleksi İnce Filmlerinin Spin Kaplama Yöntemi İle Hazırlanması | 30 |
| 3.7. Optik Soğurma Ölçümleri | 32 |
| 3.8. Numunelerin Optik Katsayılarının ve Film Kalınlığının Ölçülmesi | 32 |
| 4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA | 33 |
| 4.1. Cu ve Co Metal Komplekslerinin Optik Özellikleri | 33 |
| 5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER | 50 |
| KAYNAKLAR | 52 |
| ÖZGEÇMİŞ | 54 |
| ÖZET | 55 |
| SUMMARY | 56 |

ÖZ

Yüksek Lisans Tezi

BAKIR ve KOBALT İÇEREN BAZI METAL KOMPLEKSLERİNİN OPTİK ÖZELLİKLERİ

Cihat ÖZAYDIN

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Erol EROĞLU
Yıl : 2007, Sayfa : 56

Yarı iletkenler, elektronik devre teknolojisinin temelini oluşturduğu için yarıiletken teknolojisinde, temel elektronik yapı elemanlarının fiziksel ve elektronik özelliklerini araştırmak önem taşımaktadır. Yarıiletkenlerin özellikle optik özelliklerini incelemek için onları katı ince film haline getirmek önemli hale gelmiştir. Bu çalışmada, yeni sentezlenen N-N' -Bis(3,5-di-t-bütilsalisilaldimin)-1,4-bis-(m-aminolenoksi)bütan Ligandının(L₃H₂) Cu(II) ile Kompleksi (CuL₃) ve N-N' -Bis(3,5-di-t-bütilsalisilaldimin)- 1,4-bis-(p-aminofenoksi)bütan Ligandının(L₄H₂) Co(II) ile Kompleksi(CoL₄)'nin optik özellikleri incelendi. Numuneler spin coating yöntemi ile ince film haline getirildi. Numunelerin oda sıcaklığında ki soğurma spektrumu alınarak malzemelerin yasak enerji aralıkları belirlendi. Filmlerin band aralıkları (CuL₃) numunesi için (C1-C4) 2.5–2.6 eV aralığında, (CoL₄) numunesi için (C5-C8) 3–3.2 eV aralığında elde edilmiştir. Elipsometre cihazı kullanılarak numunenin kırılma indisi, dielekrik sabiti gibi sabitleri belirlendi. İnce film haline getirilen komplekslerin film kalınlıkları ve optik sabitlerinin(n, k, ε₁, ε₂) dalga boyuna göre değişimi 380–900 nm aralığında spektrometrik elipsometre kullanılarak ölçüldü. Buna göre C1 filmi için film kalınlığı 128.17 ± 1.743 nm, C2 filmi için 79.18 ± 4.471 nm, C3 filmi için 48.79 ± 1.256 nm, C4 filmi için 101 ± 0.943 nm, C5 filmi için 139.91 ± 1.725 nm, C6 filmi için 128.1 ± 8.752 nm, C7 filmi için 86.17 ± 9.697 nm ve C8 filmi için 40.48 ± 3.86 nm olarak elde edildi.

ANAHTAR KELİMELEER: Metal kompleks, Yasak enerji aralığı, Yarıiletken, Spin Kaplama, Elipsometre

ABSTRACT

MSc Thesis

OPTICAL PROPERTIES OF SOME METAL COMPLEXES INCLUDING THE Cu AND Co

Cihat ÖZAYDIN

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

Supervisor : Assist. Prof. Dr. Erol EROĞLU
Year : 2007 , Page : 56

Since semiconductors constitute the foundation of the electronic circuit technology, it is essential to examine the physical and electronic properties of the basic construction elements of electronics. It has been important to transform the semiconductors into solid thin films in order to be able to examine especially their optical properties. In this study, the electrical and optic properties of the newly synthesized complex of the ligand(L₃H₂) of N-N' – Bis (3,5-di-t-butylsalicylatimin)-1,4-bis-(m-aminolenoxy)butane with Cu(II) (CuL₃), and the complex(CoL₄) of the ligand of N-N'-Bis (3,5-di-t-butylsalicylatimin)-1,4-bis-(p-aminophenoxy)butane (L₄H₂) with Co(II) were examined. The samples were shaped into thin film by using spin coating technique. The energy band gaps of the materials were obtained from the absorption spectra of the samples at room temperature. The band gaps of the films were found in the range of 2.5-2.6 eV (C1-C4) for the sample CuL₃, and as 3-3.2 eV (C5-C8) for the sample CoL₄. The refraction index and dielectric coefficient of the samples were determined by using the ellipsometer. Thickness and optical coefficients (n, k, ε₁ and ε₂) of the filmed complexes were measured by using a spectroscopic ellipsometer in the 380-900 nm wavelength range. According to that, the film thickness was 128.17±1.743 nm for the film C1; 79.18± 4.471 nm for C2; 48.89± 1.256 nm for C3; 101± 0.943 nm for C4; 139.91± 1.725 nm for C5; 128.1± 8.752 nm for C6; 86.17± 9.697 nm for C7; and 40.48± 3.86 nm for C8.

KEY WORDS : Metal Complex, Energy gap , Semiconductor, Ellipsometer, Spin Coating

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezimin yönetiminde yardımlarını ve desteğini esirgemeyen danışmanım Yrd. Doç. Dr. Erol EROĞLU 'na, kaynak desteğinden dolayı Doç. Dr. Süleyman YILMAZ'a, birçok konuda yardımını esirgemeyen arkadaşım Ahmet YILDIRIM'a, maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen aileme teşekkür ederim.

| ŞEKİLLER DİZİNİ | |
|---|-----------------|
| | Sayfa No |
| Şekil 3.1. Katkılı yarıiletkenlerde fermi enerji seviyeleri (a) n-tipi, (b) p-tipi..... | 9 |
| Şekil 3.2. Bir yarıiletkende temel absorpsiyon spektrumu..... | 15 |
| Şekil 3.3. Bir yarıiletkende direkt band geçişinin şematik gösterimi..... | 16 |
| Şekil 3.4. Bir yarıiletkende İndirekt band geçişinin şematik gösterimi..... | 18 |
| Şekil 3.5. Kristal alan teorisinde basit bir koordinasyon bileşiğinde metal- ligand etkileşimi..... | 21 |
| Şekil 3.6. Moleküler orbital teorisinde basit bir koordinasyon bileşiğinde metal-ligand etkileşimi..... | 21 |
| Şekil 3.7. Moleküler alan teorisi ile kristal alan teorisi arasındaki ilişki..... | 22 |
| Şekil 3.8. Spin kaplama aşamalarının şematik gösterimi..... | 24 |
| Şekil 3.9. Spin kaplama yönelim grafikleri..... | 27 |
| Şekil 3.10. L_3H_2 ligandının Cu(II) ile kompleksi (CuL_3)'nin kimyasal yapısı..... | 31 |
| Şekil 3.11. L_4H_2 ligandının Co(II) ile kompleksi (CoL_4)'nin kimyasal yapısı..... | 31 |
| Şekil 4.1. (C1) İnce filmine ait soğurma-dalgaboyu grafiği..... | 34 |
| Şekil 4.2. (C2) İnce filmine ait soğurma-dalgaboyu grafiği..... | 34 |
| Şekil 4.3. (C3) İnce filmine ait soğurma-dalgaboyu grafiği..... | 35 |
| Şekil 4.4. (C4) İnce filmine ait soğurma-dalgaboyu grafiği..... | 35 |
| Şekil 4.5. (C5) İnce filmine ait soğurma-dalgaboyu grafiği..... | 36 |
| Şekil 4.6. (C6) İnce filmine ait soğurma-dalgaboyu grafiği..... | 36 |
| Şekil 4.7. (C7) İnce filmine ait soğurma-dalgaboyu grafiği..... | 37 |
| Şekil 4.8. (C8) İnce filmine ait soğurma-dalgaboyu grafiği..... | 37 |
| Şekil 4.9. (C1) İnce filmine ait $(\alpha hv)^2-hv$ grafiği..... | 38 |
| Şekil 4.10. (C2) İnce filmine ait $(\alpha hv)^2-hv$ grafiği..... | 38 |
| Şekil 4.11. (C3) İnce filmine ait $(\alpha hv)^2-hv$ grafiği..... | 39 |
| Şekil 4.12. (C4) İnce filmine ait $(\alpha hv)^2-hv$ grafiği..... | 39 |
| Şekil 4.13. (C5) İnce filmine ait $(\alpha hv)^2-hv$ grafiği..... | 40 |
| Şekil 4.14. (C6) İnce filmine ait $(\alpha hv)^2-hv$ grafiği..... | 40 |
| Şekil 4.15. (C7) İnce filmine ait $(\alpha hv)^2-hv$ grafiği..... | 41 |
| Şekil 4.16. (C8) İnce filmine ait $(\alpha hv)^2-hv$ grafiği..... | 41 |
| Şekil 4.17. (C1) İnce filminden elde edilen n ve k optik sabitlerinin dalga boyuna karşı grafiği..... | 42 |
| Şekil 4.18. (C1) İnce filminden elde edilen ϵ_1 ve ϵ_2 optik sabitlerinin dalga boyuna karşı grafiği..... | 42 |
| Şekil 4.19. (C2) İnce filminden elde edilen n ve k optik sabitlerinin dalga boyuna karşı grafiği..... | 43 |
| Şekil 4.20. (C2) İnce filminden elde edilen ϵ_1 ve ϵ_2 optik sabitlerinin dalga boyuna karşı grafiği..... | 43 |
| Şekil 4.21. (C3) İnce filminden elde edilen n ve k optik sabitlerinin dalga boyuna karşı grafiği..... | 44 |
| Şekil 4.22. (C3) İnce filminden elde edilen ϵ_1 ve ϵ_2 optik sabitlerinin dalga boyuna karşı grafiği..... | 44 |
| Şekil 4.23. (C4) İnce filminden elde edilen n ve k optik sabitlerinin dalga boyuna karşı grafiği..... | 45 |
| Şekil 4.24. (C4) İnce filminden elde edilen ϵ_1 ve ϵ_2 optik sabitlerinin dalga boyuna karşı grafiği..... | 45 |
| Şekil 4.25. (C5) İnce filminden elde edilen n ve k optik sabitlerinin dalga boyuna karşı grafiği..... | 46 |
| Şekil 4.26. (C5) İnce filminden elde edilen ϵ_1 ve ϵ_2 optik sabitlerinin dalga boyuna karşı grafiği..... | 46 |

| ŞEKİLLER DİZİNİ | |
|---|-----------------|
| | Sayfa No |
| Şekil 4.27. (C6) İnce filminden elde edilen n ve k optik sabitlerinin dalga boyuna karşı grafiği..... | 47 |
| Şekil 4.28. (C6) İnce filminden elde edilen ϵ_1 ve ϵ_2 optik sabitlerinin dalga boyuna karşı grafiği..... | 47 |
| Şekil 4.29. (C7) İnce filminden elde edilen n ve k optik sabitlerinin dalga boyuna karşı grafiği..... | 48 |
| Şekil 4.30. (C7) İnce filminden elde edilen ϵ_1 ve ϵ_2 optik sabitlerinin dalga boyuna karşı grafiği..... | 48 |
| Şekil 4.31. (C8) İnce filminden elde edilen n ve k optik sabitlerinin dalga boyuna karşı grafiği..... | 49 |
| Şekil 4.32. (C8) İnce filminden elde edilen ϵ_1 ve ϵ_2 optik sabitlerinin dalga boyuna karşı grafiği..... | 49 |

SİMGELER DİZİNİ

| | |
|-------------|--|
| E_C | İletim minimum enerji seviyesi |
| E_f | İlk durum enerji seviyesi |
| E_i | Son durum enerji seviyesi |
| E_F | Yarıiletkenin fermi enerji seviyesi |
| E_v | İletim bandının maksimum enerji seviyesi |
| E_p | Fonon enerji |
| n | İletim bandındaki elektron yoğunluğu |
| c | Işık hızı |
| m_e^* | Elektronun etkin kütlesi |
| m_h^* | Holün(boşluk) etkin kütlesi |
| ρ | Dalga vektörü |
| k | Boltzmann sabiti |
| T | Sıcaklık |
| h | Planck sabiti |
| p | Valans bandındaki hol yoğunluğu |
| E_g | Yasak enerji aralığı |
| n_i | Has yarı iletkende serbest taşıyıcı yoğunluğu |
| σ_i | Has yarıiletkenler için elektriksel iletkenlik |
| σ | Elektriksel iletkenlik |
| N_a | Verici dönör sayısı |
| N_d | Alıcı akseptör sayısı |
| μ | Mobilite |
| ν | Frekans |
| E | Elektrik alanı |
| J | Akım yoğunluğu |
| ρ | Özdirenç |
| μ_n | Elektronların mobiliteleri |
| μ_p | Hollerin mobiliteleri |
| ρ_n | n-tipi yarıiletkenlerde özdirenç |
| ρ_p | p-tipi yarıiletkenlerde özdirenç |
| ΔE | Aktivasyon enerjisi |
| I | Materyali geçen elektromagnetik dalga şiddeti |
| I_0 | Materyale gelen elektromagnetik dalga şiddeti |
| α | Lineer absorpsiyon katsayısı |
| x | Materyalin kalınlığı |
| $L(h\nu)$ | Absorpsiyon şiddeti |
| λ | Dalgaboyu |
| λ_g | Gelen fotonun dalgaboyu |
| n_0 | Kırılma indeksi |

1. GİRİŞ

Yarı iletkenler, elektronik devre teknolojisinin temelini oluşturduğu için temel elektronik yapı elemanlarının fiziksel ve elektronik özelliklerini araştırmak önem taşımaktadır. Yarıiletkenlerin özellikle optik özelliklerini incelemek için onları katı ince film haline getirmek önemli hale gelmiştir. Malzemenin film yapılarak incelenmesindeki temel neden filmin kalınlığının ve filmi yapılan malzemenin nano-parçacık boyutlarının malzemenin fiziksel özelliklerine etkisinin bilinmesinden kaynaklanmaktadır. Bu olgu bize filmin parametrelerini değiştirerek istenilen fiziksel özellikte malzeme dizayn etme yolunu açmıştır. Günümüzde teknolojik imkânların kullanılması ile kimyasal buhar kaplama, elektrikle kaplama, elektron demet buharlaşması, sol-jel yöntemi, spin kaplama yöntemi ve termal buharlaştırma yöntemi gibi ince film kaplama teknikleri gelişmiştir. Bu teknikler kullanılarak elde edilen filmlerin elektriksel ve optik özelliklerinin belirlenmesi bilimsel ve teknolojik açıdan önemlidir.

Teknolojinin gelişmesiyle beraber ince filmlerin kullanım alanları da çeşitlenmiştir. Özellikle de temiz enerji kaynaklarına ihtiyaç duyulan günümüzde yarıiletken filmler, ışığa karşı duyarlı olduğundan dolayı güneş pili yapımında, optoelektronik devre yapımında yaygın olarak kullanılır. Ayrıca kobalt, nikel, bakır gibi geçiş metalleri ile yapılan devre elemanları da nem ve gaz sensörü olarak kullanılmaya başlanmıştır (Natsume, Y. Ve Sakata, H. ,2002). Yeni devre üretme teknolojisi, yapı tabanı olarak genellikle silisyum kristalini kullanmakta, ancak ilerleyen teknoloji farklı nitelikteki devre elemanlarına ihtiyaç duymaktadır. Silisyum kristalinde yük taşıyıcı hızlarının düşük olması ve band yapısının doğrudan geçişlere uygun olmaması nedeniyle yeni tür yarıiletkenler elde edilmeye çalışılmaktadır. Çok bilinen ve yaygın olarak kullanılan Si ve Ge dışında, yarıiletken malzemeleri organik ve anorganik bileşiklerin kullanılmasıyla da elde etmek mümkündür (Mosoud ve Khalil, 1986; Martinez ve ark. ,1997; Farges, 1994; El-

Shekeil ve ark, 1999). Yapılan bu çalışmalarda, yeni tür geçiş metal komplekslerinin iletkenlik özellikleri araştırılmış, sonuçta bunların yarıiletken özellik gösterdikleri tespit edilmiştir. Ayrıca yapılan çalışmalarda sentezlenen numunelerin kristal yapıları, elektronik iletkenlikleri, termal iletkenlikleri ve optik özellikleri araştırılmıştı.

Bu tez çalışmasında, Harran Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümünde yeni sentezlenmiş N-N'-Bis(3,5-di-t-bütülsalisilaldimin)-1,4-bis-(m-aminolenoksi)bütan Ligandının(L₃H₂) Cu(II) ile Kompleksi (CuL₃) ve N-N' -Bis(3,5-di-t-bütülsalisilaldimin)- 1,4-bis-(p-aminofenoksi)bütan Ligandının(L₄H₂) Co(II) ile Kompleksi(CoL₄)'nin (Kaplan, 2005) optik özellikleri araştırıldı. Numuneler spin coating ve termal evaporation yöntemi ile ince film haline getirildi. Numunelerin oda sıcaklığındaki soğurma spektrumu alınarak malzemelerin yasak enerji aralıkları hesaplandı. Elipsometre kullanılarak numunenin kırılma indisi, dielekrik sabiti belirlendi.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Bu bölümde literatürde yer alan metal-ligand komplekslerinin elektriksel ve optiksel özelliklerinin verildiği çalışmalara yer verilmektedir. Literatürde var olan çok sayıda çalışmadan sadece bizim yaptığımız çalışmayla kıyaslanılabilecek olanlar seçilmeye çalışılmıştır. Yapılan çalışmalarda, araştırılan özellikler ve uygulanan metotlar yönünden farklılıklar gösterdiğinden, buraya alınanlarda optik özelliklerin inceleniyor olmasına özen gösterildi.

Aydoğdu ve ark. (2000) yaptıkları bir çalışmada bazı inorganik komplekslerin optik termal iletkenlik elektriksel ve yapısal özellikleri araştırdılar. L-Cu, L-Ni ve L-Co komplekslerinin n -tipi elektriksel iletkenliğe sahip oldukları saptandı. Komplekslerin elektriksel ve optiksel band aralıkları sırasıyla 1.46–1.36, 2.68–2.71 ve 1,40–1,32 eV aralığı olarak bulundu. Aynı grubun yaptığı başka bir çalışmada, Aydoğdu ve ark. (2002) yeni sentezlenmiş Ni(L¹H₂) ve Ni(L²H₂) komplekslerinin elektrik ve optik özellikleri incelenmiştir. Bu komplekslerin inorganik yarıiletken özelliklere sahip olduğu görülmüştür. Optik band aralıkları optik spektrumda elde edildi. Termal uç ölçümleri n-tipi elektriksel iletkenliğe sahip olduğunu göstermiştir.

Rodrigues ve ark. (2000) yaptıkları çalışmada amorf ve kristal Ti-oxid filmlerini farklı sıcaklıklarda cam yüzey üzerine reaktif megnetron sputtering metodu ile kaplayarak incelediler. Filmlerin optiksel sabitleri, yansıma ve geçiş mor-ötesi ve görünür bölge spektrometrik ölçümleri ile belirlendi. Amorf filmler yaklaşık olarak 3.4 eV band aralığına ve düşük enerjiler için geniş absorpsiyon kuyruğuna sahiptirler. Kristal filmler ise 3.3–3.35 eV band aralığı ve daha dar absorpsiyon kuyruğu göstermiştir. Optiksel sabitler film kalınlığına bağlıdır. Kristal filmlerin kırılma indeksinin derecesi kadar kalın filmlerde saçılma dağılımında önemli olan düzensizlik yapısının kanıtını göstermiştir.

Aydoğdu ve ark. (2003) yaptıkları bir çalışmada 1-Cloro-2,3-O-benzalpropane ve diclorogloxime 'in reaksiyonundan hazırlanan 1,2-O-benzal -4-aza-7-aminoheptane 'dan 1,3-oxalone grup'a sahip 1,2-dihydroxyimino-3,7-diazo-9,10-Ocyclohexylide ligantı sentezlenmiştir. Bu ligandların Cu(II) tuzları ile birlikte elektriksel özellikleri incelenmiş. Komplekslerin yarıiletken özelliklere sahip olduğu görülmüştür. Termal uç ölçümleri ile komplekslerin n-tipi elektriksel özelliklere sahip olduğu görülmüştür.

Yakuphanoğlu ve ark. (2004) yaptıkları bir çalışmada film kalınlığının 2-pridincarbaldehye thiosemicarbazone'a sahip Cr(III) kompleksi ince filmlerinin optik özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Soğurma verilerinin analizi optiksel band aralığında direkt ve indirekt geçişlerin olduğunu göstermiştir. İnce filmin optik sabitleri (kırılma indeksi ve dielektrik sabiti) belirlenmiştir. Filmlerin kalınlığı kırılma indeksi ve dielektrik sabitinin reel kısmında önemli değişiklere neden olur. Bu çalışmanın gösterdiği en önemli sonuç film kalınlığının optik band aralığını değiştirebilmek için kullanılabilirdiği ve optik sabitleri değiştirebileceğidir.

Yakuphanoğlu ve Şekerci (2005) yaptıkları çalışmada 1,8-diaminonaphthalene'den elde edilen schiff bazın Co(II) kompleks ince filminin optiksel sabitleri yansıma ve geçiş spektrası kullanılarak incelenmiştir. İnce filmin optik sabitleri (kırılma indeksi n, sönüm katsayısı k ve dielektrik sabiti ϵ) belirlenmiştir. Kompleks dielektrik sabitinin reel ve sanal kısımları hesaplanmıştır. Kırılma indeksi dağılımı (dispersiyonu) Couchy modeli ve Couchy parametrelerine uygun hale getirilmiş ve Couchy parametreleri $A=13,17$, $B=9,37 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2$ ve $C=1,58 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^4$ olarak $1700-4000 \text{ cm}^{-1}$ aralığında belirlenmiştir.

Yakuphaođlu ve ark. (2005) yaptıkları çalışmada 2-amino-5-fenil-1,3,4-thiadizole'un optik ve kompleks dielektrik katsayıları, $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ aralığında hartree-fock ve density function (DFT/B3LYP) metodu kullanılarak hesaplanan kızılötesi spektrumu değerlerini kullanarak bulmuştur. Couchy parametreleri deneysel sonuçlar için $A=9,870$, $B=2,85 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2$ ve $C=8,86 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^4$, H-F modeli

için $A=15,39$, $B= 2,85.10^{-5} \text{ cm}^2$ ve $C=1,49.10^{-12} \text{ cm}^4$ ve DFT/B3LYP modeli için $A=9,871$, $B=9,24.10^{-5} \text{ cm}^2$ ve $C=9,24.10^{-13} \text{ cm}^4$ olarak kırılma spektrumundan belirlenmiştir. Bileşiğin kompleks dielektrik katsayısının reel ve sanal kısımları hesaplanmıştır. Dielektrik katsayısının reel kısmı, sanal kısmından daha büyüktür. Dielektrik katsayısının değişimi foton enerjisiyle birlikte enerji aralığının incelenmesi için üretilen filmde fotonlar ve elektronlar arasında bazı etkileşimler olduğu gösterilmiştir. Bu etkileşimler dielektrik katsayısının sanal ve reel kısmı için dikkatle incelendi ve onlar dielektrik spektradaki pik oluşumuna neden oldukları görüldü. Sonuç olarak optik katsayılarının HF ve B3LYP metodu ile hesaplanan değerleri deneysel veriler ile uyduğu görülmüştür.

Arslan ve ark. (2005) yaptıkları çalışmada N-N-N- trinaphthylmetil melamin-DDQ kompleks ince filminin optiksel özellikleri ve sentezi optik karakterizasyonu ile incelendiler. Kırılma indeksi ve absorpsiyon katsayısı gibi optik sabitler belirlendi ve kırılma indeksi dispersiyonu single-effekti ve ossilate modeli ile analiz edildi. Single ossilate enerjisi E_0 ve dispersiyon enerjisi E_d hesaplandı. Sıcaklığın kırılma indeksi dispersiyonu ve optik band aralığı üzerine etkisi tartışıldı. Sonuç olarak tavlama sıcaklıkları ince filmin kırılma indeksi ve absorpsiyon kenarı üzerine önemli etkilere sahip olduğu gösterildi.

Karipcin ve ark. (2006) yaptıkları bir çalışmada yeni dioxine ligandı ve onun trinuclear bakır(II) kompleksinin karakterizasyonu açıklanmıştır. IR spektası ligand dört yüzlü şekilde rol oynadığını ve bakır iyonu için (H_2L) 'inin N_4 donor gruplarını koordine ettiğini göstermiştir. Metal kıskacın yapısı elemental analizi magnetik moment kondüktometrik ve spektroskopik ölçümler yardımı ile açıklandı. Optik soğurma çalışması hesaplanan band aralığı enerji değeri ile birlikte geçişin direkt olduğunu gösterir. Bileşiğin dielektrik sabiti ve kırılma indeksi gibi optik sabitleri belirlendi. Kırılma indeksi dispersion eğrileri (filmin)single ossilator model ve ossilator parametrelerine uyar. Womple –dimenico tarafından geliştirilen E_0 ve E_d optik dispersiyon parametreleri hesaplandı.

Yakuphanoğlu ve ark. (2004) bazı optik ince film metaryellerinin optiksel özellikleri optik geçiş ve yansıma spektrası yardımıyla incelenmiştir. Refractive indeksin despersiyonu wemple-didimanico single ossilater modelinin şartlarında tartışıldı. Optiksel band açtığı değerleri touc modeli ve wemple-didomerico modeli şartlarında hesaplandı. Wemple didomenico metod da bulunan EWDopt değerden toue modeli ile belirlenen değerlerle uygunluk içindedir. Optik obsorbsiyon için mümkün optiksel geçişlerin türü 2,12-2,39 eV'ın enerji aralığında birlikte indirekt geçiştir. İnce filmin disperdsiyon enerjisi Ed 29,69-14,32eV aralığındadır. dielektrik sabitinin reel ve sanal kısımları belirlendi. Reel ve sanal kısımlar aynı desene uyar ve gösterir ki reel kısmın değeri sanal kısımdan daha büyüktür.

Rusu ve ark. (2005) yaptıkları çalışmada Kadmiyum oksit(CdO) ince filmleri (d=0,15µm-0,70µm) sırasıyla 300 °K ve 473 °K de termal buharlaştırma ile vakum ortamında cam yüzey üzerine kaplandı. Yüzey sıcaklığına bağlı olarak filmlerin polikristal ya da amorf yapısı belirlendi. Yüzey sıcaklığının ve son-çökelti ısı uygulaması elektriksel iletkenlik(σ) ve görünür bölgedeki optiksel geçişler için ısıtma /soğutma aşamaları sırasında σ 'in kesin sıcaklık bağılılığı incelendi. Sonuçlar kadmiyum eklemesi ve film rekristalizasyonu bağlantısı içinde tavlama uygulaması sırasında tartışıldı. Optiksel enerji aralığı ($E_g=2,4$ eV) olarak soğurma spektrasından direkt ve endirekt iç bağ geçişlerinde belirlendi.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

Bu bölümde yarıiletken malzemelerin tanımı, temel özellikleri ve bunların ortaya konulmasında kullanılan fiziksel teorisi verilecektir. Ayrıca bu tez çalışmasında incelenen malzemelerin nasıl hazırlandığı, hangi yöntemler uygulandığı ve ölçümde kullanılan cihazların çalışma prensipleri anlatılacaktır.

3.1. Yarıiletkenler

3.1.1. Yarıiletkenlerin temel özellikleri

Yarıiletkenler katıların en ilginç ve en önemli sınıfını oluştururlar. Bunlar, metallere kadar uzanan bölgeyi kapsayan geniş bir olaylar zincirini sergilerler ve çok çeşitli uygulama alanına sahiptirler. Yarıiletkenler metallere ve yalıtkanlardan elektrik ve optik özellikleri bakımından farklıdır. Yarıiletkenlerin belirgin özelliklerinden biri $T=0$ °K'de yalıtkan olmalarıdır. Yasak enerji aralıkları öyle bir değere sahiptir ki, ısı uyarılmayla erime noktalarının altındaki sıcaklıklarda elektriksel iletkenlik gösterirler. Yarıiletkenlerin yasak enerji aralığı 3.5 eV'dan küçük, yalıtkanların yasak enerji aralığı ise 3.5 eV'dan büyüktür. Oda sıcaklığında yarıiletkenlerin öz dirençleri $10^{-3} - 10^9$ Ωcm, yalıtkanların $10^{14}-10^{22}$ Ωcm, metallere ise 10^{-6} Ωcm'dir.

Periyodik tablonun IV. grup elementleri olan Ge ve Si en önemli yarıiletkenlerdir. Bu grupta olan elmas yapıdaki karbon yalıtkandır ($E_g=5.5$ eV). Gri kalay ise yarıiletkendir. Çünkü yasak enerji aralığı çok küçüktür. IV. grup elementleri kovalent kristallerdir ve atomlar kovalent bağlanma ile bir arada tutulurlar. Yarıiletkenlerin diğer önemli bir sınıfını da III-V bileşikler oluşturur. Periyodik tablonun üçüncü ve beşinci grup elementlerinin bileşik oluşturacak şekilde bir araya gelmesiyle oluşurlar. Bu gruba örnek olarak, GaAs, InSb, GaP, InAs verilebilir. Böyle elementler kübik (sphalerite) yapıda kristallenirler. III-V bileşiklerindeki bağlanma tipi de kovalenttir. Diğer önemli yarıiletken bileşikler ise

II-VI bileşikleridir. II- VI bileşiklerinde bağlanma ise iyonik ve kovalenttir. Bu bileşikler hem kübik hem de hegzagonal yapıda kristallenirler. Bu grubun önemli bileşikleri CdS, CdZnS, ZnS, CdSSe gibidir (Omar, 1975; Durlu, 1992).

3.1.2. Katkısız yarıiletkenler

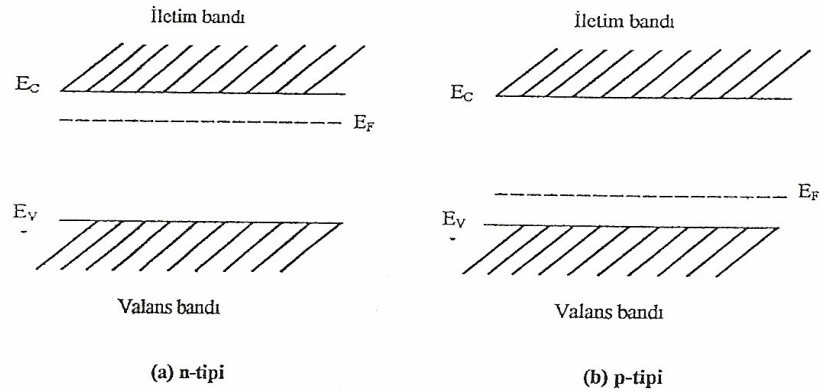
Hiçbir safsızlık veya örgü kusuru içermeyen bir yarıiletken kristal katkısız(saf) yarıiletken olarak adlandırılır. Böyle bir malzemede mutlak sıfır sıcaklığında yük taşıyıcıları yoktur, fakat sıcaklık yükseldikçe yarıiletkende elektronlar termal uyarılmayla valans bandından iletim bandına geçerler ve geride boşluklar bırakırlar. Bu durumda oluşan elektronlar ve boşluklar katkısız (intrinsic) taşıyıcı olarak adlandırılırlar. Bunların oluşturduğu iletkenliğe katkısız iletkenlik denir. Katkısız yarıiletkenlerde, iletkenlik bandındaki elektronların yoğunluğu değerlik bandındaki boşlukların yoğunluğuna eşittir. Çünkü bir elektron termal uyarma sonucu daima geride bir boşluk bırakarak iletim bandına geçer. Bu malzemelerde, yasak enerji aralığı küçük olduğundan elektriksel alan ve termal enerji etkisiyle uyarılan elektronlar yasak enerji aralığını atlayarak iletim bandına geçerler ve böylelikle iletimi sağlarlar. Katkısız yarıiletkenlere örnek olarak saf silisyum (Si) ve germanyum (Ge) verilebilir (Smith, 1978; Dikici, 1993).

3.1.3. Katkılı yarıiletkenler

Bir yarıiletkendeki yük taşıyıcılarının sayısı uygun safsızlıkların kristal örgü içine konulması ile artırılabilir. Bu işlemde kristalin elektron veya hol açısından baskın olması sağlanılabilir. Yani kristal n tipi bir yarıiletken haline getirilerek çoğunluk taşıyıcıları elektron azınlık taşıyıcıları hol ya da p tipi bir yarıiletken haline getirilerek çoğunluk taşıyıcıları hol ve azınlık taşıyıcıları elektronlar olacak şekilde yapılabilir.

Katkısız bir yarıiletken safsızlık atomlarıyla katkılандırıldığında, malzemenin mevcut elektronik durumları değişir ve yarıiletkenin özelliğinde önemli değişiklikler oluşur. Bu özellikler safsızlıklara bağlı olduğundan, malzeme katkılı (extrinsic)

yariletken olarak adlandırılır. Safsızlık atomlarıyla meydana gelen iletkenliğe de katkıli iletkenlik denir. Örneğin, silisyum (Si), V grup element olan arsenik (As) atomu ile katkılandırıldığında, As atomunun en dış yörüngesinde bulunan 5 elektrondan 4 tanesi, Si'daki boş bağlara bağlanır. Geride kalan bir elektron ise zayıf bağlı olarak kalır. Pozitif safsızlık iyonu serbest elektron vermek suretiyle akıma dolaylı olarak katkı sağlar. Bu durumda çoğunluk taşıyıcıları elektronlar olduğundan bu tip yariletkenlere, n-tipi yariletken malzemeler denir. Eğer, Si kristali, III. grup safsızlık elementi olan bor (Br) atomu ile katkılanırsa, Br atomunun en dış yörüngesinde bulunan 3 elektron, Si kristalinin dört serbest elektronun üçü ile bağ yapar ve silisyum kristalinde bir bağ boşta kalarak geride bir boşluk oluşur, bu boş bağ pozitif yük taşır ve iletim boşluklarla sağlanmış olur. Bu durumda, çoğunluk taşıyıcıları boşluklar olduğundan bu tür malzemelere p-tipi yariletkenler denir (Smith, 1978; Dikici, 1993).



Şekil 3.1. Katkıli yariletkenlerde fermi enerji seviyeleri (a) n-tipi (b) p-tipi

3.2. Yariletkenlerin Elektrik Özellikleri

3.2.1. Katkısız yariletkenlerde taşıyıcı konsantrasyonu

Yariletkenlerde elektronlar ve boşluklar serbest yükler olarak tanımlanırlar. Bunlar elektriksel iletkenliği sağladıklarından dolayı yariletkenlerin en önemli özelliğini oluştururlar. Katkısız bir yariletkende elektronların ve boşlukların sayısı eşittir. İletim bandındaki elektronların konsantrasyonu,

$$n = 2 \left(\frac{2\pi m_e^* kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{-(E_C - E_F)/kT} \quad (3.1)$$

eşitliği ile, valans bandındaki boşlukların konsantrasyonu ise;

$$p = 2 \left(\frac{2\pi m_h^* kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{-(E_F - E_V)/kT} \quad (3.2)$$

eşitliği ile verilir (Smith, 1978; Moot ve Davis, 1979). Burada, E_F ; Fermi seviyesi, E_g ; yasak enerji aralığı, m_e^* ve m_h^* , sırasıyla elektron ve boşlukların etkin kütleleridir. Katkısız bir yarıiletkende $n = p$ olduğundan Fermi seviyesi enerjisi,

$$E_F = \frac{1}{2} E_g + \frac{3}{4} kT \log \left(\frac{m_h^*}{m_e^*} \right) \quad (3.3)$$

İfadesiyle verilir. Burada $m_h^* = m_e^*$ durumunda $E_F = E_g/2$ olur, yani katkısız bir yarıiletkende Fermi seviyesi yasak enerji aralığının ortasında bulunur (Smith, 1978). Katkısız bir yarıiletkende taşıyıcı konsantrasyonu,

$$n_i = 2 \left(\frac{kT}{2\pi\eta^2} \right)^{3/2} (m_e^* / m_h^*)^{3/4} e^{-E_g/2kT} \quad (3.4)$$

eşitliği ile, iletkenlik ise,

$$\sigma_i = \sigma_0 e^{-E_g/2kT} \quad (3.5)$$

eşitliği ile verilir (Mckelvey, 2002; Kittel, 1986).

3.2.2. Katkılı yarıiletkenlerde taşıyıcı konsantrasyonu

Katkısız yarıiletken bir malzemeye katkılama iki şekilde yapılabilir. İlk durum;

a) Verici atom (dönör) sayısının alıcı atom (akseptör) sayısından büyük olduğu durumdur, yani $N_d > N_a$ 'dir. Bu durumda elektronların konsantrasyonu etkindir ve verici atomların iyonlaşma enerjisi küçüktür. Tüm verici atomlar iyonlaştığında elektronlar iletim bandına geçer ve böylelikle $n = N_d$ olur. Taşıyıcı konsantrasyonu

$$np = 4 \left(\frac{kT}{2\pi\eta^2} \right) (m_e^* m_h^*)^{3/2} e^{-E_g/kT} \quad (3.6)$$

denklemleri ile verilir. Burada n ; elektron konsantrasyonu, p ; boşluk konsantrasyonudur.

b) $N_a > N_d$ olduğu durumda, tüm alıcı atomlar iyonlaşır ve böylelikle elektron konsantrasyonu küçük olur. Böyle bir malzeme p-tipi olarak adlandırılır (McKelvey, 1966; Adsız, 2003).

3.2.3. Elektriksel iletkenlik

Bir maddenin elektriksel iletkenliği, o maddede atom başına düşen serbest elektrik yükünün sayısı ile belirlenir (Mott ve Davis, 1979; Serin, 1990). Serbest elektrik yükünün madde ortamında hareket edebilme yeteneğini ifade eden hareketlilik mobilite elektriksel iletkenliğin belirlenmesinde rol oynayan başka bir parametredir. Mobilite elektrik alanı başına serbest elektrik yükünün hızı olarak tanımlanır.

Serbest elektrik yükünün içinde hareket ettiği elektrik alanı E ile elektrik yükünün hızı v ile gösterilirse hareketlilik;

$$\mu = \frac{v}{E} \quad (3.7)$$

olarak yazılır. Yarıiletken içerisindeki serbest elektron yükleri bir elektrik alan içerisinde hareket ederek J akım yoğunluğunu oluştururlar. Elektrik alanın, akım yoğunluğuna oranı o maddenin özdirencini tanımlar ve

$$\rho = \frac{E}{J} \quad (3.8)$$

ifadesi ile verilir. Bir maddenin elektriksel iletkenliği, elektrik alan başına düşen akım yoğunluğudur. Bu aynı zamanda özdirencin tersine eşittir ve

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (3.9)$$

olarak tanımlanır (Kittel, 1986; Serin,1990). Malzemenin uçlarına uygulanan gerilime bağlı olarak oluşan J akım yoğunluğu,

$$J = qn v \quad (3.10)$$

bağıntısıyla ifade edilir. Burada q elektrik yükü, n birim hacimdeki iletim elektronlarının sayısıdır. Elektriksel iletkenlik ise, hareketlilik (mobilite) cinsinden,

$$\sigma = qn\mu \quad (3.11)$$

olarak yazılır. Katkısız bir yarıiletkende elektriksel iletkenlik, boşluk ve elektronlar tarafından sağlanır ve

$$\sigma_i = qn_i(\mu_n + \mu_p) \quad (3.12)$$

bağıntısıyla verilir. Burada σ_i , katkısız (intrinsic) elektriksel iletkenlik; n_i katkısız taşıyıcı sayısı, μ_n ve μ_p elektronların ve boşlukların mobiliteleri ve q ise elektronun yüküdür. Yarıiletken madde bir miktar katkılandırıldığında artık serbest elektron ve boşluk sayıları eşit değildir. Bundan dolayı katkılı bir yarıiletkende elektriksel iletkenlik

$$\sigma = qn\mu_n + qp\mu_p \quad (3.13)$$

ile verilir. Burada, n ve p birim hacimdeki serbest elektronlar ve boşlukların sayısıdır. Buna göre katkılı bir yarıiletkenin özdirenci,

$$\rho = 1 / qn\mu_n + qp\mu_p \quad (3.14)$$

olur. Yarıiletkenin n-tipi olması durumunda (3.14) bağıntısında, paydadaki birinci terim ikinci terimden çok büyüktür. Yani $qn\mu_n \gg qp\mu_p$ dir. Bu durumda, n-tipi yarıiletkende özdirenç;

$$\rho_n \cong 1 / (qn\mu_n) \quad (3.15)$$

olarak bulunur ve p-tipi yarıiletkende ise $qp\mu_p \gg qn\mu_n$ olduğundan özdirenç,

$$\rho_p \cong 1 / (qp\mu_p) \quad (3.16)$$

olur. Katkısız bir yarıiletkende elektriksel iletkenlik, değerlik bandında oluşan boşluğun iletkenliği ile iletkenlik bandında bulunan elektronun yaratacağı iletkenlikler toplamına eşittir ve sıcaklığa bağlılığı

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E / kT) \quad (3.17)$$

denklemleri ile verilir. Burada σ_0 , bir sabittir ve ΔE , iletkenlik için termal aktivasyon enerjisidir (Mott ve Davis, 1979; Lubianiker, 1997). Yarıiletkenlerin iletkenliği sıcaklıktan başka, elektrik alan, manyetik alan, aydınlanma, dış basınç gibi çevre şartlarına da bağlıdır (Mott ve Davis, 1979). Bunun yanında, kendi özellikleri olan yük taşıyıcıların mobilitesi, sayısı ve kristal yapıdaki kusurların yoğunluğu da iletkenlikte etkilidir (Mott ve Davis, 1979; Aydoğdu, 1994).

3.3. Yarıiletkenlerin Optik Özellikleri

3.3.1. Yarıiletkenlerde optik soğurma

Yarıiletkenlerin band yapılarını belirlemek için en yaygın ve belki de en basit metot, optik soğurma yöntemidir. Soğurma, yarıiletkene gelen elek-tromagnetik dalga ile maddedeki elektrik yüklerinin etkileşmesi sonucu ortaya çıkan enerji kaybı olayıdır. Soğurma işleminde enerjisi belli bir foton bir elektronu düşük enerji seviyesinden daha yüksek bir enerji seviyesine uyarır. Bu yüzden bu spektrumdan mümkün olan tüm geçişler, yarıiletkenin yasak enerji aralığı ve bant tipi hakkında bilgi verebilir. Kalınlığı x olan bir materyal üzerine elektromagnetik dalga etki ettiğinde, soğurma,

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (3.18)$$

bağıntısı ile verilir. Burada;

I_0 , materyale gelen elektromagnetik dalganın şiddetini

I , x kalınlıklı materyalden geçen elektromagnetik dalganın şiddetini

α , lineer absorpsiyon katsayısını göstermektedir.

Eğer absorpsiyon $L(h\nu)$ ışık şiddetindeki azalma hızına göre tanımlanırsa $\alpha(h\nu)$ katsayısı,

$$\alpha(h\nu) = \frac{1}{L(h\nu)} \frac{d[L(h\nu)]}{dx} \quad (3.19)$$

ile ifade edilir.denklem (3.19)'dan görüldüğü gibi lineer absorpsiyon katsayısı büyüdükçe materyali geçen ışın şiddeti de o kadar azalacaktır (Pankove, 1971).

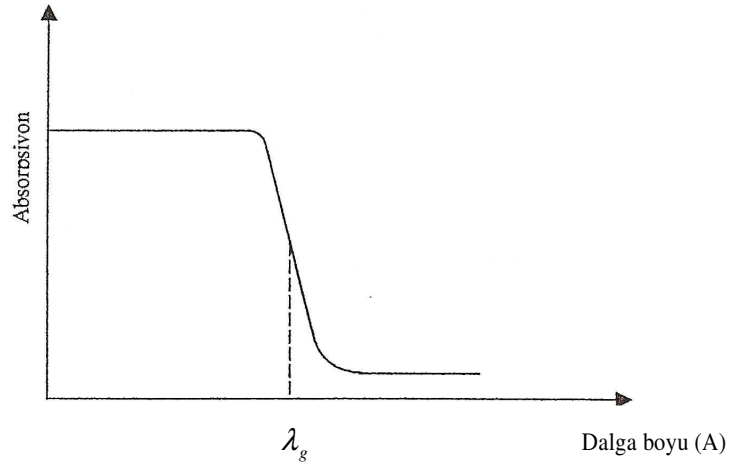
3.3.2. Temel soğurma olayı

Temel soğurma olayı bandtan banda geçişi temsil eder. Temel soğurma,

soğurmada hızlı bir artış olarak kendini gösterir ve bu yarıiletkenin enerji aralığının belirlenmesinde kullanılır. Temel soğurma olayında bir elektron materyale gelen ışıktan bir foton absorplayarak valans bandından iletim bandına geçer. Bunun için fotonun enerjisi yasak enerji aralığına en az eşit veya ondan büyük olması gerekir. Bu nedenle gelen fotonun frekansı ν ,

$$\nu \geq E_g / h \quad \text{veya} \quad \nu \geq \nu_0 \quad (3.20)$$

olmalıdır. $\nu \geq E_g / h$ frekansı soğurma sınırı olarak adlandırılır. Yarıiletken için temel soğurma spektrumu Şekil 3.2' de görülmektedir. Şekil 3.2'den görüldüğü gibi λ_g ($\lambda_g = hc / E_g$) dalga boyuna yakın dalga boylarından itibaren soğurmada sürekli bir artış gözlenir ve λ_g den sonra bir denge değerine ulaşır.



Şekil 3.2. Bir yarıiletkende temel soğurma spektrumu

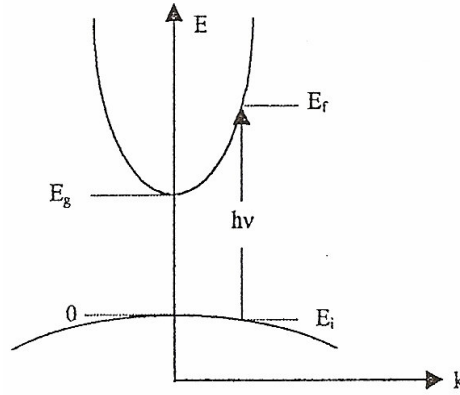
Yarıiletken materyal λ_g dalga boyundan küçük dalga boylarında kuvvetli bir soğurucu, büyük dalga boylarında hemen hemen geçirgen özellik gösterir. Bu iki bölgeyi ayıran sınır temel soğurma sınırı olarak adlandırılır. Yarıiletkenlerde temel soğurma sınırında direkt ve indirekt olmak üzere iki tür geçiş olayı vardır.

3.3.3. Direkt band geçişi

Direkt bant geçişlerinde yarıiletkenin iletim bandının minimumu ile valans bandının maksimumu enerji-momentum uzayında aynı k değerinde ise geçişler direkt olmaktadır ($\Delta k = 0$). Bu geçiş Şekil 3.3'de görülmektedir. Şekil 3.3 'ye göre yarıiletkende E_i ilk durum, E_f son durum enerji seviyesi ise,

$$E_f = h\nu - E_i \quad (3.21)$$

İle verilmektedir.



Şekil 3.3. Bir yarıiletkende direkt band geçişinin şematik gösterimi

Parabolik bantlarda,

$$E_f - E_g = \frac{\eta^2 k^2}{2m_e^*} \quad (3.22)$$

$$E_i = \frac{\eta^2 k^2}{2m_h^*} \quad (3.23)$$

İle verilir. Denklem (3.22) ve denklem (3.23)'ü denklem (3.21)'de yerine yazılırsa,

$$h\nu - E_g = \frac{\eta^2 k^2}{2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (3.24)$$

bağıntısı elde edilir. Direkt geçişlerde eksiton oluşumu veya elektron-hole etkileşimi

dikkate alınmazsa soğurma katsayısı α , gelen fotonun enerjisine,

$$\alpha(h\nu) = A^* (h\nu - E_g)^n \quad (3.25)$$

İfadesiyle bağlıdır. Burada A^* bir sabittir ve

$$A^* \approx \frac{q^2 (2 \frac{m_h^* m_e^*}{m_h^* + m_e^*})^{3/2}}{n_0 c h^2 m_e^*} \quad (3.26)$$

bağıntısı ile verilir. Direkt band geçişinde α ile $h\nu$ arasındaki bağıntı,

$$n_0 \alpha h\nu \approx (h\nu - E_g)^n \quad (3.27)$$

ile verilir. Burada;

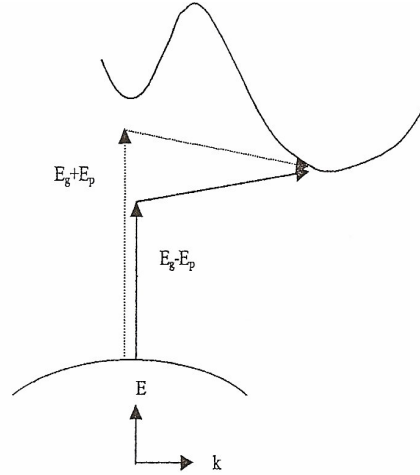
$n, 1/2$ (izinli geçiş) veya $3/2$ (yasaklı geçiş) değerlerini alabilen bir sabit

n_0 , kırılma indeksidir.

Ayrıca denklem (3.27)'de $\alpha h\nu$ 'ü sıfır yapan değer yarıiletkenin yasak enerji aralığı değerini vermektedir (Pankove, 1971; Mott ve Davis, 1979).

3.3.4. İndirekt band geçişi

Yarıiletkenin iletim bandının minimumu ile valans bandının maksimumu enerji-momentum uzayında aynı k değerine karşılık gelmiyorlarsa ($\Delta k \neq 0$) geçişler indirekt olarak adlandırılır.



Şekil 3.4. Bir yarıiletkende İndirekt band geçişinin şematik gösterimi

İndirekt geçişlerde enerji korunur fakat momentum korunumu için bir fononun yayınlanması veya soğurması gereklidir. Bu iki geçiş,

$$h\nu = E_f - E_i + E_p \quad (\text{yayınlanma için}) \quad (3.28)$$

$$h\nu = E_f - E_i - E_p \quad (\text{soğurma için}) \quad (3.29)$$

ile verilir. Burada;

E_p , fonon enerjisidir.

Fonon soğurmalı geçiş için soğurma katsayısı $h\nu > E_g - E_p$ için,

$$\alpha_a(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g - E_p)^n}{\exp\left[\frac{E_p}{kT}\right] - 1} \quad (3.30)$$

ile verilir. Fonon yayınlamalı geçiş için soğurma katsayısı $h\nu > E_g + E_p$ için,

$$\alpha_e(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g + E_p)^n}{1 - \exp\left[-\frac{E_p}{kT}\right]} \quad (3.31)$$

ile verilir. Hem fonon yayınlanması hem de fonon soğurması olduğu zaman α ile ν arasındaki bağıntı,

$$n_0 \alpha h\nu \approx \frac{(h\nu - E_g - E_p)^n}{\exp\left(\frac{E_p}{kT}\right) - 1} + \frac{(h\nu - E_g + E_p)^n}{1 - \exp\left(-\frac{E_p}{kT}\right)} \quad (3.32)$$

ile verilir. Burada; n, indirekt geçişli bir yarıiletken için 2 (izinli geçiş) veya 3 (yasaklı geçiş) değerini alabilen bir sabiti göstermektedir (Pankove, 1971 ; Mott ve Davis, 1979).

3.4. Kompleks Yarıiletkenler

3.4.1. Geçiş metallerinin genel özellikleri

Geçiş metalleri periyodik cetvelde IIA ve IIIA grupları arasında bulunan elementlerdir. Lantan ve Aktinyumla başlayan geçiş metalleri ise periyodik cetvelin en altında ayrı bir satırda yer alırlar. Bunlara iç geçiş metalleri denir. Elektronik yapı yönünden geçiş metalleri d, iç geçiş metalleri ise f orbital elementleri olarak bilinirler. Çünkü birinci, ikinci ve üçüncü seri geçiş metallerinde sırasıyla 3d, 4d ve 5d orbitalleri, iç geçiş metallerini oluşturan Lantanitler 4f orbitallerini ve Aktinitler ise 5f orbitallerini doldurmaya başlarlar.

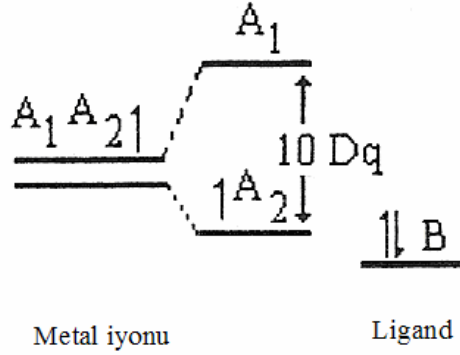
Periyodik cetvelin önemli bir bölümünü oluşturan geçiş metallerinin ana grup elementlerinden bazı farklı özellikleri vardır. Bu elementlerde kısmen dolu olan d ve f orbitallerinden dolayı bu elementler metalik özellik gösterirler ve kolay bir biçimde kompleks oluşturabilirler. Bu bileşiklerin ve çözeltilerinin çoğu renklidir. Bu elementler ve bileşikler birçok reaksiyon için katalitik etki yaparlar (Shriver, 1994). İyonlaşma enerjileri ve yarıçapı gibi bazı özellikleri periyodik değişimi diğer grup

elementlerinden daha azdır. Geçiş metalleri genellikle değişik oksidasyon basamaklarında bulunabilirler. Geçiş metallerinde periyot boyunca ilerledikçe d orbitallerinin perdeleme etkisinin küçük olması nedeniyle çekirdek etkin yükü artar. Çekirdek yükündeki bu artış, atom yarıçapının küçülmesine, iyonlaşma enerjisi ve elektron ilgisinin artmasına neden olur (Özkar, 2005).

3.4.2. Molekül orbital teorisi ve kompleks bileşiklerin yapısı

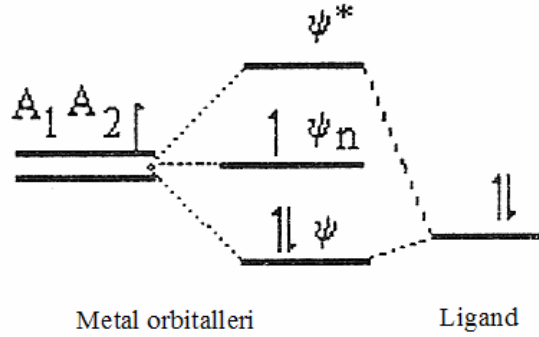
Kristal alan teorisi, metal iyonu ile ligandlar arasındaki etkileşmenin yalnızca elektrostatik olduğunu ve d orbitallerindeki yarılmının da yalnızca bu elektrostatik etkileşmeden ileri geldiğini varsaymaktadır. Diğer bir deyimle kristal alan teorisinde, bağların kovalent özellik taşımadığı düşünülür, oysa metal ile ligand orbitallerinin etkileşimini gösteren birçok deney sonuçları vardır (Shriver, 1994).

Metal ile ligand orbitalleri arasında etkileşme meydana geldiğine göre molekül orbital (MO) teorisi ile komplekslerdeki bağların yapısını açıklamak mümkündür. Bir A atomu ile bir B atomu arasındaki etkileşmenin açıklanmasında iki teorisinin uygulamasını karşılaştırılmalı olarak ele alalım. A atomunda eşenejili iki orbitalden birinde bir elektron bulunsun. B atomundaki eşenejili orbitaller, aynı doğrultuda, fakat zıt yönde yönelmiş sp hibrit orbitalleri olsun. Kristal alan teorisi, iki elektron ile dolu orbitali olan B atomunu ligand, A atomunu ise merkez iyonu olarak kabul eder. B atomunun A'ya yaklaşması ile A atomunun eşenejili iki orbitali kristal alan yarılmaya uğrar (Şekil 3.5). Yarıлма sonucu oluşan yüksek enerjili orbital ligand yönünde, düşük enerjili orbital ise karşıt yöndedir. Beklendiği gibi, A atomunun tek elektronu düşük enerjili orbitale girer.



Şekil 3.5. Kristal alan teorisinde basit bir koordinasyon bileşiğinde metal- ligand etkileşimi

Molekül orbital teorisinde A atomunun ligand yönündeki orbitali ile B atomunun orbitali örtüşerek bir bağ yapan ve bir de bağa karşı molekül orbitali oluşturur. Liganda karşıt yöndeki A orbitali de bağ yapmayan molekül orbitali olarak kalır (Şekil 3.6). Bağ yapan molekül orbitaline ligandın elektron çifti girer. A atomunun elektronu ise bağ yapmayan molekül orbitaline girer (Özkar, 2005).

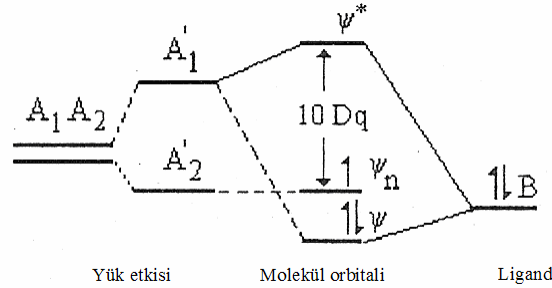


Şekil 3.6 Moleküler orbital teorisinde basit bir koordinasyon bileşiğinde metal-ligand etkileşimi

Her iki teoride de etkileşim sonunda üç orbital görülmektedir. Kristal alan kuramında bu orbitallerin ikisi metal orbitali, biri ligand orbitalidir. Etkileşmeden sonra da ligandın elektronları ligand orbitalinde, metal elektronu ise metalin orbitalinde kalmaktadır. Molekül orbital teorisinde ise, etkileşmeden sonra atom orbitalleri yerini molekül orbitallerine bırakmaktadır. Enerjisi ligand orbitalininkine yakın olan ve bağ yapan molekül orbitaline ligand ağırlıklı molekül orbitali denir. Enerjileri metal orbitallerininkine yakın olan, bağ yapmayan ve bağa karşı olan molekül orbitallerine de metal ağırlıklı molekül orbitali denir (Shriver, 1994).

Molekül orbital teorisinde elektronlar, artan enerjilerine göre molekül orbitallerine yerleştirildiğinde, metal ağırlıklı molekül orbitallerinden düşük enerjili bağ yapmayan orbitalde tek elektron bulunduğu görülür. Bu sonuç, metalin tek elektronunun kristal alan teorisindeki yarılmadan sonra, düşük enerjili metal orbitalinde bulunmasına benzemektedir.

Molekül orbital teorisi kristal alan teorisinden daha kapsamlıdır. Molekül orbitali kuramında elektrostatik etkileşimi içeren yük etkisi basamağı, kristal alan yarılmalarının karşılığı olarak düşünülebilir. Şekil 3.7’de molekül orbitalleri oluşturulurken, önce A atomunun orbitallerinin elektrostatik etki altında ikiye ayrıldığı görülmektedir. Kristal alan teorisinde açıklandığı gibi, bu orbitallerden yüksek enerjili olanı, ligand yönündeki orbital olmalıdır. Bu nedenle yüksek enerjili orbital ligand orbitali ile örtüşme yapar. Düşük enerjili orbital ise, ligand karşıt yönde olduğundan bağ yapmayan molekül orbitali olarak bilinir.



Şekil 3.7. Moleküler alan teorisi ile kristal alan teorisi arasındaki ilişki

Geçiş metal komplekslerindeki bağlanma, yukarıdaki kadar basit değildir. Molekül orbitali kuramının karmaşık koordinasyon bileşiklerinde uygulanmasındaki temel güçlük, etkileşime giren çok sayıda atom orbitalinin bulunmasından kaynaklanmaktadır. Molekül orbitalleri oluşturulurken etkileşime katılan bütün atom orbitallerinin dikkate alınması gerekmektedir. Koordinasyon bileşiklerinde merkez atom orbitallerinin uygun simetride ve enerjide ligand grup orbitalleri ile örtüşerek molekül orbitalleri oluşturduğu düşünülür.

Metal komplekslerinde bulunan ligandlardan doğrudan metale bağlı olan atoma verici atom denir. Komplekslerde yer alan metal atomu veya iyonu genellikle geçiş elementleridir. Ligandlar ise, kloro (Cl^-), siyano (CN^-) ve nitro gibi iyonlar

veya amin (NH_3) gibi nötral moleküller olabilirler. Her iki ligand da ortak özellik, metal katyonu ile koordine kovalent bağ meydana getirecek ortaklanmamış elektron çiftine sahip olmasıdır. Bir komplekste metale bağlı ligandların ilk koordinasyon küresinde bulunduğu belirtilir ve çözeltide, bunlar metal iyonuna bağlıdır. Ligandlarda metal atomuna bağlanacak atom sayısı arttıkça daha kararlı olur.

Bir komplekste metal iyonuna bağlı ligand atomlarının sayısına koordinasyon sayısı denir. Bu atomlar monodentat veya polidentat ligandlardan gelebilir. Koordinasyon sayısı; metal iyonuna, metalin yükseltgenme basamağına ve ligandlara bağlı olarak değişir. Koordinasyon sayısı çeşitli komplekslerde 2–12 arasında değişmektedir. Bununla beraber en çok 2, 4 ve özellikle 6 koordinasyon sayılı kompleks bileşiklerine rastlanır. Bunların yapılan sırasıyla, çizgi, tetrahedron (kare düzlem) veya oktahedrondur.

Bazı metal iyonları tek bir koordinasyon sayısında kompleks oluşturdukları halde, diğerleri ligandın türüne bağlı olarak çeşitli koordinasyon sayılarında kompleksler verebilirler. Bir kompleksin oluşumu ve çeşitli özellikleri, bir taraftan reaksiyona giren metal iyonunun elektronik konfigürasyonuna, koordinasyon sayısına, diğer taraftan verici olarak hareket eden ligandın taşıdığı grup veya gruplar ile moleküldeki diğer atomlara bağlı olarak elektron delokalizasyonuna bağlıdır. Bundan dolayı, koordinasyon bileşikleri organik veya anorganik karakterlerin bileşimi olarak ortaya çıkarlar (Purcell ve Kotz, 1977).

3.5. Spin Kaplama Yöntemi

3.5.1. Spin kaplama yöntemi teorisi

Spin kaplama ince filmlerin uygulaması için on yıllardır kullanılmaktadır. Tipik yöntem akışkan çözeltilerin küçük bir miktarının kaplanacak yüzey üzerine bırakılmasını ve yüzeyin yüksek hızda (yaklaşık 3000 rpm) döndürülmesini gerektirir. Merkezil ivme çözeltilerin yüzeyin kenarına kadar yayılmasına ve ondan sonra yüzeyden ayrılmasına neden olacaktır. Filmin son kalınlığı ve diğer özellikler

dönme işlemi için seçilen parametreler ve çözeltinin doğasına (viskozite, kurutma oranı, katıların yüzdesi, yüzey gerilimi, vb...) bağlıdır. Son oransal hız, ivme ve gaz çıkışı gibi faktörler kaplanmış filmlerin özelliklerinin tanımlanmasına katkı sağlar. Spin kaplamadaki en önemli faktörlerden biri de tekrarlanabilirliktir. Parametrelerdeki ince değişiklikler spin yöntemiyle kaplanmış filmlerde şiddetli değişimlere sebep olabilir.

3.5.2. Spin kaplama aşamaları

Tipik spin kaplama yöntemi, akışkan çözeltinin kaplanacak yüzey üzerine bırakıldığı dağıtım aşaması, akışkanın incilmesi için yüksek hız dönme aşaması ve son olarak da filmde fazla çözücünün çıkarıldığı kurutma aşamalarını içerir. Genel olarak iki dağıtım metodu vardır bunlar statik ve dinamik dağıtım metodudur.



Şekil 3.8. Spin kaplama aşamalarının şematik gösterimi

Statik dağıtım metodu akışkanın küçük bir miktarının yüzey merkezine veya yanına bırakılmasıdır. Bir kaplamada kullanılacak çözelti miktarı akışkanın viskozitesine ve kaplanacak yüzeyin büyüklüğüne bağlı olarak 1 cm^3 ve 10 cm^3 aralında olabilir. Yüksek viskozite ve daha büyük yüzeyler için yüksek dönme hızı aşamasında yüzeyin tamamen kaplanması için daha fazla miktarda sıvı gerekir.

Dinamik dağıtım metodu ise yüzey düşük hızda döndürülürken uygulama yöntemidir. Yöntemin bu aşamasında genellikle hız yaklaşık olarak 500 rpm dir. Bu akışkanın yüzey üzerine yayılmasını sağlar ve yüzeyin tümünün nemli olmasını gerektirmeyen durumlarda israf olmaksızın sonuç alınabilir. Eğer akışkan ya da yüzey kendi kendilerine zayıf nemlenme kabiliyetine sahipse ve başka şekilde olabilen boşlukları eleyebiliyorsa özellikle bu yöntem avantajlıdır. Dağıtım aşamasından sonra genel olarak istenilen kalınlık civarında ince akışkanlar için göreceli olarak yüksek hızda ivmelendirilir. Kaplanacak yüzeyin ve akışkanın özelliklerine bağlı olmakla beraber tipik olarak bu aşamada spin dönme hızı 1500–1600 rpm (dakikadaki dönme sayısı) aralığındadır. Bu aşama yaklaşık olarak 10 sn ile birkaç dakika alabilir. Bu aşama için seçilen zaman ve hız kombinasyonu genel olarak film kalınlığını belirler. Genellikle yüksek dönme hızları ve uzun dönme süreleri ince filmler oluştururlar. Kurutma aşaması bazen filmi çok fazla inceltmeden kurutmayı kolaylaştırmak için sonraya bırakılır. Uygulamadan önce filmin fiziksel stabilitesini artırmak için uzun kurutma zamanı gerekebileceği için bu kalın filmler için avantaj olabilir. Uygulama sırasında kurutma aşaması olmazsa spin leğeninden ayrılırken yüzeyin kenarından dökülmesi gibi problemler ortaya çıkabilir. Bu durumda yüksek dönme hızında aşağı yukarı % 25 spin hızında yavaşlama filmin kalınlığını önemli bir şekilde değiştirmeden yardımcı olabilir.

3.5.3. Dönme hızı

Dönme hızı, spin kaplama yönteminde en önemli faktörlerden biridir. Yüzeyin dönme hızı akıcı çözeltiye uygulanacak olan merkezci ivmenin derecesini etkilemesinin yanı sıra havanın hemen üzerindeki karakteristik türbülansı ve hızı direkt olarak etkiler. Özellikle yüksek dönme hızı aşaması genellikle son film kalınlığını belirler. Bu aşamada ± 50 rpm nispeten küçük değişimler kalınlıkta %10 değişime neden olabilir. Film kalınlığı büyük ölçüde yüzeyin kenarına doğru akıcı çözeltinin kesilmesi için uygulanan kuvvet ile çözeltinin viskozitesini etkileyen kurutma oranı arasında bir dengedir. Çözelti kururken viskozite, spin aşamasının merkezci kuvveti çözeltiyi yüzey üzerinde hissedilemeyecek şekilde hareket ettirdiği

sürece artar. Bu noktada, film kalınlığı dönme zamanının artmasıyla önemli bir şekilde azalmaz.

3.5.4. İvmelendirme

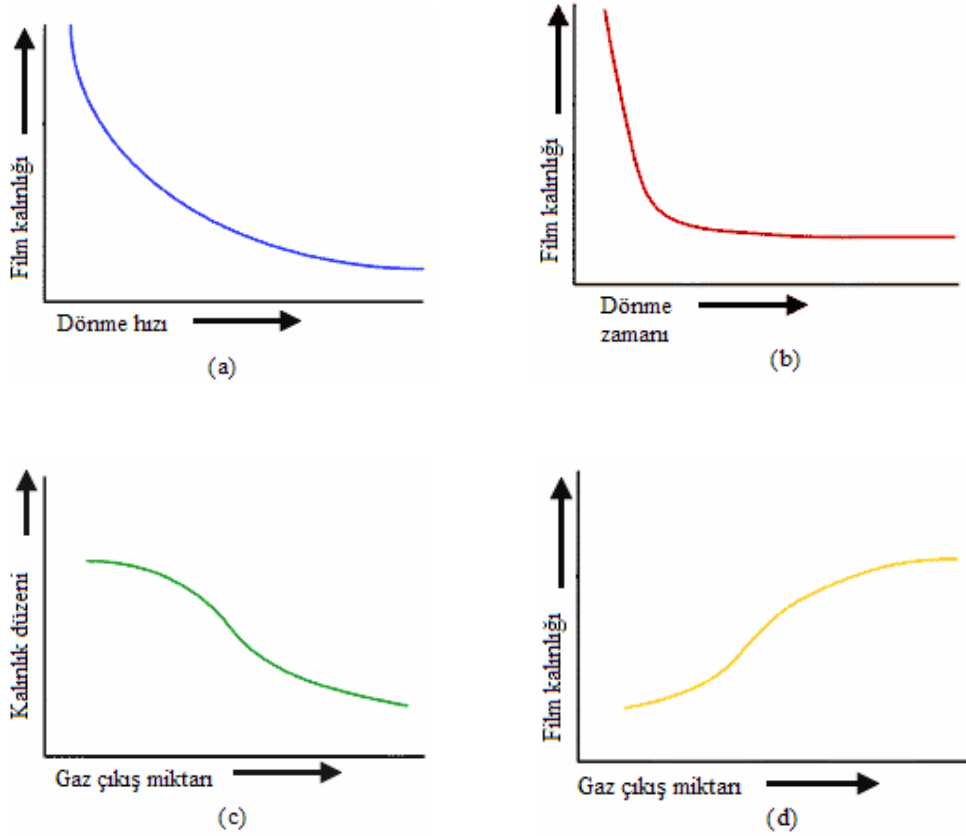
Son dönme hızına göre yüzeyin ivmelendirmesi de kaplanan filmin özelliklerini etkiler. Çözeltinin spin devrinin ilk aşamasında kurutulması ivmenin tam olarak kontrolü için önemlidir. Bazı durumlarda, yöntemin ilk birkaç dakikasında çözeltideki çözücünün %50 si buharlaşacaktır. İvmelendirme aynı zamanda desenli yüzeylerin kaplama özelliklerinde büyük rol oynar. Birçok durumda yüzeyin topografiksel özellikleri önceki aşamalardaki durumla aynı olacaktır. Bundan dolayı bu özellikleri direkt ve değişmeyecek şekilde kaplamak önemlidir. Genellikle spin aşaması çözelti için merkezci ivme sağlarken, ivmelendirme çözelti için döndürme kuvveti sağlar.

3.5.5. Gaz çıkışı

Spin aşamasında akıcı çözeltinin kuruma oranı, kendi doğal özelliklerinin (uçuculuk ve kullanılan çözücü sistemleri) yanı sıra spin aşaması sırasındaki hava kuşatması tarafından belirlenir. Nemli bir bezin rüzgârlı bir günde nemli havaya göre daha hızlı kurduğu gibi, çözelti etrafını çevreleyen şartlara bağlı olarak kuruyacaktır. Hava sıcaklığı ve nemlilik gibi faktörlerin kaplanan film özelliklerinin belirlenmesinde büyük rol oynadığı bilinir. Spin aşaması sırasında yüzey üzerindeki hava akışının minimize edilmesi veya en azından sabit tutulması da önemlidir.

3.5.6. Aşama yönelim grafikleri

Bu grafikler değişik aşama parametreleri için genel yönelimleri gösterir. Birçok çözelti materyalleri için son film kalınlığı dönme hızı ve dönme zamanı ile orantılı olarak değişecektir.



Şekil 3.9. Spin kaplama yönelim grafikleri (a) dönme hızı-film kalınlığı (b) dönme zamanı-film kalınlığı (c) gaz çıkış miktarı-kalınlık düzeni (d) gaz çıkış miktarı- film kalınlığı

3.5.7. Spin kaplamada sıkça karşılaşılan problemler ve çözüm önerileri

Bundan önceki bölümde açıklandığı gibi kaplama aşamalarını etkileyen birçok önemli faktör vardır. Bunlar arasında dönme hızı, ivmelendirme, dönme zamanı ve gaz çıkışı vardır. Aşama parametreleri değişik çözeltiler materyalleri ve yüzeyler için çeşitlenir bundan dolayı spin kaplamada genel prensipler dışında belli bir kural yoktur. Aşağıda belli aşama problemler ve nedenleri listelenmiştir.

Filmin çok ince olması

Sorun;

- Dönme hızı çok yüksek olabilir.
- Dönme zamanı çok uzun olabilir.
- Uygun olmayan çözeltiler seçilmiş olabilir.

Çözüm Önerisi;

- Dönme hızı düşürülebilir
- Dönme süresi kısaltılabilir
- Uygun çözeltiler seçilir.

Filmin çok kalın olması

Dönme hızı çok düşük olabilir.

Dönme zamanı çok kısa olabilir.

Gaz çıkış değeri çok yüksek olabilir.

Uygun olmayan çözelti seçilmiş olabilir.

Dönme hızı artırılabilir.

Dönme süresi uzatılabilir.

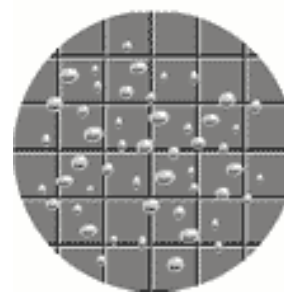
Gaz çıkış değeri ayarlanır.

Üreticisine danışılabilir.

Yüzeyde hava kabarcıklarının oluşması

Yayılan akışkandaki (çözelti) hava boşlukları olabilir.

Dağıtma ucu dengesiz kesilmiş ya da pürüzlü ve hataya sahip olabilir.

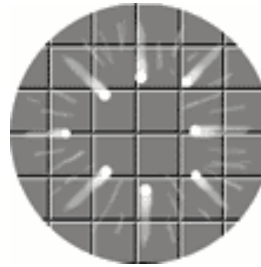
**Kuyruk, damar ve parlaklık oluşumu**

Akışkanın hızı (dağıtma oranı) çok yüksek olabilir.

Dönme hızı ve ivmelendirme ayarları çok yüksek olabilir.

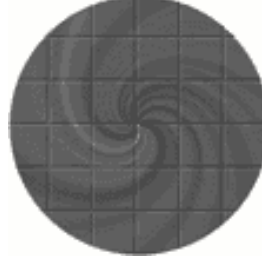
Akışkan kaplanacak yüzeyin merkezine konulmamış olabilir.

Dağıtmadan önce kaplanacak yüzey üzerinde parçacık olabilir.

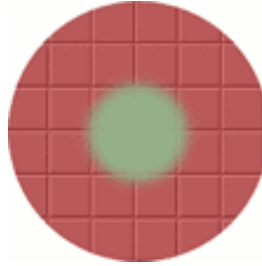
**Girdap deseni oluşması**

Dönme çanağı gaz çıkış oranı çok yüksek olabilir.

Dönme hızı ve ivmelendirme ayarları çok yüksek olabilir.

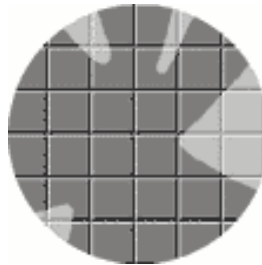


Kaplanan yüzeyin merkezinde boşluk oluşması



Kaplanmamış alanların kalması

Dağıtılacak sıvı miktarı yetersiz olabilir.

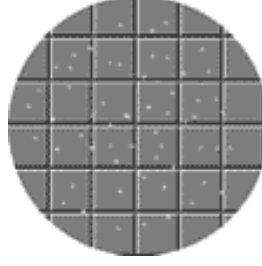


Yüzey üzerinde küçük delikler oluşması

Hava kabarcıkları olabilir.

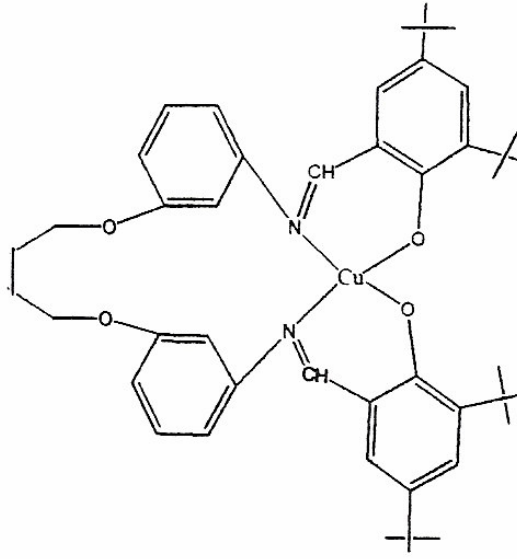
Akışkandaki parçacıklardan kaynaklanabilir.

Dağıtmadan önce yüzey üzerindeki parçacıklardan kaynaklanabilir.

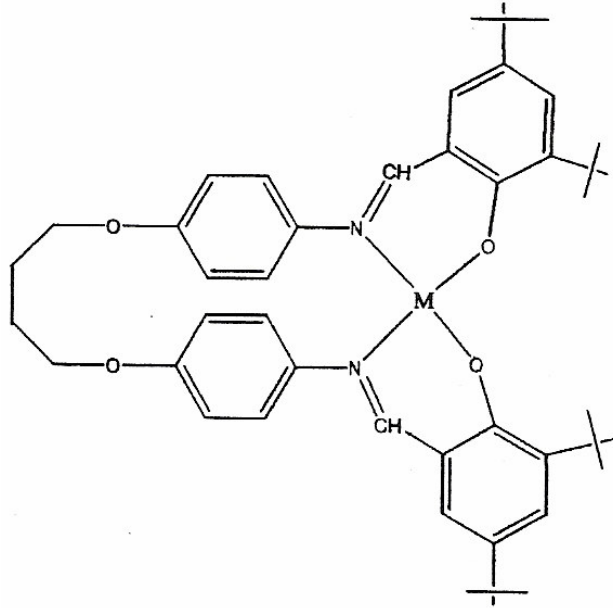


3.6. Metal-Ligand Kompleksi İnce Filmlerinin Spin Kaplama Yöntemi İle Hazırlanması

Harran Üniversitesi Kimya Bölümü'nde sentezlenen ve karakterize edilen (Kaplan, 2005) N-N' -Bis(3,5-di-t-bütilsalisilaldimin)-1,4-bis-(m-aminolenoksi) bütan Ligandının Cu(II) ile kompleksi (CuL₃)'den 50mg alınarak 25ml kloroformda çözülerek 26 10⁻⁴ mol/lit molariteli çözelti hazırlandı. Daha sonra homojen olması için 4 saat 300 rpm'de magnetik karıştırıcıda karışıma bırakıldı. N-N' -Bis(3,5-di-t-bütilsalisilaldimin)- 1,4-bis-(p-aminofenoksi)bütan' nin Co(II) ile kompleksi(COL₄) kompleksinden 50 miligram alınarak 12,5 mililitre kloroformda çözülerek 52,5 10⁻⁴ mol/lit molariteli çözelti hazırlandı. Daha sonra çözeltinin homojen olması için 3 saat 400 rpm de magnetik karıştırıcıda karışıma bırakıldı. Hazırlanan çözeltiler Laurell WS-400B-6TFM-full cihazı ile spin kaplama yöntemi ile cam ve kuartz yüzey üzerine kaplandı. Kaplanan numuneler kuruması için 150°C'de 30 dakika yatay fırında tavlandı.



Şekil 3.10. L₃H₂ ligandının Cu(II) ile kompleksi (CuL₃)'nin kimyasal yapısı



Şekil 3.11. L₄H₂ ligandının Co(II) ile kompleksi (CoL₄)'nin kimyasal yapısı

3.7. Optik Soğurma Ölçümleri

Numunelerin yasak enerji aralıklarını belirlemek için bilgisayar kontrollü ve dalga boyu aralığı 190–1100 nm olan Perkin-Elmer Lamda 45 UV/VİS Spektrometresi kullanıldı. İnce film haline getirilen toz halindeki numunelerin 200–1100 nm aralığında ölçümleri alınarak temel absorpsiyon gösterdikleri aralıkta yasak enerji aralığı belirlendi.

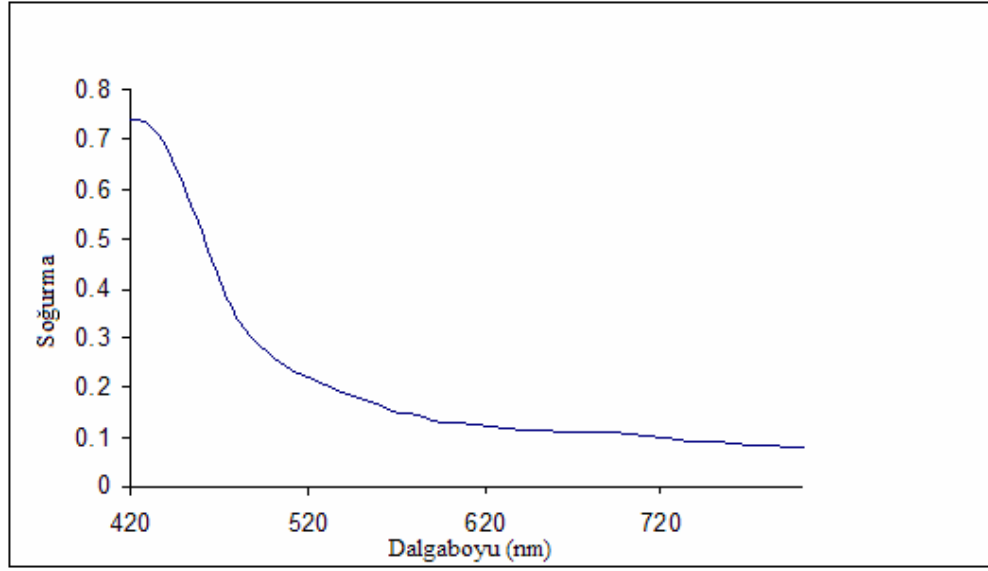
3.8. Numunelerin Optik Katsayılarının ve Film Kalınlığının Ölçülmesi

Numunelerin optik katsayılarını belirlemek için bilgisayar kontrollü J. A. Wollam Co., Inc Alpha-SE spektroskopik elipsometresi kullanıldı. İnce film haline getirilen numunelerin elipsometre ile optiksel sabitleri ve film kalınlığı belirlendi.

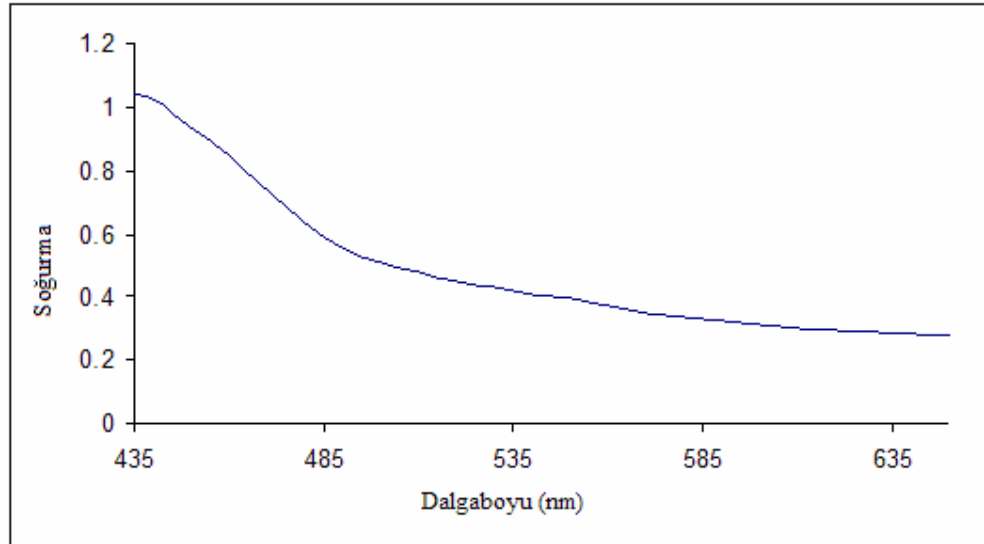
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Cu ve Co Metal komplekslerinin optik özellikleri

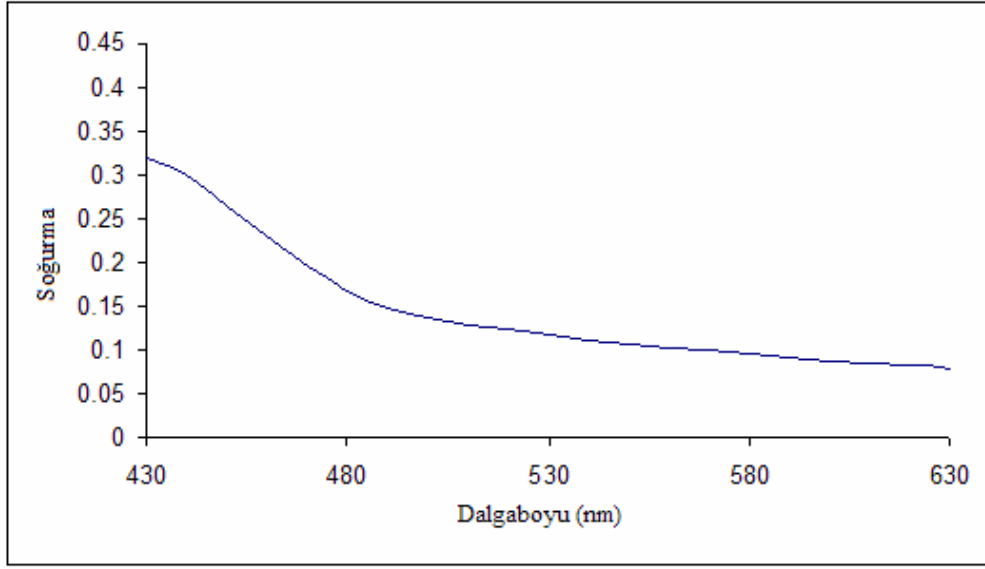
Numunelerin soğurma spektrumları, oda sıcaklığında 200–1100 nm aralığında tarandı. Cu kompleksi ile oluşturulan farklı kalınlıklardaki ince filmler (C1-C4) ve Co kompleksi ile oluşturulan farklı kalınlıklardaki ince filmler (C5-C8) için temel soğurma gösterdikleri bölgede soğurma-dalgaboyu grafikleri çizildi (Şekil 4.1-Şekil 4.8). Elde edilen soğurma spektrumlarından numunelerin yasak enerji aralıklarını hesaplamak için 3.25 eşitliği kullanılarak $(\alpha hv)^2$ 'nin (hv) ' ye göre grafiği çizilmiştir (Şekil 4.9-Şekil 4.16). Elde edilen filmler $(\alpha hv)^2=f(hv)$ grafiğine uyduğundan direkt band geçişine sahip oldukları belirlenmiştir. Filmlerin band aralıkları (CuL₃) numunesi için (C1-C4) 2.5–2.6 eV aralığında, (CoL₄) numunesi için (C5-C8) 3–3.2 eV aralığında elde edilmiştir. İnce film haline getirilen komplekslerin optik sabitlerinin (n, k, ϵ_1 , ϵ_2) dalga boyuna göre grafikleri (Şekil 4.17-Şekil 4.32) ve film kalınlıkları J. A. Wollam Co., Inc Alpha-SE spektroskopik elipsometresi kullanılarak elde edilmiştir. Buna göre C1 filmi için film kalınlığı 128.17 ± 1.743 nm, C2 filmi için 79.18 ± 4.471 nm, C3 filmi için 48.79 ± 1.256 nm, C4 filmi için 101 ± 0.943 nm, C5 filmi için 139.91 ± 1.725 nm, C6 filmi için 128.1 ± 8.752 nm, C7 filmi için 86.17 ± 9.697 nm ve C8 filmi için 40.48 ± 3.86 nm olarak elde edildi.



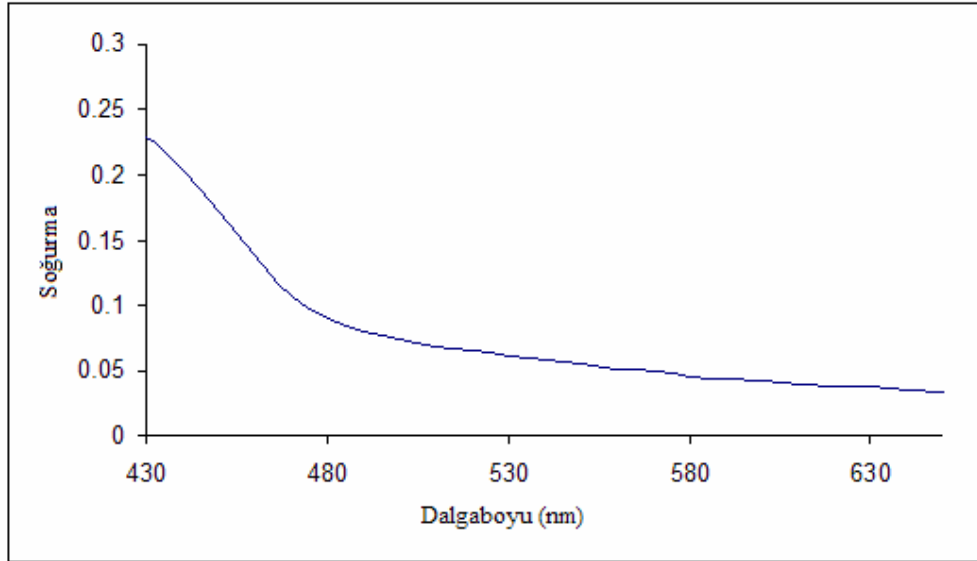
Şekil 4.1. (C1) İnce filmine ait soğurma-dalgalıbyu grafiği



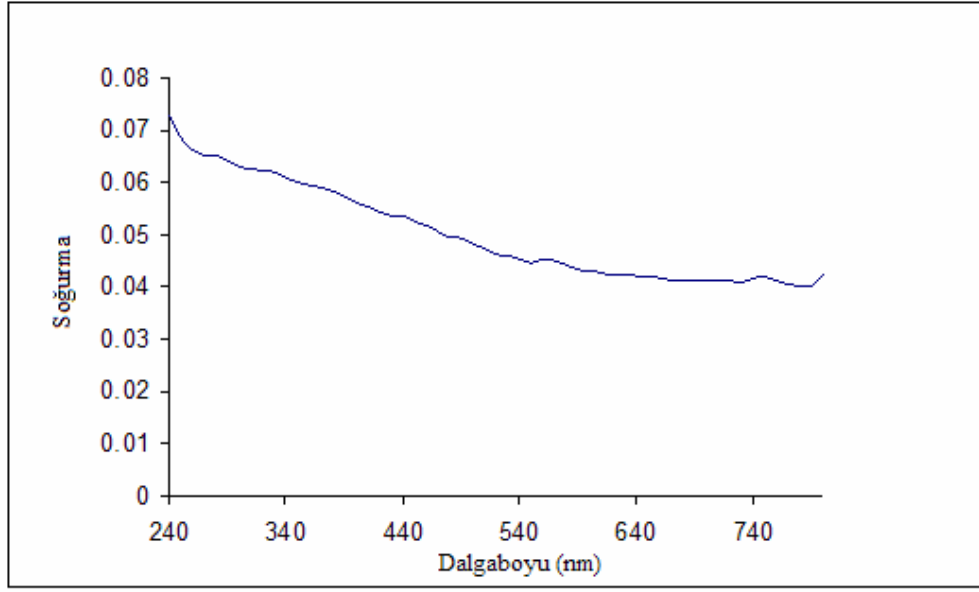
Şekil 4.2. (C2) İnce filmine ait soğurma-dalgalıbyu grafiği



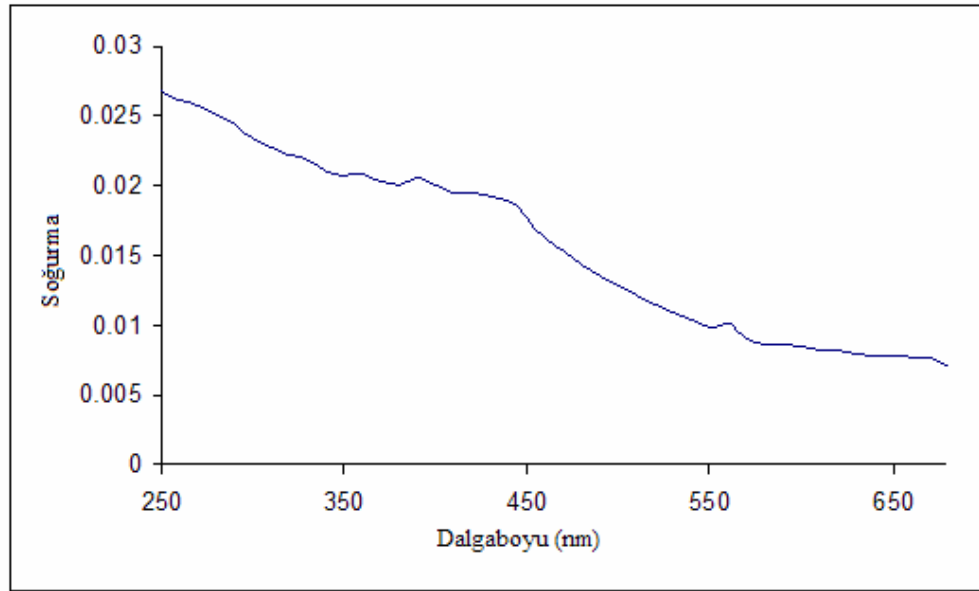
Şekil 4.3. (C3) İnce filmine ait soğurma-dalgaboyu grafiği



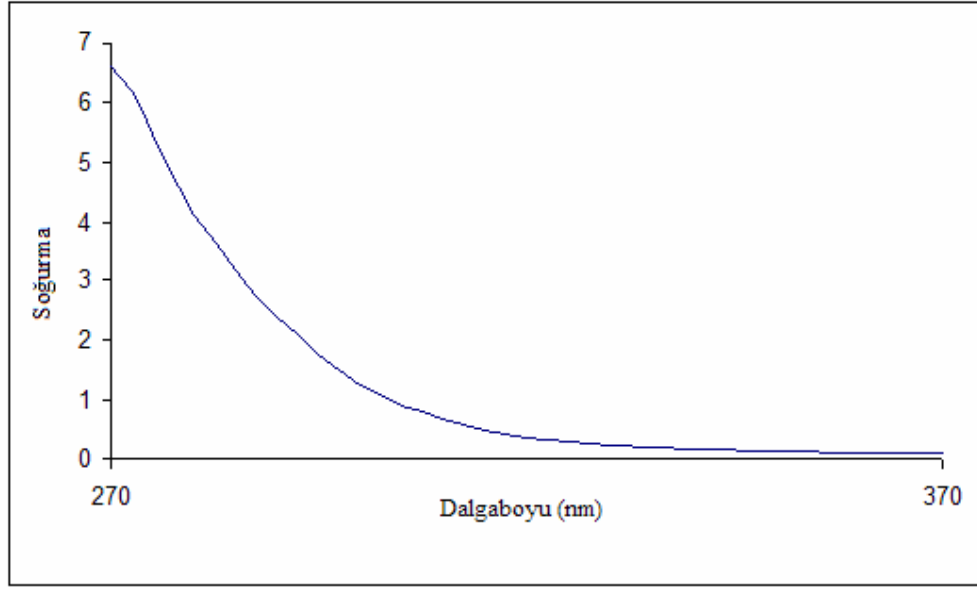
Şekil4.4. (C4) İnce filmine ait soğurma-dalgaboyu grafiği



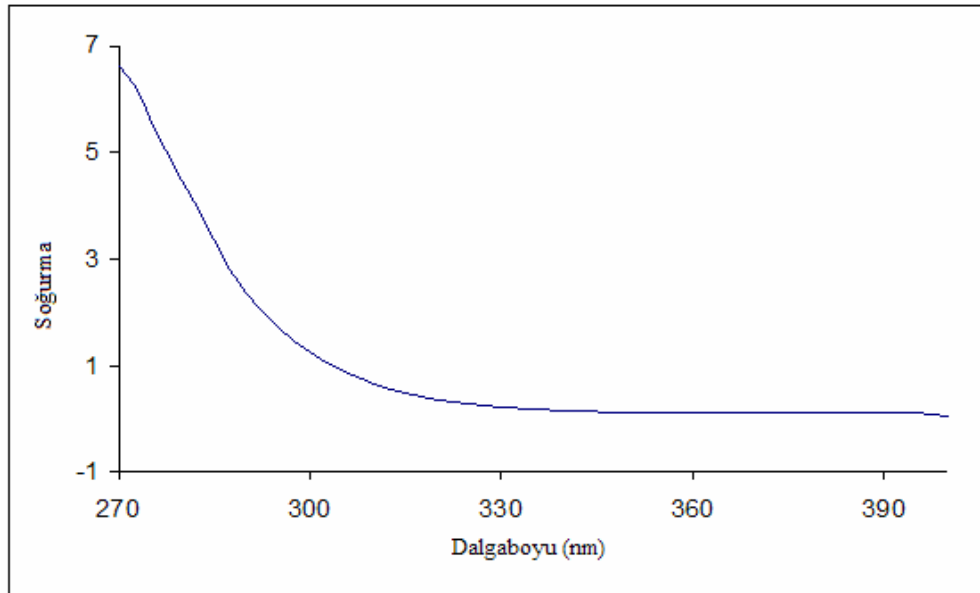
Şekil4.5. (C5) İnce filmine ait soğurma-dalgaboyu grafiği



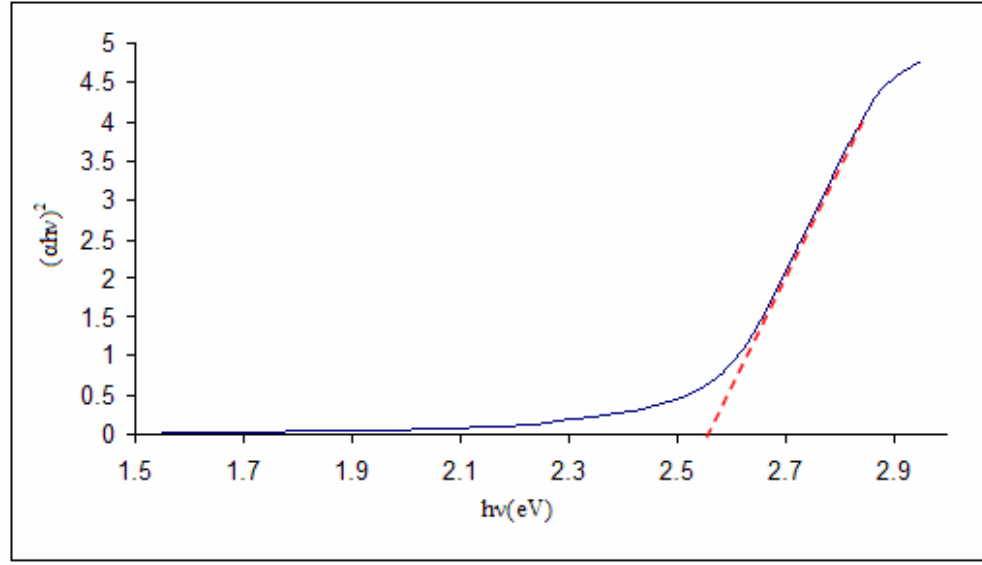
Şekil 4.6. (C6) İnce filmine ait soğurma-dalgaboyu grafiği



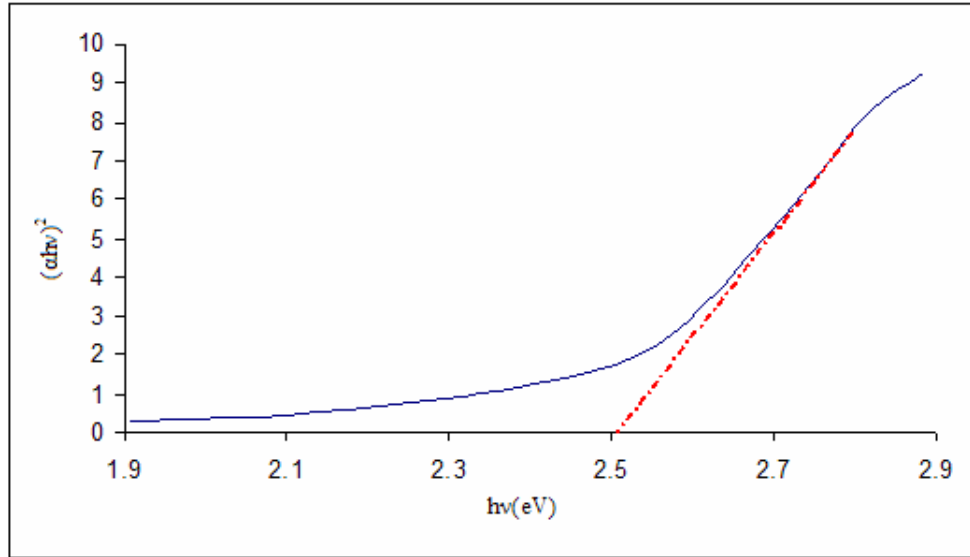
Şekil 4.7. (C7) İnce filmine ait soğurma-dalgaboyu grafiği



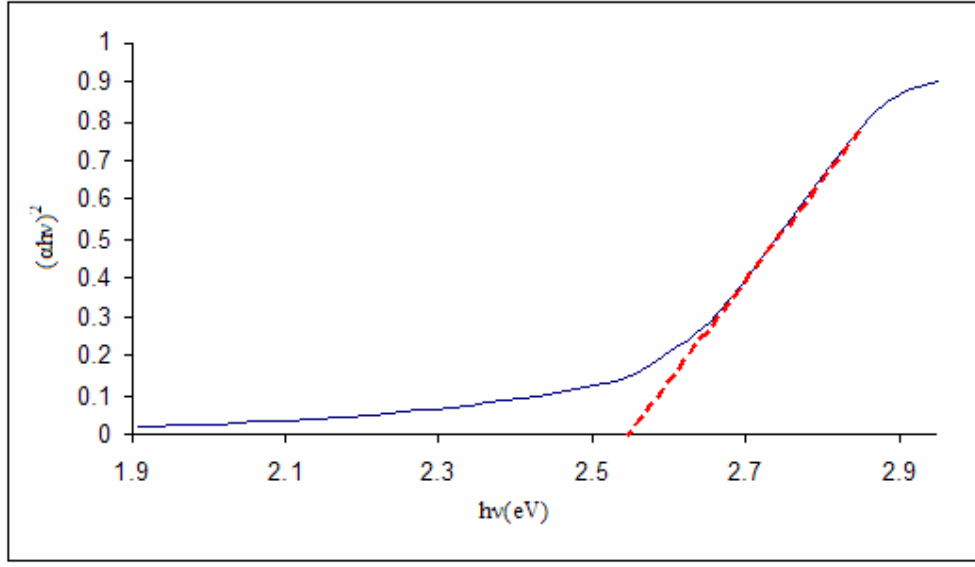
Şekil 4.8. (C8) İnce filmine ait soğurma-dalgaboyu grafiği



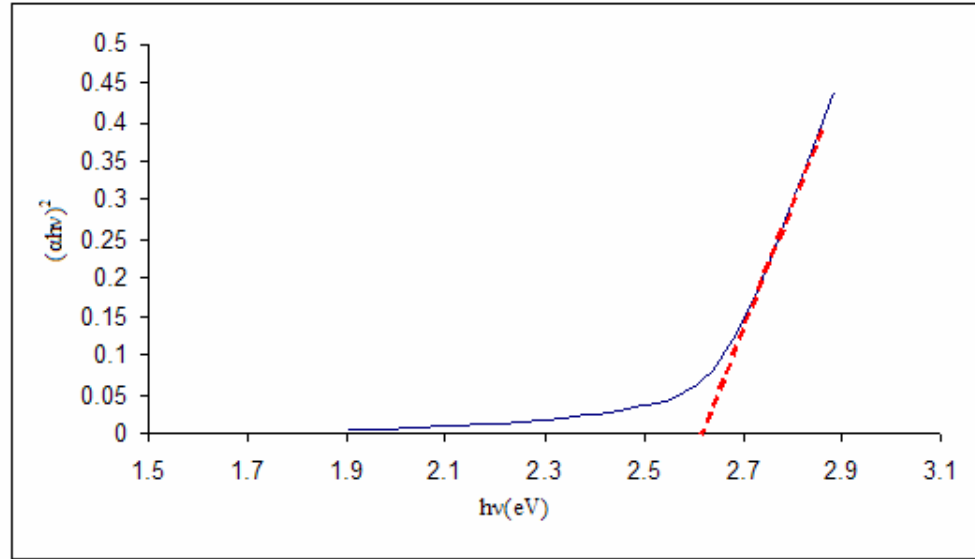
Şekil 4.9. (C1) İnce filmine ait $(\alpha hv)^2$ - $h\nu$ grafiği



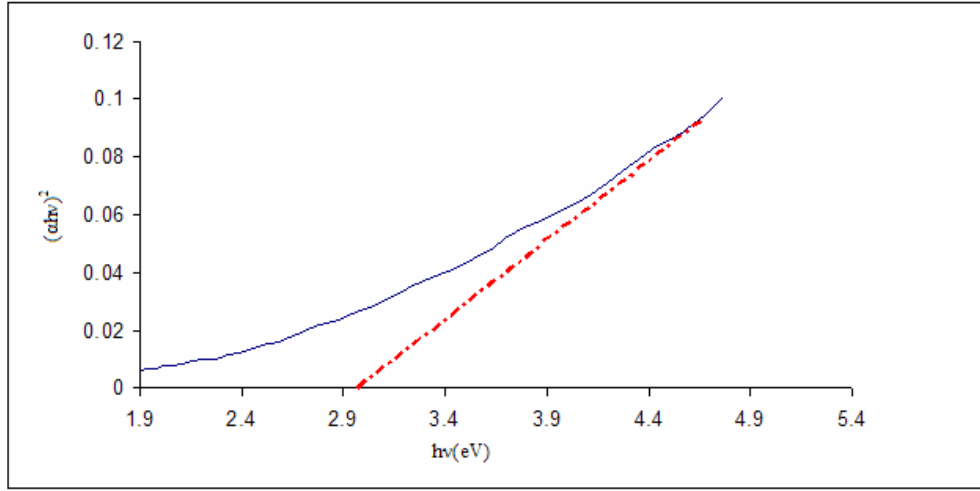
Şekil 4.10. (C2) İnce filmine ait $(\alpha hv)^2$ - $h\nu$ grafiği



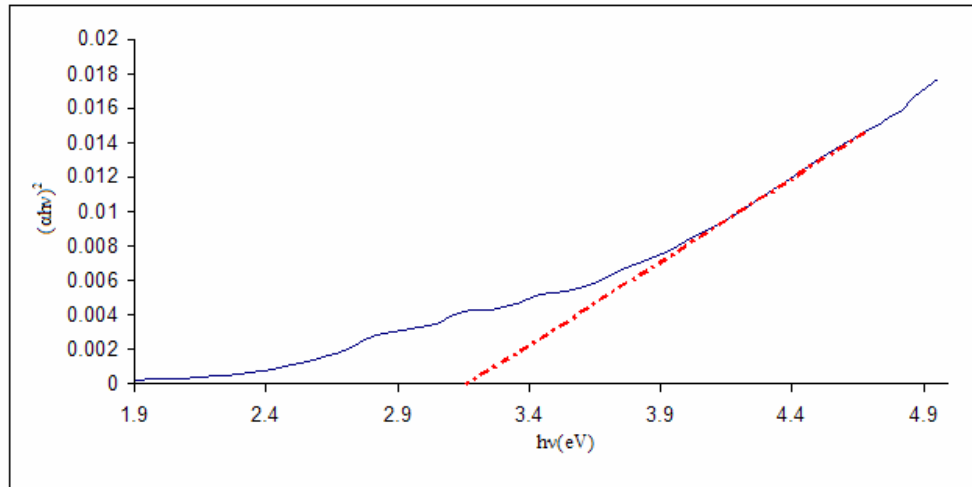
Şekil 4.11. (C3) İnce filmine ait $(\alpha h\nu)^2$ - $h\nu$ grafiği



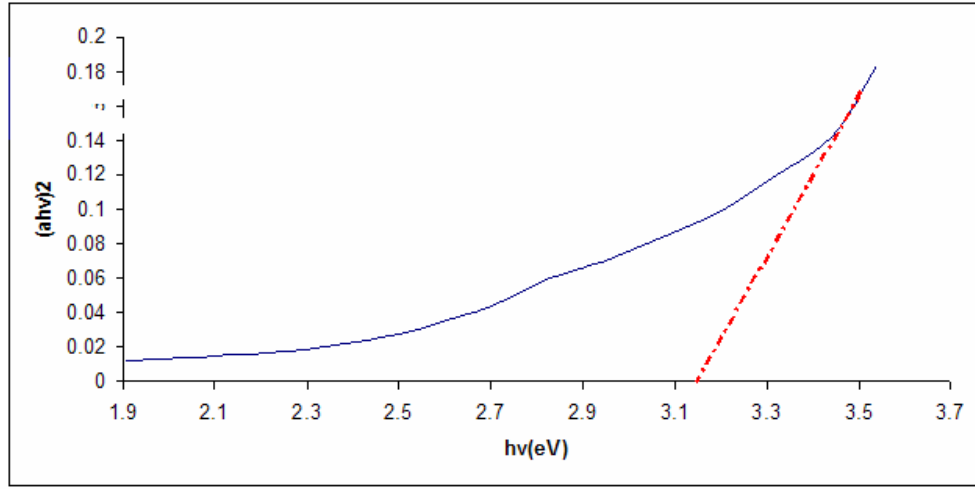
Şekil 4.12. (C4) İnce filmine ait $(\alpha h\nu)^2$ - $h\nu$ grafiği



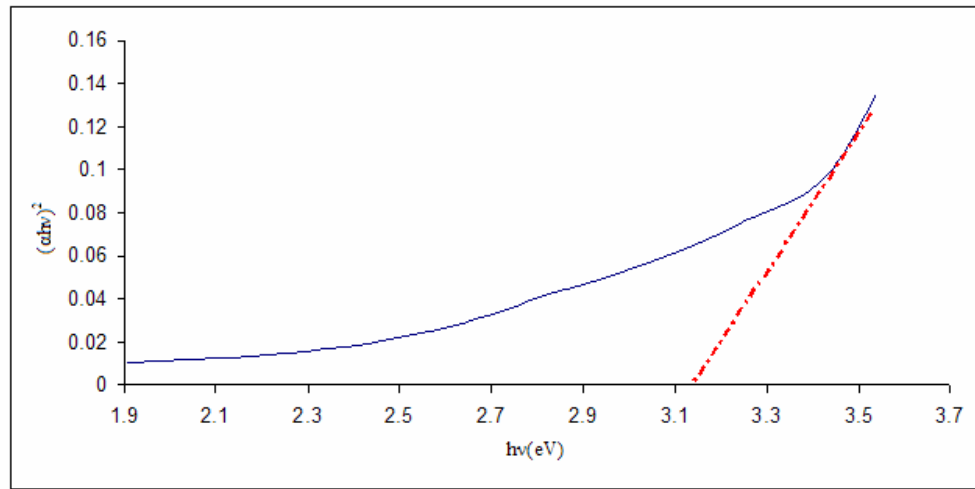
Şekil 4.13. (C5) İnce filmine ait $(\alpha hv)^2$ - $h\nu$ grafiği



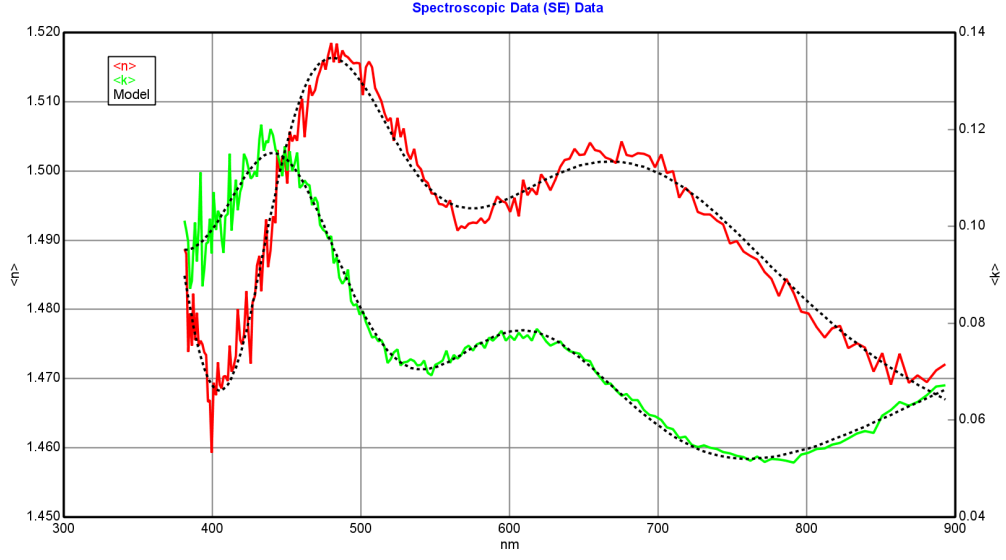
Şekil 4.14. (C6) İnce filmine ait $(\alpha hv)^2$ - $h\nu$ grafiği



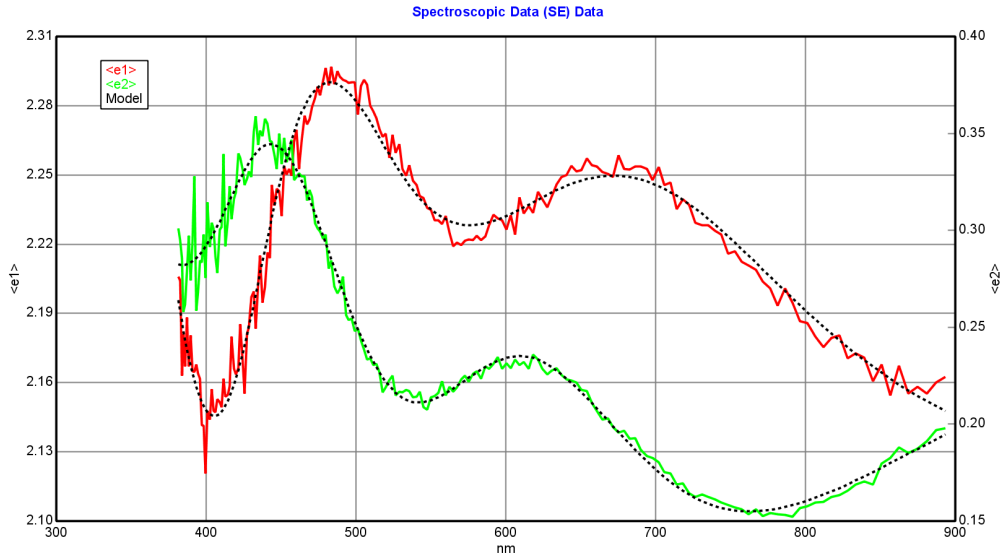
Şekil 4.15. (C7) İnce filmine ait $(\alpha hv)^2$ - hv grafiği



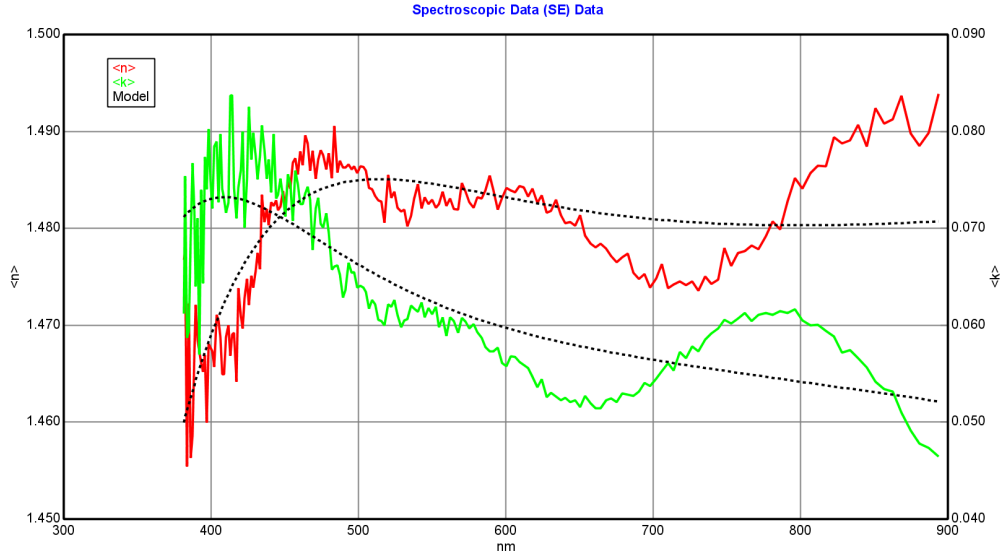
Şekil 4.16. (C8) İnce filmine ait $(\alpha hv)^2$ - hv grafiği



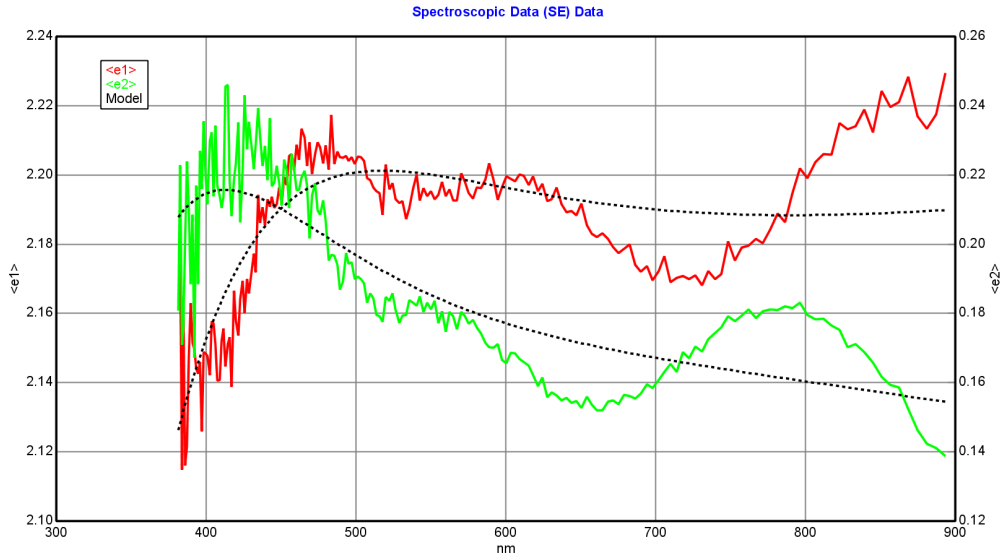
Şekil 4.17. (C1) İnce filminden elde edilen n ve k optik sabitlerinin dalga boyuna karşı grafiği



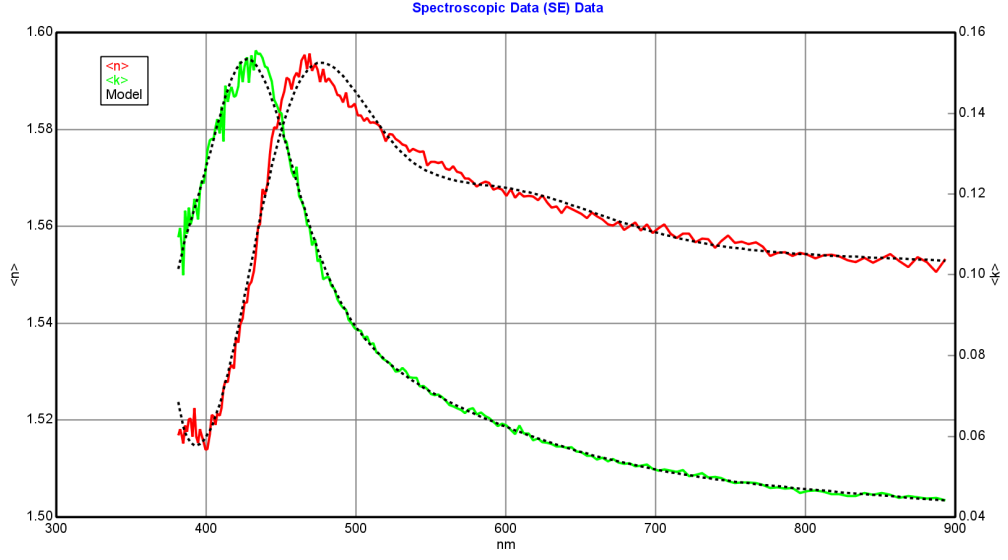
Şekil 4.18. (C1) İnce filminden elde edilen ϵ_1 ve ϵ_2 optik sabitlerinin dalga boyuna karşı grafiği



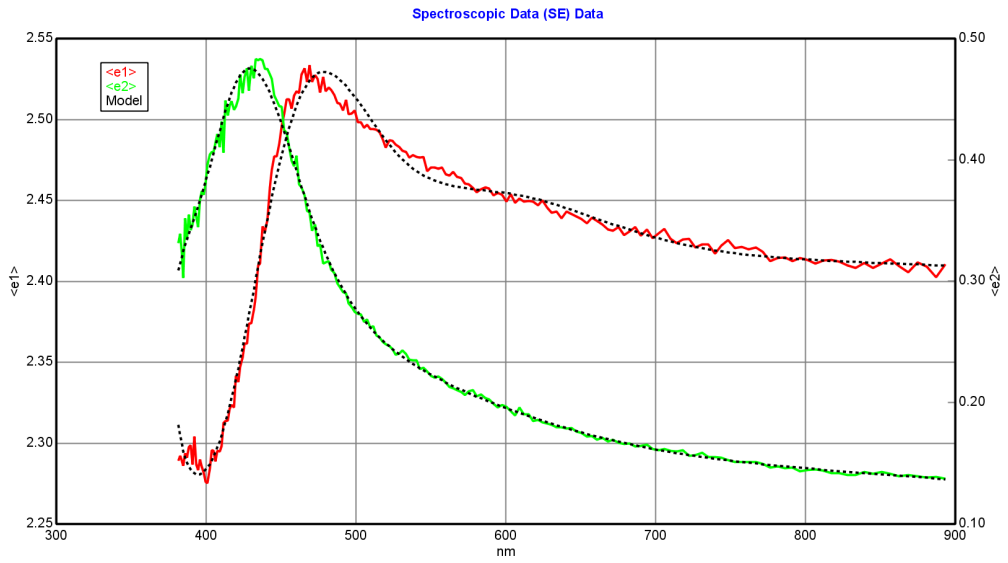
Şekil 4.19. (C2) İnce filminden elde edilen n ve k optik sabitlerinin dalga boyuna karşı grafiği



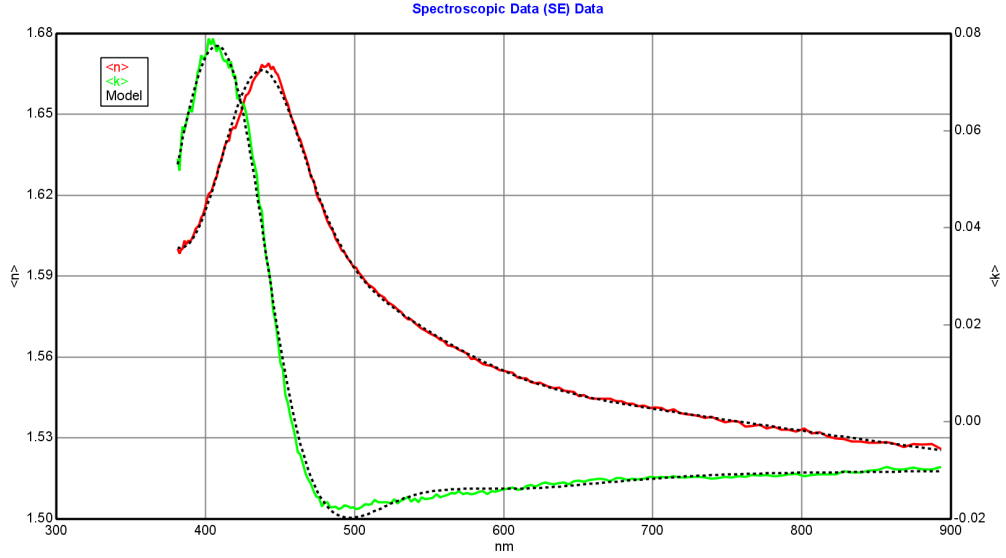
Şekil 4.20. (C2) İnce filminden elde edilen ϵ_1 ve ϵ_2 optik sabitlerinin dalga boyuna karşı grafiği



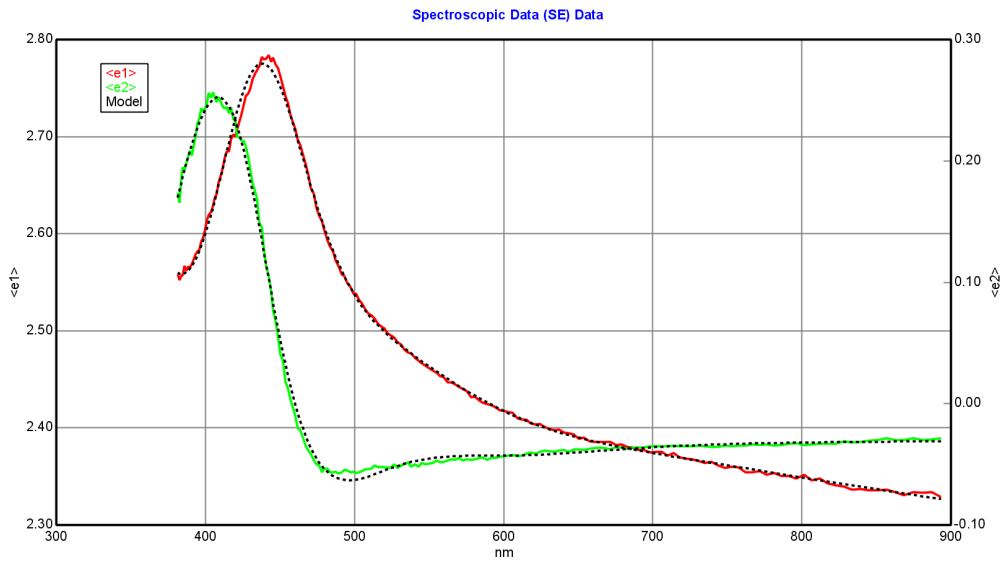
Şekil 4.21. (C3) İnce filminden elde edilen n ve k optik sabitlerinin dalga boyuna karşı grafiği

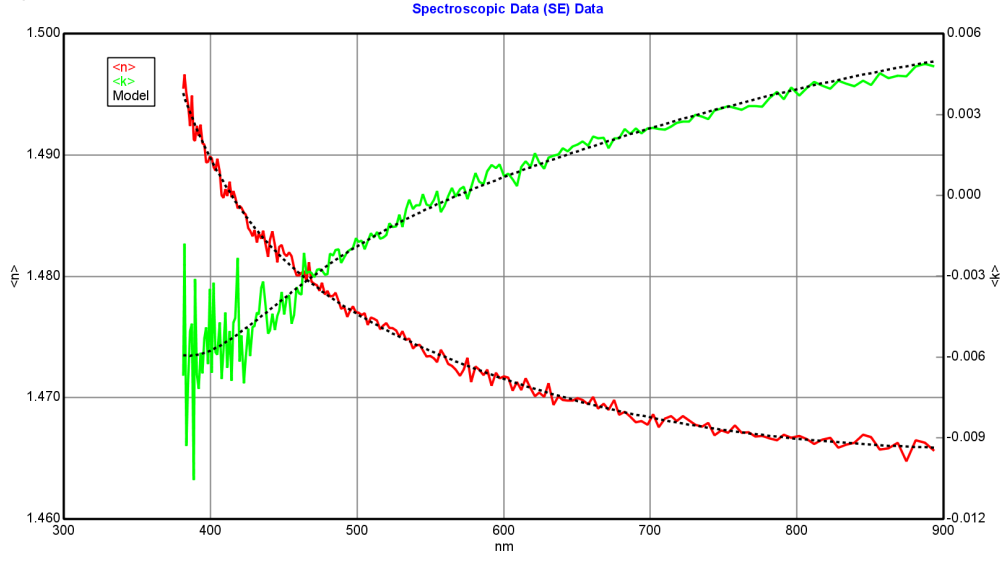
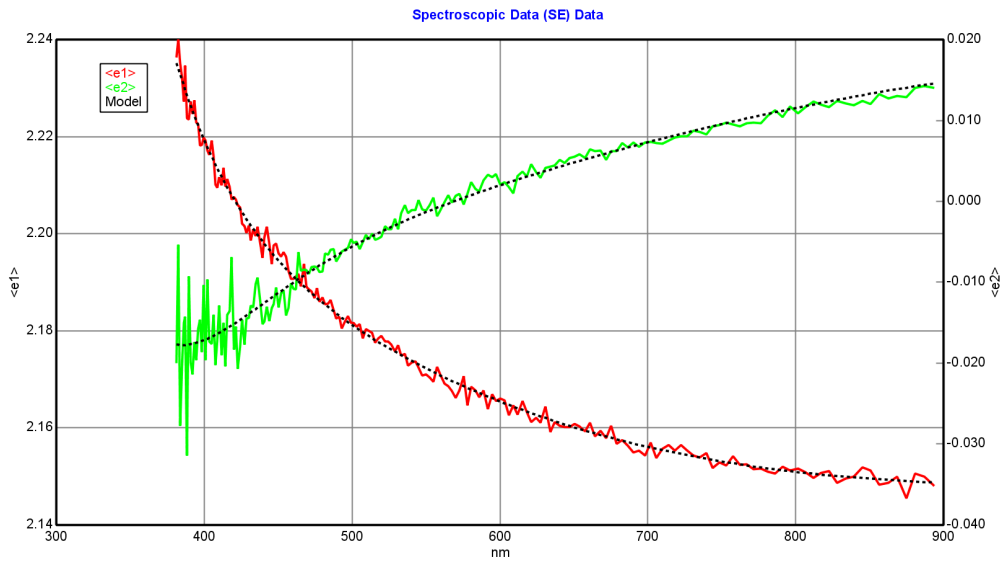


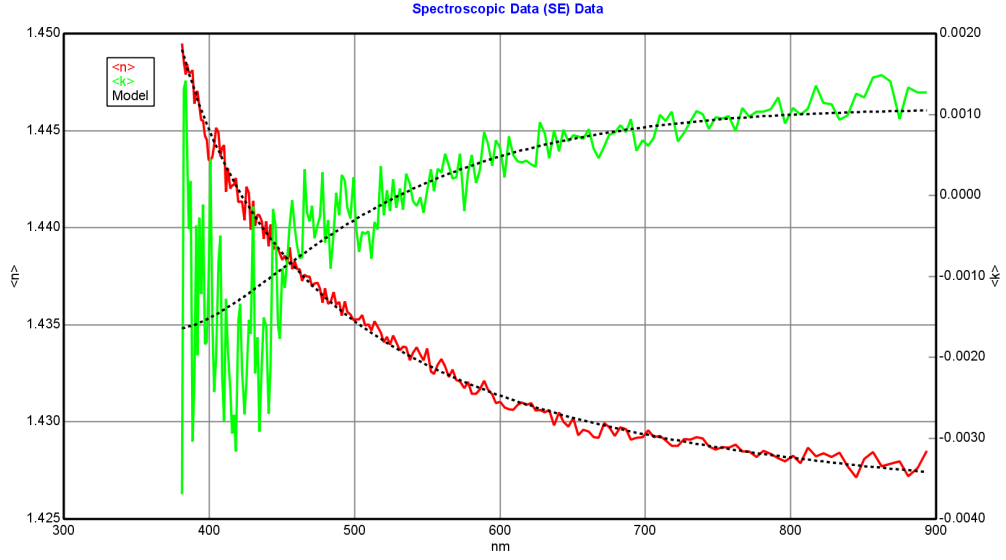
Şekil 4.22. (C3) İnce filminden elde edilen ϵ_1 ve ϵ_2 optik sabitlerinin dalga boyuna karşı grafiği



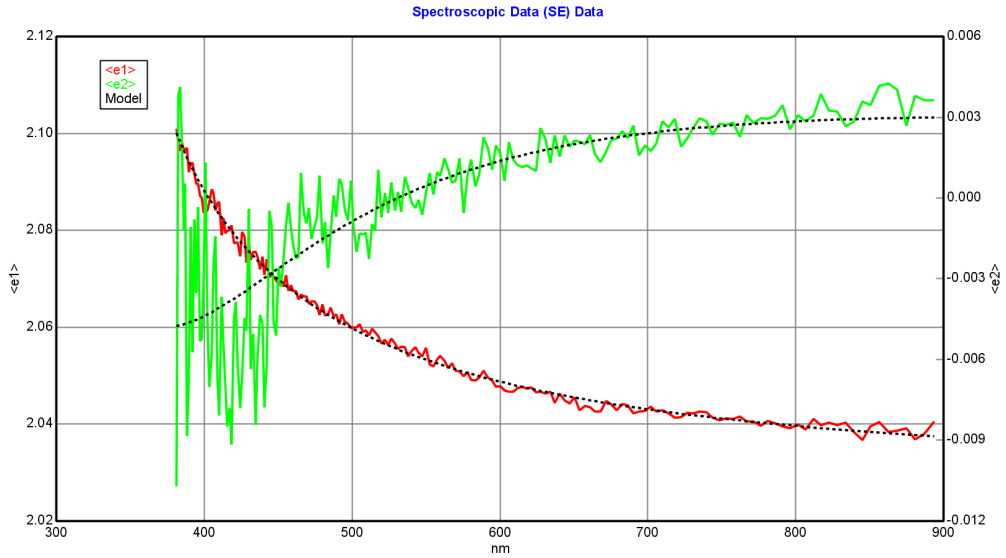
Şekil 4.23. (C4) İnce filminden elde edilen n ve k optik sabitlerinin dalga boyuna karşı grafiği



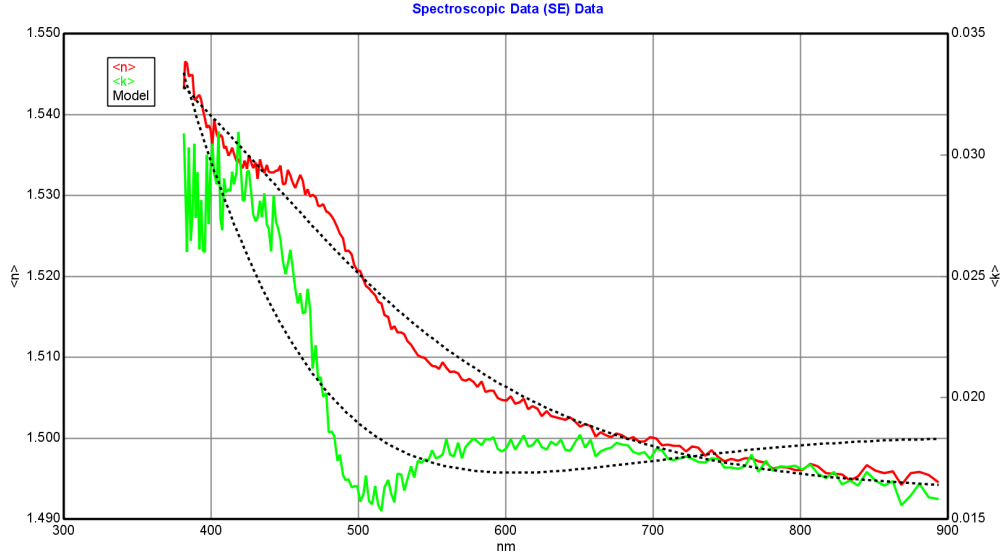
Şekil 4.24. (C4) İnce filminden elde edilen ϵ_1 ve ϵ_2 optik sabitlerinin dalga boyuna karşı grafiğiŞekil 4.25. (C5) İnce filminden elde edilen n ve k optik sabitlerinin dalga boyuna karşı grafiğiŞekil 4.26. (C5) İnce filminden elde edilen ϵ_1 ve ϵ_2 optik sabitlerinin dalga boyuna karşı grafiği



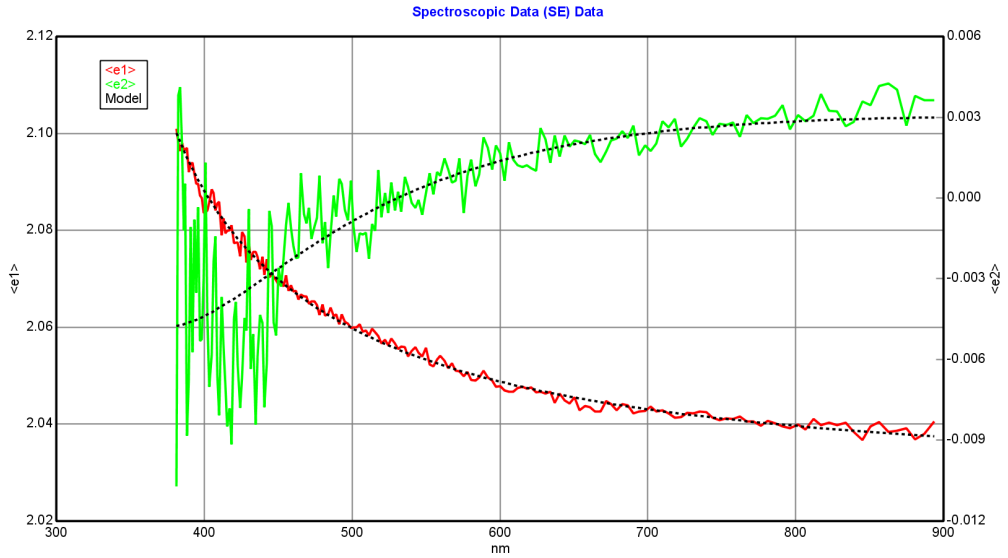
Şekil 4.27. (C6) İnce filminden elde edilen n ve k optik sabitlerinin dalga boyuna karşı grafiği



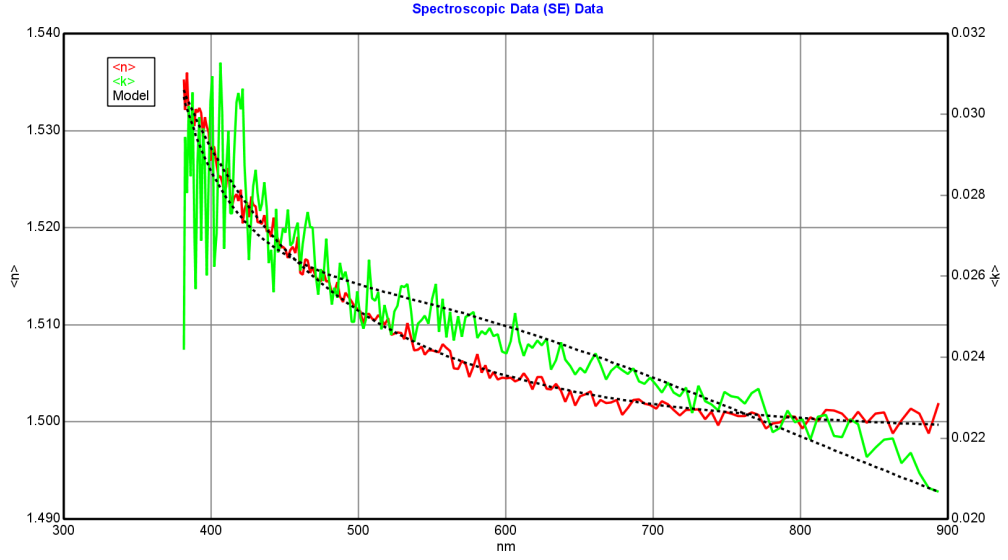
Şekil 4.28. (C6) İnce filminden elde edilen ϵ_1 ve ϵ_2 optik sabitlerinin dalga boyuna karşı grafiği



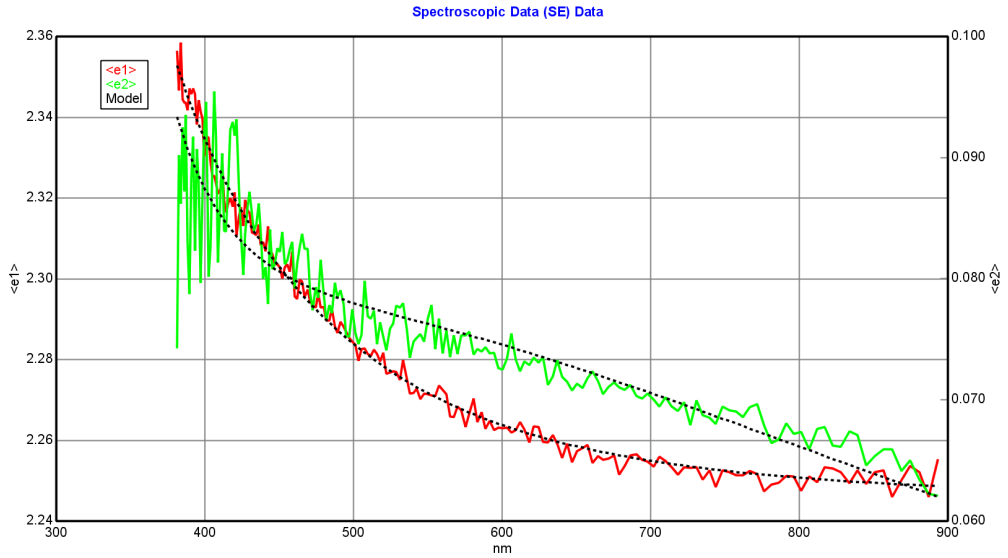
Şekil 4.29. (C7) İnce filminden elde edilen n ve k optik sabitlerinin dalga boyuna karşı grafiği



Şekil 4.30. (C7) İnce filminden elde edilen ϵ_1 ve ϵ_2 optik sabitlerinin dalga boyuna karşı grafiği



Şekil 4.31. (C8) İnce filminden elde edilen n ve k optik sabitlerinin dalga boyuna karşı grafiği

Şekil 4.32. (C8) İnce filminden elde edilen ϵ_1 ve ϵ_2 optik sabitlerinin dalga boyuna karşı grafiği

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada Harran Üniversitesi Kimya Bölümünde yeni sentezlenen N-N' - Bis(3,5-di-t-bütilsalisilaldimin)-1,4-bis-(m-aminolenoksi)bütan Ligandının(L₃H₂) Cu(II) ile Kompleksi (CuL₃) ve N-N' -Bis(3,5-di-t-bütilsalisilaldimin)- 1,4-bis-(p-aminofenoksi)bütan Ligandının(L₄H₂) Co(II) ile Kompleksi(CoL₄)'nin (Kaplan, 2005) optik özellikleri incelenmiştir. Bu incelemeler sonucunda;

Elde edilen soğurma spektrumlarından numunelerin yasak enerji (band) aralıklarını hesaplamak için 3.25 eşitliği kullanılarak $(\alpha h\nu)^2$ 'nin (hv)' ye göre grafiği çizilmiştir. Elde edilen filmlerin $(\alpha h\nu)^2=f(h\nu)$ grafiği bölüm 3 denklem 3.25'de verilen eşitliğe uyduğundan direkt band geçişine sahip oldukları tespit edilmiştir. Filmlerin band aralıkları Bis(3,5-di-t-bütilsalisilaldimin)-1,4-bis-(m-aminolenoksi)bütan Ligandının(L₃H₂) Cu(II) ile Kompleksi (CuL₃) için 2.5–2.6 eV aralığında, N-N' -Bis(3,5-di-t-bütilsalisilaldimin)- 1,4-bis-(p-aminofenoksi)bütan Ligandının(L₄H₂) Co(II) ile Kompleksi(CoL₄) için 3–3.2 eV aralığında elde edilmiştir.

Filmlerin elde edilmesinde kullanılan spin kaplama yöntemi pek çok parametreden etkilendiğinden homojen film elde edilmesi oldukça zor görülüyor. Filmlerin hazırlanması esnasında optimum kaplama yapabilmek için bir çok parametreyi (çözelti konsantrasyonu, dönme hızı, ivmelendirme, gaz çıkışı, hava sıcaklığı, kaplanan alttaş, vs) değiştirerek işlemleri tekrar etmemize rağmen homojen bir kaplama yapabilmemiz mümkün olamadı. Film kalınlığının film yüzeyinin farklı noktalarında farklı değerde olduğu elipsometre ölçümlerinde açığa çıktı. Bu sorunu aşabilmek için alternatif bir film yapma yöntemi olan termal buharlaştırma yöntemi denendi. Ancak bu yöntemde de bazı aşılamayan sorunlarla karşılaşıldı. Vakum içinde ısıtma yoluyla buharlaştırılma yapılarak film kaplandı ancak buharlaşma esnasında çalışılan molekülün yapısında bozulma olup olmadığı tespit edilemediğinden elde edilen filmin sağlıklı olduğu söylenemez. Molekülün bozulup

bozulmadığı hakkında bize sağlıklı bilgi verecek bir takım spektroskopik teknikler olmasına rağmen burada mevcut olmadığından ölçümler yapılamamıştır.

Bu tez projesine başladığımızda bu bileşiklerin elektriksel özelliklerinin ölçülmesini de planlamamıza rağmen eldeki cihazların yetersizliği nedeniyle mümkün olamadı.

KAYNAKLAR

- ADSIZ, N., 2003. Metal oksitlerin elektriksel ve optiksel özelliklerinin incelenmesi. Yüksek lisans tezi, F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- ARSLAN, M., ATAK, F.B., YAKUPHANOĞLU, F., 2006. Synthesis and refractive index dispersion properties of the N, N',N''-trinaphthylmethylmelamine-DDQ complex thin film. *Optical Materials*, s. 1-4.
- AYDOĞDU, Y., 1994. III-V Grubu bileşiklerinin elektrik/elektronik özelliklerine diklakosyonların elastik zorlanma enerjisinin etkisinin incelenmesi. Doktora tezi, F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- AYDOĞDU, Y., YAKUPHANOĞLU, F., AYDOĞDU, A. ve SAYDAM, S., 2000. Metal complexes of (LH₂) ligand: 8-9-bis(hydroxyimino 1-4, 7, 10, 13-tetraaza 1, 2, 15, 16-o-dicyclopentylidenehexadecone crystal structure electrical and optical properties. *Synthetic Metals*, 122:329-335
- AYDOĞDU, Y., YAKUPHANOĞLU, F., AYDOĞDU, A., TAŞ, E., ve ÇUKUROVALI, A., 2002. Electrical conductivity properties of newly synthesised glyoxime complexes . *Solid State Sciences*, 4:879-883.
- BRUNE, A. and WAGNER, J.B., 1995. The electrical conductivity of single and polycrystalline copper(I) chloride. *Materials Research Bulletin*, 305:573-579
- DİKİCİ, M.,1993. Ktahal Fiziğine Giriş. Ondokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları, Samsun.
- DURLU, T.N.,1992. Ktahal Fiziğine Giriş. Bilim Yayınları, Ankara.
- FARGES, J.P., 1994. Organic Conductors. Marce Dekker, New York.
- KARİPCİN, F., DEDE, B., CAGLAR, Y., HÜR, D., İLİCAN, S.,CAGLAR, M. and ŞAHİN, Y., 2007. Synthesis, characterization and optical properties. *Optics communications*, 272:131-137.
- KAPLAN, Ö., 2005. Aromatik daiminler temelinde tetradentat salisilaldiminlerin Cu(II) ve Co(II) komplekslerinin sentezi, kinetik, spektral ve elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi. Yüksek lisans tezi, H.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Şanlıurfa.
- KITTEL, C., 1986. Introduction to solid state physics, 6th edition. John Wiley & Sons Inc. New York.
- LUBİANİKER, Y. and BABERG, I., 1997. Observation of a meyer-neldel rule for hopping conductivity. *Phys. Stat. Sol(b)*, 205:199-124.
- MARTİNEZ, E.S., CALLEJA, D., BERGERS, P., KUDNİG, J. and KLAR, G., 1989. Structure electrical conductivity and dielectric relaxation of 1,2-dimethoxybenzene-tetrayanoethene 1:1 complex. *Synthetic Metals*, 32:79-89.
- MASOUD, M.S., and KHALİL, E.A., 1986. Conducting properties of some azo complexes. *Reactivity of Solids*, 2:269-276.
- MOTT, N.F. and DAVIS, E.A., 1979. Electronic Process in Non-Crystalline Materials. Clarendon Pres, Oxford.

- NATSUME, Y. and SAKATA, H., 2002. Electrical and optical properties of zinc oxide film post-annealed in H₂ after fabrication by sol-gel process. *Material Chemistry and Physics*, 959:1-7.
- OMAR, M.A., 1975. *Elementary solid State Physics*. Addison-Wesley Publishing Company Inc., Menlo Park, California. pp.265-290
- ÖZKAR, S., 2005. *Anorganik Kimya*. Gazi Kitabevi Tic. Ltd. Şti., Gözden geçirilmiş 5. baskı, Ankara. s.247-270
- PANKOVE, J.J., 1971. *Optical process in semiconductors*. Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey.
- PURCELL, K.F. and KOTZ, J.C., 1977. *Inorganic chemistry*, W.B.Sounders company, London.
- RODRIGUEZ, J., GÓMEZ, M., EDERTH, J., NIKLASSON, G.A. and GRANQVIST, C.G., 2000. Thickness dependence of the optical properties of sputter deposited Ti oxide films. *Thin Solid Films*, 365:210-216.
- RUSU, R.S. and RUSU, G.I., 2005. On the electrical and optical characteristics of CdO thin films. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2:823-828.
- SERİN, N., 1990. *Entegre devreler*. Ankara Üni. Fen-Fak, Birinci baskı, Ankara.
- SHRIVER, D.F., ATKINS, P.W. and LONGFORD, C.H., 1994. *Inorganic chemistry*, Second edition. Oxford University Pres, Oxford.
- SMITH, R.A., 1978. *Semiconductors*, second edition. Cambridge University Pres, Cambridge.
- YAKUPHANOĞLU, F., 2002. Geçiş metal komplekslerinin elektrik ve elektronik özelliklerinin incelenmesi. Doktora tezi, F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- YAKUPHANOĞLU, F., ÇUKUROVALI, A. ve YILMAZ, İ., 2004. Single-Oscillator model and determination of optical constants of some optical thin film materials. *Physica B*, 353:210-216.
- YAKUPHANOĞLU, F., ATALAY, Y. and SEKERCİ, M., 2005. Determination of the optical constants of 2-amino-5-phenyl-1,3,4-thiadizole by Hartree-Fock and Density Functional method(B3LYP). *Journal of Molecular Structure*, 779:72-76.
- YAKUPHANOĞLU, F. and SEKERCİ, M., 2005. Determination of the optical constants of Co(II) complex of schiff base obtained from 1,8-diaminonaphthalene thin film by infrared spectra. *Journal of Molecular Structure*, 751:200-203.
- YAKUPHANOĞLU, F., SEKERCİ, M. and BALABAN, A., 2005. The effect of film thickness on the optical absorption edge and optical constants of the Cr(II) organic thin films. *Optical Materials*, 27:1369-1372.

ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında Diyarbakır'da doğdu. İlköğretim ve Ortaöğretim eğitimini Diyarbakır'da tamamladı. 1998 yılında Dicle Üniversitesi Fizik Öğretmenliği Bölümünü kazanarak 2003 yılında tezsiz yüksek lisans eğitimini tamamladı. Eylül 2004'te Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalında halen devam etmekte olduğu yüksek lisans yapma hakkını kazandı.

ÖZET

Metal komplekslerinin optik özellikleri optik materyal ve yarıiletken alanlarında artan bir şekilde ilgi oluşturmaktadır. Çünkü bu materyaller Schottky diyot, katı hal cihazları ve optik sensör gibi cihaz uygulamaları için büyük bir potansiyele sahiptir. Bu optik özelliklerin incelenmesi ve metal komplekslere dayanan yeni optik materyaller elde edilmesi için önemlidir. Geçiş metal komplekslerinin optik absorpsiyon spektrumlarının incelenmesi materyallerin elektronik yapısının açıklanmasına katkı sağlar. Materyalin enerji band aralıkları arasında meydana gelen direkt ve indirekt geçişlerin optik absorpsiyon spektrası ile belirlenmesi mümkündür. Kırılma indeksi materyalin temel bir özelliğidir ve optik cihaz uygulamaları için anahtar parametre olduğundan kayda değer bir biçimde önemlidir.

Bu çalışmada, Harran Üniversitesi Kimya Bölümünde yeni sentezlenen N-N' - Bis(3,5-di-t-bütülsalisilaldimin)-1,4-bis-(m-aminolenoksi)bütan Ligandının(L₃H₂) Cu(II) ile Kompleksi (CuL₃) ve N-N' -Bis(3,5-di-t-bütülsalisilaldimin)- 1,4-bis-(p-aminofenoksi)bütan Ligandının(L₄H₂) Co(II) ile Kompleksi(CoL₄)'nin elektriksel ve optik özellikleri araştırılmıştır. Numuneler Spin Coating yöntemi ile ince film haline getirilmiştir. Numunelerin oda sıcaklığında ki soğurma spektrumu alınarak malzemelerin yasak enerji aralıkları belirlenmiştir. Elipsometre cihazı kullanılarak numunenin kırılma indeksi, dielektrik sabiti gibi sabitleri belirlenmiştir. Optik soğurma ile elde edilen yasak enerji aralığı değerlerinden bu metal komplekslerin yarıiletken özelliğe sahip oldukları sonucuna varılmıştır.

SUMMARY

The optical properties of metal complexes are increasingly gathering interest in the field of optical materials and semiconductors since they have a big potential for such device applications as Schottky diode, solid state devices and optical sensors. Examining these optical properties and obtaining new optical materials that depend on metal complexes are of importance. The measurement of optical absorption spectra of transition metal complexes has been shown to be useful in explaining the electronic structure of these materials. It is possible to determine the direct and indirect transitions that occur between energy bands of the material by using optical absorption spectra. The refraction index is one of the main properties of the material, and is of notable importance as it is a key parameter in the application of optical devices.

In this study, the electrical and optic properties of the complex of the ligand(L_3H_2) of N-N' – Bis (3,5-di-t-butylsalicylatimin)-1,4-bis-(m-aminolenoxy) butane with cu(II) (CuL_3), and the complex(CoL_4) of the ligand of N-N'-Bis (3,5-di-t-butylsalicylatimin)-1,4-bis-(p-aminophenoxy)butane (L_4H_2) with Co(II), synthesized at the Department of Chemistry, Harran University, have been examined. The samples were formed into thin films with Spin Coating technique. The energy gaps of the materials were obtained by taking the absorption spectra of the samples at room temperature. Such coefficients as the refraction index and dielectric coefficient were determined by using a spectroscopic ellipsometer. From the values of optical absorption and the energy gaps of the materials, it was concluded that these metal complexes have semiconductor properties.