

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİMER+NLO+FTALOSİYANİN YAPILARIN
LİNEER OPTİKSEL ÖZELLİKLERİNİN
BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Selin ÇOBAN

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Yusuf KARAKUŞ

Eylül 2007

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİMER+NLO+FTALOSİYANİN YAPILARIN
LİNEER OPTİKSEL ÖZELLİKLERİNİN
BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Selin ÇOBAN

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Bu tez 07/09/2007 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.

Yrd. Doç. Dr. Yusuf KARAKUŞ
Jüri Başkanı

Doç. Dr. İbrahim OKUR
Üye

Doç. Dr. Mehmet KANDAZ
Üye

TEŞEKKÜR

Öncelikle bu tezi hazırlamamda en büyük paya sahip danışmanım Yrd. Doç. Dr. Yusuf KARAKUŞ'a, deneysel çalışmalarımı yapmam için bana laboratuvarlarını açan Doç. Dr. Mehmet KANDAZ'a ve kimya bölümü araştırma görevlilerine şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım sırasında benden hiçbir zaman yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. H.Murat TÜTÜNCÜ'ye, Doç. Dr. İbrahim OKUR'a Yrd. Doç. Dr. Erdoğan ŞENTÜRK'e, Yrd. Doç. Dr. Mehmet BEKTAŞOĞLU'na, Fizik Bölümü araştırma görevlilerine sonsuz teşekkür ederim.

Tezimi hazırlarken bana her konuda destek olan eşim Erkan'a teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	viii
TABLolar LİSTESİ.....	x
ÖZET.....	xi
SUMMARY.....	xii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
POLİMER, NLO VE FTALOSİYANİNİN GENEL ÖZELLİKLERİ.....	3
2.1. PolimerleİN Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	3
2.1.1. Polimerlerin kristal yapısı	4
2.1.2 Polimerlerin termal özellikleri.....	5
2.1.3 Polimerlerin elektriksel özellikleri.....	6
2.2. Ftalosiyaninler	6
2.3. 4-Methyl-N.....	7
BÖLÜM 3.	
İNCE FİLM KAPLAMA YÖNTEMLERİ	9
3.1. Fiziksel Kaplama Yöntemleri.....	9
3.1.1. Buharlaştırma.....	9
3.1.1.1. Vakum içinde buharlaştırma	9
3.1.1.2. Reaktif buharlaştırma	9

3.1.2. Sputtering	10
3.2. Kimyasal Kaplama Yöntemleri	10
3.2.1. Sol-jel yöntemi.....	10
3.2.2. Anadizasyon.....	10
3.2.3. Kimyasal buhar birikimi	10
3.2.4. Elektro kaplama	11
3.2.5. Kimyasal banyo birikimi.....	11
3.3. Termophoresis Yöntemi.....	11
3.4. Elektrophoresis Yöntemi.....	11
3.5. Yerleştirme Yöntemi.....	12
3.6. Püskürtme Yöntemi.....	12
3.7. İnce Film Oluşumun Fiziği.....	12
3.7.1. Daldırma yöntemi.....	12
3.7.2 Döndürme yöntemi ile film kaplama.....	16
BÖLÜM 4.	
İNCE FİLMLERDE OPTİK BAĞINTILAR	19
4.1. Tek Bir Filmde Işığın Yansıması ve Geçışı.....	19
4.2. Film Kalınlığının ve Dalga Boyuna Bağlı Kırma İndisinin DeneySEL Olarak Hesaplanması.....	23
BÖLÜM 5.	
DENEYSEL İŞLEMLER	28
5.1. Taşıyıcının Seçimi ve Temizlenmesi.....	28
5.2. Başlangıç Materyalleri.....	28
5.3. Çözeltinin Hazırlanması.....	28
5.4. Filmin Kaplanması.....	31
5.5. Optik Ölçümler.....	32
5.6. Dalga Boyuna Bağlı Olarak Kırma İndisi ve Film Kalınlığının Hesaplanması.....	37

BÖLÜM 6.	
SONUÇ VE ÖNERİLER.....	40
KAYNAKLAR.....	43
EKLER.....	46
ÖZGEÇMİŞ.....	51

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

ρ	: Sıvı yoğunluğu
ω	: Açısal hız
ν	: Gönderilen ışığın frekansı
η	: Sıvının viskozitesi
\vec{E}	: Elektrik alan
σ	:Yük yoğunluğu
ϵ	: Işığa eşlik eden dalganın frekansındaki dielektrik sabiti
φ_n	: n. ortama gelen ışının normale yaptığı açı
\vec{S}	: Poynting vektörü
δ	: Faz farkı
$^{\circ}\text{C}$: Santigrad derece
AR	: Yansıtıcı Film (Antireflective film)
C_1	: Newton sıvı sabiti
d	: Film kalınlığı
e^-	: Elektron
E_g	: Yasak bant genişliği
E.M.D	: Elektro manyetik dalga
g	: Yerçekimi ivmesi
h	: Planck sabiti
h^+	: Boşluk
k	: Deneysel kütle geçiş katsayısı
m	: Buharlaşma oranı
MIS	: Metal-yalıtkan-yarıiletken (Metal-insulator-semiconductor)
MISFET	: Alan etkili transistör
n	: Kırma indisi
N	: Filmin 550 nm ışık için kırma indisi

p_e	: Yüzeyde denge durumunda oluşan basınç
p_i	: Yüzeyden 1mm uzaktaki kısmi basınç
R	: Yansıtma
T	: Geçirgenlik
U	: Taşıyıcının çekilme hızı
UV	: Spektrofotometre (Ultra Violet)
XRD	: X ışınları kırınım cihazı
λ	: Dalga boyu
γ_{LV}	: Sıvı-buhar yüzeyindeki gerilim oranı

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Çözeltide kullanılan polimerin yapısı.....	3
Şekil 2.2.	Polimer molekülünde ortaya çıkabilecek dallanma tipleri.....	4
Şekil 2.3.	Ftalosiyanın molekülünün yapısı.....	7
Şekil 2.4.	4-Methyl-N'in molekül yapısı.....	8
Şekil 3.1.	Daldırma yönteminin aşamalarının şematik gösterimi.....	13
Şekil 3.2.	Kaplama sırasında oluşan kuvvet çizgileri.....	15
Şekil 3.3.	Döndürme yöntemiyle film kaplamanın şematik gösterimi.....	17
Şekil 4.1.	Tek katlı filme gelen ışının çoklu yansıması ve geçişleri.....	20
Şekil 4.2.	Dalga boyuna bağlı geçirgenlik eğrisi.....	23
Şekil 5.1.	Polimer çözeltisi (I. çözelti) ve DAN katkı polimer çözeltisi (II. çözelti) hazırlama şeması.....	29
Şekil 5.2.	Ftalosiyanın katkı polimer çözeltisi hazırlama şeması(III. çözelti).....	30
Şekil 5.3.	Ftalosiyanın-DAN-4-Methyl-N katkı polimer çözeltisi hazırlama şeması(IV. çözelti).....	30
Şekil 5.4.	Polimer kaplı ince filmin absorpsiyon eğrisi.....	31
Şekil 5.5.	%0,01 Ftalosiyanın katkılanmış polimer ince filmin absorpsiyon eğrisi.....	32
Şekil 5.6.	%10 DAN katkı polimer ince filmin absorpsiyon eğrisi.....	32
Şekil 5.7.	Polimer-DAN-Ftalosiyanın katkı ince filmin absorpsiyon eğrilerisi.....	33
Şekil 5.8.	Polimer kaplı ince filmin geçirgenlik eğrisi.....	34
Şekil 5.9.	%0,01 Ftalosiyanın katkılanmış polimer ince filmin geçirgenlik eğrisi.....	34
Şekil 5.10.	%10 DAN katkı polimer ince filmin geçirgenlik eğrisi.....	35
Şekil 5.11.	I, II, III örneklerinin geçirgenlik eğrilerinin karşılaştırılması.....	36
Şekil 5.12.	Polimer-DAN-Ftalosiyanın katkı ince filmin geçirgenlik	36

eğrileri.....	
Şekil 5.13. Polimer katkılı ince filmin(a), Polimer-DAN kaplı ince filmin(b), Polimer-Ftalosiyanin katkılı ince filmin(c), Polimer-DAN-Ftalosiyanin katkılı ince filmin(d) dalga boyuna bağlı kırılma indisi eğrileri.....	38
Şekil 5.14. Polimer katkılı ince filmin(a), Polimer-DAN kaplı ince filmin(b), Polimer-Ftalosiyanin katkılı ince filmin(c), Polimer-DAN-Ftalosiyanin katkılı ince filmin(d) dalga boyuna bağlı kırılma indisi eğrilerinin karşılaştırılması.....	39

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	Bisphenol-A'nın bazı temel özellikleri.....	4
Tablo 2.2.	Bazı polimerlerin termodinamik özellikleri.....	6
Tablo 3.1.	Daldırma yönteminin avantajları.....	13
Tablo 5.1.	Polimer kaplı ince filmin geçirgenlik değerleri.....	34
Tablo 5.2.	%0,01 Ftalosiyanın katkılanmış polimer ince filmin geçirgenlik değerleri.....	35
Tablo 5.3.	%10 DAN katkılı polimer ince filmin geçirgenlik değerleri.....	35
Tablo 5.4.	Elde edilen film kalınlıkları ve kırma indisleri.....	37

ÖZET

Anahtar Kelimeler; Polimer, ftalosiyanın, NLO, ince film, kırma indisi

Bu çalışmada polimer, ftalosiyanın katkı polimer ve ftalosiyanın-DAN katkı polimer ince filmler, daldırma yöntemi kullanılarak cam taşıyıcı üzerine kaplanmıştır. Bu işlem için gerekli çözelti uygun miktarlarda polikarbonat(bisphenol-A-BPAPC), diklorometan, ftalosiyanın ve DAN içermektedir. Filmlerin cam taşıyıcı üzerine kaplanmasında 84mm/dak düşey hızla daldırma yöntemi kullanılmıştır. Tek katmalı değişik özelliklerde filmler hazırlanmıştır.

Filmlerin optik özelliklerinin belirlenmesinde UV spektrometresi kullanılmıştır. Tüm filmlerin soğurma, geçirme ve yansıtma verileri karşılaştırılmıştır. Veriler kullanılarak filmlerin kalınlıkları ve kırma indisleri hesaplanmıştır.

UV spektrometre ölçüm sonuçlarına göre geçirgenliğin ortalama değeri %90–92 dir. Veriler UV bölgesinde ışığın büyük oranda soğrulduğunu göstermiştir. Geçirgenlik kesim değeri DAN katkı polimerlerde uzun dalga boyuna doğru kaymaktadır. Polimer ve ftalosiyanın katkı polimer örnekleri için yaklaşık kesim değeri olarak 264 nm civarındadır.

DETERMINATION OF THE LINEAR OPTICAL PROPERTIES OF POLYMER+PHTHALOCYANINE+NLO THIN FILMS

SUMMARY

Key Words: polymer, phthalocyanine, NLO, thin film, refractive index

In this study polymer thin films containing polymer and phthalocyanine -DAN are covered over glass conveyor by submersion technique. The necessary solution for this process contains polycarbonate (bis-phenol-A-BPAPC), dichloromethane, phthalocyanine and DAN in appropriate amount. In the process of covering films on glass conveyor vertical speed submersion technique is used in 84mm/min. One-layered films with different characteristics are prepared.

In defining the optical characteristics of films UV spectrometer is used. Absorption, transmission and reflection data of all films are compared. By using these data the thickness and refractive index of films are calculated.

According to the results obtained from the UV spectrometer the medium of transmission is 90 – 92 %. The data show that light is greatly absorbed in UV area. The transfusion cutting rate in DAN added polymers slides to long wavelength. The cutting rate for polymer samples containing polymer and phthalocyanine is about 264nm.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

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

Ftalosiyanın tesadüfi bir şekilde bulunan, yapısı çok sağlam, renkleri koyu mavi ve yeşilin tonlarında olan bir maddedir[6]. Isı, ışık ve çözücülere karşı dayanıklı oldukları için plastik ve yağlı boyalarda kullanılırlar[7]. Yeşil organik boyarmaddelerde klor ve bromlu türevleri çok önemlidir[8]. Nanlineer optik malzeme olarak[9], sıvı kristal olarak[10], algılayıcı olarak gaz sensörlerinde[11], yakıt hücrelerinde[12], optik veri depolamada[13], elektrofotografide[14], kanser için tedavi ve tanı tekniği olan fotodinamik terapide(PDT) ışığa duyarlı madde olarak[15] kullanılır.

NLO molekölü olarak 4-methyl-N kullanıldı. Moleköl yapısı NLO materyallerine uygun bir bileşiktir[16]. Ayrıca tıpta kansere karşı ilaç imalinde[17], kolesterol ve hipertansiyon için yapılan çalışmalarda kullanılmaktadır[18,19].

Bu çalışmada daldırma yöntemi ile hazırlanmış polimer, ftalosiyanın ve 4-methyl-N katkılı ince filmlerin dalga boyuna bağlı olarak geçirenlikleri kullanılarak optik

özellikleri belirlenmiştir. Tek kat olarak hazırladığımız ince filmlerin soğurma, iletme ve yansıtma grafikleri incelenmiştir.

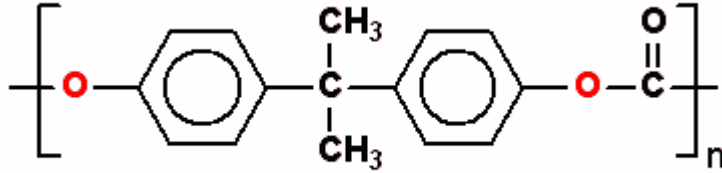
Tezin ikinci bölümünde polimer, 4-methyl-N ve ftalosiyanınin genel özellikleri ve kullanım alanları verilmiştir. İnce filmler ve kaplama yöntemleri üçüncü bölümde açıklanmıştır.

Polimer ve ftalosiyanın katkılı ince filmlerin hazırlanması, elde edilen spektrofotometre grafikleri ve grafiklerin yorumlanması beşinci bölüm başlığı altında verilmiştir.

BÖLÜM 2. POLİMER, NLO 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. 19. yüzyılın ortalarında tesadüfen sentezlenmiş bir maddedir. C.Goodyear kauçuk ağacının öz suyunu kükürt ile kaynatıp siyah ve sağlam bir madde elde etmiştir[20]. 1924 yılında Hermann Staudinger'in makromolekül hipoteziyle polimer teknolojisi önemli bir ufuk kazanmıştır. Staudinger bu hipoteziyle 1954 yılında Nobel Ödülü kazanmıştır.



Şekil 2.1. Çözelitte kullanılan polimerin yapısı(bisphenol-A polycarbonate)

Polimerlerin fiziksel yapısı, kendini oluşturan makromoleküler zincirin paketleme şeklini, boyutlarını ve birçok elemanın birbirine göre aldığı düzeni anlatır. Katı haldeki küçük moleküllü maddeler kristal yada amorf yapıda olabilirken, polimerler kristal ve amorf durumları birlikte içerir. Bisphenol-A grupları oldukça şeffaf ve ışığı geçiren bir yapıdadır.

Polikarbonatlar sert, sağlam ve dielektrik özellikler sahip berrak plastiklerdir. Bisphenol-A üstün optik, elektrik ve kimyasal özelliklerinden dolayı birçok alanda kullanılmaktadır[1,6].


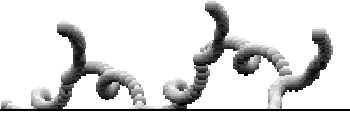
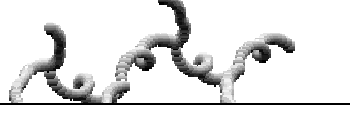
Tablo 2.1. Bisphenol-A' nın bazı temel özellikleri

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 kristal yapısı

Kristal bir polimerin yapısı kristal ve amorf bölgelerin karmaşık bileşimi olarak yorumlanabilir. Kristal bir polimerin en basit yapı elemanı bir çok atomdan oluşan zincir parçalarından meydana gelen kristal hücresidir. Polimerler küçük molekülü maddelerde görülen bütün simetri kurallarına uyarlar. Kristal ana yapıları ve Bravais hücre örgülerine göre dizilişler polimerlerde de görülür. Birim hücrelerin dizilişi, kristal morfolojisini belirleyen kristalin sınırları içinde farklı yapısal şekiller ortaya çıkarır. Polimerlerde görülen düzenli yapıdan sapmaların en önemli nedeni, zincir yapısında meydana gelen düzensizliktir. Diğer bir neden ise atomların uzun bir zincir biçiminde bağlanmasıyla kristal yapı için gerekli olan serbest difüzyonun meydana gelmemesidir.

Polimerdeki tek kristaller dizilirken örgü hataları meydana gelebilir. Büyük molekülü bileşiklerin monokristalleşebilmesi, polietilen, polipropilen, selüloz ve onun türevlerinde kanıtlandığı için bu hatalar önemli değildir.

	Doğrusal (Linear) Polimer
	Dallanmış (Branched) Polimer
	Ağ (Network) Polimer

Şekil 2.2. Polimer Moleküllerinde ortaya çıkabilecek dallanma tipleri

Polimerin çözelti içinde kristallenmesi ile polimer kristaller büyürler. Derişimi %1'den daha küçük olan seyreltik çözeltileri denge sıcaklığının altındaki sabit sıcaklıkta bekleterek ya da soğutarak kristallenme sağlanır. Tek kristalin düzenliliği; zincirin kimyasal yapısına, sıcaklığa, çözücü cinsine, soğutma hızına ve çözelti derişimine bağlıdır.

Tek kristalin yapısı paralel kenar şeklinde bir lamel olan tek katmanlı düz yüzeydir. Makromoleküller en az 1000 Å uzunluğunda ve lamel yaklaşık 100 Å kalınlığında olduğu için zincirler katlanır. Bu sayede kristaldeki polimer zincirin yapısı düzenli olarak tekrarlanan katlanmış bir görünüm ile karakterize edilir. Ana zincir katlanma sırasında çeşitli yollarda kristale geri dönerse katlanma yüzeyi düzenli bir yapıya sahip olur. Ancak bu durumda bile kristal yüzeydeki bükülmelerden oluşan basınçtan ötürü bozulabilir.

Polimerin kristallenme derecesi polimerin termal, mekanik ve diğer özelliklerini etkiler. Kristallenme derecesi moleküllerdeki yapı biriminin kristal düzenine kolayca girebilmesi ve zincirler arası çekim kuvvetine bağlıdır. Moleküller arasındaki çekim kuvveti polimer zincirinin kristallanmasını kolaylaştırır. Kristallenebilir polimerlerin hızla soğutulmasıyla Amorf polimerler elde edilir. Bu durumda, hem tamamen amorf bir polimer hem de kristal ve amorf bölgeleri birlikte içeren bir polimerik yapı elde edilebilir.

Polimerlerin optik özellikleri kırılma indisine bağlıdır. 25 C° de Teflon için kırılma indisi 1,35, poliarly sulfone için 1,67'dir. Kristalin polimerlerde bu değerler sıcaklığa bağlı olarak daha da yükselir. Kristalin polimerler soğutularak ya da kopolimerizasyon ile saydamlaştırılabilirler. Polimetil pentene amorf ve kristal bölgeleri birlikte içerir. İki bölgenin kırılma indisleri benzer olduğu için saydam özellik gösterir.

2.1.2. Polimerlerin termal özellikleri

Polimer zincirlerinin yönlmesi için gereken zamandan dolayı, polimerlerin erime noktası genellikle metallerin ve organik ya da inorganik küçük moleküllerinkinden

daha geniş bir aralıkta meydana gelmektedir. Küçük molekülü 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).

Bazı polimerlerin erime sıcaklıkları(T_m), entropi(ΔS) ve entalpi(ΔH) değişimleri Tablo 2.2. de verilmiştir.

Tablo2.2. Bazı polimerlerin termodinamik değerleri

	$T_m(^{\circ}C)$	$\Delta H(J/mol)$	$\Delta S(J/mol K)$
Polietilen	144.5	4.02	8.66
Kauçuk	28	4400	14.48
Polipropilen	176	10880	24.18
Polistiren	242	8370	16.23

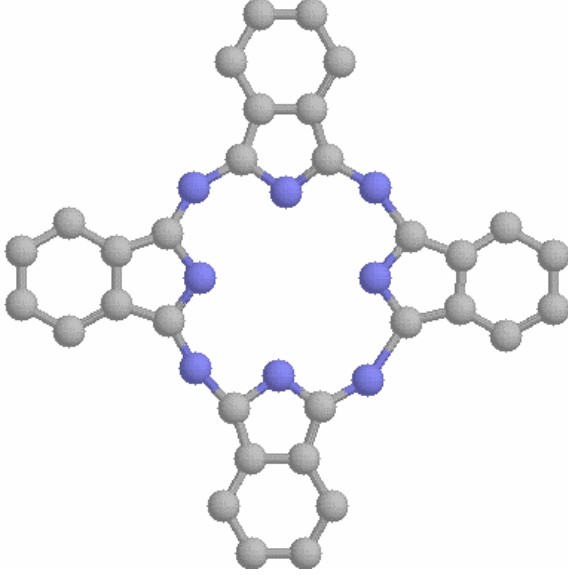
2.1.3 Polimerlerin elektriksel özellikleri

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

2.2. Ftalosiyanimler

İlk olarak 1907' de ftalimid ve asetik anhidritten yüksek sıcaklıkta o-siyanobenzamid üretilirken bulundu[21]. Ftalikanhidrit ve amonyaktan ftalimid üretildiği sırada mavi-yeşil bir madde ortaya çıkar[22]. Tamamen rastlantısal olarak bu madde ftalosiyanim olarak adlandırılır. Metalli ve metalsiz ftalosiyanimlerin yapısı tam olarak Linstead ve grubu tarafından 1934' te aydınlatılmıştır. Daha sonra periyodik cetveldeki metallerin birçoğu kullanılarak metalli ftalosiyanimler hazırlanmıştır. Ftalosiyanim bileşiklerindeki elektronik spektrumda (UV) iki karakteristik pik gözlemlenir. Ftalosiyanim bileşiğinin oluşup oluşmadığı yada metal içerip içermediği bu işlemle belirlenir. İlk pik 320-370 nm civarında güçlü bir

absorbsiyonla ortaya çıkar[23]. Bu pik, B bandı veya Soret bandı olarak adlandırılır. İkinci pik ise 650-700 nm civarında keskin bir absorpsiyonla ortaya çıkan Q bandıdır [24]. Q bandının özelliği molekül simetrisine göre şekillenmesidir. Optoelektronik çalışmalarda termal ve kimyasal denge ortaya koydukları için tercih edilirler.

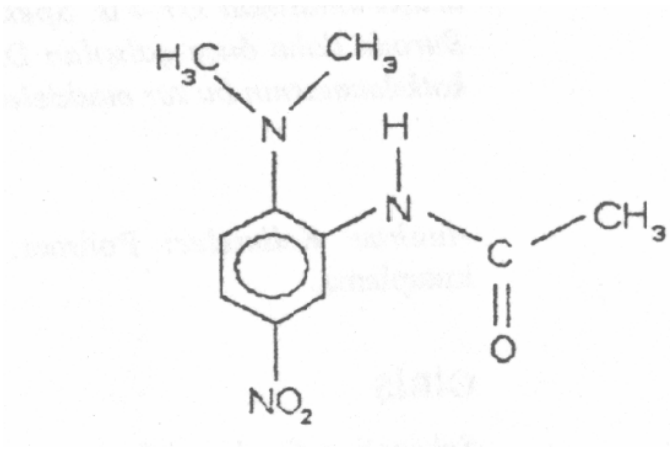


Şekil 2.3. Ftalosiyanın molekülünün yapısı

2.3. 4-Methyl-N (DAN)

Bu çalışmada NLO malzeme olarak 4 dimetilamino, 3 astamidonitro benzen (DAN) kullanılmıştır. Dimetil amino grubu ve asetanilayd yan grubu elektron veren karaktere sahiptir. Nitro grubu ise elektron alan bir karaktere sahiptir. DAN molekülü geniş yapısal şekle sahiptir.

Pockels ve Kerr etkisi gibi nonlinear optik etkiler 1895'ten beri bilinsede, deneysel olarak gözlemlenmesi lazerin keşfinden sonra olmuştur. İlk olarak Franken tarafından 1961'de ruby (yakut) lazeri kullanılarak ikinci harmonik üretim gözlemlenmiştir.



Şekil 2.4. 4-Methyl-N'in molekül yapısı

NLO olayların gelişimiyle veri iletiminde foton kullanılmaya başlanmış ve veri hızı 10^6 Hz'den 10^{14} Hz'e çıkmıştır. Organik moleküllerin uygulama alanları açısından inorganik moleküllere göre daha avantajlı olmasının nedenleri:

- Görünür bölgede yüksek geçirgenliğe sahiptir,
- İnce film yapımının kolay ve ucuz olması,
- Düşük dielektrik katsayılarının olması,
- Yüksek NLO katsayılarına sahip olmaları,
- Hem düşük hemde yüksek frekanslarda NLO katsayıları aynıdır.

BÖLÜM 3. İNCE FİLM KAPLAMA YÖNTEMLERİ

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

3.1. Fiziksel Kaplama Yöntemleri

3.1.1. Buharlaştırma

3.1.1.1. Vakum içinde buharlaştırma

Sistem tamamen basınca ve ısıya dayanıklı kapalı bir kap içinde bulunur. Genel olarak camdan yapılmış kap kullanılır. Önce mekanik olarak sonrada turbo pompa kullanılarak basınç 10^{-6} Torr'a kadar düşürülür. Kapalı kabın alt kısmına yerleştirilen film yapımında kullanılacak olan malzeme elektriksel yöntemlerle ısıtılır. Böylece malzemenin buharlaşması sağlanır. Buharlaşan malzeme taşıyıcıya yapışarak üzerinde birikir. Vakum içinde buharlaştırma yönteminde film kalınlığını etkileyen üç faktör vardır:

- Buharlaşma hızı,
- Buharlaşan malzemenin bulunduğu kap ile taşıyıcı arasındaki uzaklık,
- Buharlaşma basıncı.

3.1.1.2. Reaktif buharlaştırma

Sistem yine kapalı bir kap içinde bulunur. Film yapımında kullanılacak malzeme ısı verilerek buharlaştırılırken ortama 10^{-2} Torr basınç altında oksijen verilir. Böylece buharlaşan malzemenin oksitlenmesi sağlanır. Metal malzemelerin optiksel ölçümlerini yapabilmek için, saydam filmlerini oluşturmada kullanılır.

3.1.2. Sputtering

Yüksüz bir gazın bulunduğu ortamlarda uygulanabilen bir yöntemdir. Bu ortamın içine yerleştirilen yüzey yüksek enerjili parçacıklarla bombardıman edilerek yüzeyden atom sökülmesi sağlanır. Böylece ortamdaki yüksüz gazda pozitif iyonlar oluşur. Elektrik devresinin katoduna yerleştirilen hedef metalin yüzeyine gönderilen pozitif iyonlar taşıyıcının malzeme ile kaplanmasını sağlar.

3.2. Kimyasal Kaplama Yöntemleri

3.2.1. Sol-jel yöntemi

Sol-jel yöntemi özellikle organik olmayan ince film kaplamalarında kullanılmaktadır. Bu yöntem, geleneksel yöntemlere nazaran 100-600 °C gibi düşük sıcaklıklarda kullanılabilir. Geleneksel yöntemlerde ise sıcaklıklar 1500-1600 °C'ye kadar çıkabilir. Bu kimyasal yöntemde başlangıçta kaplama yapılacak malzeme solüsyon şeklindedir. Bu solüsyon kullanılarak jel şeklinde bir madde elde edilir. Böylece çözelti katılaşmadan önce daldırma, dödürme ve püskürtme gibi yaygın yöntemlerle ince film kaplanır.

3.2.2. Anadizasyon

Özellikle madeni kaplamalarda kullanılır. Madeni çözeltinin iyon iletkenliği kullanılır. Kaplanacak malzeme devrenin anoduna yerleştirilir ve devreye akım verildiğinde bir süre sonra iyon durumundaki malzeme anoda yapışarak kaplamayı oluşturur.

3.2.3. Kimyasal buhar birikimi

Bu yöntemde vakum içine yerleştirilen malzemenin buharlaştırılarak taşıyıcı malzeme üzerine yoğunlaşması temel alınır. Kaplaması yapılacak malzemenin buharı kimyasal tepkimeler sonucu oluşturulur. Böylece çok benzediği fiziksel kaplama

yöntemlerinden vakumda buharlaştırmadan ayrılır. Vakumda buharlaştırmada buhar ısı verilerek elde edilir.

3.2.4. Elektro kaplama

Bu yöntem metal taşıyıcının kaplanmasında kullanılır. Kaplanacak metal devrenin katoduna, kaplama malzemesi ise anoduna yerleştirilir. Devreye akım verildiğinde zamanla katottaki metal malzeme kaplanır. Kaplanan malzemenin kalınlığının kolay kontrol edilebilir olması ve kaplanacak taşıyıcının çözelitinin içerisine daldırıldığında şeklinin öneminin olmaması nedeniyle sanayide ve araştırmalarda yaygın olarak kullanılır.

3.2.5. Kimyasal banyo birikimi

Çözeltisi hazırlanan kaplama malzemesinin içerisine kaplama malzemesi yerleştirilir. Kplama zamanla kimyasal tepkimeler sonucu oluşur. Dışardan akım veya gerilim uygulanmaz.

3.3. Termophoresis Yöntemi

Çözeltisi hazırlanan kaplama malzemesinin içerisine taşıyıcı daldırılır. Çözelti içerisindeki bölgelere farklı sıcaklıklar uygulanarak parçacıkların soğuktan sığağa doğru hareket etmesi sağlanır. Böylece iletken bir taşıyıcıya ihtiyaç duymadan kaplama sağlanır.

3.4. Elektrophoresis Yöntemi

Kaplaması yapılacak malzemenin çözeltisi hazırlanır. Bu çözeltiye dışardan uygulanan elektrik alan etkisiyle çözelti içindeki yüklü parçacıklar harekete geçirilir. Elde edilen film kalınlığı elektrik alanın uygulama zamanı ile değişir.

3.5. Yerleştirme Yöntemi

Yatay olarak yerleştirilen taşıyıcının üzerine belirli bir yükseklikten kaplama yapılacak malzemenin çözeltisi dökülür. Film kalınlığı, taşıyıcı ile çözeltinin dökülme yüksekliği arasındaki uzaklığa bağlıdır.

3.6. Püskürtme Yöntemi

Çözeltisi hazırlanan kaplama malzemesi taşıyıcı üzerine püskürtme tabancasıyla püskürtülür. Kaplamanın kalınlığı ve kalitesi şu özelliklere bağlıdır;

- Tabancanın ucundaki delik sayısına,
- Deliklerin çapına,
- Püskürtme uzaklığına,
- Çözeltinin yoğunluğuna,
- Püskürtme hızına.

3.7. İnce Film Oluşumun Fiziği

3.7.1. Daldırma yöntemi

Taşıyıcının hazırlanan çözeltime 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.

Scriven'e göre daldırma ile film kaplama yöntemi beş aşamada gerçekteşir[21](şekil 3.1).

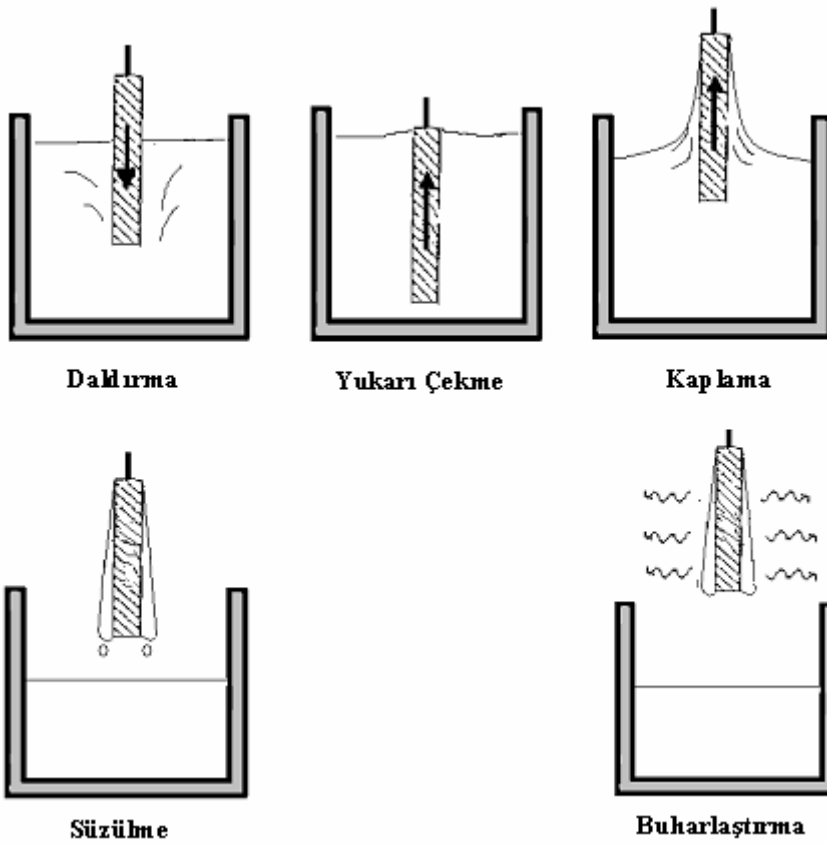
1. Daldırma
- 2.Çıkarma (yukarı çekme)
3. Kaplama

4.Akıtma (süzülme); Alkole benzer çözücülerle yapılan kaplamalarda, bu maddelerin uçucu özelliğinden dolayı süzülme basamağına gerek yoktur.

5.Buharlaştırma

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.



Şekil 3.1. Daldırma yönteminin aşamalarının şematik gösterimi

Hareketli taşıyıcı, çözeltiye daldırıldığı an taşıyıcının çözelti içinde kalan kısmı üzerinde akışkanlar mekaniği gereği çözelti ihtiva eden bir sınır tabaka oluşur. Hareketli taşıyıcı sol içinden dışarıya çıkarken sıvının bir kısmını kendisiyle beraber dışarı sürükler. Süzülme aşmasında, 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 çözeltiye 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[22]. (Şekil 3.2.) Bu kuvvetler şunlardır.

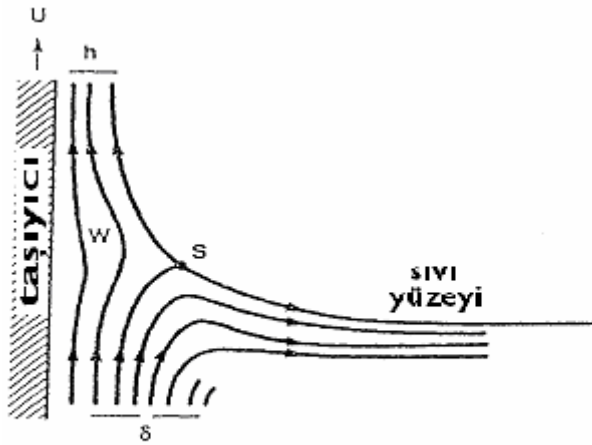
1. Hareketli taşıyıcının yukarı doğru çekilme kuvveti.
2. Yerçekimi kuvveti.
3. Sıvının konkav meniskus eğrisinde yüzey gerilimi bileşke kuvveti.
4. Kaplama bölgesine gelen sıvının sınır tabakasının eylemsizlik kuvveti
5. Yüzey gerilim gradyanı
6. Ayırma ve birleştirme basıncı (kalınlığı $1\mu\text{m}$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

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

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

Bu denklemdaki 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}) denkleme katılarak elde edilir[22].

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



Şekil 3.2. Kaplama sırasındaki oluşan kuvvet çizgileri (İzgi 1998)

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

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[23]. Deneysel sonuçlarla elde edilen film kalınlıkları 3.1 ve 3.2 denklemlerinden elde edilen değerlerden daha kalın çıkmaktadır. Bu sorunun sebepleri şöyle sıralanabilir:

1. Buharlaştırma 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[23]. 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 azda olsa etkilidir. Uygulamada taşıyıcı hareketinin buharlaşma oranı üzerinde etkisi k, p_e ve p_i değerlerine göre çok küçük olduğundan ihmal edilebilir.

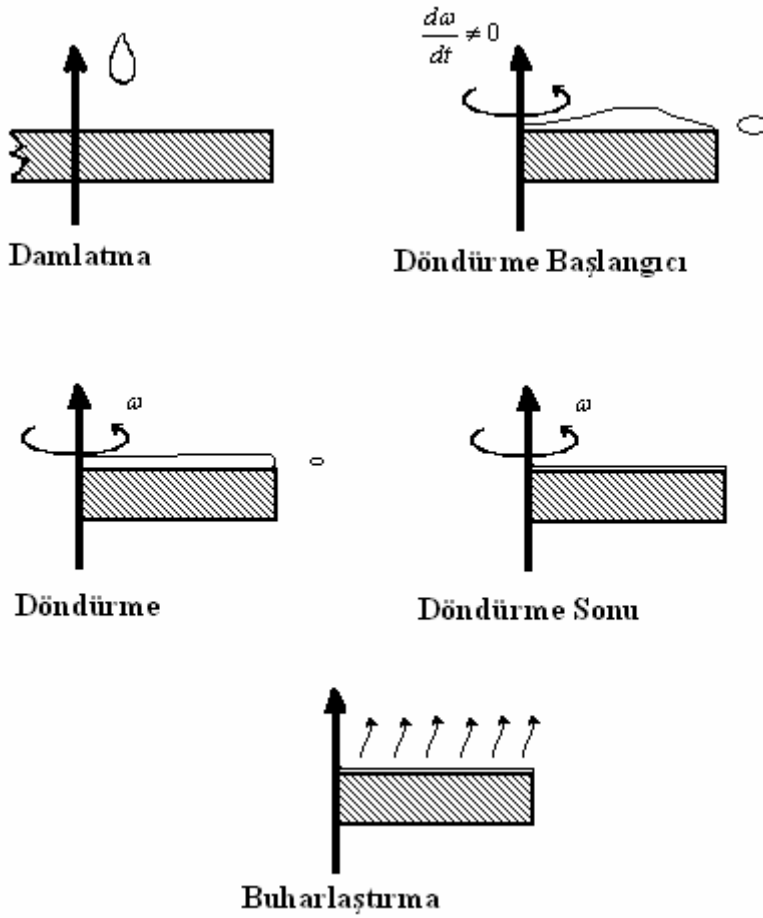
3.7.2 Döndürme yöntemi ile film kaplama

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 [23]. Bu beş aşama birbirini takip eden süreçlerdir. (Şekil 3.3)

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

5. Buharlaştırma



Şekil 3.3. Döndürme yöntemi ile film kaplama şematik gösterimi

Birikim aşamasında filmi kaplayabilecek çözeltilerden 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 inceler. Bu aşamada gaz haline dönüşmeyen çözeltilerin koyulaşması, durdurma sürecinin sonuna kadar devam eder. Film kalınlığı durdurma sürecinden sonra değişimi devralan buharlaşma sürecinin oluşturduğu incelmeye sonucudur. Buharlaşmayan bileşenlerden ne kadar kalırsa kalsın, film oldukça incelmiş ve yapışkanlık akışı durduğu zaman ince film oluşturulmuş olur.

Film kalınlığının düzgün olmasını sağlayan iki kuvvet vardır; merkezci kuvvet ve buna ters yönde sürtünme kuvveti [24]. 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. İNCE FİLMDE OPTİK BAĞINTILAR

4.1. Tek Bir Filmden Işığın Yansıması ve Geçışı

İki taraftan da soğurucu olmayan yarı sonsuz tabaka ile sınırlı, kendisi de soğurucu olmayan bir tek tabaka film üzerine gelen bir ışın yansıyan ve geçen kısımlarına ayrılabilir. Her seferinde ara yüzeye gelen ışın da böyle bir ayırmanın olması ile yansıyan ve gelen ışınlar, çoklu yansıyan ve çoklu geçen bileşenlerin toplamı ile elde edilir. Yalnız tek katlı durum için toplama kolayca yapılabilir. Sonuçlar Fresnel katsayılarının uygun terimleri ile ifade edilir. Kırma indisi n_2 olan taşıyıcı üzerinde kırma indisi n_1 , kalınlığı d olan film ele alınır. Böyle bir sisteme λ dalga boylu ve birim genlikli paralel ışık demeti düşsün. İlk ortamın kırma indisi n_0 ve ortama geliş açısı φ_0 olsun.

Geçen ve yansıyan dalgaların genlikleri, gelen dalga vektörüne sınır koşulları uygulanarak bulunur:

$$\frac{E_{OP}^-}{E_{OP}^+} = \frac{n_0 \cdot \cos \varphi_1 - n_1 \cdot \cos \varphi_0}{n_0 \cdot \cos \varphi_1 + n_1 \cdot \cos \varphi_0} = r_{1p} \quad (4.1)$$

$$\frac{E_{IP}^+}{E_{OP}^+} = \frac{2n_0 \cdot \cos \varphi_0}{n_0 \cdot \cos \varphi_1 + n_1 \cdot \cos \varphi_0} = t_{1p} \quad (4.2)$$

$$\frac{E_{Os}^-}{E_{Os}^+} = \frac{n_0 \cdot \cos \varphi_0 - n_1 \cdot \cos \varphi_1}{n_0 \cdot \cos \varphi_0 + n_1 \cdot \cos \varphi_1} = r_{1s} \quad (4.3)$$

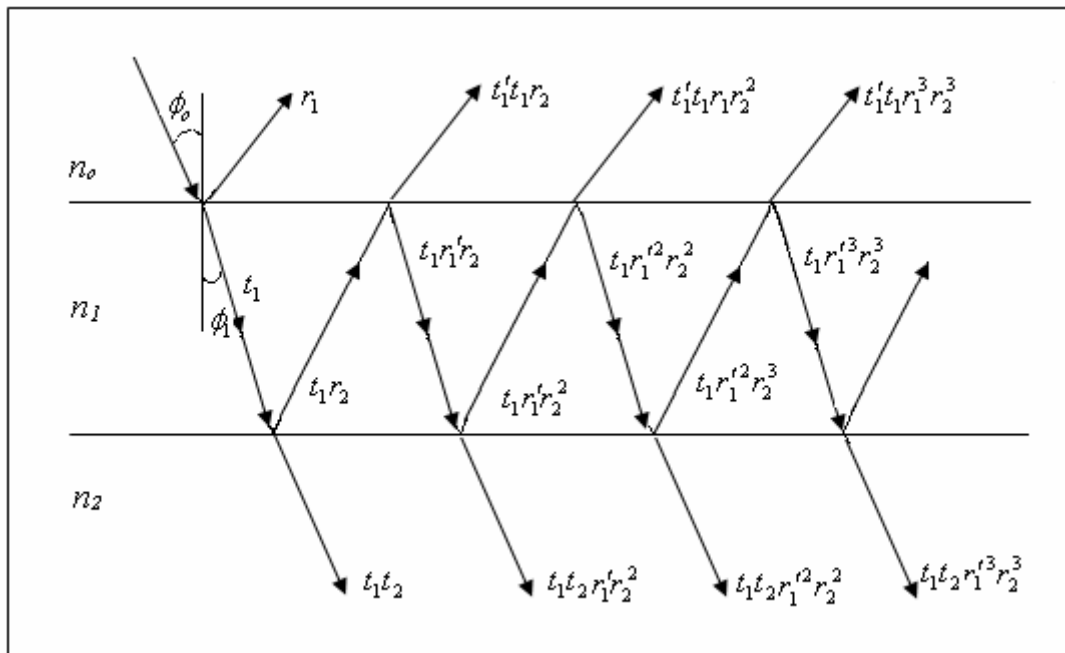
$$\frac{E_{Is}^+}{E_{Is}^-} = \frac{2n_0 \cdot \cos \varphi_0}{n_0 \cdot \cos \varphi_0 + n_1 \cdot \cos \varphi_1} = t_{1s} \quad (4.4)$$

Buradaki r_{1p} ve r_{1s} Fresnel yansıma katsayıları, t_{1s} ve t_{1p} Fresnel geçirme katsayılarıdır. Çok katlı tabakalar için bu katsayılar kullanılır. 4.1-4 denklemlerinde $t_{1p}=1+r_{1p}$, $t_{1s}=1+r_{1s}$ 'dir.

4.1-4 denklemlerinde verilen Fresnel katsayılarına dayanarak ardı ardına gelen, yansıyan ve geçen ışın demetlerinin genlikleri yazılabilir. Bu katsayıların tanımından, verilen sınır için r'nin ve t'nin değerlerinin ışığın yayılma doğrultusuna bağlı olduğu açıktır. Kırma indisleri n_0 ve n_1 olan ortamların ara yüzeyine normal geliş doğrultusunda gelen tek katlı tabakaları ele aldığımızda 4.1-4 denklemlerinde Fresnel katsayıları, n_0 'dan n_1 'e geçişte r_1 ve t_1 , n_1 'den n_0 'a geçişte t'_1 ve r'_1 olarak yazılabilir.

Verilen ifadeler, kutuplanmanın her iki yönü için de geçerli olacağından, 4.1-4 denklemlerindeki r_{1s} , r_{1p} ifadeleri r ve t şeklinde yazılabilir. Ayrıca r'_1 'nin de r_1 'e eşit olduğu görülür.

n_0 ortamından yansıyan ardışık ışın demetlerinin genlikleri r_1 , $t_1 t'_1 r_2$, $-t_1 t'_1 r_1 r_2^2$, $t_1 t'_1 r_1^2 r_2^3$, ... ve geçen ışınların genlikleri $t_1 t_2$, $t_1 t_2$, $t_1 t_2 r_1 r_2$, $t_1 t_2 r_1^2 r_2^2$, ... ile verilir. Filmin bir tarafından öbür tarafına kadar yol kat eden ışın için faz değişimi δ_1 ile gösterilirse;



Şekil 4.1. Tek katlı filme gelen ışının çoklu yansıması ve geçişleri

$$\delta_1 = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot n_1 d_1 \cos \varphi_1 \quad (4.5)$$

yansıyan ışının genliğini gösterir ve ,

$$R = r_1 + t_1 t_1' r_2 e^{-2i\delta_1} - t_1 t_1' r_1 r_2^2 e^{-4i\delta_1} + \dots = \frac{r_1 + t_1 t_1' r_2 e^{-2i\delta_1}}{1 + r_1 r_2 e^{-2i\delta_1}} \quad (4.6)$$

şeklinde yazılır (zamana bağlı terim ihmal edilir). Fresnel katsayılarını r_1 ve r_2 şeklinde daha kolay yazabiliriz. r_1' , r_1 'e eşit olduğundan denklem 4.1-4'de enerjinin korunumundan,

$$t_1 t_1' = 1 - r_1^2 \quad (4.7)$$

yazılabilir. Böylece 4.7 denklemini,

$$R = \frac{r_1 + r_2 e^{-2i\delta_1}}{1 + r_1 r_2 e^{-2i\delta_1}} \quad (4.8)$$

olur. Geçen ışının genliği ise

$$T = t_1 t_2 e^{-i\delta_1} - t_1 t_2 r_1 r_2 e^{-3i\delta_1} + t_1 t_2 r_1^2 r_2^2 e^{-5i\delta_1} - \dots = \frac{t_1 t_2 e^{-i\delta_1}}{1 + r_1 r_2 e^{-2i\delta_1}} \quad (4.9)$$

ile verilir. Normal olmayan durumda gelen ışın için iki durum vardır ve bu gelen ışığın kutuplanma durumuna bağlıdır.

Geliş düzlemine paralel gelen ışının elektrik alan vektörünün paralel bileşeni için 4.1 ve 4.2 denklemlerinin uygun ifadelerinden r_1 , r_2 , t_1 , t_2 'nin yerine konulması ile yansıyan ve geçen ışının genlikleri elde edilebilir. Kutuplanmış ışının geliş düzlemine dik elektrik alan vektörü için 4.3 ve 4.4'deki Fresnel katsayıları aynen kullanılır. Eğer film soğurucu ise veya iki taraftan soğurucu ortamla sınırlıysa n_0 , n_1 ,

n_2 'nin değerleri kompleks ($n = n - ik$ gibi) olur [24]. Bu durumda filmi sınırlayan ortamda dalgaların genlikleri ışın demetinin enerjisini verir. Normal geliş doğrultusu için 4.1 ve 4.2 denklemlerinden elde edilen fresnel katsayıları,

$$r_1 = \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1} \quad t_2 = \frac{2n_0}{n_0 + n_1} \quad (4.10)$$

$$r_2 = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \quad t_2 = \frac{2n_1}{n_1 + n_2} \quad (4.11)$$

şeklini alır. R eşleniği R^* , T eşleniği T^* ile çarpılırsa,

$$n_0 R R^* = \frac{n_0 (r_1^2 + 2r_1 r_2 \cos(2\delta_1) + r_2^2)}{1 + 2r_1 r_2 \cos(2\delta_1) + r_1^2 r_2^2} \quad (4.12)$$

$$n_2 T T^* = \frac{n_2 t_1^2 t_2^2}{1 + 2r_1 r_2 \cos(2\delta_1) + r_1^2 r_2^2} \quad (4.13)$$

olur. n_1 ortamında birim genlikli bir dalga düşünüldüğünde yansıma ve geçirgenlik ile ilgili bağıntılar aşağıdaki şekli alır:

$$R = \frac{r_1^2 + 2r_1 r_2 \cos(2\delta_1) + r_2^2}{1 + 2r_1 r_2 \cos(2\delta_1) + r_1^2 r_2^2} \quad (4.14)$$

$$T = \frac{n_2}{n_0} \frac{t_1^2 t_2^2}{1 + 2r_1 r_2 \cos(2\delta_1) + r_1^2 r_2^2} \quad (4.15)$$

4.10 ve 4.11 denklemlerini de film ve filmi sınırlayan ortamlar cinsinden yazarsak,

$$T = \frac{4n_0 n_1}{(n_0 + n_1)(n_1 + n_2)e^{i\delta_1} + (n_0 - n_1)(n_1 - n_2)e^{-i\delta_1}} \quad (4.16)$$

$$R = \frac{(n_0 - n_1)(n_1 + n_2)e^{i\delta_1} + (n_0 + n_1)(n_1 - n_2)e^{-i\delta_1}}{(n_0 + n_1)(n_1 + n_2)e^{i\delta_1} + (n_0 - n_1)(n_1 - n_2)e^{-i\delta_1}} \quad (4.17)$$

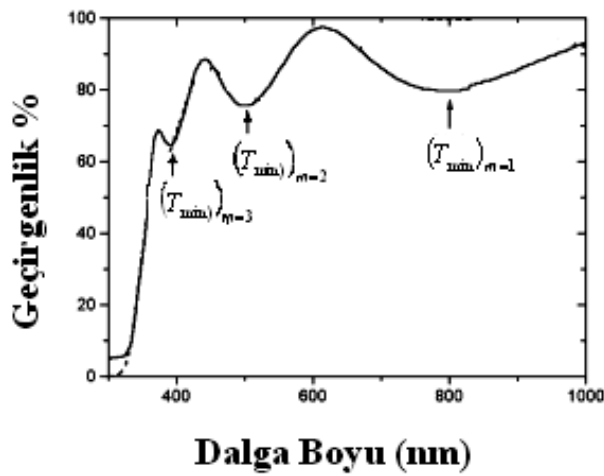
olur. Bu denklemler soğurucu olmayan ya da soğurucu olmayan ortamlarla sınırlı filmler için kullanılır [24].

4.2. Film Kalınlığının ve Dalga Boyuna Bağlı Kırma İndisinin Deneysel Olarak Tanımlanması

Düzgün bir yapıya sahip geçirgen ve homojen ince filmin kalınlığı d ve kırma indisi n , filmi çevreleyen ortamların kırma indisleri n_0 ve n_2 olduğunu bir ortamda gönderilen ışığın dalga boyu λ olmak üzere, normal geliş doğrultusunda geçirgenlik (T), yansıtma (R) denklemleri 4.14 ve 4.15’de ki gibidir [25].

Yeterli kalınlıktaki bir film için, $n_0 < n > n_2$ veya $n_0 > n < n_2$ olması durumunda (sırasıyla havanın, filmin ve taşıyıcının kırma indisi) normal geliş doğrultusunda gönderilen ışığın dalga boyuna bağlı geçirgenlik grafiği Şekil 4.2’ye benzer. Geçirgenlik eğrisinde minimumlar ve maksimumlar oluşur.

Geçirgenlik eğrisindeki bu minimumları büyük dalga boyundan küçük dalga boyuna doğru T_{\min} ve R_{\min} , maksimumları için T_{\max} ve R_{\max} ifadeleriyle temsil edilirse;



Şekil 4.2. Dalga boyuna bağlı geçirgenlik eğrisi

$$T_{\min} \text{ için; } nd = \left[\frac{1}{4} (2m + 1)\lambda \right] \quad (4.18)$$

$$T_{\max} \text{ için; } nd = \left[\frac{1}{4} (2m + 2)\lambda \right] \quad (4.20)$$

$$R_{\min} \text{ için; } nd = \left[\frac{1}{4} (2m + 2)\lambda \right] \quad (4.21)$$

$$R_{\max} \text{ için; } nd = \left[\frac{1}{4} (2m + 1)\lambda \right] \quad (4.22)$$

şeklinde yazılabilir. Burada m (0,1,2,...) sıra numarasıdır. 4.14 denklemindeki Fresnel katsayılarının değerleri yerine yazılarak düzenlenmiş şekli T_{\min} ve T_{\max} için denklem 4.23 ve 4.24 şeklini alır:

$$T_{\min} = \left[\frac{4n_0 n^2 n_2}{(n_0 n_2 + n^2)^2} \right] \quad (4.23)$$

$$T_{\max} = \left[\frac{4n_0 n_2}{(n_0 + n_2)^2} \right] \quad (4.24)$$

4.23 ve 4.24 denklemlerinde görülmektedir ki, normal doğrultusunda gönderilen ışık için geçirgenliğin minimum değeri (T_{\min}) filmin kırma indisine bağlı olmasına rağmen, geçirgenliğin maksimum değeri (T_{\max}) filmin kırma indisine bağlı değildir.

Bu yüzden, geçirgenlik grafiğinde minimumlara karşılık gelen filmin kırma indisi $n(\lambda)$ 'nin tanımlanabilmesi için n_0 ve n_2 'nin bilinmesi gerekir. n_0 ve n_2 bilindiği takdirde 4.25 denklemi kullanılarak film kalınlığı bulunabilir. T_{\min} 'da;

$$nd = \frac{1}{4} (2m + 1)\lambda \quad (4.25)$$

olacaktır. 4.14 denkleminde n çekilerek 4.26 ifadesi elde edilmektedir.

$$n(\lambda) = \left[\sqrt{n_0 n_2} \left(\frac{1 + \sqrt{1 - T_{\min}}}{\sqrt{T_{\min}}} \right) \right] \quad (4.26)$$

Benzer şekilde normal geliş için R_{\min} ve R_{\max} 'da tanımlanabilir.

$$R_{\max} = \left(\frac{n^2 - n_0 n_2}{n^2 + n_0 n_2} \right)^2 \quad (4.27)$$

$$R_{\min} = \left(\frac{n_0 - n_2}{n_0 + n_2} \right)^2 \quad (4.28)$$

4.26 ve 4.28 denklemleri göstermektedir ki yalnızca R_{\max} değeri filmin kırma indisine bağlıdır. Geçirgenliğin minimum değerinden hesaplanabilen kalınlık ve dalga boyuna bağlı kırma indisi $n(\lambda)$, R_{\max} 'dan veya 4.29 ile 4.30 denklemlerinden hesaplanabilir.

$$nd = \frac{1}{4} (2m + 1)\lambda \quad (4.29)$$

$$n(\lambda) = \left[n_0 n_2 \left(\frac{1 + \sqrt{R_{\max}}}{1 - \sqrt{R_{\max}}} \right) \right]^{1/2} \quad (4.30)$$

Homojen, geçirgen, düzgün kalınlıktaki bir taşıyıcının iki yüzeyi de kaplanmış filmler için toplam yansıtma (R_B); R_F önyüzünden yansıtma, R_R taşıyıcının arka yüzündeki filmde yansıtmayı ifade etmek üzere 4.30 denklemi şeklinde verilir [25]:

$$R_B = \left(\frac{R_F + R_R - 2R_F R_R}{1 - R_F R_R} \right) \quad (4.31)$$

Taşıyıcının her iki tarafındaki filmler hemen hemen aynı özellikte olduğundan, $R_F = R_R = R_S$ şeklinde yazılabilir. Buradaki R_S yalnız bir yüzü kaplı film için yansıtmadır. Böylece 4.31 denklemi 4.32 gibi olur.

$$R_B = \left(\frac{2R_S}{1 + R_S} \right) \quad (4.32)$$

Soğurması sıfıra yakın ve geçirgen bir film için $R + T = 1$ ya da $R = 1 - T$ şeklinde yazılarak 4.32 denkleminde yerine konulursa 4.33 denklemi elde edilir.

$$T_B = \left(\frac{T_S}{2 - T_S} \right) \quad (4.33)$$

4.32 ve 4.33 denklemleri kullanılarak her iki yüzeyi de filmle kaplı bir taşıyıcı için geçirgenlik (T_B) ve yansıtma (R_B) kullanılarak etkin geçirgenlik (T_S) ve etkin yansıtma (R_S) tanımlanabilir.

$$R_S = \left(\frac{2R_B}{2 - R_B} \right) \quad (4.34)$$

$$T_S = \left(\frac{2T_B}{1 + T_B} \right) \quad (4.35)$$

Dalga boyuna (λ) bağlı kırma indisi $n(\lambda)$ için analitik dispersiyon bağıntısı 4.36'deki gibi verilir [25,26]:

$$[n(\lambda)]^2 = \left[N^2 \left(a + \frac{b}{\lambda^2} + \frac{c}{\lambda^4} \right) \right] \quad (4.36)$$

Burada a, b ve c sabitler, N 550nm (0,55µm) dalga boyundaki kırma indisi olarak tanımlanmıştır.

Bu denklemin çözülebilmesi için a, b, c sabitlerinin bulunması gerekmektedir ki bununda yolu üç farklı dalga boyuna bağlı $n(\lambda)$ 'nın bulunmasından geçer. Film kalınlığı çok ince ise geçirgenlik grafiğinde üç minimum gözlenemez. Bu durumda analitik dispersiyon bağıntısı 4.37'teki gibi kullanılabilir [24].

$$[n(\lambda)]^2 = \left[N^2 \left(a + \frac{b}{\lambda^2} \right) \right] \quad (4.37)$$

4.26 denklemi kullanılarak geçirgenlik grafiğinden üç farklı $n(\lambda)$ değeri bulunarak 4.37 denklemi sağlanır. Üç sabit bulunduktan sonra dispersiyon bağıntısı kullanılarak dalga boyuna bağlı geçirgenlik grafiği çizilebilir. 4.29 denklemiyle de film kalınlığı hesaplanır.

BÖLÜM 5. DENEYSEL İŞLEMLER

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. Taşıyıcıların 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 ardından saf su ile yıkanır. İkinci aşama olarak camlar iyi bir çözücü olan saf aseton (Extra pure acetone %99,999- Merck) ile yıkanır ve 110 C° lik fırında 45 dk boyunca kurumaya bırakılır . Bu işlem temizliğin son aşamasıdır. Dış etkilerden uzak tutmak için temizlenen kaplar kapalı bir kabın içinde tutulmalıdır.

5.2. Başlangıç Materyalleri

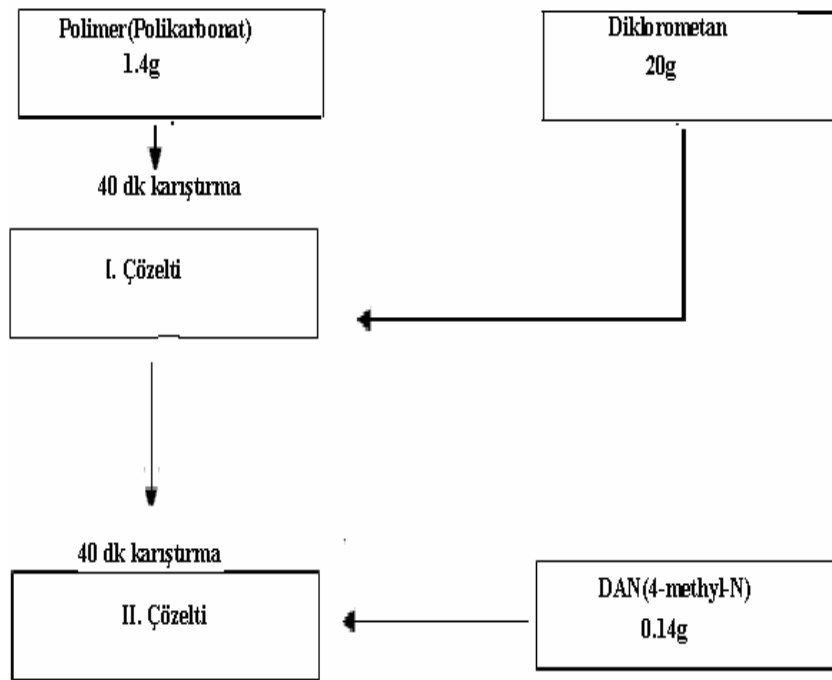
Polimerlerin çok farklı çözücüleri bulunmaktadır. Ancak bu çalışmada polimere katkı maddesi olarak ftalosiyanın ve DAN (4-methyl-N) eklenmiştir. Bu yüzden seçilecek çözücünün her üç maddeye de etki etmesi önemlidir. Bu çalışmada polimer olarak polikarbonat (bis-phenol-A), NLO molekülü olarak metilin benzamin (4-methyl-N), ftalosiyanın ve diklorometan kullanılmıştır.

5.3. Çözeltinin Hazırlanması

Polimer çözücü olarak kullanılan diklorometan içerisinde kütlece %7 oranında çözünmektedir. Kapaklı bir cam kaba 20g diklorometan konulup içine 1.4g polimer

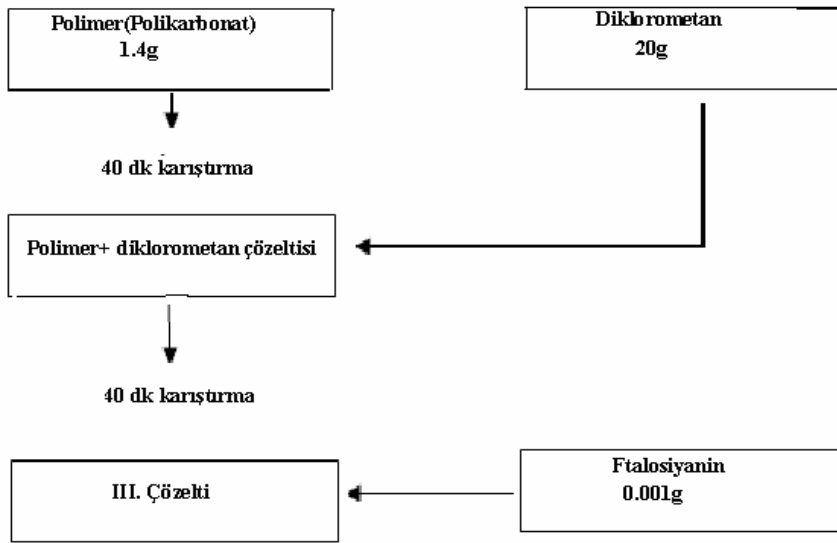
(polikarbonat) ilave edilir. manyetik karıştırıcıda 40 dk karıştırılan birinci numune kullanıma hazırdır.

İkinci numune için 20g diklorometan içine 1.4g polimer(polikarbonat) atılıp manyetik karıştırıcıda 40 dk karıştırılır. Karıştırma işlemi bittikten sonra, polimer içinde kütlece %10 oranında çözünebilen 0.14g DAN(4-methyl-N) eklenir. 40 dk manyetik karıştırıcıda karıştırdıktan sonra ikinci numune hazırlanmış olur(Şekil 5.1).



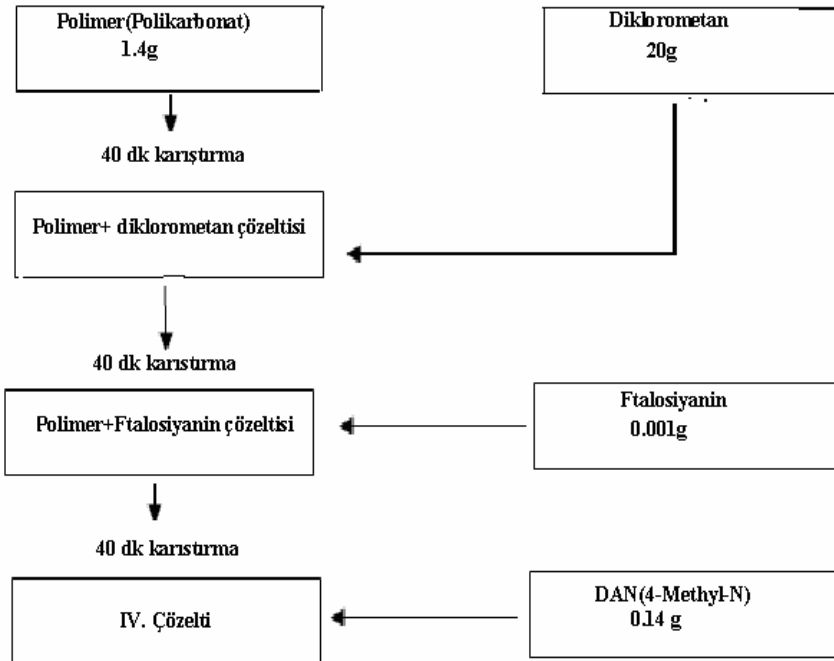
Şekil 5.1. Polimer çözeltisi (I.çözelti) ve DAN katkılı polimer çözeltisi (II. çözelti) hazırlama şeması

Üçüncü numune için 20g diklorometan ve 1.4g polimer(polikarbonat) cam kabın içinde 40 dk karıştırılır. Karışıma polimer içinde kütlece %0.01 oranında çözünebilen 0.001g PC ilave edilir. 40 dk manyetik karıştırıcıda karıştırdıktan sonra bu numunede kullanıma hazırdır(Şekil 5.2).



Şekil 5.2. Ftalosiyenin katkı polimer çözeltisinin hazırlama şeması(III. Çözelti)

Dördüncü numunenin hazırlanmasında 20g diklorometan içine 1,4g polimer atıldıktan sonra 40 dk manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılır. Ardından 0,001g ftalosiyenin ilave edildikten sonra 40 dk daha karıştırılır. Son olarakta 0,14 g DAN (4-Methyl-N) eklenerek tekrar 40 dk'lık karıştırma işlemine tabi tutulur.



Şekil 5.3. Ftalosiyenin-DAN (4-Methyl-N) katkı polimer çözeltisinin hazırlama şeması

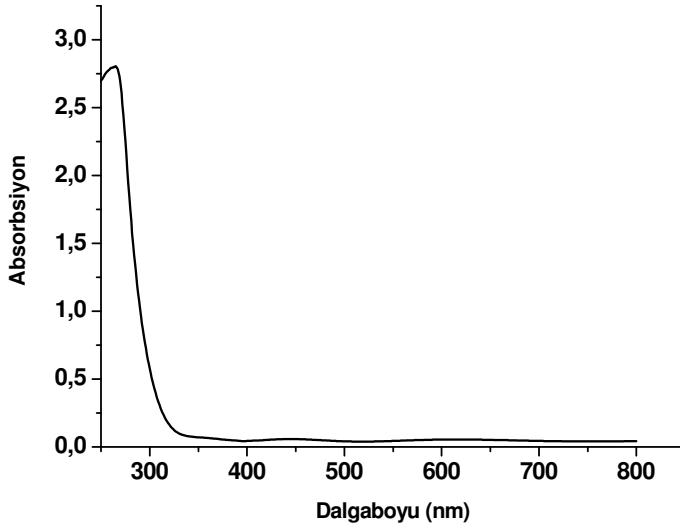
5.4. Filmin Kaplanması

Film kaplamak için bu çalışmada daldırma (dipping) yöntemi kullanılmıştır. Kullanılan düzene taşıyıcıyı çözelti içine aynı hızla daldırıp çıkarmaktadır. Kullanılan düzeneğin daldırma hızı 84 mm/dk' dır.

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 dk bekletilir. Bu çalışmada çözücü olarak diklorometan kullanıldığı ve polimer ısıya fazla dayanıklı olmadığı için kaplanan numuneler fırınlanmamıştır. Ayrıca ince filmin alt ve üst yüzeyleri çözelti içinde eşit miktarda kalmadıkları için oluşan kaplamanın kalınlığında farklılıklar oluşur.

5.5. Optik Ölçümler

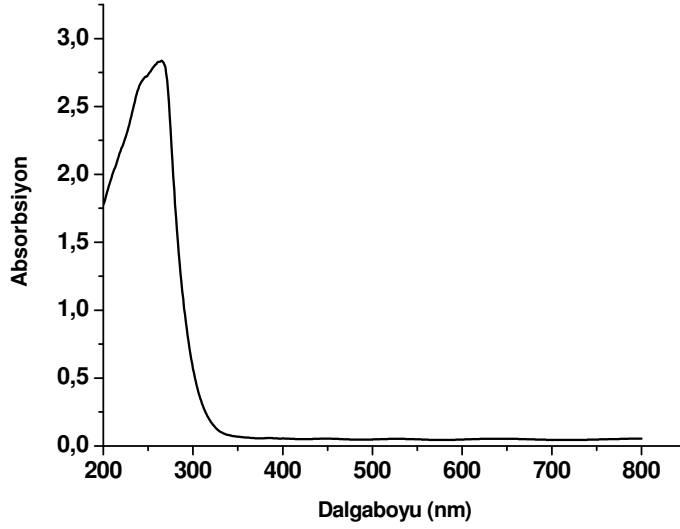
Uygun şartlarda hazırlanan ince filmlerin UV spektrometresinde soğurma, yansıtma ve geçirgenlik verileri alınmıştır.



Şekil 5.4. Polimer kaplı ince filmin absorpsiyon eğrisi

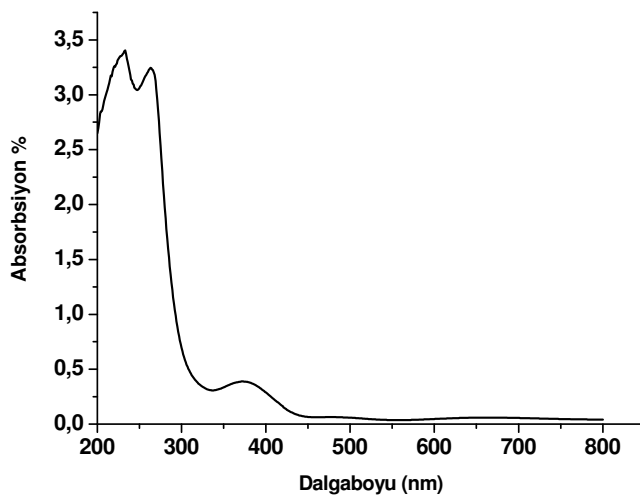
Polimer kaplı ince filmin absorpsiyon eğrisi incelendiğinde, absorpsiyonun maksimum değeri 264 nm de olduğu görülmüştür. Bu değer 332 nm ye kadar hızlı

bir düşüş göstermektedir. Uzun dalga boyuna doğru gidildikçe absorpsiyon değerinin sıfıra yaklaştığı görülür(Şekil 5.4).



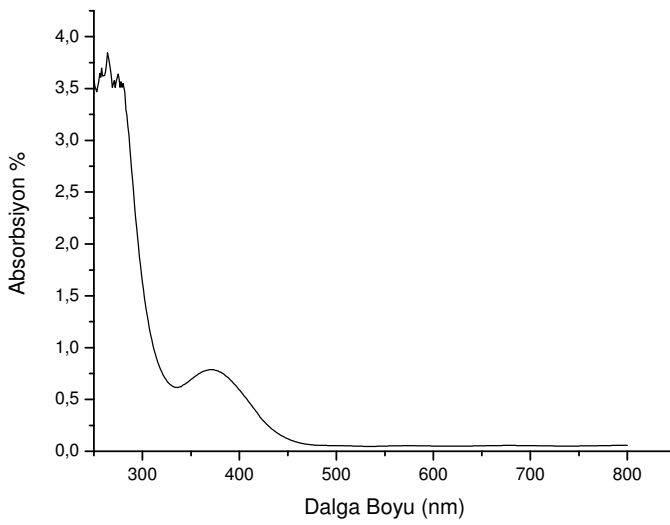
Şekil 5.5. %0.01 Ftalosiyanın katkılanmış polimer ince filmin absorpsiyon eğrisi

%0.01 Ftalosiyanın katkılanmış polimer ince filmin absorpsiyon eğrisinin maksimum değeri 265 nm dir. Bu değer katkısız polimerle karşılaştırıldığında yaklaşık olarak aynı değeri almaktadır(Şekil 5.5). Maksimum absorpsiyon değerleride yaklaşık olarak aynıdır.



Şekil 5.6. % 10 DAN katkı polimer ince filmin absorpsiyon eğrisi

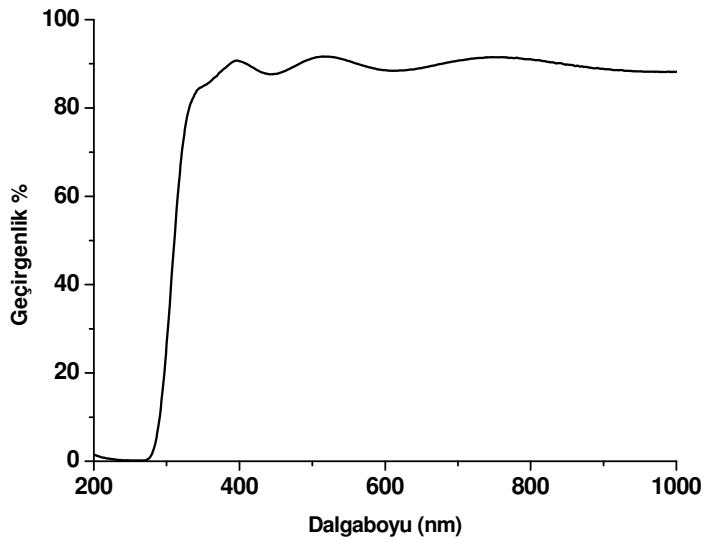
% 10 DAN katkılı polimer ince filmin soğurma eğrisi şekil 5.6. te verilmiştir. Soğurma eğrisinde üç maksimum değer görülmüştür. Uzun dalga boyundan kısa dalga boyuna doğru sıralandığında birinci maksimum 372 nm de, ikinci maksimum 262 nm de, üçüncü maksimum ise 233 nm dedir. Soğurma grafiğinde uzun dalga boyuna doğru gidildikçe maksimumların soğurma değeri küçülmektedir. UV bölgeden çıkıldığında soğurma değeri de sifıra yaklaşmaktadır.



Şekil 5.7. Polimer-DAN-Ftalosiyenin katkılı ince filmin absorpsiyon eğrisi

Polimer-DAN-Ftalosiyenin katkılı ince filmin absorpsiyon eğrisi incelendiğinde 300-340 nm arasında azalan absorpsiyon değerinin, 340 nm'den sonra artış göstererek 372 nm maksimumuna ulaşır. Bu değerden sonra tekrar azalmaya başlayarak 490 nm'de sifıra yaklaşır(Şekil 5.7.).

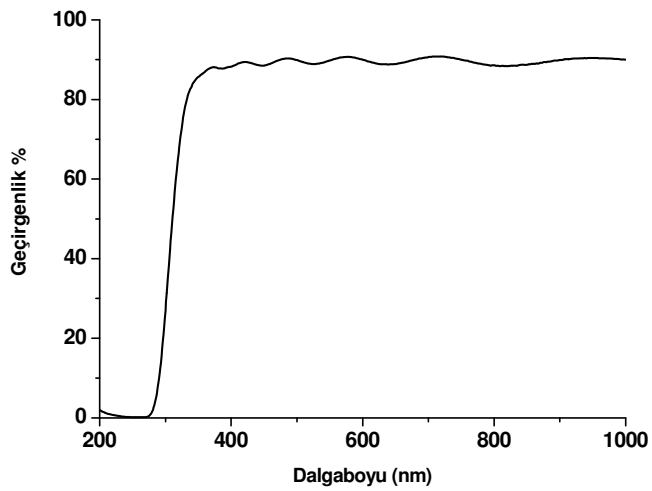
Polimer kaplı ince filmin geçirgenlik eğrisi incelendiğinde, geçirgenlik kesim değerinin 268 nm olduğu ve 355 nm' ye kadar keskin bir yükseliş gösterdiği gözlenir. Geçirgenlik eğrisindeki maksimum ve minumum noktalar Tablo 5.1. de verilmiştir.



Şekil 5.8. Polimer kaplı ince filmin geçirgenlik eğrisi

Tablo 5.1. Polimer ince filmin geçirgenlik değerleri tablosu

	1. min	2. min	1. max.	2. max	3. max
Dalga boyu(λ)nm	610	443	744	515	355
Geçirgenlik %	88,42	87,64	91,48	91,67	90,73

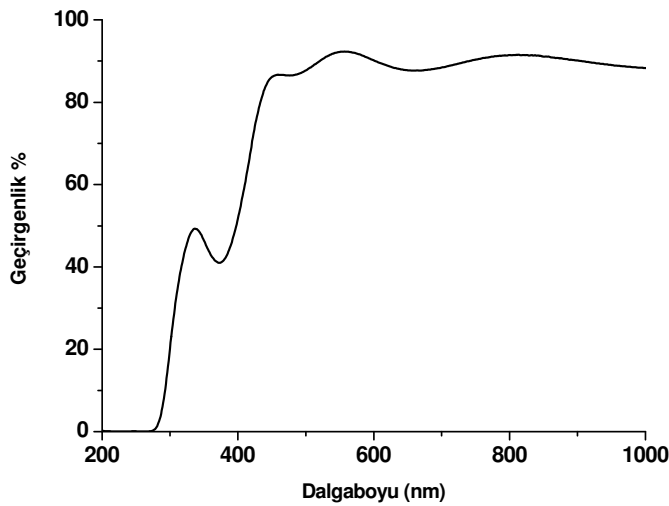


Şekil 5.9. % 0.01 Ftalosiyenin katkılı polimer ince filmin geçirgenlik eğrisi

Geçirgenlik kesim değeri % 0.01 Ftalosiyanın katkılı polimerde, katkısız polimere göre 5 nm uzun dalga boyuna doğru kaymıştır. Maksimum ve minimum sayısı da farklılık göstermektedir. Sonuçlar Tablo 5.2. de verilmiştir.

Tablo 5.2. % 0.01 Ftalosiyanın katkılı polimer ince filmin geçirgenlik değerleri

	1. min	2. min	3. min	4. min	5. min	1.max	2.max	3.max	4.max	5.max
λ	809	635	527	447	386	718	579	486	421	374
T	88,39	88,83	88,89	88,52	87,74	90,81	90,71	90,32	88,44	88,15



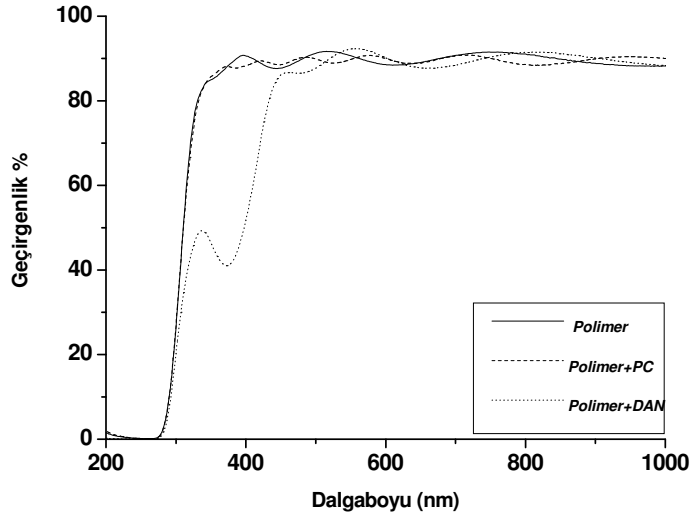
Şekil 5.10. %10 DAN katkılı polimer ince filmin geçirgenlik eğrisi

%10 DAN katkılı polimer ince filmin geçirgenlik eğrisi incelendiğinde geçirgenlik kesim değerinin 269 nm olduğu görülmüştür. Bu dalga boyundan sonra 336 nm ye kadar keskin bir yükseliş meydana gelir. 372 nm den itibaren 557 nm ye kadar ikinci bir keskin yükseliş gözlenmektedir. Ancak bu ikinci artış ilki kadar dik değildir. Sonuçlar Tablo 5.3'te verilmiştir.

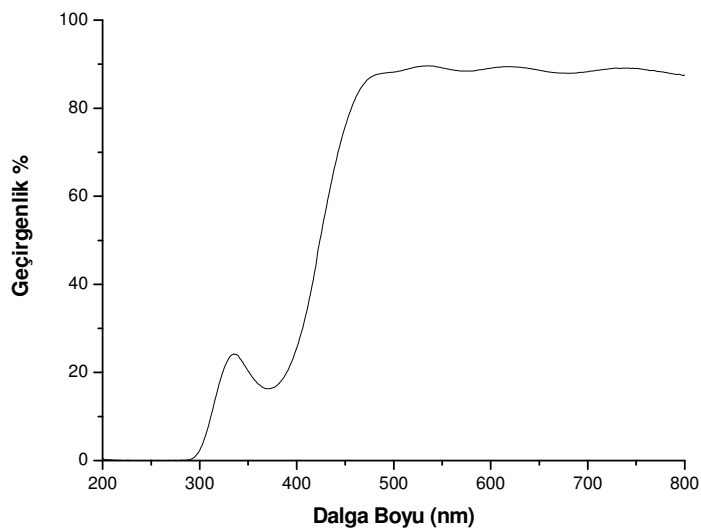
Tablo 5.3. %10 DAN katkılı polimer ince filmin geçirgenlik değerleri

	1. min	2. min	3. min	1.max	2.max	3.max	4.max
λ	658	476	372	800	557	459	336
T	87,69	86,50	41,02	91,50	92,32	86,68	49,28

Polimer içine ftalosiyanin katıldığında geçirgenlik eğrisinin I. minimum değeri kısa dalga boyuna doğru kaymaktadır. DAN katkılı polimerde geçirgenlik değeri 430 nm'nin altındaki dalga boylarında diğer örneklere göre ani bir azalma göstermektedir. 300 nm'nin altındaki değerlerde geçirgenlik her üç örnek içinde benzer özellik göstermektedir(Şekil 5.11.).



Şekil 5.11. I, II ve III örneklerinin geçirgenlik eğrilerinin karşılaştırılması



Şekil 5.12. Polimer-DAN-Ftalosiyanin katkı ince filmin geçirgenlik eğrisi

Polimer-DAN-Ftalosiyanın katkılı ince filmin geçirgenlik eğrisi incelendiğinde, geçirgenliğin başlangıç değeri 294 nm'dir. 340 nm'de görülen bir maksimumun ardından azalarak 378 nm'de minimum değere ulaşmaktadır. Bu değer ftalosiyanın karakteristik pik değeriyle uyuşmaktadır. Bu dalga boyundan sonra geçirgenlik % 90 civarına kadar belirgin bir artış gösterir(Şekil 5.12.).

5.6. Dalga Boyuna Bağlı Olarak Kırma İndisi ve Film Kalınlığının Hesaplanması

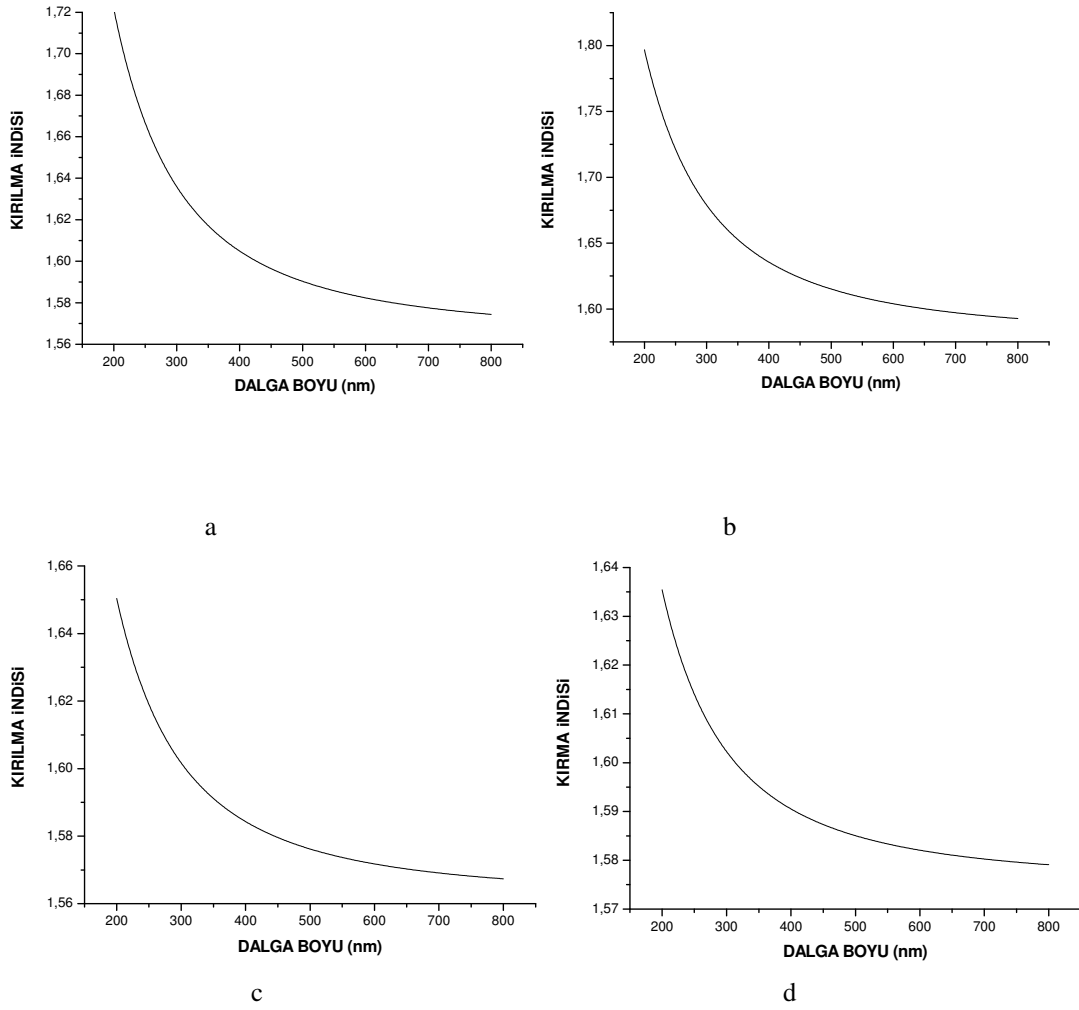
Polimer kaplı ince filmde iki minimum değeri görülmektedir. Minimum değerlerin karşılık gelen geçirgenlik(T) değerleri Denklem 4.26'da yerine konulup her iki dalga boyuna karşılık gelen kırılma indisleri bulunur. Denklem 4.26.'dan bulunan değerler Denklem 4.37.'de kullanılarak a ve b sabitleri tespit edilir (bkz.Ek). a ve b sabitleri ile dalga boyuna bağlı kırma indisini veren dispersiyon bağıntısı bulunur.

$$[n(\lambda)]^2 = \left[N^2 \left(0,9727 + \frac{0,00823}{\lambda^2} \right) \right] \quad (5.1.)$$

Dalga boyuna karşılık gelen kırma indisi değerleri Denklem 4.25.'te yerine konularak film kalınlığı hesaplanır (bkz. Ek).

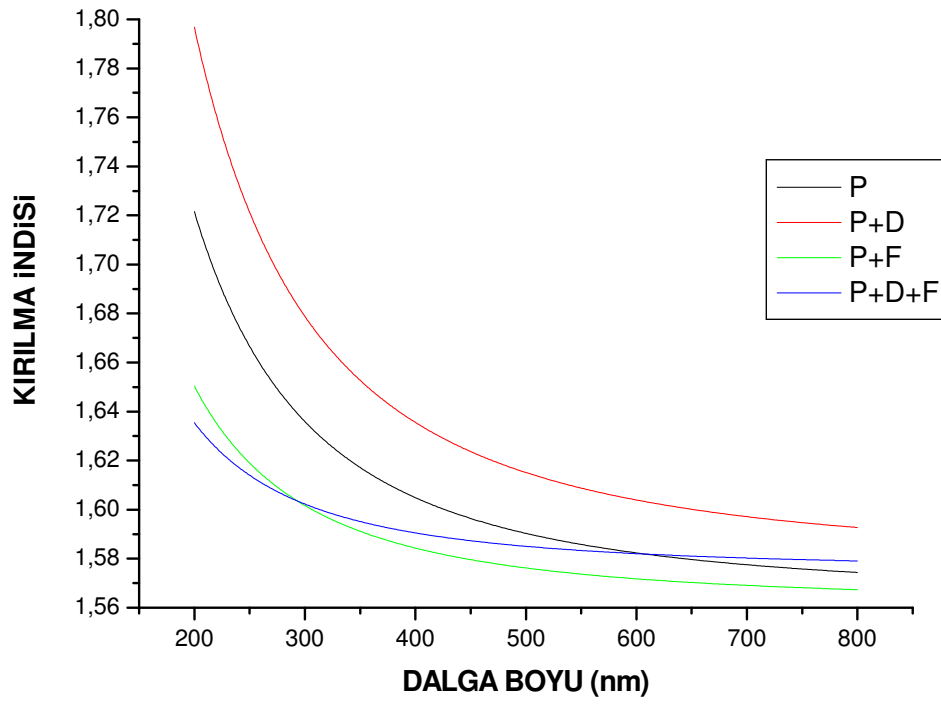
Tablo 5.4. Elde edilen film kalınlıkları ve kırma indisleri

Kullanılan çözelti	Kırma İndisi	Kalınlık(nm)
Polimer	1,582	289,03
Polimer-Ftalosiyanın	1,573	418,56
Polimer-DAN	1,596	309,06
Polimer-Ftalosiyani-DAN	1,592	320,20



Şekil 5.13. Polimer katkılı ince filmin(a), Polimer-DAN kaplı ince filmin(b), Polimer-Ftalosiyenin katkılı ince filmin(c), Polimer-DAN-Ftalosiyenin katkılı ince filmin(d) dalga boyuna bağlı kırılma indisi eğrileri

Polimer kaplı ince filmle, Polimer-DAN kaplı ince filmin kırılma indisi dalga boyu grafikleri karşılaştırıldığında DAN' ın kırılma indisi değerini arttırdığı görülür. Polimere ftalosiyenin katıldığında ise düşük dalga boylarında kırılma indisinin daha az olduğu, dalga boyu arttıkça kırılma indislerinin birbirine yaklaştığı belirginleşir. Polimer-DAN-Ftalosiyenin kaplı filmde ise 200 nm'deki kırılma indisi değeri en düşüktür. Kırılma indisi değeri 300 nm'den sonra polimer-ftalosiyenin kaplı filmde, 610 nm'den sonra ise polimer kaplı filmde daha fazladır.



Şekil 5.14. Polimer katkılı ince filmin(a), Polimer-DAN kaplı ince filmin(b), Polimer-Ftalosiyanın katkılı ince filmin(c), Polimer-DAN-Ftalosiyanın katkılı ince filmin(d) dalga boyuna bağlı kırılma indisi eğrilerinin karşılaştırılması

BÖLÜM 6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada bispenol-A ($C_{15}H_{16}O_2$), ftalosiyanın, 4-methyl-N ($C_{10}H_{13}N_3O_3$), diklorometan kullanılarak ince film kaplanmıştır. Filmleri taşıyıcıya kaplamada daldırma yöntemi uygulanmıştır. 84 mm/dk düşey hızla tek katmanlı filmler hazırlanmıştır.

Spektrofotometre yöntemiyle filmlerin geçirgenlik, soğurma ve yansıtma verileri alınmıştır. Geçirgenlik değerlerine bağlı olarak kırılma indisi ve kalınlık hesaplaması yapılmıştır.

Bu çalışma sonucunda elde edilen veriler ve gözlemlerimiz sonucunda elde ettiğimiz sonuçlar şu şekilde özetlenebilir.

1. Çalışma sırasında kullanılan kimyasalların saflığı çok önemlidir. Çözelti hazırlamada kullanılacak kimyasal maddelerin yüksek saflıkta olmalıdır.
2. Kaplamanın yapılacağı taşıyıcı camın kalitesi, homojen, pürüzsüz ve temiz olması alınacak ölçüm değerleri için önemlidir. Temizlenme ya da kurutma sırasında çizilmemelerine özen gösterilmeli, kesinlikle çıplak elle tutulmamalıdır. Temizlik sonunda saflık derecesi yüksek aseton ile yıkanmalıdır. Kurutma sırasında camlar herhangi bir yüzeye temas etmeden kurutulmalıdır.
3. Çözeltinin hazırlanıp kaplamanın yapılacağı ortamın sıcaklığı yüksek olmamalıdır. Ortam sıcaklığının $22^{\circ}C$, nemin %30 civarında olması yapılan kaplamanın kalitesini artırır.
4. Çözelti hazırlanmasında maddelerin oranlarına dikkat edilmelidir. Kullanılan maddelerin miktarında yapılan hatalar kırılma indisi ve kalınlıkta hatalara sebep olur.

5. Taşıyıcı çözeltiliye dik olarak girip çıkmalıdır. Taşıyıcının sabit hızla hareket etmesi filmin kalınlığı ve homojen olabilmesi için önemlidir.

6. Taşıyıcı kaplandıktan sonra boyutlarında herhangi bir değişiklik yapılamaz. Bu yüzden spektrofotometre ölçümü için gerekli ebatlar kaplama yapılmadan önce hazırlanmalıdır.

7. Bütün filmlerde geçirgenliğin % 90 olduğu bir dalga boyunun olduğu görülmüştür. Polimerin içine ftalosiyanın katılarak yapılan kaplamada geçirgenlik maksimum-minumu değerleri arasında %4 fark olduğu görülür. Polimere DAN eklendiğinde ise geçirgenliğin düşük dalga boylarında oldukça azaldığı belirlenmiştir.

8. Polimer kaplı ince filmin absorpsiyon eğrisi incelendiğinde, absorpsiyonun maksimum değeri 264 nm de olduğu görülmüştür. Bu değer 332 nm ye kadar hızlı bir düşüş göstermektedir. Uzun dalga boyuna doğru gidildikçe absorpsiyon değerinin sıfıra yaklaştığı görülür. Ftalosiyanın katılanmış polimer ince filmin absorpsiyon eğrisinin maksimum değeri 265 nm dir. Bu değer katkısız polimerle karşılaştırıldığında yaklaşık olarak aynı değeri almaktadır. DAN katkılı polimerin soğurma eğrisinde ise üç maksimum değer görülmüştür. Soğurma grafiğinde uzun dalga boyuna doğru gidildikçe maksimumların soğurma değeri küçülmektedir. UV bölgeden çıkıldığında soğurma değeri de sıfıra yaklaşmaktadır.

9. Polimer kaplı filmin geçirgenlik eğrisinde iki minimum noktası gözlenmiştir. Polimer-ftalosiyanın kaplı filmde ise görünür bölgede dört minimum noktası bulunur. Bunu sağlayan ftalosiyanın karakteristik pik değerleri olan B (Soret) ve Q bandlarıdır.

10. Polimer ve polimer-ftalosiyanın kaplı ince filmlerin geçirgenlik eğrileri incelendiğinde, kesim değerinin ikinci örnekte 5 nm uzun dalga boyuna kaydığı görülmektedir. Ftalosiyanın katkılı kaplamada minimum ve maksimum değerleri

uzun dalga boyuna kaymaktadır. DAN katkılı polimer ince filmin geçirgenlik eğrisi incelendiğinde geçirgenlik kesim değerinin 269 nm olduğu görülmüştür. Bu dalga boyundan sonra 336 nm ye kadar keskin bir yükseliş meydana gelir. 372 nm den itibaren 557 nm ye kadar ikinci bir keskin yükseliş gözlenmektedir. Ancak bu ikinci artış ilki kadar dik değildir.

11. Polimere ftalosiyanin eklendiğinde kırılma indisinin azaldığı, DAN eklendiğinde ise kırılma indisinin arttığı gözlemlenir. Polimer-DAN-ftalosiyanin ile yapılan kaplamada kırılma indisinin polimerden çok olduğu ancak polimer-DAN'dan az olduğu belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] BRAUN, H.G., MEYER, E., Thin microstructure polymer films by surface-directed film formation. *Thin Solid Films*. 1999;345:222-228
- [2] YİMSİRİ, P., MACKLEY, M.R., Spin and dip coating light emitting polymer solutions: matching experiment with modelling. *Chemical engineering science*. 2006;61:3496-3505
- [3] SMARSLY, B., GARNWEITER, G., Preparation and characterization of mesostructured polymer-functionalized sol-gel thin films. *Progress in Organic Coating*, 2003;47:393-400
- [4] KARUNAGARAN, B., CHUNG, S.J., SUH, E.K., MANGALARA, J., Dielectric and transport properties of magnetron sputtered titanium dioxide thin films. *Physica B*, 2005; 369:129-134
- [5] SİNDHU SUKURAMAN, V., RAMALINGAN, A., Spectral and nonlinear studies of night blue dye. *Physics Letters*. 2006;359:467-470
- [6] KARUPPUCHAMY, S., JEONG, J.M., Super-hydrophilic amorphous titanium dioxide thin film deposited by cathodic electro deposition. *Mater. Chem. and Phys.*, 2005; 93:251-254
- [7] LİNSTEAD, R.P. J. *Chemical Society*., 1934; 1016
- [8] ULMANN. *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. A 20 Phthalocyanines, 1992; 213.
- [9] NALWA, H.S., SHIRK, J.S., *Phthalocyanines: Properties and Applications*; Vol. 4, 79
- [10] ENGEL, M.K., BASOUL, P., BOSİO, L., LEHMANN, H., HANACK, M. SİMON J. *Liquid Crystals*. 1993; 15: 709
- [11] LAW, K.-Y. *Chemistry. Rev.*, 1993; 93: 449
- [12] TAKANO, S., ENOKİDA, T., KAMBATA A. *Chemistry Letters*., 1984; 2037

- [13] KUDER, J.E. J. *Imaging Science.*, 1998; 32: 51
- [14] GREGORY, P. *High Technology Applications of Organic Colorants; Plenum: Chapter 7*, 1991; 59
- [15] COLLINS, R.A., MOHAMMED K. A. *Physics*: 1988; 21: 154
- [16] CLARK, R.D, ANGELO, R. *Acta Crystallographica Section*:2000; V56:336-338
- [17] B.G. GUO, Z.M. GE, T.M. CHENG, R.T. LI, *Acta Pharmacol.* 2001;185–187
- [18] KHERIOLOOM, A., FERRARA, K. W. *Biomaterials* 2007;4311-4320
- [19] ETCHEVERR, S.B., FERRER, E.G., *Bioorganic & Medicinal Chemistry*.2007;6418-6424
- [20] BADOS, P.G. *Kırılğan Nesnelər, Tübitak popüler bilim kitapları* 1999
- [21] REN, Y. Efficiency shifts of prism coupling into polymer waveguides subject to environmental variations. *Optical Materials*.2002;19:443-447
- [22] ROJO, G.,TORRE, G., LEDOUX, I., Novel unsymmetrically substituted push-out phthalocyanine for second order nonlinear optics. *Chemical Physics*.1999;245:27-34
- [23] MC KEOWN, N.B., *Chemistry of Solid State Materials. University of Manchester*. 1998;202-204
- [24] FUCHS, T.M., HOFFMAN, R.C., NIESEN, T.P., TEW, H., BILL, J., ALDINGER, F., *J. Mater. Chem.* 2002; 12(5):1597-1598
- [25] TIĞLI, S., ZrO₂ ve TiO₂ ince filmlerinin oluşturulması ve karakterizasyonu. *Yüksek Lisans*, İTÜ, 2000
- [26] KAYA, Ö., Characterization of TiO₂ thin films prepared by sol-gel processing. *Yüksek Lisans*, Orta Doğu Teknik Üniv. 2002
- [27] BORNŞIDE, D. E., MACOSKO, C. W., SCRIVEN, L. E., Photocatalysis of TiO₂ as a semiconductor. *J. Imaging Tech.* 1997;13:122-129
- [28] TÜRHAN, İ., TiO₂ ve katkılı TiO₂ ince filmlerin hazırlanması ve karakterizasyonu. *Yüksek Lisans*, İstanbul Teknik Üniv. 2000
- [29] SREEMANY, M., SEN, S., A simple spectrophotometric method for determination of the optical constant and band gap energy of multiple layer TiO₂ thin films. *Mater. Chem. And Phys.*, 83; 2004:169-177

- [30] FRANTA, D., OHLIDAL, I., PETRIDES, D., Optical characterization of TiO₂ thin films by the combined method of spectroscopic ellipsometry and spectroscopic photometry. *Vacuum* 2005; 80:159-162

EKLER

a) λ 'ya bağılı olarak $n(\lambda)$ 'nın hesaplanması

Analitik dispersiyon eşitliği $n(\lambda)$ herhangi bir dalga boyuna karşılık gelen kırma indisi, N ise 550nm dalga boyundaki kırma indisi olarak tanımlanırsa,

$$[n(\lambda)]^2 = \left[N^2 \left(a + \frac{b}{\lambda^2} \right) \right] \quad (4.37)$$

ifadesindeki a ve b sabitleri belirlenmelidir. 550nm (0,55 μ m) dalga boyunda $n(\lambda)=N$ olmalı buradan,

$$a + \frac{b}{\lambda^2} = 1 \quad \text{ve} \quad a + \frac{b}{(0,55)^2} = 1$$

$$a + 3,3058b = 1 \quad (I)$$

a ve b sabitlerinin bulunabilmesi için geçirgenlik grafiğinde iki minimum bulunmalıdır. Polimer kaplı film için Şekil 6.10'dan iki minimum değeri için iki $n(\lambda)$ değeri 4.26 formülüyle bulunur. Burada $n_0=1$ havanın kırma indisi ve $n_2=1,51$ taşıyıcı camın kırma indisi.

Polimer kaplı film için;

$$\lambda_1 = 610\text{nm için } T_1 = 0,8842$$

$$\lambda_2 = 443\text{nm için } T_2 = 0,8764$$

$$n(\lambda) = \left[\sqrt{n_0 n_2} \left(\frac{1 + \sqrt{1 - T_{\min}}}{\sqrt{T_{\min}}} \right) \right]$$

$$n(610) = \left[\sqrt{1 \cdot 1,51} \left(\frac{1 + \sqrt{1 - 0,884}}{\sqrt{0,884}} \right) \right]$$

$$n(610)=1,582$$

$$n(443) = \left[\sqrt{1,1,51} \left(\frac{1 + \sqrt{1-0,876}}{\sqrt{0,876}} \right) \right]$$

$$n(443)=1,597$$

Bu iki değer (4.37) denkleminde yerine konularak a ve b sabitleri N^2 cinsinden hesaplanır.

$$N^2(a + 2,6874b) = 2,5027 \quad (\text{II})$$

$$N^2(a + 5,0955b) = 2,5526 \quad (\text{III})$$

(I), (II) ve (III) eşitliklerinden,

$$N = 1,586$$

$$a = 0,97276$$

$$b = 0,00823$$

Sabitler yerine yerleştirilirse

$$[n(\lambda)]^2 = \left[N^2 \left(0,9727 + \frac{0,00823}{\lambda^2} \right) \right]$$

dispersiyon eşitliği bulunur. N değeri bilindiğinden her λ değeri için kırma indisi hesaplanır.

Formül 4.20 den 1. minimum için ($m=1$)

$$n \cdot d = \frac{1}{4} (2m + 1) \lambda$$

$$\lambda = 610 \text{ nm için } n(610) = 1,582$$

$$d = 289,03 \text{ nm}$$

Polimer-Ftalosiyanın kaplı film için;

T- λ grafiğinden,

$$\lambda_1 = 527\text{nm için } T_1 = 0,8889$$

$$\lambda_2 = 447\text{nm için } T_2 = 0,8852$$

$$n(527) = \sqrt{1.1,51} \left(\frac{1 + \sqrt{1 - 0,8889}}{\sqrt{0,8889}} \right)$$

$$n(527) = 1,573$$

$$n(447) = \sqrt{1.1,51} \left(\frac{1 + \sqrt{1 - 0,8852}}{\sqrt{0,8852}} \right)$$

$$n(447) = 1,58$$

Bu iki değer (4.37) denkleminde yerine konularak a ve b sabitleri N^2 cinsinden hesaplanır.

$$N^2(a + 3,056b) = 2,474$$

$$N^2(a + 5,004b) = 2,4964$$

Bu eşitlikler yardımıyla N, a ve b sabitleri bulunur.

$$N = 1,5739$$

$$a = 0,9846$$

$$b = 0,0046$$

Sabitler yerine yerleştirilirse

$$[n(\lambda)]^2 = \left[N^2 \left(0,9846 + \frac{0,0046}{\lambda^2} \right) \right]$$

dispersiyon eşitliği bulunur. N değeri bilindiğinden her λ değeri için kırma indisi hesaplanır.

Formül 4.20 den 1. minimum için (m=1)

$$n \cdot d = \frac{1}{4} (2m + 1) \lambda$$

$$\lambda = 527 \text{ nm için } n(527) = 1,573$$

$$d = 418,56 \text{ nm}$$

Polimer-DAN kaplı ince film için;

$$\lambda_1 = 658\text{nm için } T_1 = 0,8769$$

$$\lambda_2 = 476\text{nm için } T_2 = 0,865$$

$$n(\lambda) = \left[\sqrt{n_0 n_2} \left(\frac{1 + \sqrt{1 - T_{\min}}}{\sqrt{T_{\min}}} \right) \right]$$

$$n(658) = \sqrt{1.1.51} \left(\frac{1 + \sqrt{1 - 0,8769}}{\sqrt{0,8769}} \right)$$

$$n(658) = 1,596$$

$$n(476) = \sqrt{1.1.51} \left(\frac{1 + \sqrt{1 - 0,865}}{\sqrt{0,865}} \right)$$

$$n(476) = 1,619$$

Bu iki değer (4.37) denkleminde yerine konularak a ve b sabitleri N^2 cinsinden hesaplanır.

$$N^2(a + 2,309b) = 2,5494$$

$$N^2(a + 4,4135b) = 2,6211$$

$$N = 1,609$$

$$a = 0,962$$

$$b = 0,0114$$

Sabitler yerine yerleştirilirse

$$[n(\lambda)]^2 = \left[N^2 \left(0,962 + \frac{0,0114}{\lambda^2} \right) \right]$$

dispersiyon eşitliği bulunur.

Formül 4.20 den 1. minimum için ($m=1$)

$$n.d = \frac{1}{4} (2m + 1)\lambda$$

$$\lambda = 658 \text{ nm için } n(658) = 1,596$$

$$d = 309,06 \text{ nm}$$

Polimer-DAN-Ftalosiyanın kaplı ince film için;

$$\lambda_1 = 680 \text{ nm için } T_1 = 0,87904$$

$$\lambda_2 = 573 \text{ nm için } T_2 = 0,88416$$

$$n(\lambda) = \left[\sqrt{n_0 n_2} \left(\frac{1 + \sqrt{1 - T_{\min}}}{\sqrt{T_{\min}}} \right) \right]$$

$$n(680) = \sqrt{1.1,51} \left(\frac{1 + \sqrt{1 - 0,879}}{\sqrt{0,879}} \right)$$

$$n(680) = 1,592$$

$$n(573) = \sqrt{1.1,51} \left(\frac{1 + \sqrt{1 - 0,884}}{\sqrt{0,884}} \right)$$

$$n(573) = 1,582$$

Bu iki değer (4.37) denkleminde yerine konulur.

$$N^2(a + 3,0457b) = 2,505$$

$$N^2(a + 3,9524b) = 2,512$$

$$N = 1,583$$

$$a = 0,9898$$

$$b = 0,00308$$

Sabitler yerine yerleştirilirse

$$[n(\lambda)]^2 = \left[N^2 \left(0,9898 + \frac{0,003083}{\lambda^2} \right) \right]$$

dispersiyon eşitliği bulunur.

Formül 4.20 den 1. minimum için (m=1)

$$n \cdot d = \frac{1}{4} (2m + 1) \lambda$$

$$\lambda = 680 \text{ nm için } n(680) = 1,592$$

$$d = 320,208 \text{ nm}$$

ÖZGEÇMİŞ

1976 yılında Adana'da doğdu. İlk, Orta ve Lise öğrenimini Adana'da tamamladı. 1995 yılında girdiği Hacettepe Üniversitesi Fizik Öğretmenliği bölümünden 2000 yılında mezun oldu. 2000-2002 yılları arasında Ankara'da, 2002'den bu yana ise Sakarya'da öğretmenlik yapmaktadır. Halen Serdivan İstanbul Kuyumcular ve Gümüşçüler Ç.P. Lisesinde Fizik öğretmenliği yapmaktadır.