

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DAN KATKILI POLİKARBONAT İNCE FİLMERİN
OPTİK VE FOTOİLETKENLİK ÖZELLİKLERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mustafa USTA

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Yusuf KARAKUŞ

Eylül 2008

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DAN KATKILI POLİKARBONAT İNCE FİLMLEİN
OPTİK VE FOTOİLETKENLİK ÖZELLİKLERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ


Mustafa USTA

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Bu tez 02/09/2008 tarihinde aşğıdaki jüri tarafından Oybirliğı ile kabul edilmiştir.


Yrd. Doç. Dr. Yusuf KARAKUŞ
Jüri Başkanı


Prof. Dr. Hatem AKBULUT
Üye


Yrd. Doç. Dr. Ali ÇORUH
Üye

TEŞEKKÜR

Öncelikle bu tezi hazırlamamda en büyük paya sahip danışmanım Yrd.Doç.Dr.Yusuf KARAKUŞ'a, deneysel çalışmalarımı yapmam için bana laboratuarlarını açan Doç.Dr.Mehmet KANDAZ'a ve Kimya Bölümü Araştırma Görevlilerine Őükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım sırasında benden hiçbir zaman yardımlarını esirgemeyen, Doç.Dr.İbrahim OKUR'a Marmara Üniversitesindeki çalışmalarımızdaki yardımlarından dolayı Doç.Dr.Ahmet ALTINDAL'a, GYTE'deki çalışmalarımızdaki yardımlarından dolayı Doç.Dr.Yusuf YERLİ'ye ve Fizik Bölümü Araştırma Görevlilerine teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vii
TABLolar LİSTESİ.....	ix
ÖZET.....	x
SUMMARY.....	xi
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
POLİMER, DAN VE FTALOSİYANİNİN GENEL ÖZELLİKLERİ.....	3
2.1. Polimerlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	3
2.1.1. Polimerlerin termal özellikleri.....	4
2.1.2. Polimerlerin elektriksel özellikleri.....	7
2.2. Dan.....	7
2.3. Ftalosiyanimler.....	8
BÖLÜM 3.	
İNCE FİLM KAPLAMA YÖNTEMLERİ.....	10
3.1. Daldırma Yöntemi.....	10
3.2. Döndürme Yöntemi.....	14
BÖLÜM 4.	
FOTOİLETKENLİK.....	17

4.1. Fotoiletkenlik.....	17
BÖLÜM 5.	
DENEYSEL ÇALIŞMA.....	19
5.1. Taşıyıcı Seçimi ve Temizlenmesi.....	19
5.2. Başlangıç Materyalleri	19
5.3. Çözeltinin Hazırlanması	19
5.4. Filmin Kaplanması.....	20
5.5. Kalınlık Ölçümü.....	21
5.6. Kırılma İndisi Ölçümü.....	21
5.7. Geçirgenliğin Bulunması.....	22
5.8. Film Yüzeylerinin Homojenliğinin Optik Mikroskopla Testi	23
5.9. Elektriksel Karakterizasyon.....	23
5.10. Elektriksel Kutuplanma.....	26
5.11. Fotoiletkenlik.....	27
BÖLÜM 6.	
SONUÇLAR VE YORUM.....	30
6.1. Kalınlık Ölçümü.....	30
6.2. Kırılma İndisi Ölçümü.....	31
6.3. Geçirgenliğin Bulunması.....	35
6.4. Film Yüzeylerinin Homojenliğinin Optik Mikroskopla Testi	36
6.5. Dc Ölçümlerden Elde Edilen Sonuçlar.....	39
6.6. Elektriksel Kutuplanma.....	46
6.7. Fotoiletkenlik.....	47
BÖLÜM 7.	
ÖNERİLER.....	51
KAYNAKLAR.....	53
ÖZGEÇMİŞ.....	56

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

DAN	: metil 2-(N,N-dimetilamino)-5-nitrofenil karbamat
PC	: Polikarbonat
Pc	: Ftalosiyenin
NLO	: Lineer Olmayan Optik (Non-Linear Optical)
UV	: Spektrometre [Spektrofotometre (Ultra Violet)]
T_m	: Kristal erime noktası
T_g	: Camsı geçiş sıcaklığı
η	: Sıvının viskozluğu
U	: Taşıyıcının çekilme hızı
h_K	: Kaplanan filmin kalınlığı
ρ	: Sıvı yoğunluğu
g	: Yerçekimi ivmesi
γ_{LV}	: Sıvı-buhar yüzeyindeki gerilim oranı
c_1	: Newton sıvı sabiti
m	: Buharlaşma oranı
k	: Deneysel kütle geçiş katsayısı
p_e	: Yüzeyde denge durumunda oluşan basınç
p_i	: Yüzeyden 1mm uzaktaki kısmî basınç
ω	: Açısal hız
t	: Zaman
E	: Enerji
λ	: Dalga boyu
ν	: Gönderilen ışığın frekansı
h	: Planck sabiti
A	: Soğurma
T	: Geçirgenlik

R	: Yansıtma
K	: Sönüm katsayısı
n	: Kırılma indisi
σ_{dc}	: Sıcaklığa bağlı dc iletkenlik
Σ_0	: Bir sabit
E_A	: Isıl uyarım enerjisi
k	: Boltzmann sabiti
T	: Sıcaklık (0K cinsinden)
$\sigma_T(\omega, T)$: Düzensiz katılardaki ölçülen toplam ac iletkenlik
$\sigma(\omega)$: İletkenliğin frekansa bağlı olan kısmı
τ	: Durulma zamanı
α	: Kutuplanabilirlik (Polarizebilite)
$R(\omega)$: Tünelleme uzaklığı
0C	: Santigrat derece
ϵ	: Işığa eşlik eden dalganın frekansındaki dielektrik sabiti
ϵ_0	: Boşluğun dielektrik sabiti
s	: Frekansın üssü
N	: Tanecik sayısı
IDT	: İnterdijital Elektrot Yapısı

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Çözeltide kullanılan polimerin yapısı.....	3
Şekil 2.2.	Tipik camsı bir polimerin sıcaklığa bağlı serbest hacim grafiği.....	5
Şekil 2.3.	DAN katkı oranına göre PC nin T_g 'sindeki değişimi.....	6
Şekil 2.4.	DAN molekülünün yapısı.....	7
Şekil 2.5.	Ftalosiyanın molekülünün yapısı.....	9
Şekil 3.1.	Daldırma yönteminin aşamalarının şematik gösterimi.....	11
Şekil 3.2.	Kaplama sırasında oluşan kuvvet çizgileri.....	13
Şekil 3.3.	Döndürme yöntemiyle film kaplamanın şematik gösterimi.....	15
Şekil 5.1.	Yüzey pürüzlülüğü (Perthometer) yöntemi.....	21
Şekil 5.2.	Geçirgenlik deney düzeneği.....	22
Şekil 5.3.	İnterdijital elektrotların eldesindeki işlem basamakları.....	25
Şekil 5.4.	Elektriksel kutuplama aşamaları.....	27
Şekil 5.5.	İnterdijital elektrot sistemi.....	28
Şekil 5.6.	Düşey elektrot sistemi.....	28
Şekil 5.7.	a) Ac fotoiletkenlik ölçüm deney düzeneği, b) Dc fotoiletkenlik deney düzeneği.....	29
Şekil 6.1.	Yüzey pürüzlülüğü (Perthometer) yöntemiyle kalınlık ölçümü sonucu.....	31
Şekil 6.2.	Bir PC numunenin soğurma grafiği.....	32
Şekil 6.3.	Bir PC + DAN numunenin soğurma grafiği.....	33
Şekil 6.4.	Bir PC + DAN + Pc numunenin soğurma grafiği.....	33
Şekil 6.5.	Bir PC + Pc numunenin soğurma grafiği.....	34
Şekil 6.6.	PC filmin cam ile sınır çizgisi halindeki mikroskop görüntüsü....	37
Şekil 6.7.	PC + DAN filmin mikroskop görüntüsü.....	37
Şekil 6.8.	PC + Pc filmin mikroskop görüntüsü.....	38
Şekil 6.9.	PC + DAN + Pc filmin mikroskop görüntüsü.....	38

Şekil 6.10. DAN katkılı PC filmin oda sıcaklığında ve 350 ⁰ K'de ölçülen I-V karakteristikleri.....	39
Şekil 6.11. PC filmin oda sıcaklığında ve 350 ⁰ K'de ölçülen I-V karakteristikleri.....	40
Şekil 6.12. Pc katkılı PC filmin oda sıcaklığında ve 350 ⁰ K'de ölçülen I-V karakteristikleri.....	40
Şekil 6.13. Filmlerin dc iletkenliklerinin sıcaklıkla (⁰ C) değişimi.....	41
Şekil 6.14. Filmlerin dc iletkenliklerinin sıcaklıkla (⁰ K ⁻¹) değişimi.....	42
Şekil 6.15. Numunelerin 355 ⁰ K'de ölçülen ac iletkenliklerinin frekansla değişimi.....	43
Şekil 6.16. DAN + PC ince filmlerin UV-görünür bölge spektrumu.....	47
Şekil 6.17. Kutupsuz DAN + PC filmin dc fotoiletkenliği.....	48
Şekil 6.18. Kutupsuz DAN + PC filmin ac fotoiletkenliği.....	49
Şekil 6.19. Kutuplu DAN + PC filmin dc fotoiletkenliği.....	49
Şekil 6.20. Kutuplu DAN + PC filmin ac fotoiletkenliği.....	50

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 2.1.	Bisfenol-A'nın bazı temel özellikleri.....	4
Tablo 2.2.	Bazı polimerlerin T_m ve T_g değerleri	6
Tablo 3.1.	Daldırma yönteminin avantajları.....	10
Tablo 6.1.	PC, PC + DAN, PC + DAN + Pc ve PC + Pc numunelerinin $\lambda = 632.8$ nm'deki kırılma indisleri.....	35
Tablo 6.2.	Numunelerin geçirgenlik sonuçları.....	36

ÖZET

Anahtar Kelimeler: Polimer, NLO molekül, ftalosiyenin, ince film, kırılma indisi, elektriksel iletkenlik, elektriksel kutuplanma, fotoiletkenlik, merkezi simetrik yapı.

Bu çalışmada polimer, NLO molekül DAN ve ftalosiyenin katkılı polimer ince filmler, daldırma yöntemi kullanılarak hazırlandı.

Polimerik maddelerin düşük dielektrik katsayısına, yüksek optiksel geçirgenliğe sahip olmaları ve kolayca ince film formuna getirilip, uygun elektro optik devre elemanı formuna sokulabilmeleri bu maddeleri kristallere oranla daha cazip kılmıştır.

Geçen 15–20 yıl içerisinde dünyanın çeşitli merkezlerinde polimerik maddelerin fiziksel ve optiksel özelliklerinin tespit edilmesi üzerine binlerce çalışma yapılmıştır. Uygulamada kullanılacak en uygun polimerik numune ve en uygun çalışma şartları araştırılmıştır.

Bu çalışmada katkısız ve DAN ile Pc molekülü katkılı polikarbonat numuneleri incelendi. Bu numunelerin kırılma indisi, spektroskopik bir yöntemle tespit edildi. Literatürdeki değere göre nispeten küçük kırılma indisi $n = 1.3$ ($\lambda = 632.8$ nm) elde edildi. Kalınlığı yüzey pürüzlülüğü (perthometre) yöntemiyle ölçüldü. Filmlerin 4-5 μm kalınlığa sahip olduğu tespit edildi. IDT kaplı cam üzerine hazırlanmış ince filmlerin dc ve ac elektriksel iletkenlikleri farklı sıcaklık ve frekanslarda ölçüldü.

Numunelerin lineer olmayan optiksel özellikleri için elektriksel kutuplama işlemleri uygulandı. Elektrik kutuplama ile ince filmlerin yapısındaki merkezi simetri kırılarak DAN (NLO) molekülleri bir yönde yönlendirildi. Moleküller bu şekilde dondurularak merkezi simetrik olmayan bir yapı oluşturuldu. Moleküllerin alan yönünde yönelimi soğurma spektrumunda ki azalma ile ispat edildi.

Kutuplu ve kutupsuz filmlerin dc ve ac fotoiletkenlik ölçümü yapıldı. Fakat bu numunelerin fotoiletkenlik özelliği göstermediği tespit edildi.

OPTICAL AND PHOTOCUNDTVITY PROPERTIES OF DAN DOPED POLYCARBONATE THIN FILMS

SUMMARY

Key Words: Polymer, NLO molecules, phthalocyanine, thin film, refractive index, electrical poling, photoconductivity, central symmetric structure.

Having low dielectric coefficient and high optical transparency and also easy fabrication in thin film form cheap mass production made polymeric materials superior over inorganic crystals. In order to find out the best polymeric materials for device application many works have been done over the world in the last 20 years.

In this work undoped PC and DAN and Pc doped PC films were prepared by the dip coating method. The refractive indices of thin films were measured through spectroscopic methods. Relatively low refractive index values of 1.3 ($\lambda = 632.8\text{nm}$) were found. Thicknesses of the films were measured by a thickness meter. 4-5 μm thicknesses were found. Dc and ac electrical conductivities of thin films were measured at different temperatures and frequencies.

For NLO properties of thin films the films were electrically poled. The centrosymmetry in thin films was broken through the electrical poling process. DAN NLO molecules were aligned in the direction of the electric field. The reduction in peak value of the absorption spectrum proved the non-centrosymmetric order in polymer thin films.

The dc and ac photoconductivity measurements of these samples were also carried out. However, it was found that these samples have not shown any photoconductivity properties.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Polimerler fiziksel, kimyasal ve optik özelliklerinden dolayı araştırmalarda çok sık kullanılmaktadır. Tekrarlanan yapısal kümelerin oluşturduğu, yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Polimerler kristal ve amorf yapıda bulunabilmektedirler. Korozyona dayanıklı oldukları için ince polimer filmler koruyucu yüzey yapımında kullanılır [1]. Optik fiber yapımında [2], bataryalarda, elektrik malzemelerinde yalıtkan oldukları için tercih edilirler. Son yıllarda polimerlerden ışık yayan diyotlar (PLED) elde edilmiştir [3]. Bu diyotlar görüntüleme sistemlerinde kullanılırlar [4]. Sert ve sağlam molekül yapılarından dolayı inşaat sektöründe kullanılırlar [5]. Çözünürlükleri sınırlanabilirliği için metal katkı polimerler (PMMA-polymethymethacrylate) katı boya lazerlerinde kullanılır [6].

Bazı tür polimerler lineer olmayan optiksel özellik (NLO) gösterirler. Bu polimerler üç ayrı yapıda bulunurlar. Bunlardan birinci tür, NLO moleküllerinin polimer içine katıldığı ve herhangi bir kimyasal bağ yapmadığı konuk-konak sistemleridir. İkinci tür NLO moleküllerinin polimer ana zincirine kovalent bağla yan kol olarak bağlandığı (side-chain) yapılarıdır [7]. Üçüncü tür olarak da NLO moleküllerinin polimer ana zinciri içine yerleştirildiği (main-chain) sistemlerdir [8]. NLO etkisi gösteren maddeler, yüksek ışık şiddetine ve orta derecedeki ısı şartlarına karşı sıra dışı bir kararlılık gösterirler. Bu maddeler iki ayrı sınıfta toplanır. Birinci sınıftaki maddeler moleküler madde olarak isimlendirilirler. Polimerlerin yanı sıra GaAs ve CdSe gibi yarı iletken maddeler ile LiNbO₃, KDP (potasyum dihidrojen fosfat) ve KTP (potasyum titanyum fosfat) gibi inorganik kristaller de NLO etki göstermektedirler. Polimerler bol miktarda ve ucuz bir şekilde üretilebilmeleri, kolayca ince film şeklinde optik devre elemanı haline getirilebilmeleri ve de istenilen amaca uygun olarak fiziksel ve kimyasal değişikliklere müsaade etmelerinden dolayı diğer iki madde sınıfına göre daha avantajlı olmuşlardır. NLO etkileri maksimum

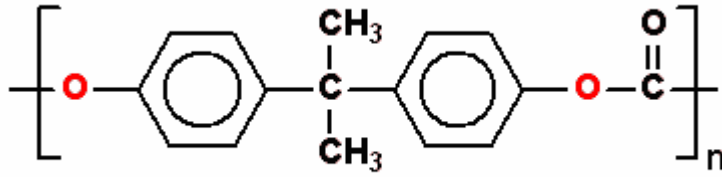
yapmak için bu maddelerin moleküler yapısını değiştirebilme kolaylığından dolayı polimerik maddeler geleceğin maddeleri olarak kabul edilmiştir [9].

Bu çalışmada daldırma yöntemi ile hazırlanmış saf ve katkılı polimer ince filmlerin dalga boyuna bağlı olarak geçirgenlikleri, yüzey pürüzlülüğü metode ile kalınlıkları, spektrometre yöntemi ile kırılma indisleri, interdiğital elektrot yöntemi ile sıcaklığa bağlı dc ve ac iletkenlik ölçümü yapılmış; DAN katkılı kutuplu numunelerin NLO etki gösterdiği belirlenmiş, ayrıca kutuplu kutupsuz katkılı polimer filmlerin fotoiletkenlik özellikleri de araştırılmıştır.

BÖLÜM 2. POLİMER, DAN VE FTALOSİYANİNİN GENEL ÖZELLİKLERİ

2.1. Polimerlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Çok sayıda molekülün kimyasal bağlarla düzenli bir şekilde bir araya gelerek oluşturdukları büyük molekül ağırlıklı bileşikler polimer adı verilir. C. Goodyear kauçuk ağacının öz suyunu kükürt ile kaynatıp siyah ve sağlam bir madde elde etmiştir [10]. 1924 yılında Hermann Staudinger'in makromolekül hipoteziyle polimer teknolojisi önemli bir ufuk kazanmıştır. Staudinger bu hipoteziyle 1954 yılında Nobel Ödülü kazanmıştır.



Şekil 2.1. Çözeltide kullanılan polimerin yapısı(bisfenol-A-polikarbonat)

Polimerlerin fiziksel yapısı, kendini oluşturan makromoleküler zincirin paketleme şeklini, boyutlarını ve birçok elemanın birbirine göre aldığı düzeni anlatır. Katı haldeki küçük moleküllü maddeler kristal ya da amorf yapıda olabilirken, polimerler kristal ve amorf durumları birlikte içerir. Bisfenol-A (PC) grupları oldukça şeffaf ve ışığı geçiren bir yapıdadır. Şekil 2.1'de PC'nin yapısı verilmiştir.

Polikarbonatlar sert, sağlam ve düşük dielektrik özelliğine sahip berrak plastiklerdir. PC üstün optik, elektrik ve kimyasal özelliklerinden dolayı birçok alanda kullanılmaktadır [1,6]. Tablo 2.1'de PC'nin bazı temel özellikleri verilmiştir.

Tablo 2.1. Bisfenol-A'nın bazı temel özellikleri

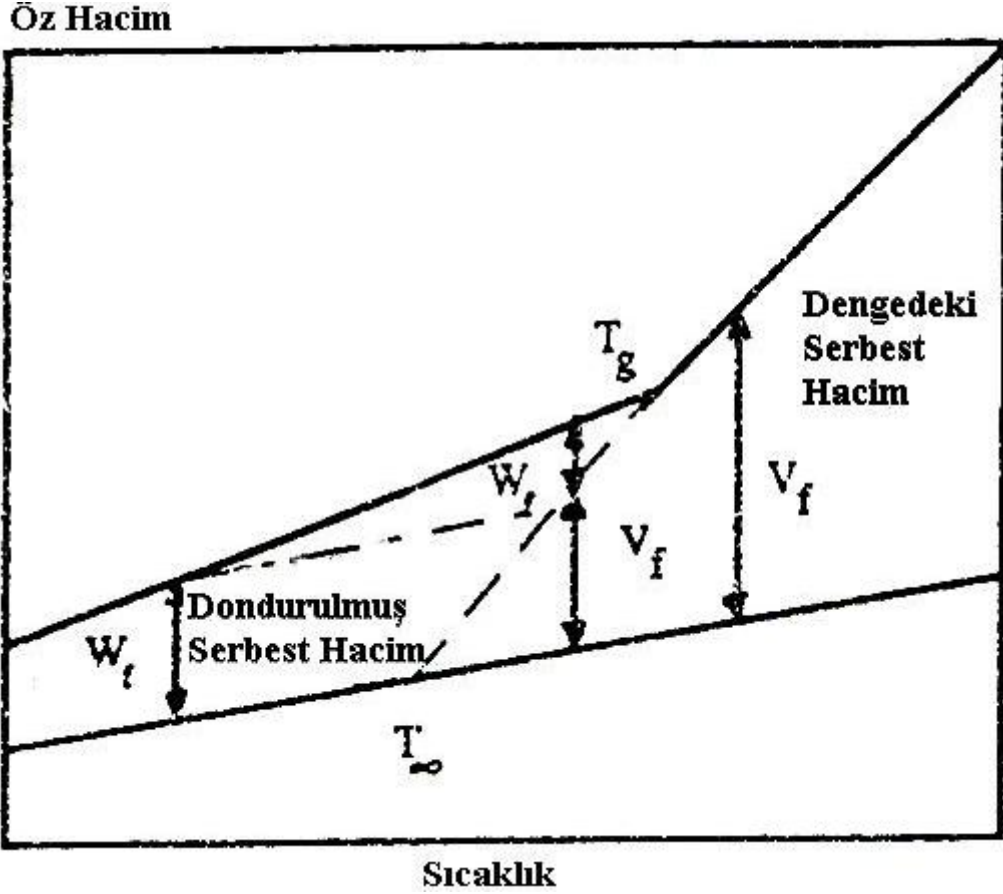
Molekül Formülü	C ₁₅ H ₁₆ O ₂
Yoğunluk	1.20 g/cm ³
Kullanım sıcaklığı aralığı	-100°C den +135°C'ye
Kırılma İndisi	1.585 ± 0.001
Işık Geçirgenliği	90% ± 1%

2.1.1. Polimerlerin termal özellikleri

Polimer zincirlerinin yönlendirilmesi için gereken zamandan dolayı, polimerlerin erime noktası genellikle metallerin ve organik ya da inorganik küçük moleküllerinkinden daha geniş bir aralıkta meydana gelmektedir. Küçük moleküllü maddeler dar bir sıcaklık aralığında hatta bir tek sıcaklıkta erirken, polimerler 100°C'ye kadar varan çok geniş bir sıcaklık aralığında erirler. Polimerin ne tür uygulamalara elverişli olduğu T_(g) (camsı geçiş sıcaklığı) ve T_(m) (kristal erime noktası) ile belirlenir. T_g sıcaklığında polimer camsı bir yapıdan elastiki bir yapıya dönüşür. T_g'nin yakınlarında moleküller hareket artar. Bu artış serbest hacim kavramı ile ayrıntılı olarak izah edilebilir. Serbest hacim bir katı ve bir sıvı içinde moleküller tarafından işgal edilmemiş hacim veya moleküller arasındaki boş hacim olarak tanımlanır. Toplam hacim

$$V = V_0 + V_f \quad (2.1)$$

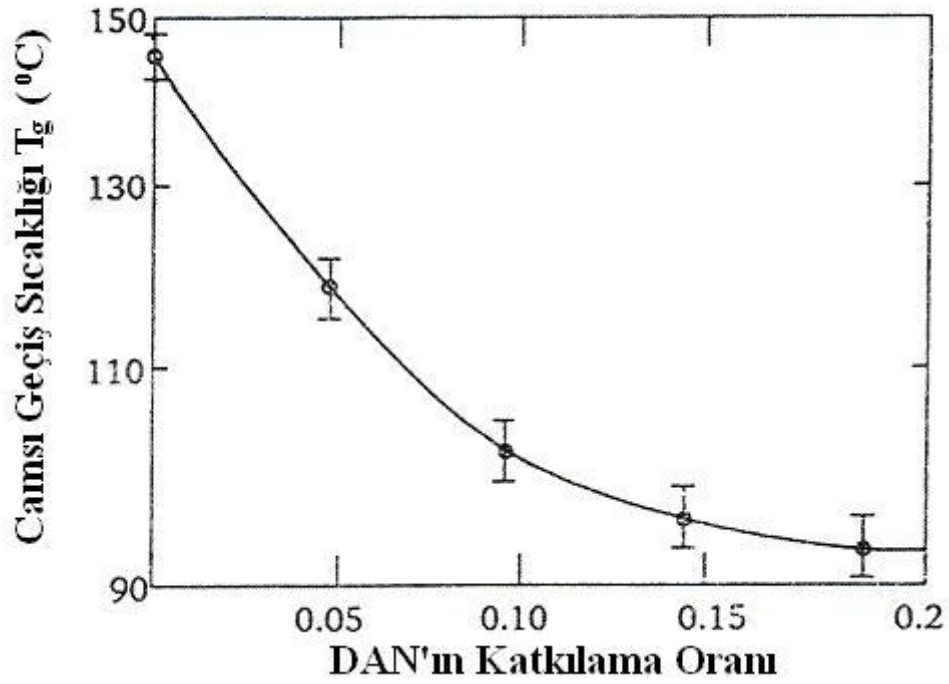
şeklinde dir. Burada V₀ moleküller tarafından işgal edilen hacim ve V_f ise serbest hacimdir. Serbest hacim sıcaklığa bağlıdır. Elastik bir polimer veya eriyiğin ısısal genişlemesi serbest hacimdeki değişimle alakalıdır. Eriyiğin sıcaklığı düşürüldüğünde serbest hacimde azalma olacaktır. Serbest hacim, moleküller dönmelerin veya moleküller yerdeğiştirmelerin mümkün olamayacağı derecede düşük seviyelere azalabilir.



Şekil 2.2. Tipik camsı bir polimerin sıcaklığa bağlı serbest hacim grafiği

Şekil 2.2’de T_g civarındaki sıcaklıkların kutuplu polimerlerin relaksasyonu üzerine etkisi görülmektedir. T_g ’ye yakın sıcaklıklarda, serbest hacimde artış olacağı için relaksasyon hızlı olacaktır. Eğer sıcaklık T_g ’nin çok altında olursa zamana göre relaksasyon yavaş olacaktır. Dolayısıyla T_g ’de artış olması kutuplu polimerin kararlılığını artıracaktır. Polimerin fiziksel ve kimyasal yapısındaki değişiklikler T_g değerini etkileyecektir [11].

Şekil 2.3’de PC içine değişik oranlarda DAN katkılanması ile PC nin T_g sıcaklığındaki değişimi göstermektedir. Artan katkılama oranına karşılık T_g ’deki azalma görülmektedir [12].



Şekil 2.3. DAN katkı oranına göre PC'nin T_g 'sindeki değişimi

Bazı polimerlerin T_m ve T_g değerleri Tablo 2.2'de verilmiştir.

Tablo 2.2. Bazı polimerlerin T_m ve T_g değerleri [13]

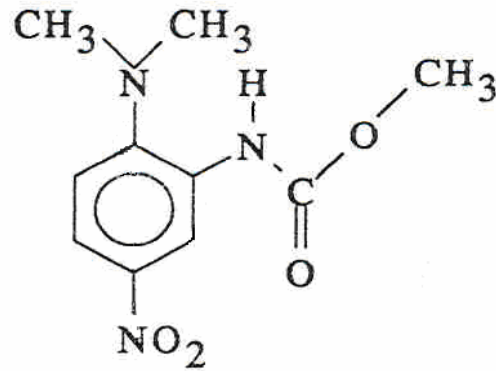
Polimerler	T_m (°C)	T_g (°C)
Polietilen	144.5	- 85,-120
Kauçuk	28	- 73
Polipropilen	176	-20
Polistiren	242	100,105
Polivinilklorür	85	210
Poliakrilonitril	100,130	-
Polimetilmetakrilat	110	-

2.1.2. Polimerlerin elektriksel özellikleri

Polimerlerin bir çoğu yalıtkan maddelerdir. Elektrostatik yükleri depolarlar. İnce metal tabaka ya da karbon dolgu yapılarak yalıtkanlığı ortadan kaldırılabilir. Poliasetilenler elektronların delokalizasyonu yüzünden siyahtır. Poliasetilenlere arsenik pentaflorür eklenerek elektrik iletkenlikleri artırılır. Polimerlerin uygulanan akıma etkisi moleküller arası etkileşim ve fonksiyonel gruplar yüzünden gecikir.

2.2. Dan

Kimyasal adı metil 2-(N,N-dimetilamino)-5-nitrofenil karbamat (methyl 2-(N,N-dimethylamino)-5-nitrophenyl carbamate) olan DAN molekülünün yapısı Şekil 2.4'de görülmektedir. DAN molekülünün genel özellikleri; 370 nm civarında soğurması vardır, etkin NLO alınganlığı 273 pmV^{-1} olarak tespit edilmiştir [14] ve Dipol momenti $\mu = 9.2 \text{ D}$ ve $\beta = 71 \times 10^{-40} \text{ m}^4 \text{V}^{-1}$ olarak ölçülmüştür [15].



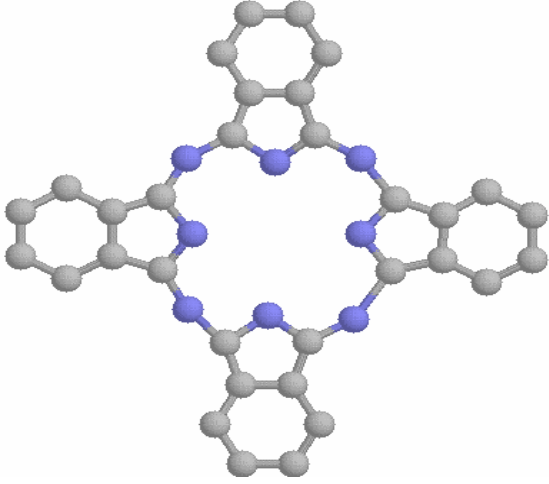
DAN

Şekil 2.4. DAN molekülünün yapısı

2.3. Ftalosiyanimler

İlk olarak 1907'de ftalimid ve asetik anhidritten yüksek sıcaklıkta o-siyanobenzamid üretilirken bulundu [16]. Ftalikanhidrit ve amonyaktan ftalimid üretildiği sırada mavi-yeşil bir madde ortaya çıkar [17]. Tamamen rastlantısal olarak bu madde ftalosiyanim (Pc) olarak adlandırılır. Şekil 2.5'de Pc molekülünün yapısı verilmiştir. Burada mavi renkle gösterilen atomlar azot diğerleri karbon'dur. Pc yapısı çok sağlam, renkleri koyu mavi ve yeşilin tonlarında olan bir boya maddesidir. Isı, ışık ve çözücülere karşı dayanıklı oldukları için plastik ve yağlı boyalarda kullanılırlar. Yeşil organik boyarmaddelerde klor ve bromlu türevleri çok önemlidir. NLO malzeme olarak, sıvı kristal olarak, gaz sensörlerinde algılayıcı olarak, yakıt hücrelerinde, optik veri depolamada, elektrofotografide, kanser için tedavi ve tanı tekniği olan fotodinamik terapide (PDT) ışığa duyarlı madde olarak kullanılır [18]. Metalli ve metallsiz Pc'lerin yapısı tam olarak Linstead ve grubu tarafından 1934'te aydınlatılmıştır. Daha sonra periyodik cetveldeki metallerin birçoğu kullanılarak metalli Pc'ler hazırlanmıştır. Şekil 2.5'deki Pc metalli olsaydı metal tam ortada olacaktı. Pc'nin bileşiklerindeki elektronik spektrumda (UV) iki karakteristik pik gözlemlenir. Pc bileşiğinin oluşup oluşmadığı ya da metal içerip içermediği bu işlemle belirlenir. İlk pik 320-370 nm civarında güçlü bir soğurma ile ortaya çıkar [19]. Bu pik, B bandı veya Soret bandı olarak adlandırılır. İkinci pik ise 650-700 nm civarında keskin bir soğurma ile ortaya çıkan Q bandıdır [20]. Q bandının özelliği molekül simetrisine göre şekillenmesidir. Optoelektronik çalışmalarda termal ve kimyasal denge ortaya koydukları için tercih edilirler.

Pc bileşiklerinin sentezlenmesi için çeşitli yollar mevcuttur. Bunlardan ticari açıdan en önemli olanlarından biri ftalik anhidrit ve üre üzerinden olanıdır. Bunun dışında Rosenmund-Von Braun sentezi de oldukça pratik sayılabilir. Diğer başlangıç maddeleri olarak 2-siyanobenzamid ve elde edilmesi zor olmakla beraber çok klasik bir başlangıç maddesi olduğundan ftalonitril türevleri sayılabilir.



Şekil 2.5. Ftalosiyanın molekülünün yapısı

Organik moleküllerin uygulama alanları açısından inorganik moleküllere göre daha avantajlı olmasının nedenleri şunlardır:

- Görünür bölgede yüksek geçirgenliğe sahiptir.
- İnce film yapımı kolay ve ucuzdur.
- Düşük dielektrik katsayıları söz konusudur.
- Yüksek NLO katsayılarına sahiplerdir.
- Hem düşük hem de yüksek frekanslarda NLO katsayıları aynıdır.

BÖLÜM 3. İNCE FİLM KAPLAMA YÖNTEMLERİ

İnce film kaplama yöntemleri kimyasal ve fiziksel yöntemler olmak üzere ikiye ayrılır.

Fiziksel kaplama yöntemlerinin vakum içinde buharlaştırma, reaktif buharlaştırma ve atom sökme (sputtering) gibi türleri vardır.

Kimyasal kaplama yöntemleri ise sol-jel yöntemi, anodizasyon, (koruyucu oksit film) [21] kimyasal buhar birikimi, elektro kaplama, kimyasal banyo birikimi gibi türleri vardır.

Polimer ince filmlerinin hazırlanmasında en çok daldırma ve döndürme yöntemleri kullanılmaktadır [4]. Bu yöntemler aşağıda izah edilmiştir.

3.1. Daldırma Yöntemi

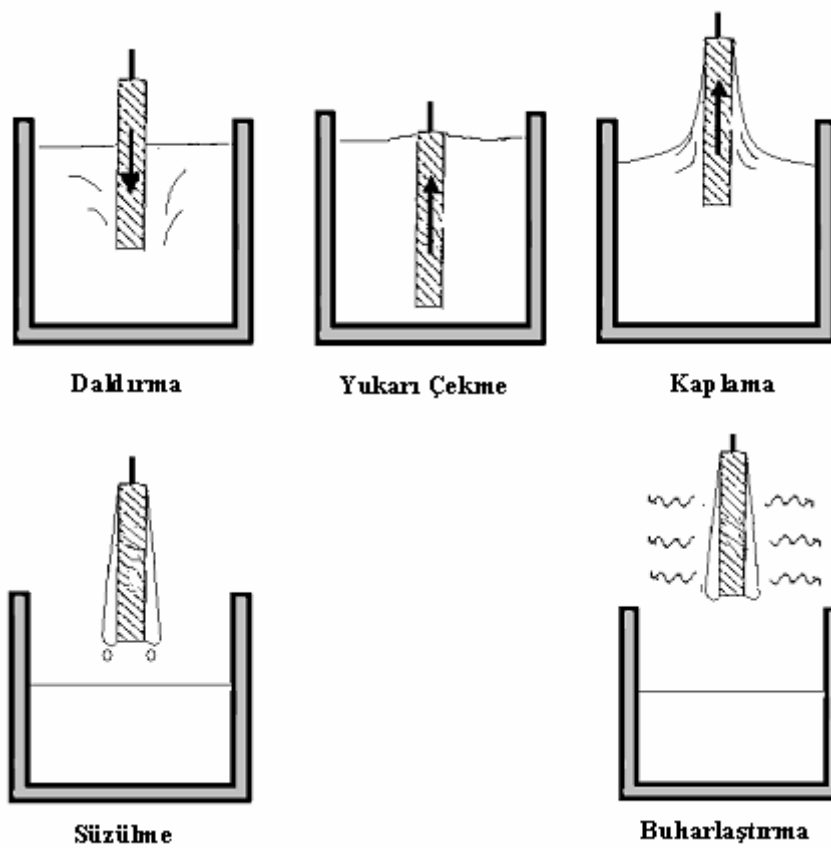
Taşıyıcının hazırlanan çözeltiye belirli bir hız ile daldırılması ve aynı hızla çıkarılması kuralına dayanır. Bu yöntem çoğunlukla saydam tabakalar üretmek için kullanılır. Daldırma yönteminin diğer yöntemlere göre avantajları Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1. Daldırma yönteminin avantajları

Düzgün bir kaplama elde edilir.
Kaplama kalınlığı kolayca kontrol edilebilir.
Çok katlı kaplama yapılabilir.
Değişik optik özellikleri olan bir yöntemdir.
Kaplanan cismin geometrisi ne olursa olsun aynı özellikte kaplama elde edilir.

Scriven'e göre daldırma ile film kaplama yöntemi beş aşamada gerçekleşir [22]. Bu aşamalar Şekil 3.1'de gösterilmiştir.

1. Daldırma
2. Çıkarma (yukarı çekme)
3. Kaplama
4. Akıtma (süzülme); Alkole benzer çözücülerle yapılan kaplamalarda, bu maddelerin uçucu özelliğinden dolayı süzülme basamağına gerek yoktur.
5. Buharlaştırma



Şekil 3.1. Daldırma yönteminin aşamalarının şematik gösterimi

Hareketli taşıyıcı, çözeltiliye daldırıldığı an taşıyıcının çözeltili içinde kalan kısmı üzerinde akışkanlar mekaniği gereği çözeltili ihtiva eden bir sınır tabaka oluşur. Hareketli taşıyıcı çözeltili (sol) içinden dışarıya çıkarken sıvının bir kısmını kendisiyle beraber dışarı sürükler. Süzülme aşamasında, kaplama aşamasında meydana gelen sınır tabaka iç tabaka ve dış tabaka olmak üzere ikiye ayrılır. İç tabaka taşıyıcı ile birlikte yukarı hareket ederken dış tabaka çözeltiliye geri döner. Yukarı ve aşağı

hareket eden bu iki tabakayı ayıran ana akıntı (streamline) şiddeti film kalınlığını belirler. İşlemler sırasında ana akıntıyı belirleyen başlıca altı kuvvet vardır [23]. (Şekil 3.2.) Bu kuvvetler şunlardır.

1. Hareketli taşıyıcının yukarı doğru çekilme kuvveti.
2. Yerçekimi kuvveti.
3. Sıvının konkav meniskus eğrisinde yüzey gerilimi bileşke kuvveti.
4. Kaplama bölgesine gelen sıvının sınır tabakasının eylemsizlik kuvveti
5. Yüzey gerilim gradyanı [24]
6. Ayırma ve birleştirme basıncı (kalınlığı $1\mu\text{m}$ 'den ince filmler için).

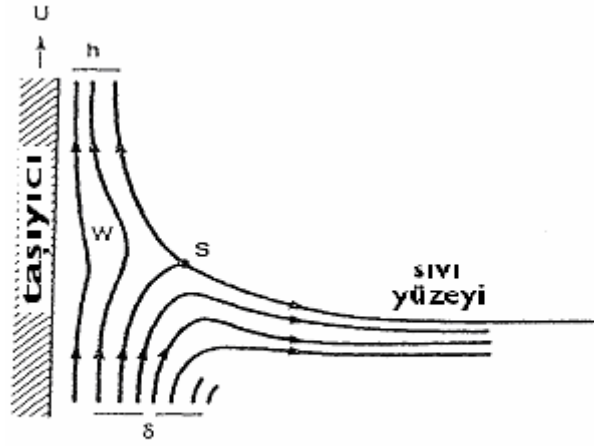
Sıvının viskozitesi (η) ve taşıyıcının hızı (U) yeteri kadar büyükse kaplanan filmin kalınlığı (h_K) viskoz sürüklenme hızı $\left(\alpha \frac{\eta U}{h_K}\right)$ ile yerçekimi kuvveti ($\rho g h_K$) dengeleyen kalınlık olarak adlandırılır:

$$h_K = c_1 \left(\frac{\eta U}{\rho g} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.1)$$

Bu denklemdeki c_1 orantı sabiti olup Newton sıvıları için 0,8 değerini alır. Eğer taşıyıcı hızı ve sıvının viskozitesi küçük ise kalınlık Landau-Levich bağıntısı ile belirlenir. Bu bağıntıda dengeleme viskoz sürüklenme hızı sıvı-buhar yüzeyindeki gerilim oranı (γ_{LV}) denklem (3.1)'e katılarak elde edilir [23]:

$$h_K = \frac{0.94.(\eta U)^{\frac{2}{3}}}{(\gamma_{LV})^{\frac{1}{6}} (\rho g)^{\frac{1}{2}}} \quad (3.2)$$

Burada $\eta, U, \rho, \gamma_{LV}$ sırasıyla; sıvının viskozitesi, taşıyıcının hızı, sıvının yoğunluğu, sıvı-buhar yüzey gerilimidir.



Şekil 3.2. Kaplama sırasındaki oluşan kuvvet çizgileri

Brinker ve Ashley bu bağıntıların doğruluğunu kanıtlamalarına rağmen gerek (3.1) gerekse (3.2) denklemleri deneysel sonuçlarla tam olarak uyum içinde değildir. Yapılan çeşitli deneyler bu denklemlerin uygulanabilirliğinin zayıf olduğunu göstermektedir [25]. Deneysel sonuçlarla elde edilen film kalınlıkları (3.1) ve (3.2) denklemlerinden elde edilen değerlerden daha kalın çıkmaktadır. Bu sorunun sebepleri şöyle sıralanabilir:

1. Buharlaşma etkisinin bağıntılarda gösterilmemesi,
2. Viskozitenin sabit olmaması,
3. Her sıvının Newton sıvısı olmaması (Denklemler (3.1)'deki c_1 değerinin sabit olmaması).

Bu üç etkiden en önemlisi buharlaşma etkisidir. Sol-Jel film kaplamalarında, kaplamanın katılaştırılması buharlaşma sayesinde olur. Buharlaşma aralığındaki en önemli faktör film yüzeyinden uzağa yayılan buharın difüzyon aralığıdır. Difüzyon aralığı çok ince bir tabaka (yaklaşık 1mm) içindeki gazın hareketine bağlıdır [22]. Çünkü oluşan ufak bir konveksiyon, difüzyonu çok fazla değiştirir.

Daldırma yöntemi kullanılarak kaplanan filmlerde buharlaşma oranı, film yüzeyindeki gazın yüzeyin dışına doğru yayılma oranı ile orantılıdır. Buharlaşma oranı (m)

$$m = k \left(p_e - p_i \right) \quad (3.3)$$

ile verilir. Buradaki k deneysel kütle geçiş katsayısı (deneysel olarak ölçülmüş kütle transfer katsayısı), p_e yüzeyde denge durumunda oluşan basınç, p_i yüzeyden 1mm uzaktaki kısmi basınçtır.

Bağıntıda da görüldüğü gibi buharlaşma oranı sıvının derinliğine bağlı değildir. Fakat işlem boyunca taşıyıcı hareketli olduğundan buharlaşma oranı üzerinde az da olsa etkilidir. Uygulamada taşıyıcı hareketinin buharlaşma oranı üzerinde etkisi, k, p_e ve p_i değerlerine göre çok küçük olduğundan ihmal edilebilir.

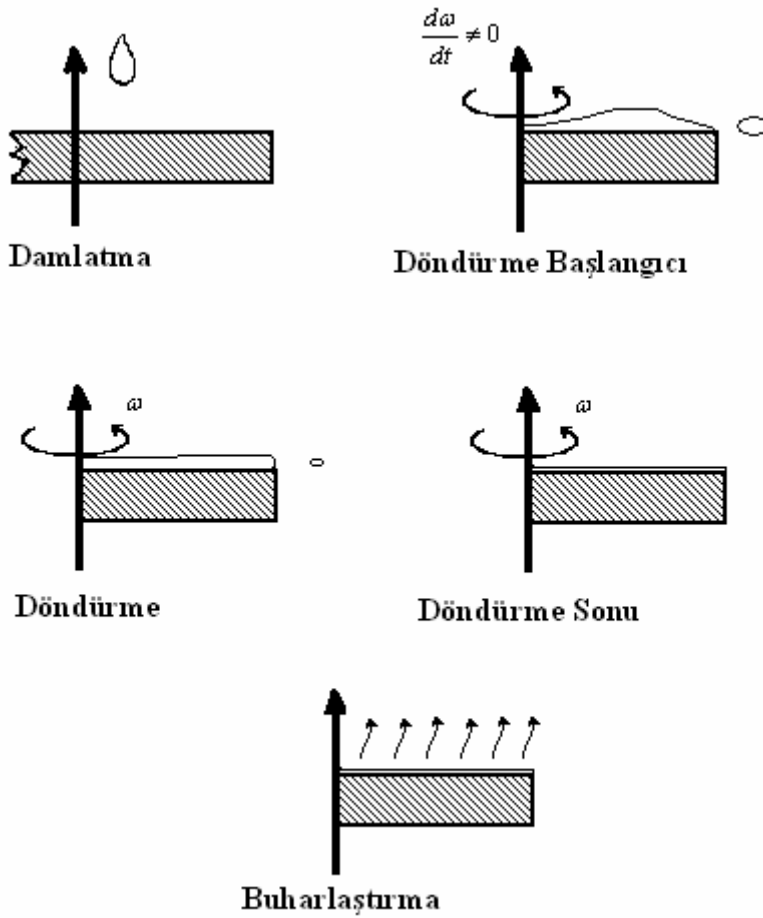
3.2. Döndürme Yöntemi

Bu yöntem sert yüzeyler veya hafif pürüzlü taşıyıcılar üzerinde ince filmler oluşturmak için kullanılan yöntemdir. Bu yöntemde taşıyıcılar, çok yüksek dönme hızında, örneğin 1500-4000 devir/ dakika hızla döndürülürler.

Döndürme yöntemi ile film kaplama işlemi 5 aşamaya ayrılabilir [25]. Bu beş aşama birbirini takip eden süreçlerdir.

1. Birikim (Damlatma)
2. Döndürme Başlangıcı
3. Döndürme
4. Döndürme sonu (Durdurma)
5. Buharlaştırma

Şekil 3.3’de döndürme yöntemi ile film kaplama şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Döndürme yöntemi ile film kaplama şematik gösterimi

Birikim aşamasında filmi kaplayabilecek çözülden daha fazlası duran veya yavaşça dönen taşıyıcı üzerine damlatılır. Daha sonra taşıyıcı yüksek bir devirle (2000-2500 devir/dakika) döndürülür. Sıvının fazlası film üzerinde merkezci kuvveti yenerek dışarı doğru ilerler ve taşıyıcıyı damlalar halinde terk eder. Üçüncü ve dördüncü aşamada taşıyıcının üzerindeki ıslak film, taşıyıcı üzerine homojen olarak dağılır. Film inceldikçe kalan sıvının akışkanlığı azalır. Beşinci aşamada, film buharlaşmadan dolayı daha da incelir. Bu aşamada gaz haline dönüşmeyen çözeltinin koyulaşması, durdurma sürecinin sonuna kadar devam eder. Film kalınlığı durdurma sürecinden sonra değişimi devralan buharlaşma sürecinin oluşturduğu incelmeyi sonucudur. Buharlaşmayan bileşenlerden ne kadar kalırsa kalsın, film oldukça incelmiştir ve yapışkanlık akışı durduğu zaman ince film oluşturulmuş olur.

Film kalınlığının düzgün olmasını sağlayan iki kuvvet vardır. Bunlar merkezciil kuvvet ve buna ters yönde sürtünme kuvvetidir [21]. Döndürme sonunda oluşan film kalınlığı şu ifade ile verilir:

$$h(t) = \frac{h_{(0)}}{\sqrt{1 + \frac{4\rho\omega^2 h_0^2 t}{3\eta}}} \quad (3.4)$$

Buradaki $h_{(0)}$; ρ yoğunluğundaki, viskozitesi η olan ve ω açısal hızıyla döndürülen filmin t süre sonraki kalınlığıdır.

BÖLÜM 4. FOTOİLETKENLİK

4.1. Fotoiletkenlik

Birçok yarı iletkenin özelliklerinde ısı ve elektriksel uyarım karşısında ilginç değişiklikler görülür. Çeşitli frekansta elektromanyetik dalgaların etkisi altında kaldıkları zaman da üzerlerinde ilgi çekici olaylar oluşur. Transistörlerin yapımında kullanılan silisyumda gözlenen bir olayı, buna örnek verelim. Silisyum normal ışık altında bir metal parlaklığına sahiptir. Uzun dalga boylu kızılötesi bölgesinde silisyum geçirgen olur. Eğer silisyum çok uzun, kızılötesi dalga ışınlarının etkisi altında bulundurulur ve yavaşça ışığın dalga boyu küçültülürse, maddenin geçirgenliğinin giderek değiştiği görülür. Dalga boyunun daha fazla küçültülmesi, bizi geçirgenliğin birdenbire azaldığı bir noktaya götürür. Silisyumun yasak band genişliği 1,12 eV olduğundan silisyum üzerine düşen ışığın enerjisinin bu değerden büyük (veya eşit) olması gerekir.

$$E = hv \quad (4.1)$$

ifadesinden silisyum üzerine gönderilen ışığın dalga boyu

$$\lambda = \frac{hc}{E} \quad (4.2)$$

bağıntısından $1.108 \mu m$ olarak bulunur. Bu halde 1,12 eV veya daha yüksek enerjili fotonlar, elektronları değerlik bandının üst seviyesinden iletkenlik bandının alt seviyesine çıkartabilirler. Bu geçiş soğurulan foton enerjisinin harcanması ile mümkün olur ve kristalin geçirgenliği azalır. Şu halde ışığın etkisi altında maddenin optik özelliklerinin değişimi, onun band yapısı hakkında bilgi edinilmesini mümkün kılar. Işığın etkisi altında yarı iletkenin elektriksel özelliği de değişir. Fotoiletkenlik,

genellikle uygun frekansta bir ışık yarıiletken üzerine düştüğü zaman, bu cismin elektriksel iletkenliğinin değişmesi olarak tarif edilir. Bu özellikten ışınımın varlığını ortaya koymaya yarayan düzeneklerde (detektörlerde) faydalanılır. Işığın veya fotonun enerjisi yarıiletkenin yasak band genişliğine eşit veya ondan daha büyük olduğu zaman fotoiletkenlik gözlenebilir. İletkenliğin büyümesinde yük taşıyıcılarının katkısı onların ömürlerine ve hareketliliklerine bağlıdır. Oldukça iyi yalıtkan (karanlıkta küçük öz iletkenliğe sahip) olan kristaller ışığın etkisi altında iyi bir iletken olabilirler. Saf kadmium sülfür (CdS) esas olarak karanlıkta öz iletkenliği 10^{-12} (ohm-cm)⁻¹ olan bir yalıtandır. Kristalin, yasak band genişliğine eşit enerjili fotonların etkisi altında öz iletkenlik büyük oranda artar [26].

Katkılı polimerik, organik maddelerin de yarı-iletkenler gibi fotoiletkenlik özelliği gösterdikleri tespit edilmiştir. Hong-Zheng Chen, ve arkadaşları moleküler yapının bir boyutlu olması, fotoiletkenliği artıracığı ve bir boyutlu doğrusal yapı, yük taşıyıcılarının tek yöndeki hareketliliği için uygun olduğundan bahsetmektedirler [27]. Böylece çizgisel köprülenmiş Pc molekülleri düzenli bir şekilde paketleneyeceği ve bunun da fotoiletkenliği daha da artıracığı belirtilmiştir.

Zheng-Long Yang ve arkadaşları da organik yarıiletkenlerin fotoiletkenlik özelliklerinden bahsetmektedirler [28]. Özellikle görünür ve yakın kızıl ötesi bölgesinde bisazo ve Pc bileşenlerinin birbirinin ışığa duyarlılığını tamamlayıcı etki yaptığını tespit etmişlerdir. Pc'li bisazo karışımının pigmentlerin ışığa duyarlılığını genişlettiği gösterilmiştir.

BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMA

5.1. Taşıyıcı Seçimi ve Temizlenmesi

Elde edilecek filmlerin homojen ve düzgün olması için taşıyıcının seçimi önemlidir. Bu çalışmada taşıyıcı olarak mikroskop camı (Isolab Objekttrager Microscope Slide - Germany) kullanılmıştır. Taşıyıcılar hiçbir zaman çıplak elle ellenmemelidir. Elde bulunan organik yağlar taşıyıcıya bulaşabilir ve bunların temizlenmesi çok zordur. İlk olarak cama çıplak gözle bakılarak yapısal bozukluğu olanlar ayrılır.

Temizleme sırasında öncelikle cama zarar vermeyecek bir temizleyici, su ve yumuşak bir bez ya da süngerle cam yüzeyi silinir. Ardından önce tazyikli sonra saf su ile yıkanır. İkinci aşama olarak camlar iyi bir çözücü olan saf aseton (Extra pure acetone %99,999- Merck) ile yıkanır ve 110⁰C'lik fırında 45 dakika boyunca kurumaya bırakılır. Bu işlem temizliğin son aşamasıdır. Dış etkilerden uzak tutmak için temizlenen camlar kapalı bir kabın içinde tutulmalıdır.

5.2. Başlangıç Materyalleri

Polimerlerin çok farklı çözücüleri bulunmaktadır. Ancak bu çalışmada polimere katkı maddesi olarak DAN ve Pc eklenmiştir. Bu yüzden seçilecek çözücünün her üç maddeyi çözmesi gerekir. Bu çalışmada polimer olarak polikarbonat (PC) katkı olarak DAN, Pc ve çözücü olarak da diklorometan kullanılmıştır.

5.3. Çözeltinin Hazırlanması

Bu çalışmada polimerin diklorometan'a kütlece oranı %10 seçilmiştir. Birinci numune için kapaklı bir cam kaba 20g diklorometan konulup içine 2g PC ilave edilir ve manyetik karıştırıcıda 40 dakika karıştırılarak çözelti hazırlanır.

İkinci numune için 20g diklorometan ve 2g PC cam kabın içinde 40 dakika karıştırılır. Karışıma polimer içinde kütlece %1 oranında çözünebilen 0.2g DAN ilave edilir. 40 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra çözelti hazırlanmış olur.

Üçüncü numune için 20g diklorometan ve 2g PC cam kabın içinde 40 dakika karıştırılır. Karışıma polimer içinde kütlece %1 oranında çözünebilen 0.2g DAN ve karışıma polimer içinde kütlece %0.01 oranında çözünebilen 0.002g Pc ilave edilir ve 40 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra çözelti hazırlanmış olur.

Dördüncü numune için 20g diklorometan ve 2g PC cam kabın içinde 40 dakika karıştırılır. Karışıma polimer içinde kütlece %0.01 oranında çözünebilen 0.002g Pc ilave edilir. 40 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra çözelti hazırlanmış olur. Bütün çözeltiler hazırlandıktan sonra birkaç saat dinlenmeye bırakılır.

5.4. Filmin Kaplanması

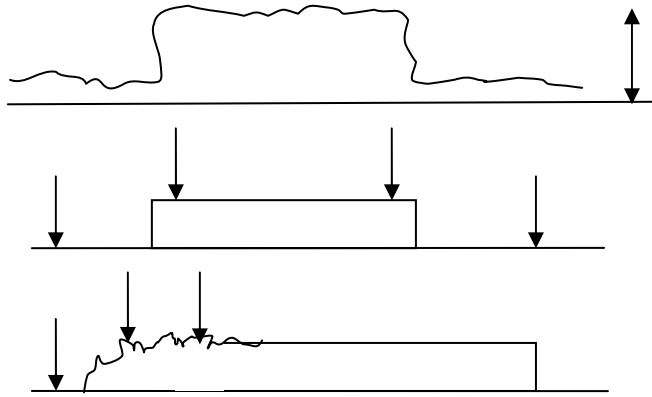
Film kaplamak için bu çalışmada daldırma (dipping) yöntemi kullanılmıştır [22]. Kullanılan düzenek taşıyıcıyı çözelti içine aynı hızla daldırıp çıkarmaktadır. Kullanılan düzeneğin daldırma hızı 84 mm/dk'dır. Bu hızda yüzeyce düzgün homojen filmler elde edildiği için bütün numuneler bu hızda hazırlanmıştır.

Film dikkatlice yüzeye yerleştirilir. Taşıyıcı ile çözelti yüzeyi birbirine dik olmalıdır. İnce cam tutucuya yerleştirildikten sonra daldırma ve yukarı çekme işlemi gerçekleştirilir. Ardından süzülmesi için 1-2 dakika bekletilir. Kurutmak için numuneler bir saat süreyle 60-70°C derecede fırınlanmıştır.

Film kaplaması için daldırma yöntemi dışında döndürme yöntemi de kullanılmıştır. Döndürme yöntemi için kullandığımız sistem numuneleri 5400 devir/ dakika ve 7200 devir/ dakika hızla döndürdüğünden filmler çok ince hazırlanmıştır. Literatürde döndürme için 1500-4000 devir/dakika kullanılmış ve homojen yüzeyli ince filmler elde edilmiştir [25].

5.5. Kalınlık Ölçümü

Yatay ve dikey hareket eden Perthometer, herhangi bir yüzeyin üzerine Perthometer'ün kol kısmı taşıyıcıya değecek şekilde yerleştirilir. Yatay hareket eden Perthometer, yüzeyin kalınlığındaki değişime göre dikine hareket ederek, taşıyıcının değerinden (ilk değer) son değerler çıkararak kalınlığı ölçme esasına dayanmaktadır. Şekil 5.1'de Yüzey pürüzlülüğü (Perthometer) yöntemi görülmektedir [29].



Şekil 5.1. Yüzey pürüzlülüğü (Perthometer) yöntemi

Kalınlığı karşılaştırmak için kalıplama (Moulding) yöntemine baş vuruldu.

5.6. Kırılma İndisi Ölçümü

Kırılma indisi ölçümü numunelerin UV-görünür bölgede soğurma grafikleri kullanılarak yapıldı.

Soğurma grafiklerinden istenilen dalga boyunun soğurma değeri,

$$T = 10^{-A} \quad (5.1)$$

formülünde yazılarak geçirgenlik,

$$R = 1 - A - T \quad (5.2)$$

formülünden de yazılarak yansıtma hesaplandı. Yansıtmanın kırılma indisine göre genel formülü

$$R = \frac{(n-1)^2 + K^2}{(n+1)^2 + K^2} \quad (5.3)$$

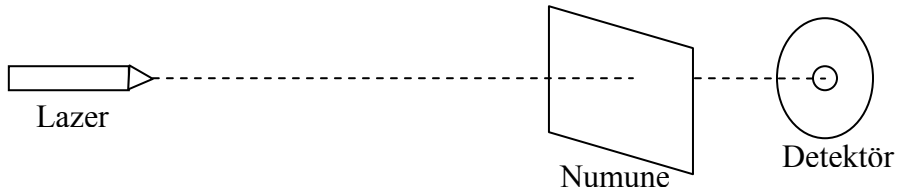
şeklindedir. Sönüm katsayısı K, değeri küçük olduğundan ihmal edilirse formül

$$n = \frac{1 + \sqrt{R}}{1 - \sqrt{R}} \quad (5.4)$$

olacaktır [30]. Burada A soğurma, T geçirgenlik, R yansıtma, K sönüm katsayısı, n kırılma indisidir.

5.7. Geçirgenliğin Bulunması

Lazer kaynağından çıkan ışık demeti Şekil 5.2'de görüldüğü gibi ince filme gönderilmektedir. Filmin arkasına detektör konulmuştur. Detektör devresi gelen ışığın şiddetini gerilim veya akıma dönüştürmektedir. Filmlerin ışık geçirgenlikleri (transparency) film olmadan ışık şiddetinin direk ölçülmesinden sonra, film konduktan sonra detektöre gelen ışık şiddetinin gerilim karşılığı oranlanarak tespit edilmektedir. Ayrıca filmin geçirgenliğini ölçmek için önce, cam altlığın geçirgenliği ölçüldü. Sonra üzerinde film olan cam numunelerin geçirgenliği ölçüldü. Fark sadece filmin geçirgenliğidir.



Şekil 5.2. Geçirgenlik deney düzeneği

5.8. Film Yüzeylerinin Homojenliğinin Optik Mikroskopla Testi

Numunelerin mikroskop görüntüleri, Mikon marka mikroskop ile 5X, 10X ve 20X büyütme oranları kullanılarak incelendi. Her bir numunenin farklı büyütme oranlarında yüzey resimleri alındı.

5.9. Elektriksel Karakterizasyon

Elektriksel karakterizasyon, malzemelerin uygulanan dc ve/veya ac elektrik sinyaline karşı gösterdikleri tepkinin sıcaklık, frekans vb gibi parametrelere bağlı olarak nasıl değiştiğini dolayısıyla da malzemelerin potansiyel uygulama alanlarının belirlenmesi amacıyla yapılan ayrıntılı bir incelemedir.

Bu tez çalışmasında katkısız ve DAN ve Pc katkılı PC malzemelerin dc ve ac elektriksel özellikleri frekansın ve sıcaklığın fonksiyonu olarak incelenmiştir. Sıcaklığa bağlı ölçümler 290⁰K ile 420⁰K sıcaklık aralığında frekansa bağlı ölçümler de 40 Hz ile 10⁵ Hz frekans aralığında gerçekleştirilmiştir. Malzemelerin elektriksel karakterizasyonları, cam altlıklar üzerine fotolitografi tekniği ile oluşturulan ve Cr/Au tabakalarından oluşan interdiijital elektrotlar üzerine ince filmlerinin hazırlanması suretiyle gerçekleştirilmiştir. İnterdiijital elektrot yapıları aşağıdaki işlemlerden geçirilerek elde edilmiştir.

İnterdiijital elektrot yapıları kaplanırken camların son derece temiz olması gerektiğinden camlar önce deiyonize su ve sıvı deterjan ile yıkandı. Daha sonra sodyum dikromat dihitrat ile yıkama, deiyonize su ile durulama, asetonla banyo, deiyonize su ile durulama, 95 ⁰C’de kurutma yapılmıştır.

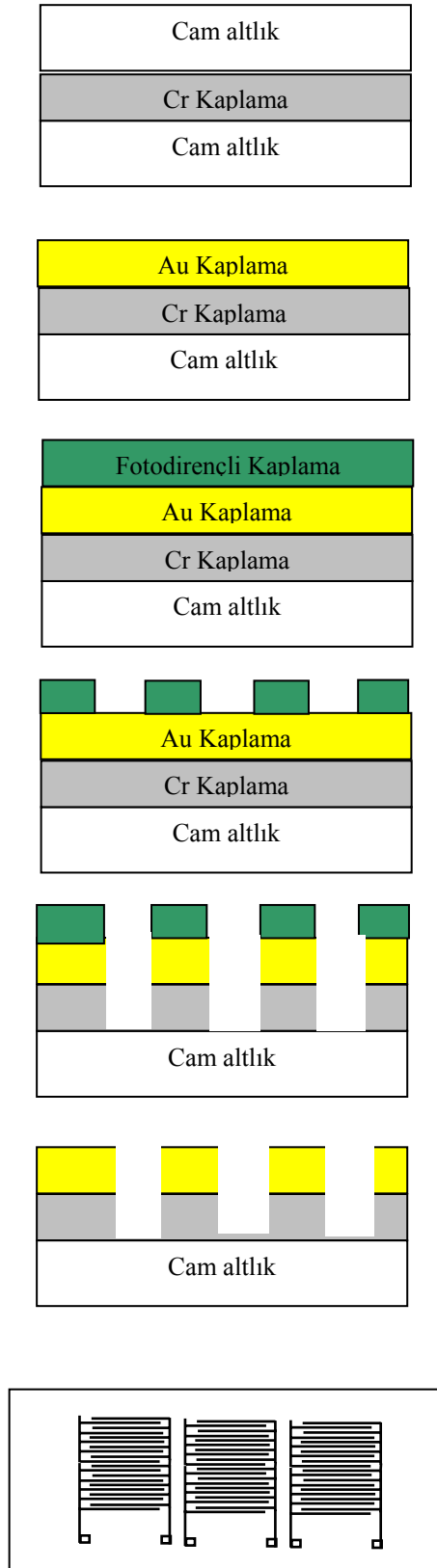
Metal kaplama işlemi ısı buharlaştırma yöntemiyle (EDWARDS Model 500 Kaplama Sistemi) gerçekleştirilmiştir. Temizlenen camlar sadece bir yüzeyi kaplanacak şekilde bir örnek tutucuya monte edildi. Cam ilk olarak 100 Å kalınlığında Cr daha sonra da 2000 Å kalınlığında Au kaplanmıştır.

Fotodirenç (Fotoresist) kaplama işlemi sarı ışıklı temiz bir odada gerçekleştirilmiş ve ışığa pozitif direnç gösteren fotodirenç kullanılmıştır. Kaplama işleminin ardından numune 80⁰C'ye ayarlanmış bir fırında 25-30 dakika muhafaza edilmiştir.

Pozlama işlemi IDT yapısındaki maskenin fotodirenç kaplı lam yüzeyine yerleştirilerek, 3-5 dakikalık bir süre ile 500W'lık bir ultraviyole ışık kaynağı altında gerçekleştirilmiştir.

Pozlama işleminden geçirilen kaplanmış lamlarda, önce üstteki Au tabakası özel bir Au aşındırma çözeltisi kullanılarak aşındırıldı. Daha sonra Cr tabakasını aşındırmak içinde 60-70⁰C'ye kadar ısıtılmış % 37'lik HCl kullanılmıştır. Böylece IDT yapısı elde edilmiştir.

Bu teknikle IDT oluşturma işlem basamakları Şekil 5.3'de blok olarak gösterilmiştir.

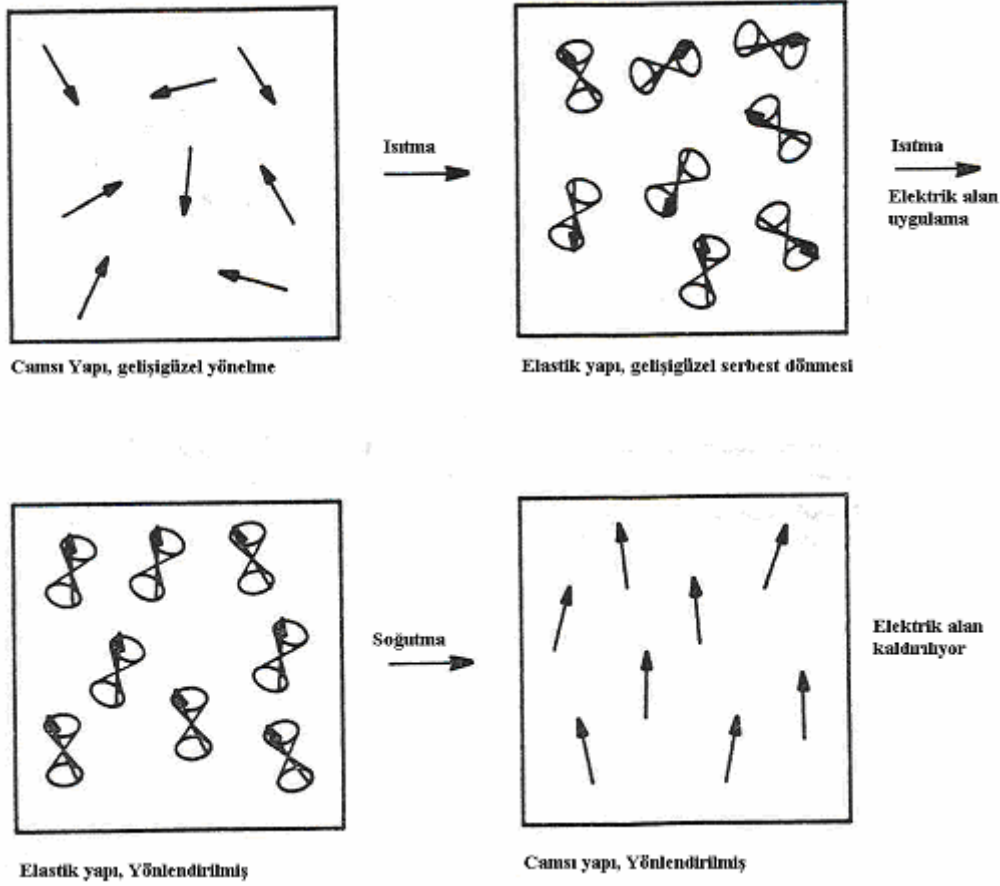


Şekil 5.3. Interdijital elektrotların eldesindeki işlem basamakları

Malzemeleri uygun çözücülerde çözmek suretiyle belirli konsantrasyonlardaki çözeltileri hazırlandı. IDT elektrot kaplı camlar bu çözeltilere daldırılarak ince filmler hazırlandı. Filmlerin ac elektriksel özellikleri de $40-10^5$ Hz frekans aralığında ve yine $290-420^0\text{K}$ sıcaklık aralığında frekansa bağlı iletkenlik, kapasite, direnç, reaktans ve empedans ölçmek suretiyle belirlenmiştir. Bu ölçümler bilgisayar kontrollü bir LCZ metre (Keithley Model 3330) ile karanlık bir ortamda ve 10^{-3} mbar vakum altında yapılmıştır. İnce filmlerin dc elektriksel özellikleri de yine karanlık ortamda yine bilgisayar kontrollü bir elektrometre (Keithley Model 617) yardımıyla belirlenmiştir.

5.10. Elektriksel Kutuplanma

Şekil 5.4'de elektriksel kutuplama aşamaları çizilen DAN molekülleri uzun PC molekül zincirleri arasında gelişi güzel bir yönelimde bulunduğundan bu filmler merkezi simetriye sahiptirler [31]. Merkezi simetri elektriksel kutuplama yöntemiyle kırılmaktadır. Bu yöntem ince filmin polimerin T_g sıcaklığına kadar ısıtılması ve bu sıcaklıkta elektrik alanının uygulanması ve de elektrik alanı varken sıcaklığın düşürülmesi esasına dayanır.



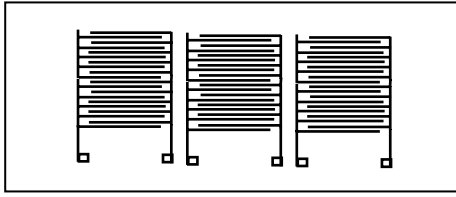
Şekil 5.4. Elektriksel kutuplama aşamaları

5.11. Fotoiletkenlik

Literatürde yönlendirilmiş [PcSi(eda)]n-PVDF ince filmlerdeki foto iletkenlik duyarlılığının (fotosensitivite) elektrik alanı uygulanmadan hazırlanmış [PcSi(eda)]n-PVDF ince filmlerden daha yüksek olduğu Hong-Zheng Chen ve arkadaşları [27,28] tarafından gösterilmiştir. Bu çalışma doğrultusunda polimer içinde yönlendirilmiş DAN moleküllerinin fotoiletkenliği artırabileceğini varsayımı ile karşılaştırmalı olarak hem kutupsuz hem de kutuplu DAN + PC numunelerinde fotoiletkenlik ölçümü yapıldı.

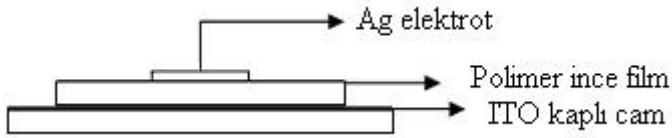
Fotoiletkenlik ölçümünde iki tip elektrot düzenlenimi kullanılmıştır.

a) Elektrotların cam yüzeye kaplandığı, IDT elektrot sistemi Şekil 5.5'de görülmektedir.



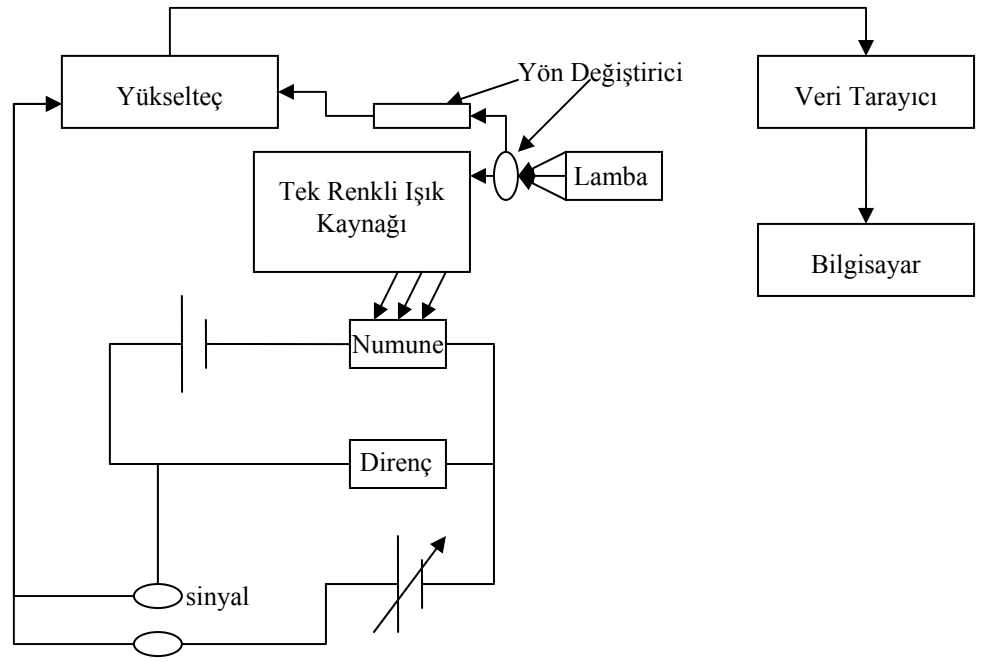
Şekil 5.5. Interdijital elektrot sistemi

b) ITO kaplı cam üzerinde bulunan DAN + PC numune üzerine kaplanmış gümüş elektrot sistemi Şekil 5.6'da görülmektedir.

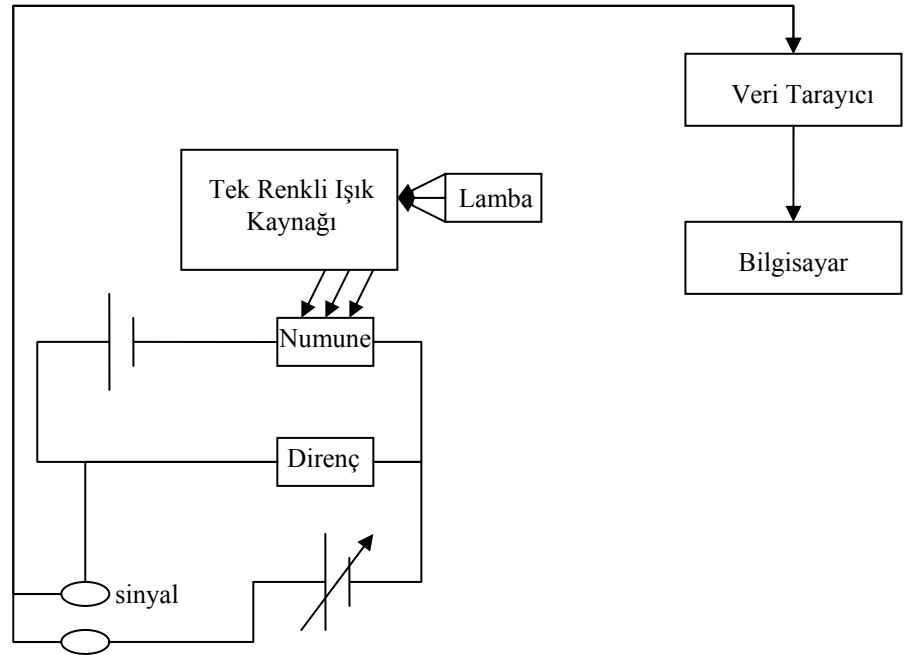


Şekil 5.6. Düşey elektrot sistemi

Şekil 5.7'de Ac fotoiletkenlik ölçüm deney düzeneği ve Dc fotoiletkenlik deney düzeneği görülmektedir. Ac ve Dc fotoiletkenlik ölçüm deney düzeneğinin çalışma prensibi şu şekildedir. Tek renkli ışık kaynağından (monokromatör) çıkan ışık, numunenin üzerine düşürülmektedir. Numunenin iletkenliği değişir ve numuneye seri bağlı direnç üzerindeki gerilim ölçülmektedir. Bu ölçüm ac ve dc rejimlerinde gerçekleştirilebilir. Ac rejim için üzerine düşen ışığın şiddeti yön değiştirici (chopper) kullanarak çeşitli frekanslara değiştirilmektedir. Seri dirençten alınan sinyal yükselteç (lock-in amplifier) tarafından güçlendirilmektedir. Alınan sinyaller veri tarayıcı (datascan) ve bilgisayar yardımı ile dalga boyuna bağlı grafiğe dönüştürülmektedir. Dc rejim için ise seri dirençten elde edilen sinyal doğrudan veri tarayıcıya gönderilmektedir.



a)



b)

Şekil 5.7. a) Ac fotoiletkenlik ölçüm deney düzeneği, b) Dc fotoiletkenlik deney düzeneği

Numuneye zenon kaynağından ışık gönderilip hem ac fotoiletkenlik ölçüm deney düzeneği hem de dc fotoiletkenlik deney düzeneği formunda ac ve dc iletkenliğin olup olmadığına bakıldı.

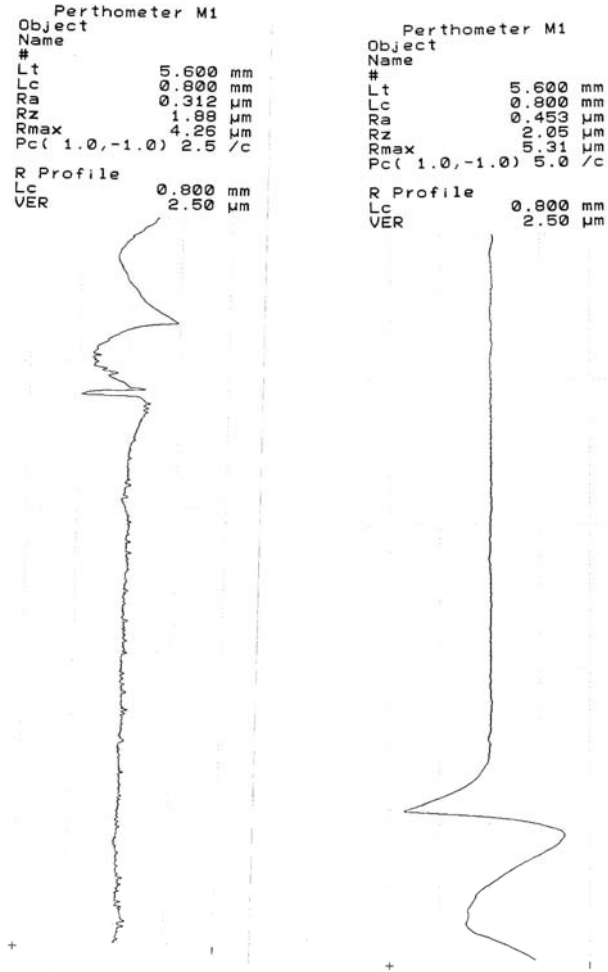
BÖLÜM 6. SONUÇLAR VE YORUM

Bütün numuneler daldırma yöntemi ile hazırlandı. Döndürme yöntemi ile hazırlanan numuneler çözeltinin cam altlığına yapışmamasına bağlı olarak homojen yüzey elde edilemediğinden dolayı, döndürme yöntemiyle film kaplamasından vazgeçildi.

6.1. Kalınlık Ölçümü

Şekil 6.1'de Yüzey pürüzlülüğü (Perthometer) yöntemiyle ölçülen değerler 4-5 μm civarlarında olduğu görülmektedir. Bu iki numune de katkı oranları aynı olan PC filmlerdir.

Kalınlığı karşılaştırmak için uygulanan kalıplama (Moulding) yönteminde, ince film ile reçine kimyasal tepkimeye girince ölçümden vazgeçildi.

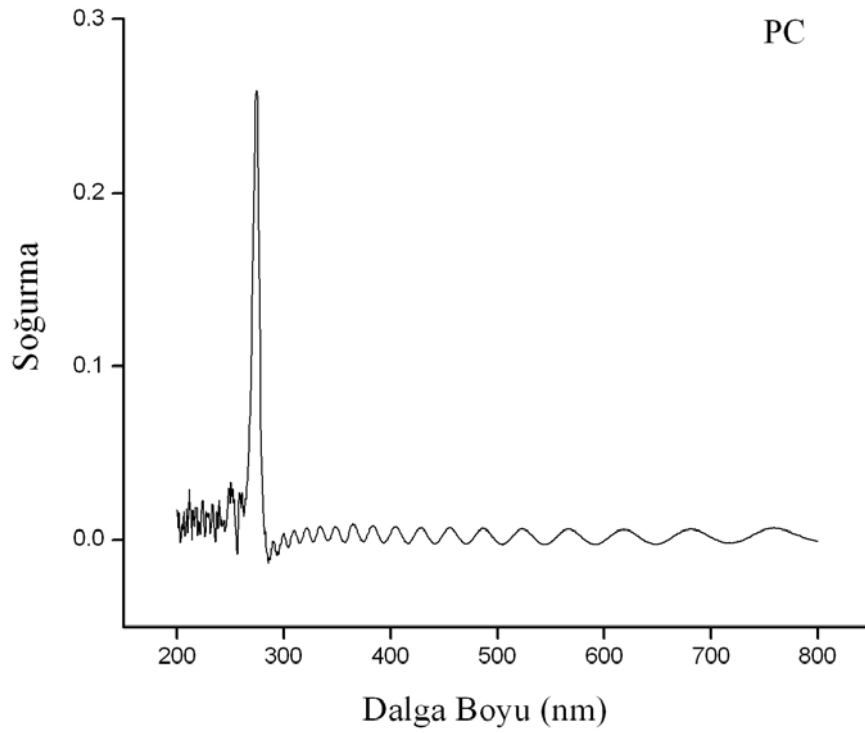


Şekil 6.1. Yüzey pürüzlülüğü (Perthometer) yöntemiyle kalınlık ölçümü sonucu

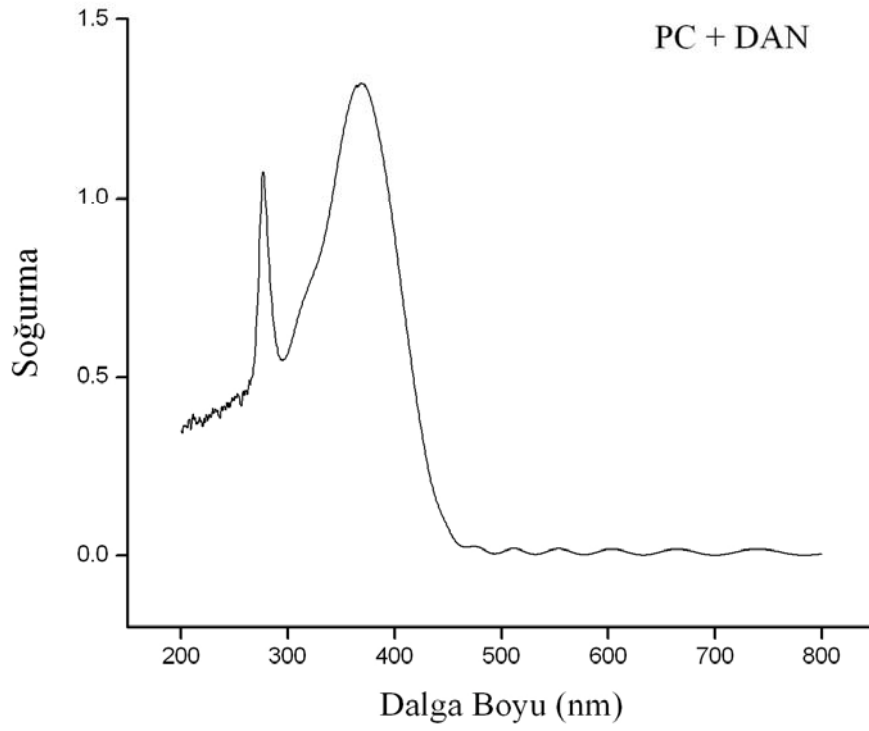
6.2. Kırılma İndisi Ölçümü

Soğurma yöntemi kırılma indisi tespitinde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir [30,32]. Filmlerin UV-görünür bölge soğurma spektrumları Shimadzu UV-2401 PC UV-Visible recording spektrometresi kullanılarak elde edildi. Şekil 6.2 bir PC numunenin soğurma grafiği, Şekil 6.3 bir PC + DAN numunenin soğurma grafiği, Şekil 6.4 bir PC + DAN + Pc numunenin soğurma grafiği ve Şekil 6.5 bir PC + Pc numunenin soğurma grafiği görülmektedir. Her bir numunenin soğurma spektrumu

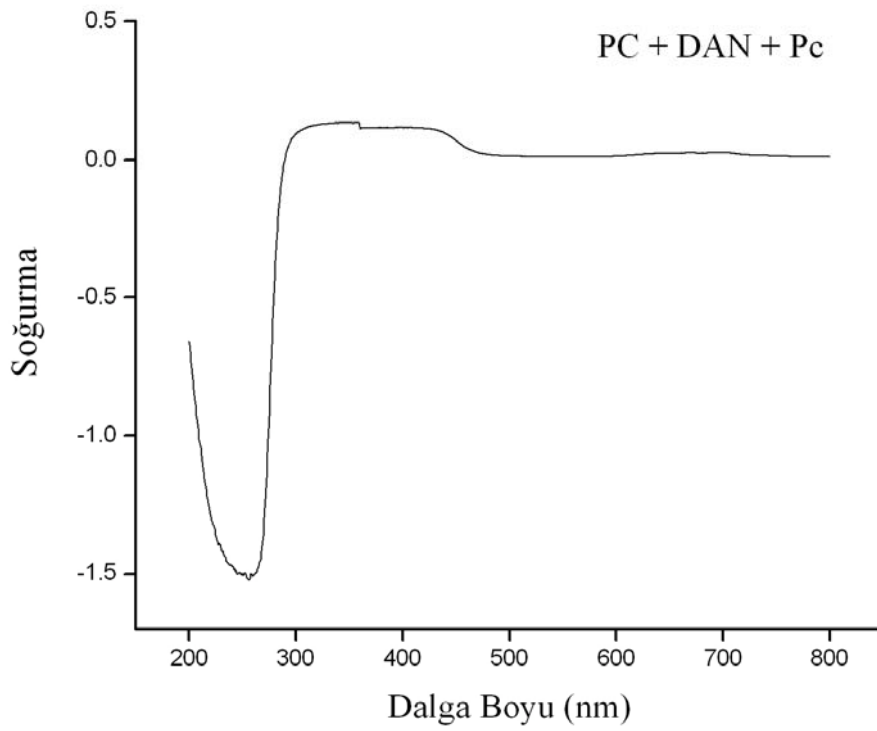
katkı maddesine göre değişim göstermektedir. Dalga boyuna göre soğurma spektrumunda ardışık pikler elde edilmektedir. Madde miktarına, film yüzeyinin homojenliğine bağlı olarak soğurma spektrumundaki pikler görülebilmekte veya görülmemektedir.



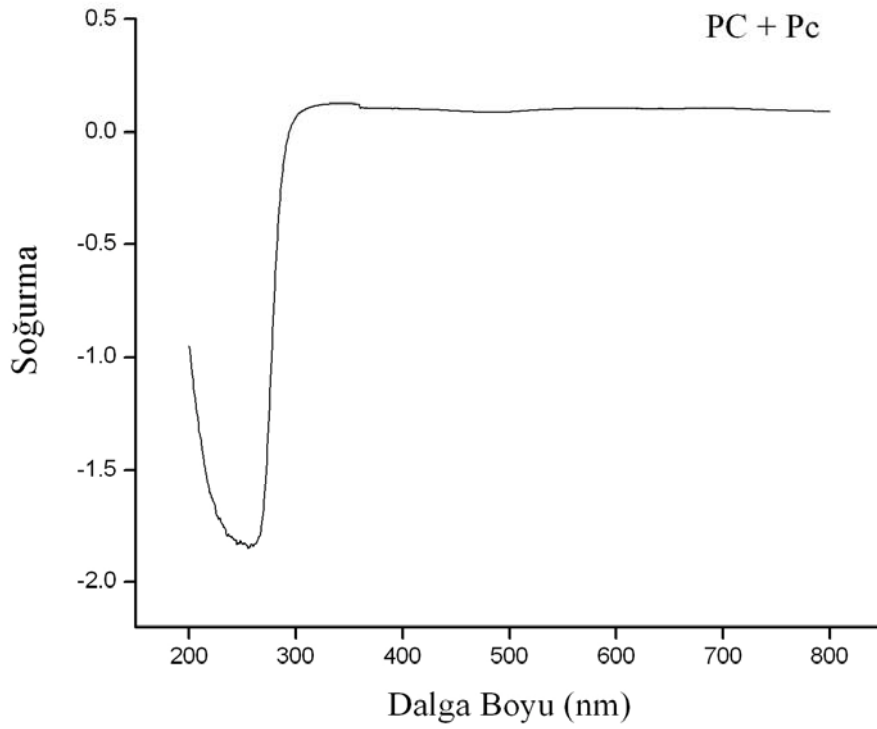
Şekil 6.2. Bir PC numunenin soğurma grafiği



Şekil 6.3. Bir PC + DAN numunenin soğurma grafiği



Şekil 6.4. Bir PC + DAN + Pc numunenin soğurma grafiği



Şekil 6.5. Bir PC + Pc numunenin soğurma grafiği

Katkısız PC ile DAN katkılı PC numunelerinde pikler görülmekte, Pc katkılı PC ile PC + DAN + Pc numunesinde ise görülememiştir. Bu numunelerin kırılma indisi prizma çiftlenimi yöntemi [33] kullanılarak $\lambda = 632.8$ nm dalga boyunda ölçüldüğü için, burada kırılma indisi hesaplamaları bu dalga boyunda yapıldı. Bulunan değerler Tablo 6.1'de verilmiştir.

Tablo 6.1. PC, PC + DAN, PC + DAN + Pc ve PC + Pc numunelerinin $\lambda = 632.8$ nm'deki kırılma indisleri

	PC	PC + DAN	PC + DAN +Pc	PC + Pc
1. Numune	1.20121	1.22991	1.3627	1.98325
2. Numune	1.31445	1.34713	1.20785	1.55109
3. Numune	1.07084	1.25331	1.40995	1.18381

Prizma çiftlenimi yönteminde PC + DAN numuneleri için ölçülen değerler $n = 1.58$ ($\lambda = 632.8$ nm) olmasına karşın bizim hesapladığımız değerler $n = 1.30$ civarındadır. Burada ölçülen değerler literatür değerleri ile karşılaştırıldığında 0.28'lik bir fark gözükmemektedir. Bu farkın soğurma spektrumu alınan numunelerin her iki tarafının da film ile kaplı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

6.3. Geçirgenliğin Bulunması

Katkısız polimer numune, DAN katkılı numune ve de Pc katkılı polimer numunenin geçirgenlikleri de ölçülüp karşılaştırıldı. Geçirgenliğin en fazla katkısız polimerde, sonra DAN katkılı polimerlerde ve en düşüğe Pc katkılı polimerde olması beklenir. Tablo 6.2'den görüleceği gibi Pc katkılı polimerde beklediğimiz sonuç görülmemiştir. Bunun sebebinin DAN'ın %10 oranında katkılanması ve Pc % 0.1 oranında katkılanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Film yüzeyinin homojen olup olmadığını tespit etmek için, aynı filmin farklı yerlerinde geçirgenlik ölçümü yapıldı. Elde edilen sonuçlar Tablo 6.2'de görülmektedir.

Tablo 6.2. Numunelerin geçirgenlik sonuçları

Numune	PC	PC + DAN	PC + Pc
1. Konum	%90	%86	%88
2. Konum	%89	%87	%90
3. Konum	%92	%86	%88

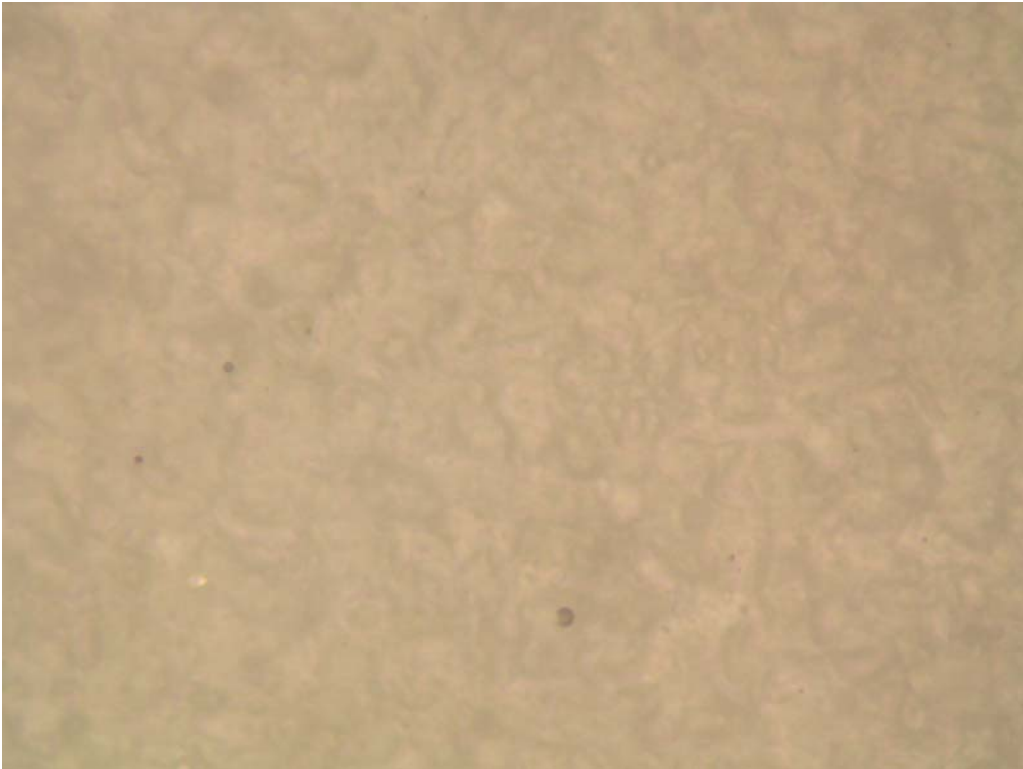
Bu sonuçlara göre film yüzeyinin pek de homojen olmadığı görülmektedir. Film yüzeyinin homojen olması durumunda aynı film için farklı noktalarda ölçülen geçirgenliklerin özdeş olması gerekmektedir.

6.4. Film Yüzeylerinin Homojenliğinin Optik Mikroskopla Testi

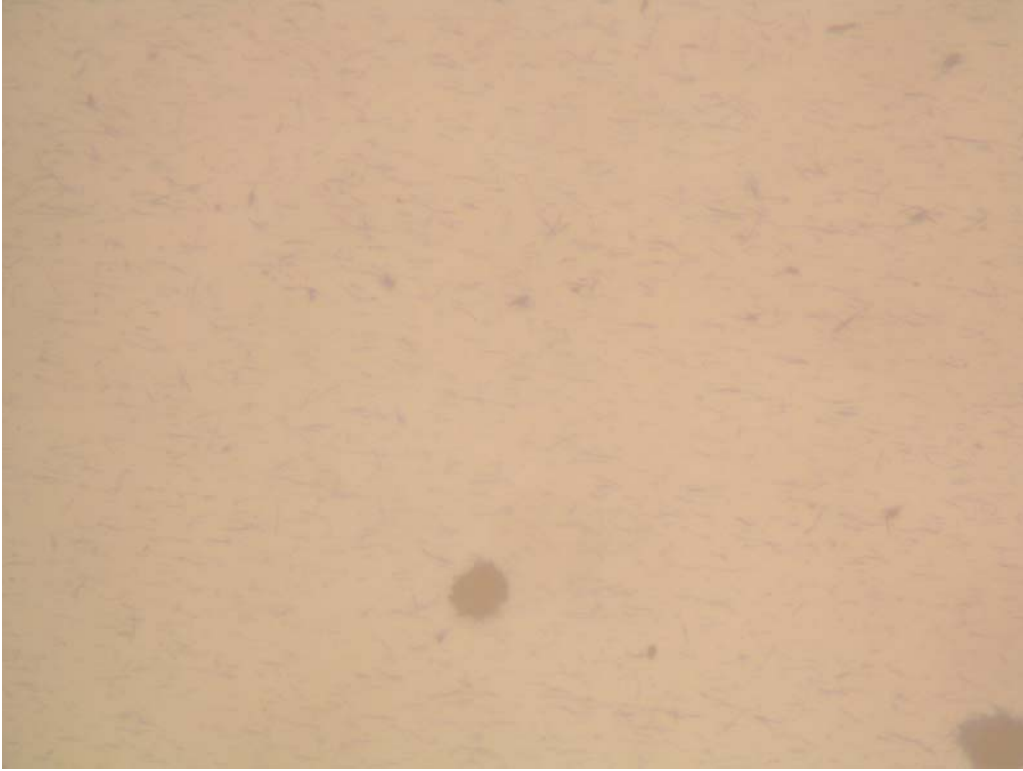
Numunelerin mikroskop görüntüleri incelendiğinde toz türünden veya çözünmemiş topak şeklinde maddeler olduğu tespit edilmiştir. Düşük katkı oranına rağmen Pc DAN kadar çözünmemiştir. Çubuk şeklinde kristal yapıda kaldığı tespit edildi. Çözeltilinin filtre edilememesi film yüzeyinin homojen olmamasını doğurmuştur. Topaklanmanın nedeni ise film hazırlandığında dinlendirildiğinden çözücü maddenin bir süre sonra uçmasıdır. Şekil 6.6'da PC filmin cam ile sınır çizgisi halindeki mikroskop görüntüsü, Şekil 6.7'de PC + DAN, Şekil 6.8'de PC + Pc ve Şekil 6.9'da PC + DAN + Pc filmin mikroskop görüntüsü görülmektedir. Bu görüntülerin hepsi 10X büyütmede çekilmiştir.



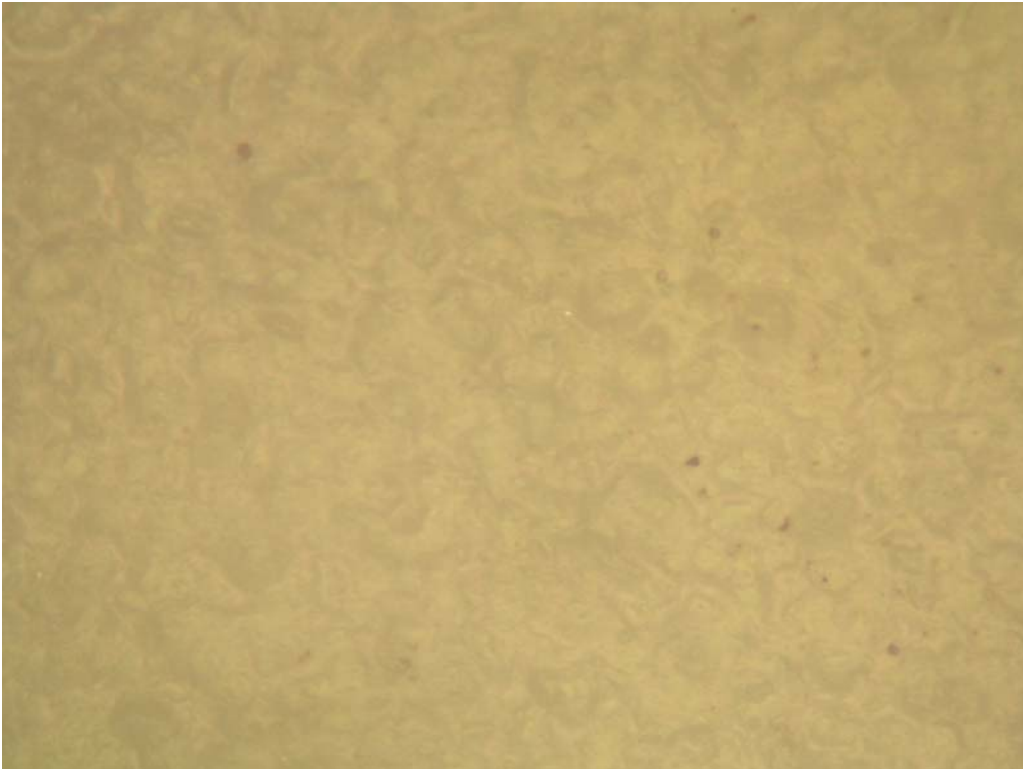
Şekil 6.6. PC filmin cam ile sınır çizgisi halindeki mikroskop görüntüsü



Şekil 6.7. PC + DAN filmin mikroskop görüntüsü



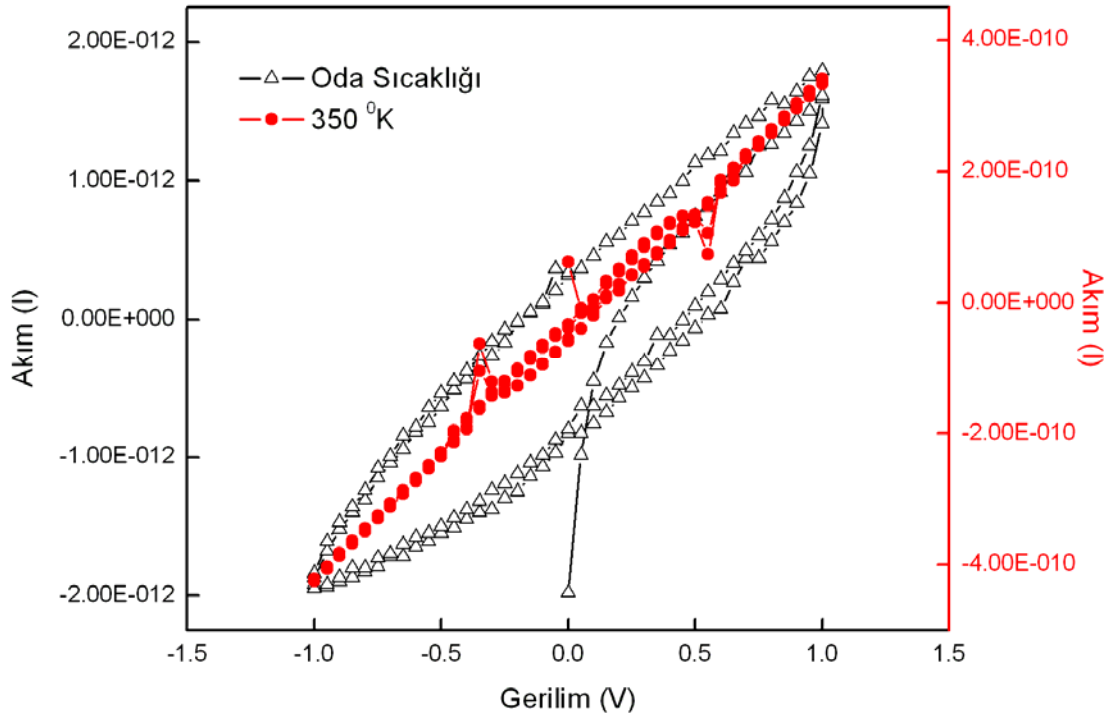
Şekil 6.8. PC + Pc filmin mikroskop görüntüsü



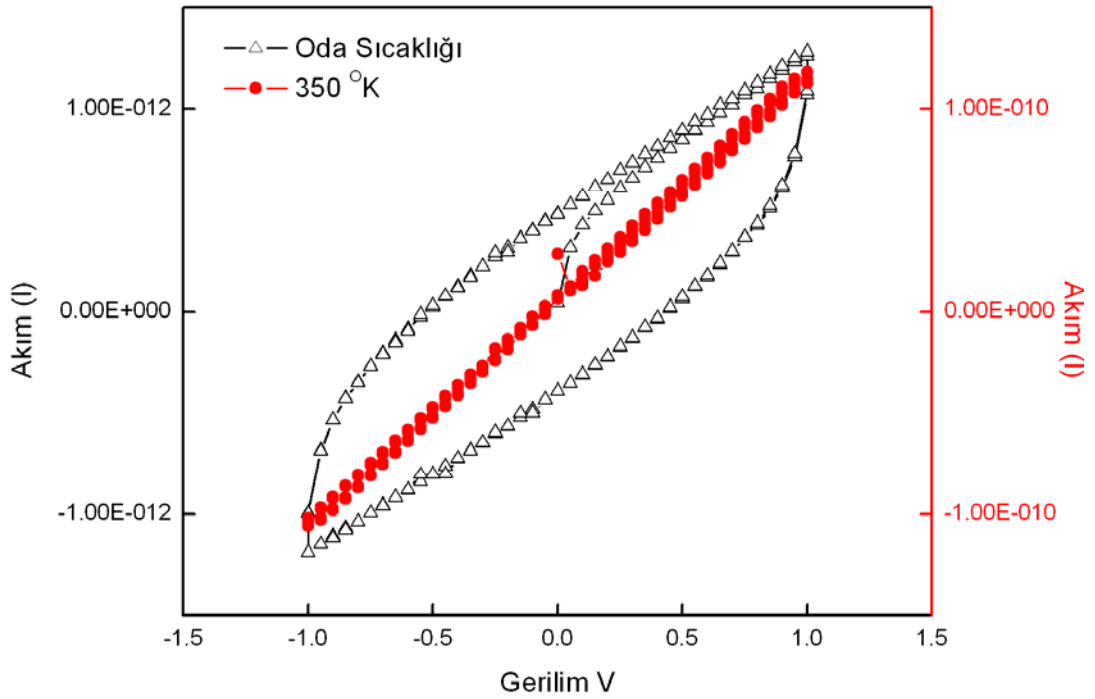
Şekil 6.9. PC + DAN + Pc filmin mikroskop görüntüsü

6.5. Dc Ölçümlerden Elde Edilen Sonuçlar

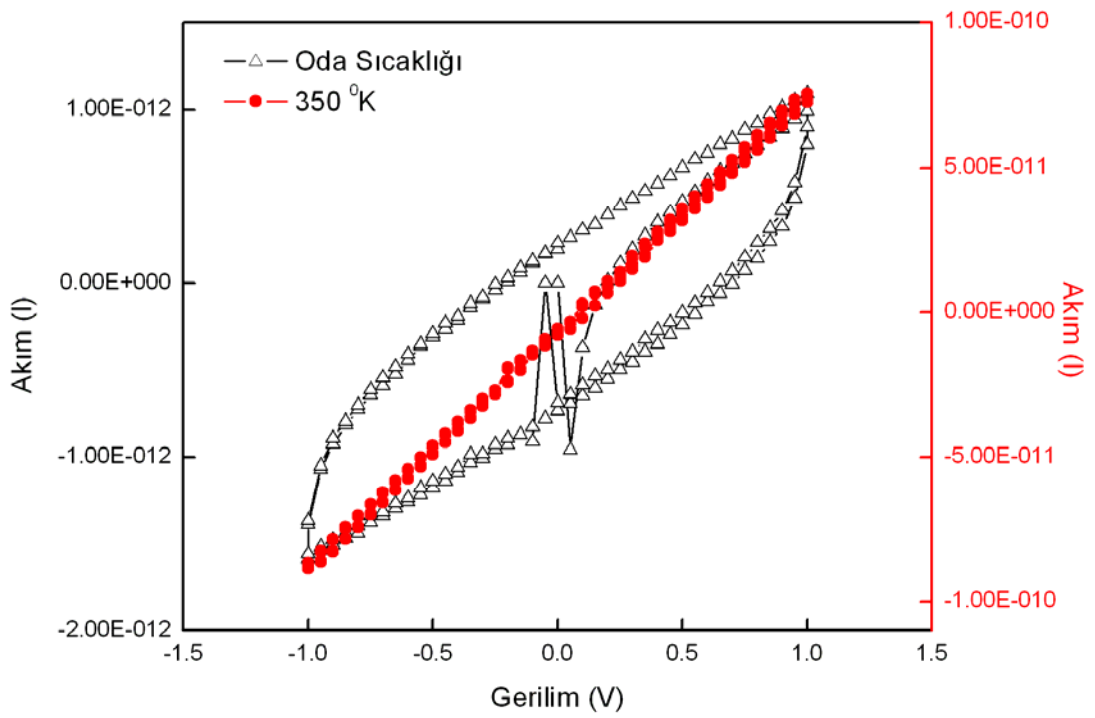
İnce filmlerin dc elektriksel özellikleri 290⁰K ile 420⁰K sıcaklık aralığında akım-gerilim (I-V) karakteristikleri ölçülmek suretiyle belirlenmiştir. Bu ölçümlerden elde edilen sonuçlar aşağıda açıklanmıştır. İncelenen filmlerden DAN katkılı PC filmin oda sıcaklığında ve 350⁰K'de -1 Volt ile +1 Volt aralığında ölçülen I-V karakteristikleri Şekil 6.10'da gösterilmiştir.



Şekil 6.10. DAN katkılı PC filmin oda sıcaklığında ve 350⁰K'de ölçülen I-V karakteristikleri

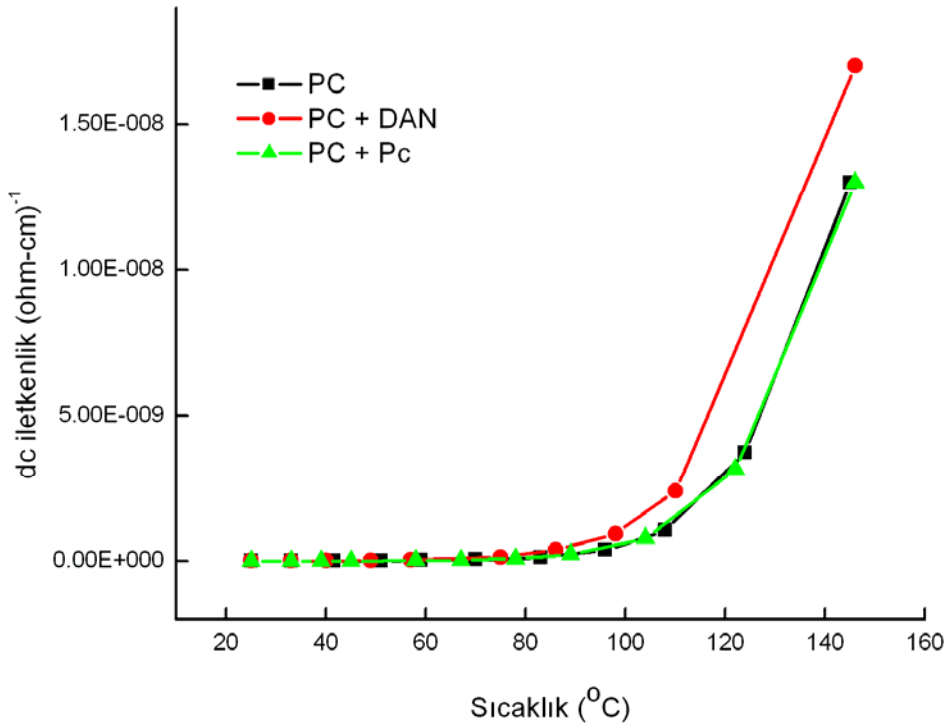


Şekil 6.11. PC filmin oda sıcaklığında ve 350°K 'de ölçülen I-V karakteristikleri



Şekil 6.12. Pc katkılı PC filmin oda sıcaklığında ve 350°K 'de ölçülen I-V karakteristikleri

Şekil 6.10'dan açıkça görülebileceği gibi DAN katkılı PC filmin oda sıcaklığındaki I-V karakteristiğinde büyük bir histerisis etkisi gözlemlenirken artan sıcaklıkla histerisis etkisinin ortadan kalktığı ve malzemenin omik davranış gösterdiği görülmüştür. Şekil 6.11 ve Şekil 6.12'den görüleceği gibi incelenen diğer filmlerde de düşük sıcaklıklarda histerisis etkisi gözlemlenirken artan sıcaklıkla histerisis genişliğinin azaldığı ve belirli bir sıcaklıktan sonra ortadan kalktığı gözlemlenmiştir [34]. Filmlerin dc iletkenliklerinin sıcaklığa bağlılığının incelenmesinden elde edilen sonuçlar ise Şekil 6.13 ve Şekil 6.14'de gösterilmiştir.



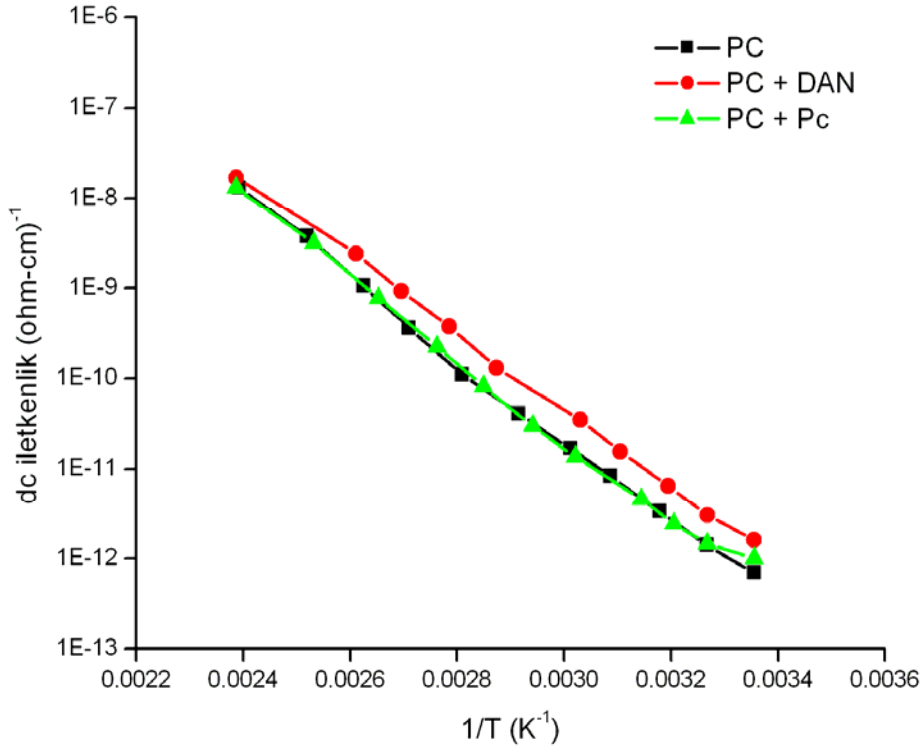
Şekil 6.13. Filmlerin dc iletkenliklerinin sıcaklıkla (°C) değişimi

Şekil 6.13'den de görüleceği gibi katkısız PC film ile Pc katkılı filmin aynı sıcaklık iletkenlik karakteristiği gösterdiği görülmektedir. DAN katkılı filmin iletkenliğinin katkısız PC film ile Pc katkılı filmlerden daha yüksek olduğu görülmektedir.

Katkısız PC ile Pc katkılı PC filmlerin sıcaklık-iletkenlik karakteristiklerinin çok benzer olması düşük katkılama oranından (0.001) kaynaklandığı söylenebilir. Düşük

katkılama oranı iletkenliği değiştirmemiştir. Burada DAN katkılı filmlerde iletkenliğin artış sebebi içine katkılanan moleküllerin katkı oranına bağlı olarak (DAN %10 oranında katkılı, Pc % 0.1 oranında katkılı.) bir değişim görülmektedir. DAN'ın oranı 100 kat daha büyük olduğundan hopping prosese göre iletkenlik artar.

şekil 6.13'de sıcaklık dc iletkenlik grafiğinde iletkenlikteki artış 100°C civarında olduğu görülmektedir ki bu sıcaklık %10 katkılı DAN + PC filmin T_g sıcaklığına tekabül etmektedir [12]. T_g sıcaklığında moleküler hareket artacağından iletkenliğin de artması beklenir.



şekil 6.14. Filmlerin dc iletkenliklerinin sıcaklıkla ($^{\circ}\text{K}^{-1}$) değişimi

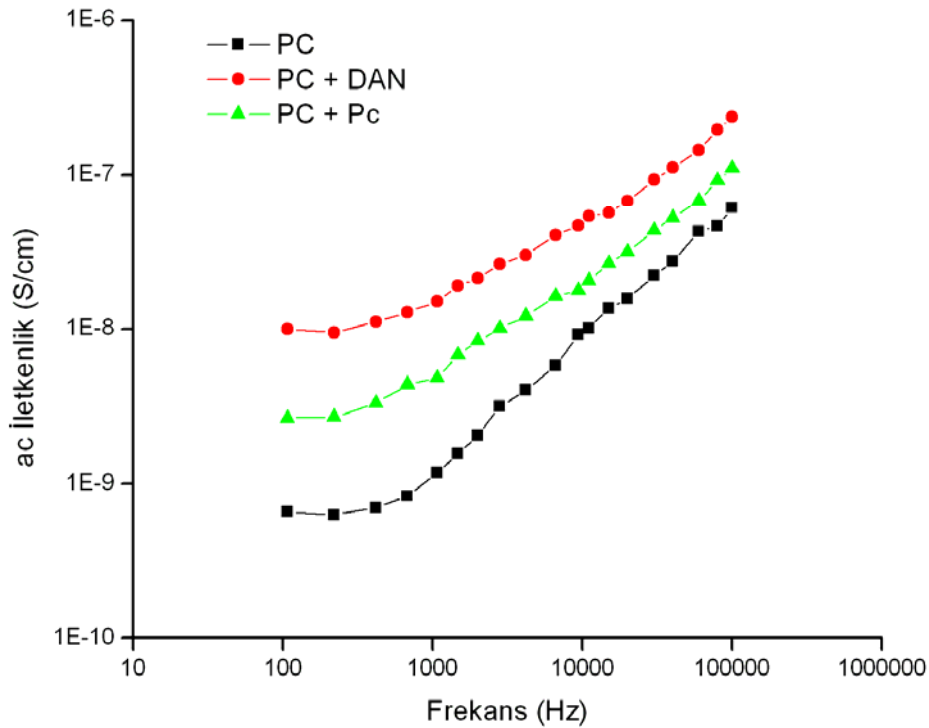
şekil 6.14'den açıkça görülebileceği gibi filmlerin dc iletkenliğin Arrhenius grafiğinin ($\sigma_{dc}-1/T$) tek eğimli bir doğrudan olduğu görülmüştür. Bu da filmlerde tek bir iletim mekanizmasının etkin olduğunu, iletkenliğe safsızlık gibi nedenlerden kaynaklanan bir katkının gelmediğini göstermektedir. Ayrıca, polymer ve Pc'li filmlerin sıcaklıktan etkilenmelerinin aynı olduğu görülmüştür. Filmlerin dc

iletkenliklerinin sıcaklığa bağlılığından elde edilen sonuçlara genel olarak bakıldığında dc iletkenliğin,

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp(- E_A/kT) \quad (6.1)$$

şeklinde ifade edilebileceği görülmektedir. Burada, σ_0 bir sabit, E_A ısıl uyarım enerjisi, T sıcaklık, k 'da Boltzmann sabitidir. Filmlerin aktivasyon enerjileri, Şekil 6.14'deki grafiklerin denklem (6.1)'e fit edilmesinden hesaplanmış ve aktivasyon enerjileri DAN için 0.80 eV, PC için 0.84 eV, Pc'li içinde 0.82 eV olarak hesaplanmıştır.

Hazırlanan filmin $40 \cdot 10^5$ Hz frekans aralığında ve $290 \cdot 420^0K$ sıcaklık aralığında gerçekleştirilen frekansa bağlı ac iletkenlik ölçümlerinden 355^0K 'deki sonuçlar her bir film için Şekil 6.15'de gösterilmiştir. Şekil 6.15'den görüleceği gibi 355^0K 'de ölçülen ac iletkenlik değerlerinin düşük frekanslarda neredeyse frekanstan bağımsızken, artan frekansla daha hızlı değiştiği gözlemlenmiştir.



Şekil 6.15. Örneklerin 355^0K 'de ölçülen ac iletkenliklerinin frekansla değişim

Ayrıca, ac iletkenliğin sıcaklığa bağıllığının da düşük ve yüksek frekans bölgelerinde farklı oluşu görülmüştür. Düşük frekanslarda iletkenlik sıcaklıkla daha hızlı değişirken yüksek frekanslarda iletkenlik sıcaklığa daha az bağımlı hale geldiği görülmüştür. Ayrıntılı bir literatür taramasından görülmüştür ki düzensiz katılardaki ölçülen toplam ac iletkenliğin aşağıda verilen, biri frekanstan bağımsız biri de frekansa bağımlı olmak üzere, iki bileşenden oluştuğu ve

$$\sigma_T(\omega, T) = \sigma_{dc} + \sigma(\omega) \quad (6.2)$$

şeklinde verilebileceği görülür. Burada iletkenliğin frekansa bağı olan kısmı, $\sigma(\omega)$,

$$\sigma(\omega) = A\omega^s \quad (6.3)$$

şeklinde verilir. Burada, A bir sabit, ω açısal frekans, frekansın üssü olan s ise sıcaklığa bağı bir parametredir.

$A\omega^s$ şeklindeki frekansa bağı iletkenliğin mekanizmasını açıklamada kullanılan değişik modeller vardır. Bu modellerin hemen hepsi “çift yaklaşıklığına” dayanır. Bu yaklaşımda, yüklerin hareketinin bir site çifti (elektronların bulunduğu enerji seviyeleri) ile sınırlı olduğunu bir durulma olayında çoklu sıçramaların olmayacağını kabul eder. Ayrıca bu yaklaşımda, bir site çifti arasında hareket eden bir taşıyıcının dielektrik cevabının Debye tipinde olduğu, durulma zamanının siteler arasındaki uzaklık ve engel yüksekliği gibi rasgele bir değişkenin exponansiyel bir fonksiyonu olduğu kabul edilir. Dolayısıyla, genel olarak ac iletkenliği hesaplayabilmek için üç temel büyüklüğün bilinmesi gerekir. Bu büyüklükler, polarizebilite α , durulma zamanı için dağılım fonksiyonu $n(\tau)$, ve keyfi değişken ξ cinsinden tanımlanan durulma zamanıdır.

Organik malzemelerde iletkenliğin frekansa bağıllığının açıklamasında yaygın olarak kullanılan ve çift yaklaşıklığına dayanan iki model vardır. Bunlar Kuantum mekaniksel tünelleme ve bağılaşımli engel sıçrama modelleridir. Kuantum mekaniksel tünelleme modelinde elektron transferlerinin gerçekleştiği sitelerin rasgele dağılım gösterdiği kabul edilir ve durulma zamanı, τ ,

$$\tau = \frac{\tau_0 \exp(2\alpha R)}{\cosh(\Delta / 2kT)} \quad (6.4)$$

ifadesiyle verilir. Bu modelde ayrıca, verilen bir ω frekansındaki tünelleme uzaklığı $R(\omega)$,

$$R(\omega) = \frac{1}{2\alpha} \ln(1/\omega\tau_0) \quad (6.5)$$

ifadesi ile verileceği kabul edilir. Bu kabuller altında kuantum mekaniksel tünelleme modelinde ac iletkenliğin gerçek bileşeni $\sigma_1(\omega)$,

$$\sigma_1(\omega) = \frac{\pi^2 e^2 kT}{12\alpha} N^2(E_f) \omega R_\omega^4 \quad (6.6)$$

şeklinde dir. Frekansın üssü olan s parametresi ise,

$$s = 1 - \frac{4}{\ln(\omega\tau_0)} \quad (6.7)$$

şeklinde dir ve görüleceği gibi sıcaklıktan bağımsızdır.

Ac iletkenliğin frekansa bağıllığını açıklamada kullanılan diğer model olan bağlaşımlı engel sıçrama modeline göre ise verilen bir frekans için durulma zamanı,

$$\tau = \frac{\tau_0 \exp(W / kT)}{\cosh(\Delta / 2kT)} \quad (6.8)$$

ifadesi ile verilir. Bu model, ac iletkenliğin

$$\sigma_1(\omega) = \frac{1}{24} \pi^3 N^2 \varepsilon \varepsilon_0 \omega R_\omega^6 \quad (6.9)$$

ifadesi ile frekansın üssü olan s parametresinin de

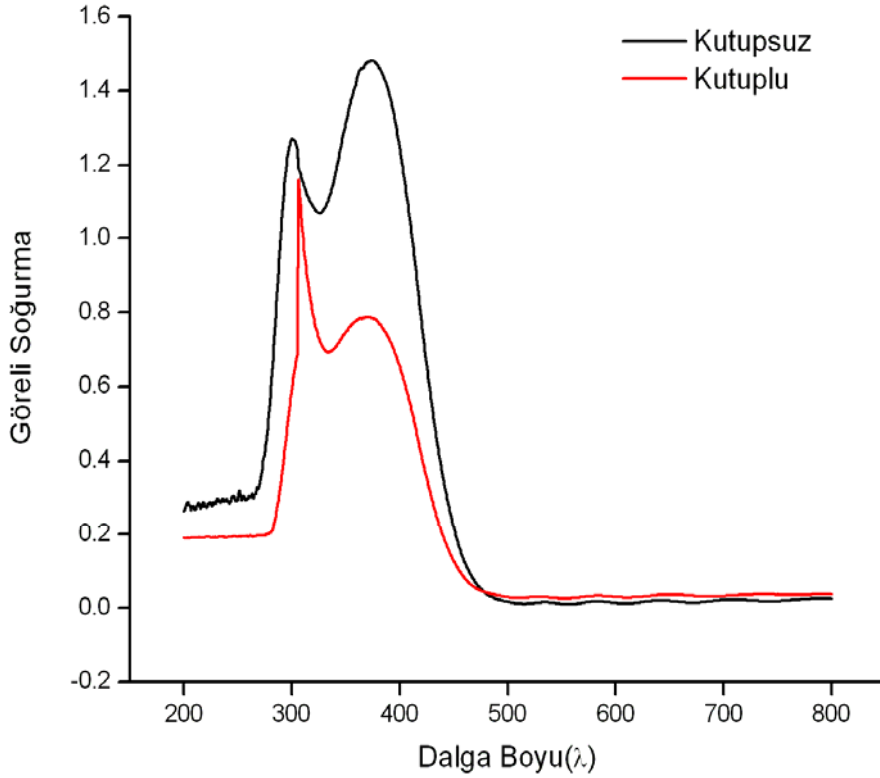
$$s = 1 - \frac{6kT}{W_{OB} + kT \ln(\omega\tau_0)} \quad (6.10)$$

şeklinde verildiği kabul edilir.

Ölçülen ac iletkenliğin ve buradan elde edilen verilerden hesaplanan parametreler yukarıda bahsedilen modellerin öngörülerıyla karşılaştırılması sonucunda, incelenen malzemelerin ince filmlerinde ac iletkenliğin frekansa bağlılığının bağlaşımlı engel modelinin öngörülerıyla uyum içinde olduğu görülmüştür. Uyumu görmek için formüllerdeki frekansın üssü olan s parametresi incelenmiştir. s parametresi logaritmik iletkenlik–frekans grafiğinin eğiminden hesaplanır. s parametrelerini her bir sıcaklıkta frekansa bağlı olarak ölçülen iletkenlik grafiklerinin eğiminden hesaplandı ve sonuçta bu s parametresinin sıcaklığa bağlı olduğunu ve artan sıcaklıkla azaldığı görüldü. s 'nin sıcaklıkla bu şekilde değişimi iletkenliğin bağlaşımlı engel modeline göre gerçekleştiğini gösterdi.

6.6. Elektriksel Kutuplanma

DAN katkılı PC filmlerin elektriksel kutuplamadan önce ve sonra UV-görünür bölge spektrumu alındı. Bu spektrum Şekil 6.16'da görülmektedir. Şekle bakıldığında kutuplanmış numunenin soğurmasında azalma gözükmemektedir. NLO molekülleri elektrik alan doğrusunda yöneldikleri için ışıqla etkileşmeleri daha az olacağından kutuplu numunenin soğurma pikinin kutupsuz numuneninkinden daha düşük değerde olduğu görülür. Ayrıca kutuplanmış numunelerde soğurmanın azalması NLO moleküllerinin kutuplandığına bir delildir. Kutupsuz numunede 374 nm'deki soğurma pikinin değeri 1,4819 ölçülmüştür. Kutuplu numunede ise 0,7855'e düşmüştür.



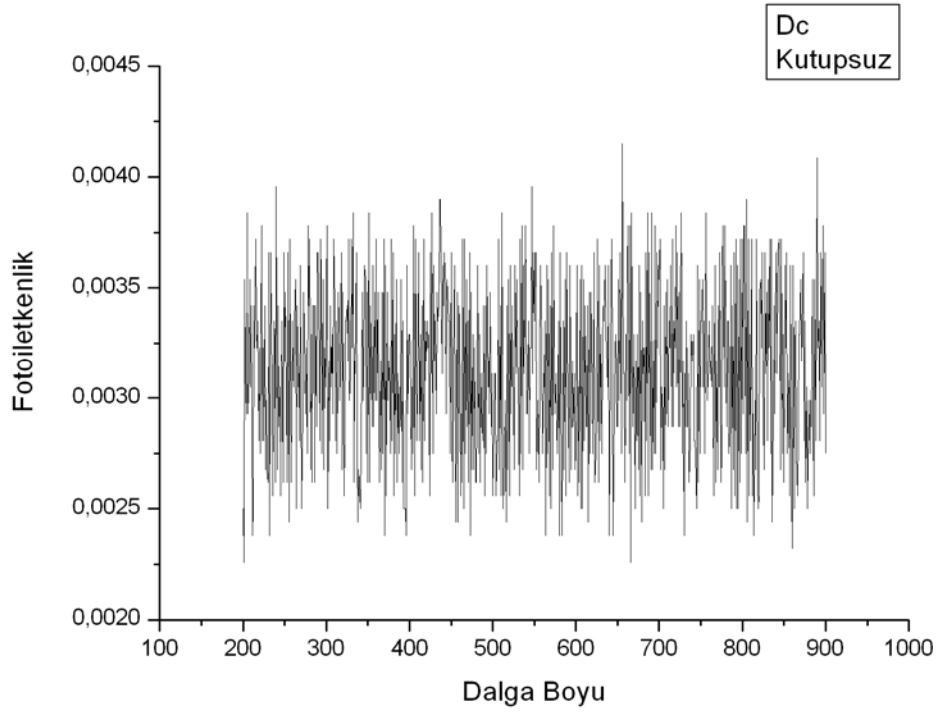
Şekil 6.16. DAN + PC ince filmlerin UV-görünür bölge spektrumu

Kutuplu numunelerin 2. derece lineer olmayan optiksel etki gösterdiği tespit edilmiştir [35,36].

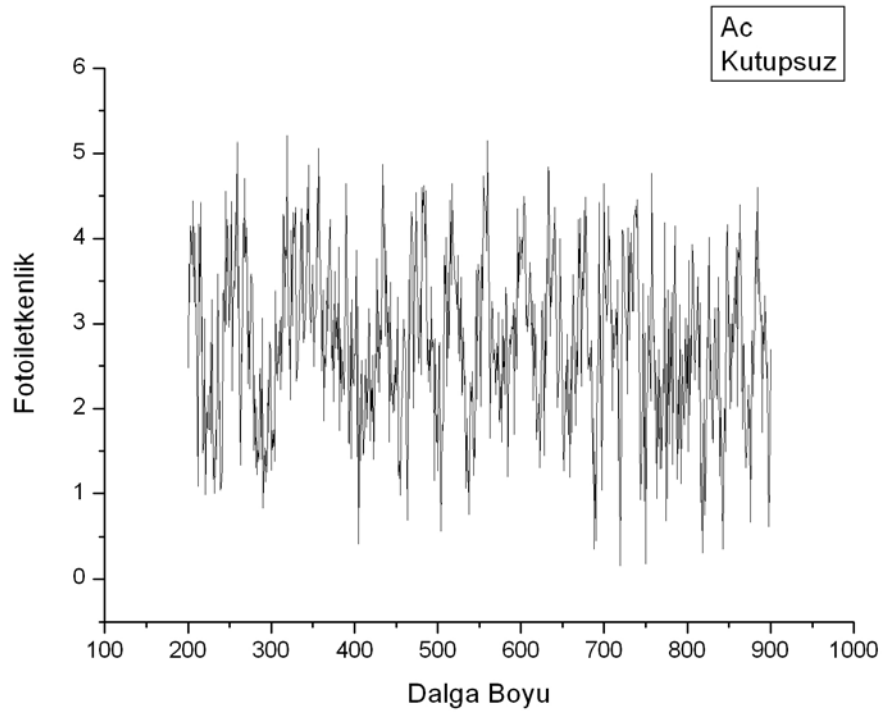
6.7. Fotoiletkenlik

IDT elektrodlü numunelerin fotoiletkenliğinin tespiti için kızıl ötesinden başlayıp mor ötesine doğru 5V'luk enerjili ışık gönderildi. Sistemimizin fotoiletkenlik cevabı olumsuz oldu. Daha sonra enerji 20V'la değiştirildi. Cevap yine olumsuzdu. Beyaz ışık olarak yani tüm spektrum alanı birden gönderildi. Fotoiletkenlik cevabı alınamayınca deneyden vazgeçildi.

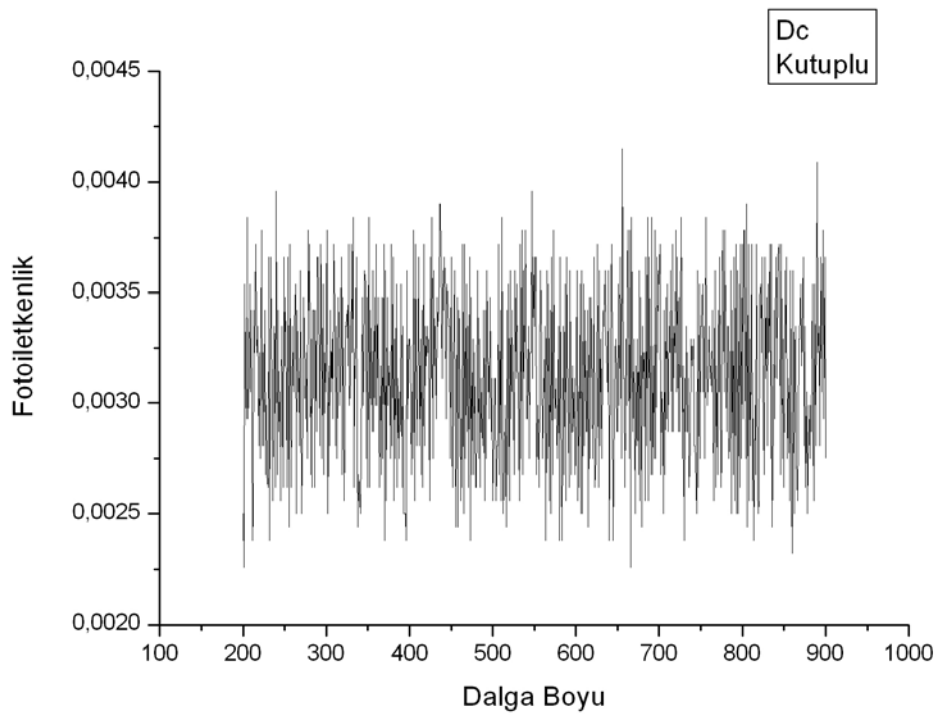
İkinci elektrot sistemine sahip numunelerin fotoiletkenliği hem kutuplu hem de kutupsuz olarak ac ve dc rejimde ölçüldü. Şekil 6.17, 6.18, 6.19, ve 6.20 ölçüm sonuçlarını göstermektedir.



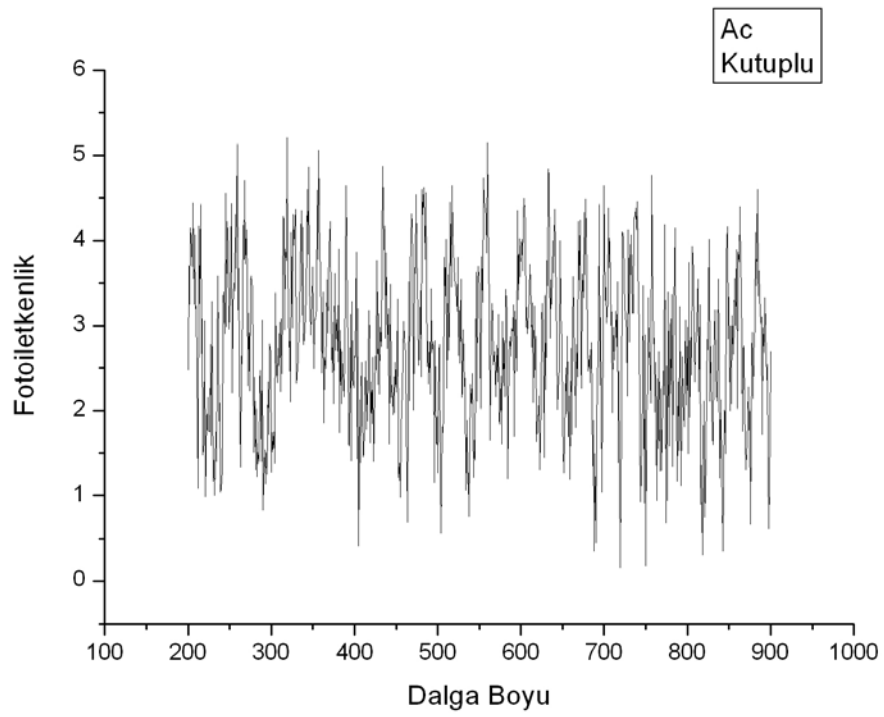
Şekil 6.17. Kutupsuz DAN + PC filmin dc fotoiletkenliği



Şekil 6.18. Kutupsuz DAN + PC filmin ac fotoiletkenliği



Şekil 6.19. Kutuplu DAN + PC filmin dc fotoiletkenliği



Şekil 6.20. Kutuplu DAN + PC filmin ac fotoiletkenliği

Bu verilere göre DAN + PC filmlerde fotoiletkenlik görülmemiştir. Dalga boyuna bağlı iletkenlikte herhangi bir değişim gözlenememiştir.

BÖLÜM 7. ÖNERİLER

İlerideki çalışmaların daha iyi olabilmesi, aşağıdaki önerilere dikkat edilmesiyle mümkündür:

1. Çalışma sırasında kullanılan kimyasalların saflığı çok önemlidir. Çözelti hazırlamada kullanılacak kimyasal maddelerin yüksek saflıkta olmaması filmlerde kirlilik olarak kendini göstermektedir.

2. Alınacak ölçüm değerlerinin güvenilirliği için kaplamanın yapılacağı taşıyıcı camın kalitesi, homojen, pürüzsüz ve temiz olması gereklidir. Kesinlikle çıplak elle tutulmaması gereken camlar, temizlenme veya kurutma sırasında çizilmemelerine özen gösterilmelidir. Temizlik sonunda aseton ile yıkanmalı ve kurutma sırasında camlar herhangi bir yüzeyle temas ettirilmemelidir.

3. Çözelti hazırlanırken ve kaplama yapılırken ortamın sıcaklığı yüksek olmamalıdır. Ortam sıcaklığının 22 °C, nemin %30 civarında olması yapılan kaplamanın kalitesini yükseltecektir.

4. Çözelti hazırlanırken maddelerin kütlece oranlarına dikkat edilmelidir. Kullanılan maddelerin miktarında yapılan hatalar, madde miktarını esas alan tüm ölçümlerde hatalara sebep olacaktır.

5. Taşıyıcı çözeltiliye dik olarak girip çıkmalıdır. Film kalınlığı ve homojenlik için taşıyıcının sabit hızla hareket etmesi gerekmektedir.

6. Numune yüzeylerinin pürüzlülüğünden dolayı oluşacak ölçüm hatalarının oluşmasını önlemek için çözeltilerin filtrelenmesi gerekmektedir.

7. Numuneler deneyler için bekletilirken çok iyi korunmalıdır.

8. Döndürme yöntemi için kullanılacak sistemin 1500-4000 devir/dakika aralığını geçmemesi gerekmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] BRAUN, H.G., MEYER, E., Thin microstructure polymer films by surface-directed film growth. *Thin Solid Films*. 1999;345:222-228
- [2] <http://www.moritexusa.com/products/product.php?plid=4&pcid=25&pid=44>, Haziran, 2008
- [3] BURROUGHES, J.H., BRADLEY, D.D.C., BROWN, A.R., MARKS, R.N., MACKAY, K., FRIEND, R.H., BURNS, P.L., HOLMES, A.B., Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature* 1990;347, 539 - 541
- [4] YİMSİRİ, P., MACKLEY, M.R., Spin and dip coating light emitting polymer solutions: matching experiment with modelling. *Chemical engineering science*. 2006;61:3496-3505
- [5] http://www.kimya.itu.edu.tr/ookay/Davetli_okay.pdf Polimerik Malzemelerin Bugünü ve Yarını, Haziran, 2008
- [6] SİNDHU SUKURAMAN, V., RAMALINGAN, A., Spectral and nonlinear studies of night blue dye. *Physics Letters*. 2006;359:467-470
- [7] HAYDEN, L.M., SAUTER, G.F., ORE, F.R., PASILLAS, P.L., HOOVER, J.M., LINDSAY, G.A., AND HENRY, R.A., "Second-order Nonlinear Optical Measurements in Guest-Host and Side-Chain Polymers", *J. Opt. Soc. Am. B*, Vol. 6 pp. 1989;1590- 1597
- [8] STENGER-SMITH, J.D., FISCHER J.W., HENRY, R.A., HOOVER, J.M., LINDSAY, G.A. AND HAYDEN, L.M., *Makromol. Chem. RAPID Commun.* (1990) 11 141 – 144
- [9] PARAS, N. PRASAD, Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers John Wiley & Sons, Inc. 1991
- [10] BADOS, P.G., *Kırılğan Nesnelere, Tübitak popüler bilim kitapları* 1999
- [11] KARAKUS, Y., Second order Nonlinear Optical Properties of Poled Polymeric Thin Films, Doktora tezi, Durham Üniversitesi, Uygulamalı Fizik Bölümü, 22-25, Mayıs 1993

- [12] KARAKUS, Y., Second order Nonlinear Optical Properties of Poled Polymeric Thin Films, Doktora tezi, Durham Üniversitesi, Uygulamalı Fizik Bölümü, 63, Mayıs 1993
- [13] <http://www.turkcebilgi.net/kimya/polimer-kimyasi/polimerlerin-statik-mekanik-ozelliklerini-saptamada-kullanilan-deney-yontemleri-50893.html>, Haziran, 2008
- [14] NORMAN, P.A., BLOOR, D., OBHI, J.S., KARAULOV, S.A., HURSTHOUSE, M.B., KOLINSKY, P.V., JONES, R. J., AND HALL, S. R., "Efficient second-harmonic generation in single crystals of 2-(N,N-dimethylamino)-5-nitroacetanilide," J. Opt. Soc. Am. B 4, (1987)1013-
- [15] UMIYA T., N. UENISHI, AND S. UMEGAKI, J. Appl. Phys., (1993),73, 12-15
- [16] REN, Y. Efficiency shifts of prism coupling into polymer waveguides subject to environmental variations. *Optical Materials*.2002;19:443-447
- [17] ROJO, G.,TORRE,G., LEDOUX, I., Novel unsymmetrically substituted push-out phthalocyanine for second order nonlinear optics. *Chemical Physics*.1999;245:27-34
- [18] <http://www.gyte.edu.tr/ebulten/sayi8/fito.htm>, Haziran, 2008
- [19] KEOWN, MC, N.B Chemisry of Solid State Materials.*Univesty of Manchester*.1998;202-204
- [20] FUCHS, T.M., HOFFMAN, R.C., NIESEN, T.P., TEW, H., BILL, J., ALDINGER, F.,*J. Mater. Chem.* 2002; 12(5):1597-1598
- [21] TÜRHAN, İ., TiO₂ ve katkılı TiO₂ ince filmlerin hazırlanması ve karakterizasyonu. *Yüksek Lisans*, İstanbul Teknik Üniv. 2000
- [22] TIĞLI, S., ZrO₂ ve TiO₂ ince filmlerinin oluşturulması ve karakterizasyonu. *Yüksek Lisans*, İTÜ, 2000
- [23] KAYA, Ö., Characterization of TiO₂ thin films prepared by sol-gel processing. *Yüksek Lisans*, Orta Doğu Teknik Üniv. 2002
- [24] İZGİ, E., Characterization of superconducting Bi-Sr-Ca-Cu-O system prepared by sol-gel processing. *Yüksek Lisans*, Orta Doğu Teknik Üniv. 1998
- [25] BORNSIDE, D. E., MACOSKO, C. W., SCRIVEN, L. E., Photocatalysis of TiO₂ as a semiconductor. *J. Imaging Tech.* 1997;13:122-129
- [26] http://www.odevarsivi.com/dosya.asp?islem=gor&dosya_no=138786, Haziran, 2008

- [27] CHENG, H.-Z., “Mang Wang, Shi-Lin Yang Orientation, characterization, and photoconductive property of ethylenediamine bridged silicon phthalocyanine polymer thin film”, *Thin Solid Films*, (1999), 357, 208-213.
- [28] YANG, Z-L, CHEN, H-Z, SHI, M-M, PAN, C., WANG, M., Enhanced photoconductivity of organic single-layered photoreceptor from phthalocyanine composite *Materials Science and Engineering B* 122 (2005) 211 – 217
- [29] HEINISCH, C., PIPLITS, K., KUBEL, F., SCHINTLMEISTER, A., PFLÜGER, E., HUTTER, H., SIMS investigation of MoS₂ based sputtercoatings, *Applied Surface Science* (2001) 179 269-274
- [30] YAKUPOĞLU, F., SEKERCI, M., Determination of the optical constants of Co(II) complex of schiff base obtained from 1,8-diminnaphthalene thin film by infrared spectra, *Journal of Molecular Structure* 751 (2005) 200 – 2003
- [31] SMALL, R.D., SINGER, K.D., SOHN, J.E., KUZYK, M.G., AND LALAMA, S.J., *Thin Film Processing of Polymers for Nonlinear Optics SPIE Vol. 1986,682,160*
- [32] YAKUPOĞLU, F., Heat treatment effect on the single oscillator parameters and optical band gap of an organic thin film. *optical materials*, 29, 253-259, 2005
- [33] KAYIŞ, F., Polimerik ince filmlerin kalınlık ve kırılma indisinin dalga kılavuzlama ve prizma çiftlenimi tekniğiyle hesaplanması, Yüksek Lisans, Sakarya Üniv., 2004
- [34] CANLICA, M., ALTINDAL, A., ÖZKAYA, A. R., SALİH, B., BEKAROĞLU, Ö., Synthesis, characterization and electrochemical and electrical measurements of novel 4,4'-isopropylidendioxydiphenyl bridged bis and cofacial bis-metallophthalocyanines *Polyhedron* 27 (2008) 1883 – 1890
- [35] KARAKUS, Y., BLOOR, D., CROSS, G.H., Enhanced linear-optical response and enhanced stability of thermo-poled ‘guest-host’ polycarbonate thin films, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 25 (1992) 1014-1018;
- [36] KOCH, A.T.H., WARNER, M., FRIDRIKH, S.V., TOUSSAERE, E., ZYSS, J., SCHWARZWALDER, C.E., TAJBAKSH, A.R., MORATTI, S.C., FRIEND, R.H., Electric field dependence of poling response for nematic liquid crystalline main chain polymers with large second order optical nonlinearities *Synthetic Metals* 115 (2000) 151-155]

ÖZGEÇMİŞ

Mustafa USTA, 02.05.1980 yılında Sakarya'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Sakarya'da tamamladı. 1997 yılında girdiği Harran Üniversitesi Bilgisayar Donanımı bölümünden 1999 yılında birincilikle mezun oldu. 2001 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik bölümünü kazandı. 2002 yılında çift ana dal programıyla Matematik Bölümünde de eğitime başladı. 2005 yılında Fizik bölümünden ve 2006 yılında ise Matematik bölümünden mezun oldu. 2005 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik E.A.B.D'nda yüksek lisans öğrenimine başladı. Halen aynı enstitüde öğrenimine devam etmektedir.