

FOSFİN METAL KOMPLEKSLERİNİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ*

The Physical Properties Of Phosphine Metal Complexes*

Duygu YAZICI
Fizik Ana Bilim Dalı

Bekir ÖZÇELİK
Fizik Ana Bilim Dalı

ÖZET

Bu çalışmadaki esas amaç, $\text{Co}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ ve $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ metal komplekslerinin fiziksel, yapısal, elektriksel ve termal özelliklerinin araştırılmasıdır. XRD analizleri yardımıyla malzemelerin kristal yapısı, SEM analizi yardımıyla malzemelerin tanecikli yapısı hakkında bilgi elde edildi. İletkenliğin sıcaklığa bağlı olarak değişimi sonucunda malzemelerin belirli sıcaklıktan sonra yarıiletken bir yapı gösterdiği saptandı. Termal Gravimetri (TG) ölçümleri alınarak sıcaklığa bağlı kütle kayıplarının hangi sıcaklık aralığında olduğu bulundu. Ayrıca malzemelerin termal iletkenliği, ısı kapasitesi ve termal difüzyivitesi DSC aracılığı ile elde edildi.

Anahtar Kelimeler: Metal kompleks, Aktivasyon enerjisi

ABSTRACT

The main purpose of this work is to investigate the physical, structural, electrical and thermal properties of $\text{Co}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ ve $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ metal complexes. The crystal structures and the grain structures of samples have been obtained by XRD analysis and SEM analysis. By the virtue of the electrical conductivity the semiconducting behaviour of the samples have been found above the definite temperature. The mass losses depending on the temperature were analysed by taking Thermal Gravimeter (TG) measurements. In addition, thermal conductivity, specific heat capacity and thermal diffusivity of materials were determined by DSC.

Keywords: Metallic Complexes, Activation Energy

Giriş

Kompleks malzemelerin yarıiletken özellik sergilemeleri, son yıllarda kompleks yarıiletken malzemeler üzerine ilgiyi arttırmıştır. Günümüze kadar yapılan çalışmalarda, (Aydoğdu ve ark., 2001), $\text{C}_{36}\text{H}_{76}\text{N}_2\text{O}_9\text{ClNa}$ ve $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$ TeBr_2 inorganik metal komplekslerini elde ederek bu komplekslerin optiksel ve elektriksel özelliklerini incelemişlerdir. İletkenlik-sıcaklık ölçümlerinden numunelerin iletkenliklerinin sıcaklığa bağlı olarak arttığını gözlemlemişler, $\ln\sigma-1000/T$ grafikleri yardımıyla aktivasyon enerjilerini hesaplamışlardır. (F. Dağdelen, 2003), $\text{Na}[\text{Cd}(\text{CO})_2]_2 \cdot 6\text{HO}$, $\text{Na}[\text{Cd}(\text{CO})\text{Cl}]$, $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{HO}]_1 \cdot 5\text{HO}$ ve $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_1, 7\text{HO}]_2 \cdot 3\text{HO}$ oksalat komplekslerinin kristal yapı tayini, optik özellikleri, termal özellikleri ve yarıiletkenlik özelliklerini incelemiştir. Toz difraktometresi ile alınan X-ışınları difraktogramlarının analizleri sonucunda numunelerin kristal yapıda oldukları belirlenmiştir. TG analizleriyle komplekslerin bozunma sıcaklıkları belirlenmiştir. İletkenlik-sıcaklık ölçümlerinden numunelerin sıcaklığa bağlı olarak iletkenliklerinin arttığı ve üç farklı iletim bölgesine sahip oldukları gözlenmiştir. $\ln\sigma$

1000/T grafikleri çizilerek aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. (Sarkar ve ark., 2004), Oxovanadium(IV) komplekslerinin X-ışını kırınımı, ısısız, elektriksel ve optiksel özelliklerini incelemiştir. X-ışını kırınımı desenlerinden komplekslerin monoklinik yapıda olduğu saptanmıştır. Komplekslerin aktivasyon enerjilerinin 0.48-1.48 eV arasında değiştiğini Arrhenius grafiklerinden bulmuşlardır. Elektriksel iletkenlik ölçüm sonucunda, iletkenliğin artan sıcaklıkla arttığı ve yarıiletken bir davranış sergilediği rapor edilmiştir.

Materyal ve Metot

Materyal

30 ml etanolde çözülmüş trifenilfosfin (PPh₃, 1.20 g, 4.6 mmol) ligandı 10ml sıcak etanolde çözülmüş NiCl₂.6H₂O (0.55 g, 2.3 mmol) ile reaksiyona sokularak 90 dak. karıştırıldı. Çözününün (etanolün) fazlası uçurulduktan sonra eter ile çöktürüldü ve süzüldü. Verim 1.50 g (85%). Oluşan kompleks koyu yeşil renktedir. NiCl₂.6H₂O + 2PPh₃ → [NiCl₂(PPh₃)₂]

30 ml etanolde çözülmüş trifenilfosfin (PPh₃, 1.20 g, 4.6 mmol) ligandı 10ml sıcak etanolde çözülmüş CoCl₂.6H₂O (0.75 g, 2.3 mmol) ile reaksiyona sokularak 90 dak. karıştırıldı. Çözününün (etanolün) fazlası uçurulduktan sonra eter ile çöktürüldü ve süzüldü. Verim 1.60 g (82 %). Oluşan kompleks mavi renktedir. CoCl₂.6H₂O + 2PPh₃ → [CoCl₂(PPh₃)₂]

Metot

Kristal malzemelerdeki değişik kristal yapıları (fazlar) veya kristal yapı parametrelerini tespit etmek için X-ışını kırınımı yöntemi kullanıldı. X-ışınları analizleri Rigaku RadB-DMAX II bilgisayar kontrollü X-ışını difraktometresi ile CuK_α radyasyonu kullanılarak alınmıştır.

Numunelerin mikro yapısal özelliklerinin analizi için yüksek çözünürlüğe sahip taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanıldı. Ölçek olarak 1000 kat büyütme alındı. Bu yolla, numunelerin yüzey yapısı, tane boyutları, geometrisi hakkında bilgi edinildi. SEM analizleri, Leo EVP-40×VP model elektron mikroskobu kullanılarak yapıldı.

İletkenlik-sıcaklık (I-T) ölçümleri için Ni(PPh₃)₂Cl₂ ve Co(PPh₃)₂Cl₂ toz numunelerinden ayrı ayrı ve 35mg alınarak 2x10⁹ Pa basınç altında 0.86 mm kalınlığında ve 6 mm çapında diskler elde edildi. Disk haline getirilen numuneler, bakır elektrotlar kullanılarak gümüş pasta ile her iki yüzünden kontak yapılarak iki nokta uç ölçüm metodu için hazırlandı. Elektriksel iletkenlik-sıcaklık ölçümleri için Keithley 6514 elektrometre ve DC Keithley 230 voltaj kaynağı kullanıldı. Sıcaklık ölçümleri için bakır-constant termocuğu kullanıldı. İletkenliğin sıcaklığa bağılılığı;

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$$

Arrhenius bağıntısı ile verilir. Burada σ_0 , bir sabittir ve E_a , iletkenlik için termal aktivasyon enerjisidir

Numunelerin termal analiz ölçümlerinde Perkin Elmer Pyris Diamond model TG/DTA sistemi kullanıldı. TG ölçümlerinde Al numune kabı ile 10 mg

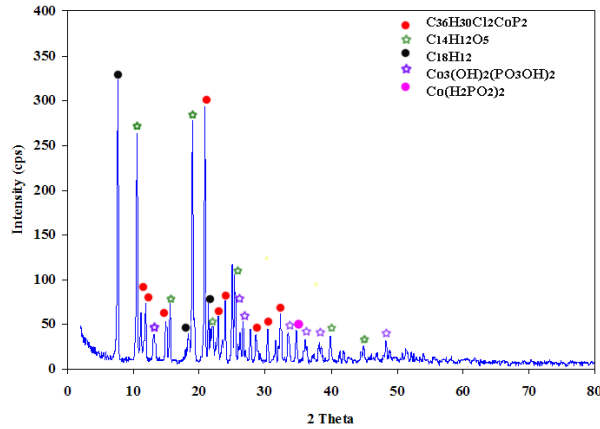
numune kullanıldı. TGA ölçümleri 20 C/dak ısıtma hızı ile hava atmosferinde alınmıştır.

Araştırma Bulguları ve Tartışma

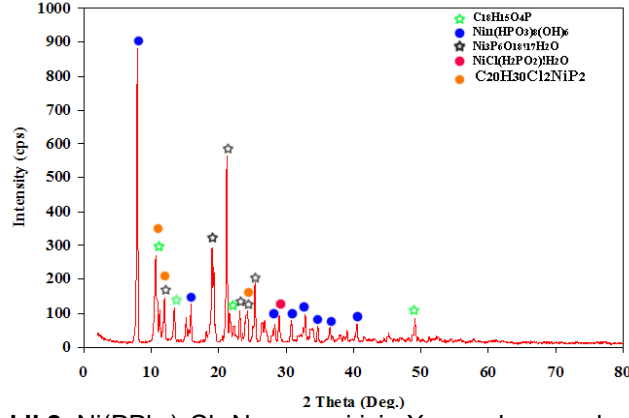
Co(PPh₃)₂Cl₂ ve Ni(PPh₃)₂Cl₂ örneklerinin x-ışını kırınım desenleri sırasıyla Şekil-1 ve Şekil-2'de verilmektedir. Şekil-1'den de görülebileceği gibi görülebileceği gibi C₃₆H₃₀Cl₂CoP₂ (Cobalt triphenylphosphine chloride) fazına ait pik sayısı diğerlerine göre daha fazla olarak işaretlenmiştir. İkinci sırada C₁₄H₁₂O₅ (4,9-dimethoxy-7-methyl-5H-Furo) ve CO₃(OH)₂(PO₃OH)₂ (Cobalt hydrogen Psophate Hyroxide) fazları gelmektedir. Daha sonra sırasıyla C₁₈H₁₂ (Crysene) ve Co(H₂PO₂)₂ (Cobalt hydrogen phosphite) fazları gelmektedir.

Ni(PPh₃)₂Cl₂ örneği için Şekil-2'de verilen x-ışını kırınım deseninde, Ni₁₁(HPO₃)₈(OH)₆ (Nickel hydrogen phosphite hydroxide) fazına ait pik sayısı diğerlerine göre daha fazladır. Daha sonra sırasıyla Ni₃P₆O₁₈·17H₂O (Nickel phosphate hydrate), C₁₈H₁₅O₄P (Triphenyl phosphite) ve NiCl(H₂PO₂)·H₂O (Nickel hydrogen chloride phosphite hydrate) fazları gelmektedir.

X-ışını kırınım desenlerinden de anlaşılacağı gibi, tek bir yapıya sahip bir kristalden ziyade birden fazla kristale (polikristal) sahip bir yapı elde edilmiştir. Buradan elde ettiğimiz örneklerin karmaşık bir kristal yapısına sahip olduğu ve bu nedenle de kristallerin örgü parametrelerini elde etmenin oldukça zor ve hatta imkansız olduğunu söyleyebiliriz.

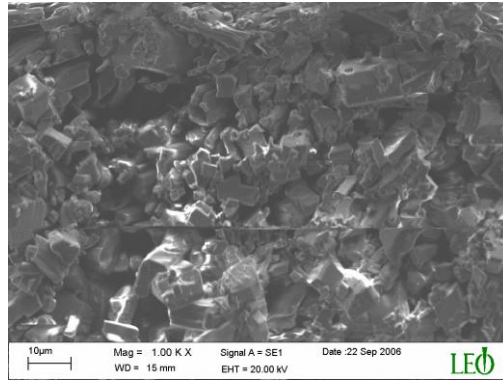


Şekil 1. Co(PPh₃)₂Cl₂ Numunesi için X- ışını kırınım deseni

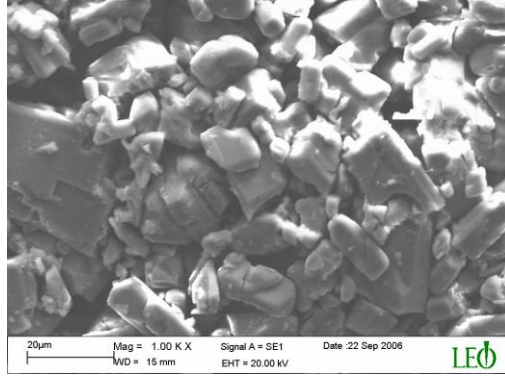


Şekil 2. Ni(PPh₃)₂Cl₂ Numunesi için X- ışını kırınım deseni

Co(PPh₃)₂Cl₂ ve Ni(PPh₃)₂Cl₂ örneklerine ait SEM(Scanning electron micrograph) sonuçları Şekil-3. ve Şekil-4.'te verilmektedir. Her iki örneğe ait SEM fotoğraflarından da görülebileceği gibi, değişik boyutlara sahip tabakalı (granüler) yapı özelliğinin yanı sıra yapı aralarında boşluklara da rastlanmaktadır. Bu denli rastgele tanecik büyüklüğüne ve boşluklara sahip olan yapının, numunelerin elektriksel ve ısıl iletkenliklerini olumsuz yönde etkileyeceği kanısındayız.



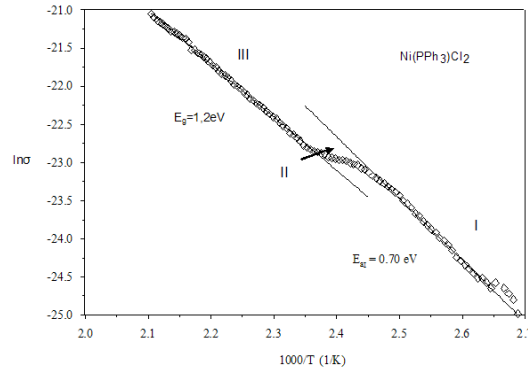
Şekil 3. Co(PPh₃)₂Cl₂ numunesine ait SEM fotoğrafı



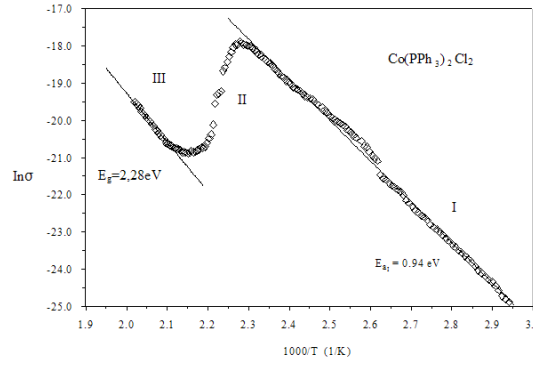
Şekil 4. Ni(PPh₃)₂Cl₂ numunesine ait SEM fotoğraf

Şekil 5. ve 6. da malzemelerin iletkenliklerinin ölçüm sonuçlarından elde edilen verilerden çizilen $\ln\sigma-1000/T$ grafikleri görülmektedir. Şekillerden de görüldüğü gibi numuneler yarıiletken özelliği sergilemektedirler. Numunelerin iletkenlik eğrilerinin sıcaklığa bağlılığı üç bölge sergilemiştir. Ni(PPh₃)₂Cl₂ örneği için I ve III. bölgelerde sıcaklık artırıldıkça iletkenlikte artmaktadır. I. bölge katkılı iletkenlik olup III. bölge katkısız iletkenlik bölgesidir. I ve III bölgeleri pozitif sıcaklık katsayılı, II. bölge ise doyma bölgesidir. (Aydoğdu ve ark., 2001) $E_{aI}=0.70$ eV, $E_{aIII}=0.60$ eV olarak bulundu ki bu $E_g=1,2eV$ 'a karşılık gelmektedir. Co(PPh₃)₂Cl₂ örneği için ise şekilden de görüldüğü gibi yine I ve III bölgelerinde sıcaklık artırıldıkça iletkenlikte artmakta II. bölgede ise sıcaklık artırıldıkça iletkenlik azalmaktadır. Bu sıcaklık aralığında iletkenliğin azalmasının nedeni, örgü titreşimlerinden dolayı fononlar tarafından taşıyıcıların saçılmasıdır. II. bölge negatif sıcaklık katsayılıdır. I. bölge katkılı iletkenlik, III. bölge katkısız iletkenlik bölgesi olup pozitif sıcaklık katsayılıdır. Bu bölgelere ait aktivasyon enerjileri $E_{aI}=0.94$ eV, $E_{aIII}=1.14eV$ olarak bulundu ki bu $E_g=2,28eV$ 'a karşılık gelir.

Numunelerin yüksek aktivasyon enerji değerleri iletkenlik bandının altındaki tuzak seviyelerden ya da valans bandı ile iletkenlik bandı arasındaki elektronik geçişlerden kaynaklanmaktadır. Düşük aktivasyon enerji değerleri elektronların sıçrama mekanizması ile ilgilidir. Bu mekanizma verici ve alıcı moleküller arasındaki zayıf etkileşmeler ile açıklanabilir. Düşük sıcaklık bölgesinde safsızlık saçılmaları etkili, yüksek sıcaklık bölgesinde ise termal saçılmalar daha etkilidir. II. Bölgelerde ki değişim büyük ölçüde kompleksin yapısına bağlıdır ve safsızlık saçılmaları ve termal saçılmalar bu bölgede etkilidir. Bu bölgede sıcaklık, vericileri tamamen iyonize etmek için yeterlidir. Fakat örgüdeki elektronları iyonize etmek için yeterli enerjiye sahip değildir. Bu nedenle II. bölgedeki taşıyıcı yoğunluğunu sıcaklık yeteri kadar etkileyemeyecektir. (Yakuphanoglu ve ark., 2003)



Şekil 5. Ni(PPh₃)₂Cl₂ numunesine ait 1000/T-lnσ grafiği

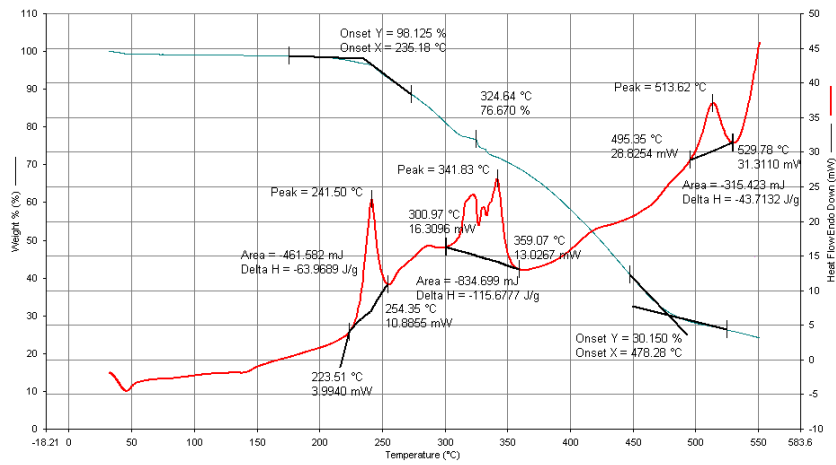


Şekil 6. Co(PPh₃)₂Cl₂ numunesine ait 1000/T-lnσ grafiği

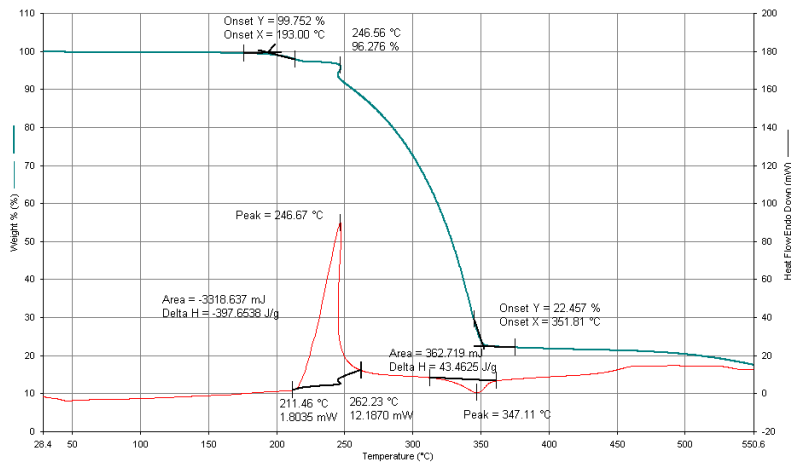
Co(PPh₃)₂Cl₂ ve Ni(PPh₃)₂Cl₂ numunelerinin Termal Gravimetri (TGA) hava ortamında 20°C/dak tarama hızı ile ölçümleri alındı. Co(PPh₃)₂Cl₂ numunesinin TGA ölçümleri 30°C-500°C sıcaklık aralığında alınmıştır. Şekil 7.'de Co(PPh₃)₂Cl₂ örneğinin TGA diyagramında gözlemlendiği gibi sıcaklık artışıyla bu sıcaklık aralığında %70' lik kütle kaybı gerçekleşmiştir. Bu numunenin 235°C sıcaklığına kadar kütle azalma yok denecek kadar azdır. 235°C-478°C sıcaklık aralığında kütle kaybı gerçekleşmiştir. Bu kaybın nedeni, malzemenin temelini oluşturan fosfinin bozunmasıdır.

Ni(PPh₃)₂Cl₂ örneğine ait TGA diyagramı ise Şekil 8.'de verilmiştir. 28°C - 500°C sıcaklık aralığında alınan ölçümlerde toplam kütle kaybı %78 kadardır. Bu numunenin ise 193°C sıcaklığına kadar kütle azalma önemsenmeyecek kadar azdır. 193°C ile 246°C aralığında kütle kaybı %4, 246°C ile 351°C aralığında ise %74 azalmıştır. 193°C ile 246°C aralığında ki kütle kaybı numunede ki nem kaybindan, 246°C ile 351°C aralığında ki kayıp ise fosfinin bozunmasından kaynaklanmaktadır.

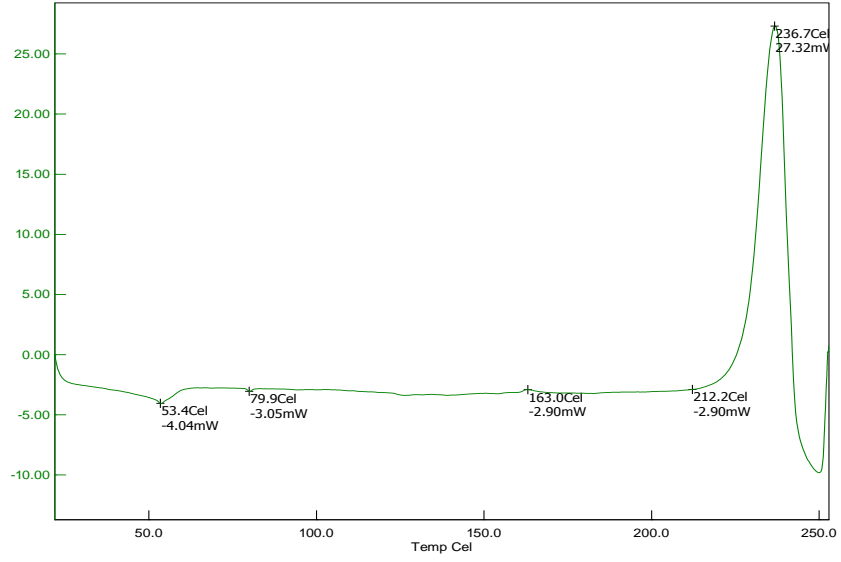
Şekil 9.'da verilen $\text{Co}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ numunesinin DSC ölçüm sonuçlarına göre, uygulanan sıcaklık 212°C sıcaklık civarına yaklaştığı zaman sistemin ısı akışı lineer olmayan biçimde artış göstermektedir. Sıcaklık artırılmasıyla sistem katılma konumunu tamamlayarak, erime sıcaklığına kadar ısı akışındaki artışını sürdürmeye devam edecektir. 236°C fosfin bozunumunun başladığı sıcaklıktır ve bozunma 250°C 'ye kadar devam etmektedir. Erime esnasındaki fosfinin bozunması kütle kaybı olarak ortaya çıkmaktadır. Şekil 10.'da verilen $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ örneğine ait DSC sonuçlarına göre, uygulanan sıcaklık 213°C civarına yaklaştığı zaman sistemin ısı akışında artış gözlenmektedir. 233°C civarında fosfin bozunumu başlamıştır ve yine bozunma 250°C 'ye kadar devam etmektedir.



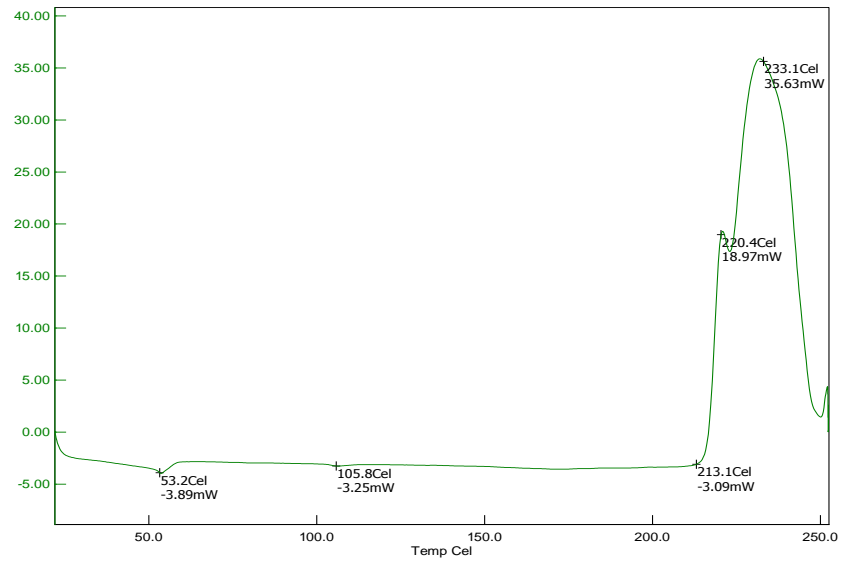
Şekil 7. $\text{Co}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ numunesinin TGA eğrisi



Şekil 8. $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ numunesinin TGA eğrisi



Şekil 9. $\text{Co}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ numunesinin DSC eğrisi



Şekil 10. $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ numunesinin DSC eğrisi

Kaynaklar

- AYDOĞDU, Y., YAKUPHANOĞLU, F., AYDOĞDU, A., TEMEL, H., SEKERCİ, M., HOSGOREN, 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
- AYDOĞDU, Y., YAKUPHANOĞLU, F., DAĞDELEN, F., SEKERCİ, M., AKSOY, I., 2001, X-ray diffraction study and lectrical properties of the metal complex Fe(II) including sodium oxalate ligand($Na_2C_2O_4$), Materials Letters, 57,23-241.
- DAĞDELEN, F. 2004, Metal- Kopleks, Yarı İletken Schottky Diyotların Elektronik Özelliklerinin Blirlenmesi, Doktora Tezi, F. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ,75s.
- YAKUPHANOĞLU, F.,DAĞDELEN, F., AYDOĞDU, Y., AYDOĞDU, A., SEKERCİ, M., 2003, Electrical and Optical properties of Semiconducting Metal Complexes. Materials Letters, 57:3330-3340.
- SARKAR,S.,AYDOĞDU,Y.,DAĞDELEN,F.,BHAUMİK,B.B.,DEY,K.,2004 Mathematic Chemical and Physics, 88: 357-363