

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**İNCE ZAR FOTOKIRICI POLİMERLERİN BİREŞİM
ÇALIŞMASI ve OPTİK ÖZELLİKLERİ**

Fizikçi Damla BULUT

FBE Fizik Anabilim Dalında Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Doç. Dr. M. Hikmet YÜKSELİCİ

İSTANBUL, 2010

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	iv
KISALTMA LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÇİZELGE LİSTESİ	viii
ÖNSÖZ	ix
ÖZET	x
ABSTRACT	xi
1. GİRİŞ	1
1.1 Genel Bilgi	1
1.2 Fotokırıcı Kristaller	2
1.3 Fotokırıcı Polimerler	2
1.4 Tezde Yapılan Çalışmalar	4
2. KURAMSAL ALTYAPI	6
2.1 Doğrusal Olmayan Malzemeler	6
2.2 Tersine Döndürme Bakışımı	7
2.3 Elektro-Optik Etki	8
2.3.1 Pockel Etkisi	9
2.3.2 Kerr Etkisi	10
2.4 Fotokırıcılık Etkisi	11
2.4.1 Fotokırıcı Kristaller	11
2.4.2 Fotokırıcı Polimerler	13
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	16
3.1 Numune Hazırlığı	16
3.2 UV Görünür Bölge Spektroskopisi	17
3.3 Yüksek Gerilim Geçirgenlik Elipsometrisi	17
3.3.1 Deney Düzeneği	17
3.3.2 Elipsometrik sistemin denklemlerle ifade edilmiş şekli	18
3.3.3 Kutuplanma	22
3.3.4 Çift Kırıcılık (Birefringence)	25
3.4 Deneysel Sonuçlar	26
3.4.1 Optik Soğurma Spektrumları	26
3.4.2 Elipsometrik Deney Sonuçları	38

4.	SONUÇLARIN YORUMLANMASI.....	42
4.1	$\Delta n = n_x - n_y$ İfadesinin Uygulanan Dış Elektrik Alan ile Değişimi.....	49
5.	SONUÇ ve GELECEK ÇALIŞMA	51
	KAYNAKLAR.....	53
	EKLER	55
Ek 1	Kırılma İndisinin Konuma Bağlı Değişimi.....	55
Ek 2	x Yönündeki Doğrusal Kutuplanmayı Gösteren Jones Vektörü	56
Ek 3	x Eksenine 45° Açı Yapan Elektrik Alan Vektörüne Karşılık Gelen Jones Vektörü	57
Ek 4	Optik Sisteme Giren (J_1) ve Optik Sistemden Çıkan (J_2) Dalgalar Arasındaki İlişkinin Jones Vektörleri Cinsinden Karşılığı	57
Ek 5	xy Ekseninin Bir θ Açısıyla Döndürülmesine Karşılık Gelen Dönüşüm Matrisi	58
	ÖZGEÇMİŞ.....	59

SİMGE LİSTESİ

A_x	Elektrik alanın x yönündeki karmaşık bileşeni
A_y	Elektrik alanın y yönündeki karmaşık bileşeni
d	İnce zar malzemenin kalınlığı
e	Elektronun yükü
$\tilde{E}(t)$	Elektrik alan vektörü
$I(x)$	Işığın şiddetinin konuma bağlı değişim fonksiyonu
J	Jones vektörü
k_0	Boşluktaki dalga sayısı
k	Dalga sayısı
k_B	Boltzmann sabiti
n	Kırılma indisi
$n(E)$	Kırılma indisinin elektrik alana bağlı değişim fonksiyonu
n_x	x yönündeki kırılma indisi
n_y	y yönündeki kırılma indisi
$\tilde{P}(t)$	Kutuplanma vektörü
$\Im$	Işık için geçirgenlik ifadesi
T	Sıcaklık
T	Işığın öteleme matrisi
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
$\chi^{(1)}$	Doğrusal duygunluk
$\chi^{(2)}$	İkinci derece duygunluk
$\chi^{(3)}$	Üçüncü derece duygunluk
λ	Dalga boyu
r	Pockel katsayısı
s	Kerr katsayısı
Δn	Çift kırıcılık
$\Delta n(x)$	Kırılma indisin x eksenine göre değişimi
$\Delta n(y)$	Kırılma indisin y eksenine göre değişimi
Γ	Faz gecikmesi

KISALTMA LİSTESİ

CT	Charge Transport (Yükün ötelenmesi)
CG	Charge Generation (Yük üretimi)
ECZ	9- ethycarbazole
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbitals (Enüst Dolu Moleküler Yörünge)
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbitals (Enalt Boş Moleküler Yörünge)
NLO	Nonlinear Optic (Doğrusal olmayan optik)
PVK	Poly9-vinylcarbazole
TX-A	TX- Antresan
YÜM	Yük Üretim Merkezi

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Elektronun konumuna göre potansiyel enerjinin değişimi: (a) Tersine döndürme bakışımına sahip ortam; (b) Tersine döndürme bakışımına sahip olmayan ortam (Boyd, 1992) 8
Şekil 2.2	(a) Pockel ortamında kırılma indisinin elektrik alana bağıllığı (b) Kerr ortamında kırılma indisinin elektrik alana bağıllığı (Saleh ve Teich, 2007). ... 10
Şekil 2.3	Fe katkılı LiNbO_3 in fotoiyonizasyon, yayılım, rekombinasyon, uzay yük dağılımı ve elektrik alan üretimini gösteren enerji seviyesi diyagramı (Saleh ve Teich, 2007). 11
Şekil 2.4	Numune üretimi sırasında kullandığımız kimyasal bileşenler (Sigma-Aldrich, 2010) 14
Şekil 3.1	Laboratuvarımızda geliştirdiğimiz fotokırıcı ince zar numunelerin yüksek gerilim altında geçirgenlik elipsometrisi deney düzeneğinin şeması 18
Şekil 3.2	XY koordinat sisteminin saatin tersi yönünde 45° döndürülmesiyle oluşan xy koordinat sistemi 19
Şekil 3.3	(a) Geçirgenlik elipsometrisi deney düzeneğindeki XYZ koordinat sistemi ve uygulanan dış elektrik alanın gösterimi; (b) XY düzleminin Z eksenini etrafında 45° döndürülmesiyle oluşan yeni xyz koordinat sistemi ve bu sistemdeki dış elektrik alan bileşeni ile E_{SC} iç elektrik alanın gösterimi 22
Şekil 3.3	Eliptik kutuplanma; (a) Belirli bir z konumunda elektrik alan vektörünün yaptığı döngüsel hareket, (b) Belirli bir t zamanında elektrik alan vektörünün bitiminin çizdiği yörünge (Saleh ve Teich, 2007). 24
Şekil 3.4	Laboratuvarımızda hazırladığımız ince zar fotokırıcı polimer numunelerin UV-görünür bölge optik soğurma spektrumları 27
Şekil 3.5	Çalıştığımız NLO kromoforların her birinin UV görünür bölge optik soğurma kıyısının spektrumları. 30
Şekil 3.6	Çalıştığımız NLO kromoforların her birinin UV görünür bölge optik soğurma kıyısı karesi spektrumları. 31
Şekil 3.7	PVK, C_{60} , ECZ ve bunların farklı birleşimlerinden oluşturulan karışımların UV görünür bölge optik soğurma kıyısının spektrumları 33
Şekil 3.8	PVK, C_{60} , ECZ ve bunların farklı birleşimlerinden oluşturulan karışımların UV görünür bölge optik soğurma kıyısı karesi spektrumları. 34
Şekil 3.10	ABD Arizona Optik Bilimler Merkezi'nde hazırlanan ince zar fotokırıcı polimer numunesinde [JT141 (A1)] oluşan kırılma indisi değişiminin,

	uygulanan yüksek gerilim ile ilişkisini gösteren grafik	39
Şekil 3.11	ABD Arizona Optik Bilimler Merkezinde hazırlanan ince zar fotokırıcı polimer numunesinde [(num1(JT141))] oluşan kırılma indisi değişiminin, uygulanan yüksek gerilim ile ilişkisini gösteren grafik.....	40
Şekil 3.12	ABD Arizona Optik Bilimler Merkezinde hazırlanan ince zar fotokırıcı polimer numunesinde [num8(JTTP141)] oluşan kırılma indisi değişiminin, uygulanan yüksek gerilim ile ilişkisini gösteren grafik.....	41
Şekil 4.1	Çizelge 3.3'deki karışımların içindeki PVK (X) nın yüzdesine bağlı olarak optik kesim dalga boyunun değişimi.	42
Şekil 4.2	Çizelge 3.3'deki karışımların içindeki ECZ (Y) nin yüzdesine bağlı olarak optik kesim dalga boyunun değişimi.	43
Şekil 4.3	Çizelge 3.3'deki karışımların içindeki C ₆₀ (Z) ın yüzdesine bağlı olarak optik kesim dalga boyunun değişimi.....	43
Şekil 4.4	Çizelge 3.1'deki karışımların içindeki kromoforların yüzdesine bağlı olarak optik kesim dalga boyunun değişimi. Şekilde □ Poly (Disperse Yellow 7 acrylate), ▲ TX-A, △ Disperse Yellow 7, ◆ Disperse Red 1, ◇ Disperse Orange 25, × Poly (Disperse Red 13 acrylate), ■ Disperse Red 13, – Disperse Yellow 7 acrylate (96%) adlı NLO kromoforları göstermektedir. ...	45
Şekil 4.5	Fotokırıcı polimer malzemenin her bir bileşeninin kısım 3.4.1 de verilen optik soğurma spektrumlarından elde ettiğimiz enerji-düzey çizimi.....	46
Şekil 4.6	Bireşim sırasında kullandığımız dörtlü kimyasal karışımın enerji-kuşak gösterimi. HOMO ve LUMO seviyeleri sırasıyla, en yüksek dereceden işgal edilmiş ve en düşük dereceden işgal edilmemiş moleküler yörüngeleri göstermektedir.....	47
Şekil 4.7	Numuneye uygulanan yüksek gerilim ile HOMO-LUMO enerji kuşak aralığının bükülmesinin şematik olarak gösterimi.....	49

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 3.1	Laboratuvarımızda hazırladığımız fotokırıcı ince zar numuneler ile ilgili ayrıntılar.....	28
Çizelge 3.2	Çalıştığımız NLO kromoforların, satın aldığımız kuruluş kataloğundaki azami dalga boyları ile laboratuvarımızdaki ölçümler sonucunda elde ettiğimiz λ_{kesim} değerleri.	32
Çizelge 3.3	PVK, C ₆₀ , ECZ ve bunların farklı birleşimlerinden oluşturulan karışımların yüzde olarak içerikleri ve optik ölçümler sonucunda elde edilen λ_{kesim} değerleri..	35
Çizelge 3.4	ABD Arizona Üniversitesi Optik Bilimler Merkezi'nde hazırlanan ince zar fotokırıcı polimer numuneler ile ilgili ayrıntılar.....	38

ÖNSÖZ

Tez çalışmam sırasında beni yönlendiren, benden yardımlarını, desteğini, sabrını ve bilgisini esirgemeyen, sorduğum her sorunun cevabını bulabildiğim değerli hocam Doç. Dr. M. Hikmet Yükselici'ye teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında bana içtenlikle yardımcı olan laboratuvar arkadaşım Arş. Gör. Asuman Aşıkoğlu'na teşekkürlerimi sunarım.

Eğitim ve öğretime önem veren, öğrenim hayatım boyunca sabırla, maddi ve manevi olarak benden desteğini esirgemeyen aileme teşekkürü bir borç bilirim.

ÖZET

Şiddeti düzgün olmayan bir ışık şiddeti ile aydınlatıldığında, fotokırıcı bir malzemenin kırılma indisi konuma bağlı olarak değişir. Bir cisimden saçılan ışığın görüntüsü böyle bir malzemenin hacmi içine kaydedilebilir, yeniden kullanılmak üzere silinebilir ve gerektiğinde üç boyutlu olarak okunabilir. Fotokırıcı malzemeler, organik olmayan (kristal) ve organik olanlar (polimer) olmak üzere iki gruba ayrılabilir. Kristal malzemelerin üretilmesi hem ekonomik değildir ve hem de bir kaç santimetreden daha büyük boyutlarda üretilmesi zordur. Buna karşın, fotokırıcı polimer malzemeler laboratuvar ortamında kolayca üretilebilirler ve eğer yeterince geliştirilebilirlerse üç boyutlu görüntü kaydedilmesi ve okunması yönünde kullanılabilirler. Bu tez çalışması kapsamında, poly(N-vnylcarbazole), fullerene, N-ethylcarbazole ve doğrusal olmayan optik kromofor dörtlü bileşenden oluşan yeni ince zar fotokırıcı kompozit bir malzemenin üretilmesi ve UV-görünür bölge spektrumlarının alınarak, geçirgenlik elipsometrisi ile çift kırıcılık ölçümlerinin yapılarak optik özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

ABSTRACT

The index of refraction of a photorefractive material is altered depending on position when subjected to light of non-uniform intensity. The image of an object can be recorded into the volume of such a material, erased to use again and reconstructed three dimensionally when required. Photorefractive materials can be classified into two groups as inorganic (crystals) and organics (polymers). It is both difficult and uneconomical to grow crystals to larger than a few cubic centimeters in volume. On the other hand, photorefractive polymers can be synthesized easily in a laboratory and employed for three dimensional image recording if their properties could be improved. Within the framework of this study, it is intended to produce a new thin film photorefractive composite material by using four components as poly(N-vinylcarbazole), fullerene, N-ethylcarbazole and non-linear optical chromophore, and to characterize its optical properties through UV-visible spectrophotometry, transmission ellipsometry to test birefringence experiments.

1. GİRİŞ

1.1 Genel Bilgi

Görüntü, ses, yazılı metin, vb. gibi bilgilerin kaydedilmesi, saklanması, yeniden kullanılmak üzere silinebilmesi ve gerektiğinde üç boyutlu olarak okunabilmesi yönünde gereksinim duyulan elektronik / optik hafıza depolarının geliştirilmesi giderek önem kazanmıştır. İstanbul Emniyet Müdürlüğü bünyesinde faaliyete geçirilen Kent Bilgi ve Güvenlik Sistemi MOBESE kameralarında kaydedilen görüntülerin, Türk Telekom ve diğer cep telefonu şirketlerinin kaydettikleri seslerin uzun süreli saklanma gereksinimi tüm kesimleri ilgilendiren güncel bir konudur. İletişim teknolojilerindeki ilerlemeler bilginin uzun süreli ve bozulmadan düşük maliyetli olarak saklanmasına olan talebi her geçen gün arttırmaktadır. Bunun yanında, özellikle tarayıcı, bilgisayar yardımlı tomografi ve manyetik rezonans görüntüleme gibi aygıtlar üç boyutlu bilgi içerir, hekim veya son kullanıcı 3 boyutlu bilginin ekran üzerinde düz görüntüsüne bakmak zorundadır ve bunun eksikliğine maruz kalır. Ancak fotokırıcı malzemeler bilgilerin üç boyutlu olarak görüntülenebilmesine izin verir (Blanche vd., 2008).

Fotokırıcılık, kırılma indisinin ışığın şiddetine bağlı olarak değişimidir ve hem fotoiletken, hem de kırılma indisinin elektrik alana bağlı olduğu (elektro-optik etki sergileyen) malzemelerde görülür. Bir cisimden saçılan ışığın görüntüsü böyle bir malzemenin hacmi içine kaydedilebilir, yeniden kullanılmak üzere silinebilir ve gerektiğinde üç boyutlu olarak okunabilir. Fotokırıcı malzemeler, organik olmayan (kristal) ve organik olanlar (polimer) olmak üzere iki gruba ayrılabilir. Kristal malzemeler kullanarak bilginin holografik yöntemlerle üç boyutlu olarak malzemenin hacmi içine kaydedilmesi ve üç boyutlu görüntülenmesi konusunda önemli gelişmeler sağlanmıştır (Buse, 1997). Ancak kristal malzemelerin üretilmesi hem ekonomik değildir ve hem de birkaç santimetreden daha büyük boyutlarda üretilmesi zordur. Buna karşın, fotokırıcı polimer malzemeler laboratuvar ortamında kolayca üretilbilirler ve eğer yeterince geliştirilebilirlerse üç boyutlu görüntü kaydedilmesi ve okunması yönünde kullanılabilirler.

Bu tez çalışmasında, çeşitli kimyasal malzemeler kullanarak ürettiğimiz ince zar fotokırıcı polimer malzemelerin optik özellikleri; soğurma spektroskopisi ve yüksek gerilim geçirgenlik elipsometrisi deneyleri ile incelenmiştir.

1.2 Fotokırıcı Kristaller

Fotokırıcı bir malzeme, şiddeti düzgün olmayan bir ışık ile aydınlatıldığında kırılma indisi konuma bağlı olarak değişir. Bir cisimden saçılan ışığın görüntüsü böyle bir malzeme içine holografik olarak kaydedilebilir. Şiddetli ışığın etkisinde kaldığında LiNbO_3 kristalinin kırılma indisinde bir değişimin olduğu ilk olarak Ashkin ve çalışma arkadaşlarınca (Ashkin vd., 1966) gözlemlenmiştir. Daha sonra Chen ve çalışma arkadaşları (Chen vd., 1968), kırılma indisindeki bu değişimin kristal içinde bilgi depolamak için kullanılabileceğini göstermiştir. Ancak, silici okuma, yani depolanan bilginin okuma işlemi sırasında silinmesi, teknolojik uygulamalar için çok önemli bir sorun oluşturmaktadır. Bu soruna *Isısal Sabitleme (Thermal Fixing)* adı verilen bir çözüm, yüksek sıcaklıklarda ($>100\text{ }^\circ\text{C}$) kristal içindeki protonların hareket edebildiklerini gösteren Amodoei ve Staebler (1971) tarafından getirilmiştir. Daha sonra yapılan araştırmalar, kristal demir katkılanmasının fotokırılma etkisini arttırdığını göstermiştir (Amodei ve Philips, 1972). 1970'lerin ortalarından sonra daha bir çok yeni organik olmayan kristallerde fotokırılma etkisi gözlemlenmiştir. Bu kristaller BaTiO_3 , KNbO_3 , $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$, $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$, $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_3$, $\text{Bi}_{12}(\text{Si}, \text{Ti}, \text{Ge})\text{O}_{20}$ olarak sayılabilir (Buse, 1997).

Kaydedilme açısı ve/veya ışığın dalga boyu değiştirilerek çoklu görüntüler kaydetmek olasıdır. Kaydedilen görüntü veya bilgi, bir referans (örneğin lazer) ışığını malzemeden saçtırarak, CCD görüntü detektörüne ve oradan da bilgisayara aktarılabilir.

Fotokırıcı kristaller optik bilgi depolama, pek çok görüntü işleme tekniği, dalganın faz eşlenişinin alınması (phase conjugation), sinir ağı benzetimleri, spektroskopik süzgeç yapımı gibi geniş kullanım alanlarına sahip olsa da kristal büyütme ve örnek hazırlama işlemlerinin yorucu ve masraflı olması, onların kullanım alanlarını sınırlandırmaktadır. Organik olmayan malzemeler yerine fotokırıcı polimerler gibi organik malzemelerin kullanılması daha işlevseldir. Fotokırıcı polimerler daha az masraflıdır, laboratuvar ortamında kolayca üretilir, içeriğindeki bileşenler istenildiği şekilde ayarlanarak malzemelere istenilen özellikler kazandırılabilir. Ayrıca organik malzemeler dielektrik sabitlerinin düşük olması ve elektro-optik etkiye verdikleri cevap bakımından daha kullanışlıdır.

1.3 Fotokırıcı Polimerler

Fotokırılma özelliği gösteren polimer malzemelerin hazırlanması kolay ve çok daha az

masraflıdır. Polimer malzemelerde (bisA-NPDA-DEH)* fotokırılma etkisinin ilk işaretleri Ducharme ve çalışma arkadaşları (Ducharme vd., 1991) tarafından gözlemlenmiştir. Sonrasında Meerholz ve çalışma arkadaşları (Meerholz vd., 1994) plastik esnekliği olan PVK yapılı polimer malzemeye DMNPAA** doğrusal olmayan optik kromoforu (NLO) ekleyerek oldukça büyük bir verime sahip fotokırılma özelliği gösteren bir polimer malzeme geliştirmişlerdir. NLO kromoforlarının hizalanabilmesi ve böylece elektro-optik etkinin artması camsı geçiş sıcaklığının (T_g) düşük olduğu polimerlerde olabilmektedir. Ancak kararlılık ve uzun süreli holografik bilgi depolama için T_g si yüksek polimer malzemelerin üretilmesi gerekmektedir (Marder vd., 1997).

Kompozit (PVK-DMNPAA-ECZ***-TNF) malzemenin, kırınım verimi ve 2BC (iki demet çiftlenimi) için kazanç katsayısı en iyi olan fotokırılma özelliği gösteren bir polimer olduğu düşünülmektedir. Ancak kristalleşmeden dolayı malzemenin sahip olduğu kısa ömür ve yavaş yanıt zamanı (orta şiddette elektrik alanının etkisinde 1 W/cm^2 lik kayıt demet şiddeti için tipik olarak fotokırılma zaman sabiti 100 ms ile birkaç saniye arasında değişir) bu malzemenin zayıf yönleridir. 2003 yılında bildirilen araştırmanın sonuçları alkil grupların katılmasıyla DMNPAA kromoforun yapısının değiştirilerek 10 ms mertebesinde hızlı yanıt zamanına ve aynı zamanda büyük kırınım verimine sahip yeni bir kompozit geliştirilmesinin mümkün olduğunu göstermiştir (Jung vd., 2003). 2004 yılında yapılan yeni bir araştırmanın sonuçları ise fotokırılma özelliği gösteren polimerlerin duyarlılığının kızıl ötesi haberleşme dalga boyu olan $\lambda=1550 \text{ nm}$ (0.8 eV) lere arttırılabildiğini göstermiştir (Tay vd., 2004). Söz konusu çalışmada, kırılma indisi deseni oluşturmak için 1 kHz lik bir tekrarlanma hızına sahip 130 fs lik çok kısa süreli atmalar gönderen bir katıhal lazeri kullanılmış ve böylece kullanılan moleküler yapının iki foton (soğrulan enerji: $2 \times 0.8 = 1.6 \text{ eV}$) soğurması sağlanmıştır. Bu yapı aynı 1550 nm dalga boyundaki bir fotonu soğurmadığı için silici okuma sorunu göstermemektedir. Kızıl ötesi haberleşmelerde çok önemli olan 1550 nm dalga boyuna duyarlı fotokırılma özelliği gösteren polimer malzemelerin 5-10 yıl içinde kullanıma hazır olabileceği öngörülmektedir. Fotokırıcı polimer malzemenin en önemli bileşeni NLO kromoforlar olduğu için en iyi sonucu verecek kromofor tasarımı çalışmaları halen çok

* Epoksi polimer bisphenol-A-diglycidylether (bisA) ve 4-nitro-1,2-phenylenediamine (NPDA), diethylamino-benzaldehyde diphenylhydrazone (DEH) ile katkılanmıştır.

** 2,5-dimethyl-4-(p-phenyl-azo) anisole (DMNPAA)

*** N-ethylcarbazole (ECZ)

önemli bir araştırma konusudur (Würthner vd., 2002).

1.4 Tezde Yapılan Çalışmalar

Bu tez çalışmasının ilk aşamasında, fotokırıcı özellik gösteren ince zar kompozit polimerlerin üretilmesi, bunların UV-görünür bölge soğurma spektrumlarının alınması ve bu malzemelerin fotokırıcı özelliklerinin değerlendirilerek daha iyi malzeme tasarımı için verilerin ortaya konulması amaçlanmıştır. Teknolojik uygulama potansiyelinin ortaya konulması için de geçirgenlik elipsometrisi ile çift-kırıcılık ölçümlerinin yapılarak optik özelliklerin belirlenmesi, çalışmamızın ikinci aşamasını oluşturmaktadır.

Fotokırıcı bir malzemenin üretilmesi dört unsurun bir araya gelmesine bağlıdır (Ducharme vd., 1991; Meerholz vd., 1994). (i) Kullanılan ışığın dalga boyunda malzemenin yeterince optik soğurmaya sahip olması ve elektrik yük üretilmesi, (ii) yükün malzeme içinde ötelenmesi, (iii) malzeme içinde yükün tuzaklanabilmesi, (iv) malzemenin kırılma indisinin elektro-optik etki ile değişmesidir.

Bu dört unsurdan ilki olan elektrik yük üretimi veya malzemenin kullanılan dalga boyunda kuyruk soğurmasına sahip olması C_{60} ile sağlanabilir. Foto-iletken poly(N-vinylcarbazole) (PVK), elektrik yükünün malzeme içinde ötelenmesini sağlayacaktır. Yükün tuzaklanabilmesi için ayrıca bir molekül eklenmesine gerek yoktur, çünkü tuzak merkezleri yapı içinde bulunmaktadır. Organik malzemenin fotokırıcı olabilmesi için sahip olması gerekli en önemli özellik, yukarıda sıralanan dördüncü unsur olan elektro-optik etkidir ve bu etki, doğrusal olmayan optik (NLO) kromofor ile sağlanabilir. Kromoforun bir dış elektrik alan altında kutuplanabilirliği, esas olarak içinde bulunduğu polimer malzemenin camsı geçiş sıcaklığına bağlıdır. Camsı geçiş sıcaklığı, plastik esneklik sağlayan N-ethylcarbazole (ECZ) kullanılması ile istenilen değere getirilebilir (Zhang vd., 2000).

Yüksek gerilim altında malzeme içinde NLO kromoforun hizalanması ve malzemenin tersine döndürme bakışımının bozulması sağlanır. Çünkü elektro-optik etki (elektrik alanda malzemenin kırılma indisinin değişmesi) ancak tersine döndürme bakışımına sahip olmayan malzemelerde görülebilir. Malzeme düzgün olmayan ışık şiddetine maruz bırakıldığında, malzeme içinde yük üretilir ve üretilen yük, yayılım (diffusion) ve sürüklenme ile aydınlık bölgelerden (yükün çok olduğu bölgeler) karanlık bölgelere (yükün az olduğu bölgelere) göç eder. Yayılım ve sürüklenme akımları dengelendiğinde yükün malzeme içinde ötelenmesi durur ve malzeme içinde uzay yük elektrik alanı dağılımı [örneğin x doğrultusunda $E(x)$]

oluşur. Malzemenin kırılma indisindeki değişim, $\Delta n(x)$, malzeme içindeki uzay yük elektrik alan dağılımına bağlıdır. Malzeme içinde konuma bağlı olarak kırılma indisi değişimi elde edilmesi, cismin görüntüsünün istenildiğinde okunmak üzere malzeme içine kaydedildiği anlamını taşır.

2. KURAMSAL ALTYAPI

2.1 Doğrusal Olmayan Malzemeler

Doğrusal olmayan optik, kırılma indisi, ışığın hızı veya sıklığı (frekansı) gibi fiziksel büyüklüklerin ışığın şiddetine bağlı olarak gösterdiği değişimdir. Doğrusal olmama durumu aşağıda kısaca açıklanacaktır (Boyd, 1992).

Geleneksel (doğrusal) optikte, kutuplanma (polarization) $[\tilde{P}(t)]$ ile elektrik alan $[\tilde{E}(t)]$ arasındaki ilişki doğrusaldır ve bu ilişki $\chi^{(1)}$ doğrusal duygunluğu (susceptibility) göstermek üzere

$$\tilde{P}(t) = \chi^{(1)} \tilde{E}(t) \quad (2.1)$$

şeklinde ifade edilir. Ancak uygulanan elektrik alan 10^5 - 10^8 V/m aralığında yüksek bir değere sahipse, elektrik alan ile kutuplanma arasındaki ilişki doğrusal olmaktan çıkar. Bu durum, elektrik alan değerinin düşük olduğu yerlerde aradaki ilişkinin doğrusal, yüksek olduğu yerlerde ise bu ilişkinin doğrusal olmadığı anlamına gelir.

Doğrusal olmayan optikte kutuplanma ifadesi elektrik alan cinsinden seriye açılır.

$$\tilde{P}(t) = \chi^{(1)} \tilde{E}(t) + \chi^{(2)} \tilde{E}^2(t) + \chi^{(3)} \tilde{E}^3(t) + \dots \quad (2.2)$$

$$\equiv \tilde{P}^{(1)}(t) + \tilde{P}^{(2)}(t) + \tilde{P}^{(3)}(t) + \dots \quad (2.3)$$

$\chi^{(2)}$ ve $\chi^{(3)}$ nicelikleri sırasıyla ikinci ve üçüncü dereceden doğrusal olmayan optik duygunlukları gösterir. Basit olması açısından yukarıdaki denklemlerindeki $\tilde{P}(t)$ ve $\tilde{E}(t)$ ifadelerinin skaler nicelikler olduğu kabul edilmiştir. Ayrıca bu denklemlerde, t zamanındaki kutuplanmanın sadece elektrik alanın t zamanındaki anlık değerine bağlı olduğu varsayılmıştır.

Serideki ikinci ve üçüncü terimleri

$$\tilde{P}^{(2)}(t) = \chi^{(2)} \tilde{E}^2(t) \quad (2.4)$$

$$\tilde{P}^{(3)}(t) = \chi^{(3)} \tilde{E}^3(t) \quad (2.5)$$

sırasıyla ikinci dereceden ve üçüncü dereceden doğrusal olmayan kutuplanma şeklinde tanımlayabiliriz.

2.2 Tersine Döndürme Bakışımı

Tersine döndürme bakışımı (inversion symmetry), bir bakışım (simetri) merkezine sahip malzemelerde görülür. Bu malzemelerde fiziksel büyüklükler, yapı içinde her konumda türdeş özellik gösterirler. Bu tür malzemelere örnek olarak sıvılar, gazlar, amorf katılar (cam) ve bazı kristaller verilebilir.

(2.4) denklemini ele alalım. Ortamın tersine döndürme bakışımına sahip olduğunu kabul edersek, ortamdaki bakışımından dolayı $\tilde{E}(t)$ ifadesini negatif seçtiğimizde, $\tilde{P}(t)$ ifadesinin de negatif olması gerektiğini söyleriz (Boyd, 1992).

Ancak,

$$-\tilde{P}(t) = \chi^{(2)}[-\tilde{E}(t)]^2 \quad (2.6)$$

$$-\tilde{P}(t) = \chi^{(2)}\tilde{E}^2(t) \quad (2.7)$$

olduğundan dolayı $\tilde{P}(t)$ nin, $-\tilde{P}(t)$ ye eşit olması gerektiği görülür. Bu eşitlik ancak $\tilde{P}(t)$ nin sıfır olmasıyla mümkün olur. $\tilde{P}(t)$ nin sıfır olması ise $\chi^{(2)}$ sabitinin yok olması demektir.

$$\chi^{(2)} = 0 \quad (2.8)$$

Dolayısıyla (2.4) denklemiyle ifade edilen ikinci dereceden doğrusal olmayan kutuplanmanın (polarization) sadece tersine döndürme bakışımı olmayan kristallerde görüldüğü ortaya çıkar.

Sonuç olarak, (2.2) serisindeki ikinci terimin sadece tersine döndürme bakışına sahip olmayan malzemeler için geçerli olduğunu söyleyebiliriz. Tersine döndürme bakışımına sahip olmayan malzemelerle ifade edilen, malzeme içinde her yönde fiziksel özelliklerin birbiriyle eş olmadığıdır.

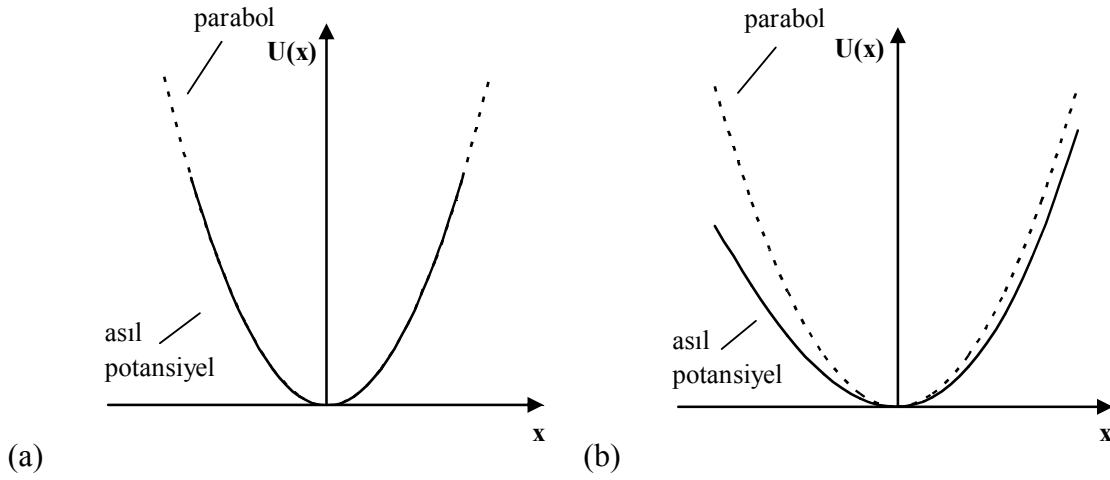
Tersine döndürme bakışımına sahip olan ve olmayan ortamlardaki fiziksel yapı, yukarıda yapılan açıklamaya ek olarak parabolik olmayan potansiyel kuyusundaki bir elektronun hareketinden yola çıkılarak da açıklanabilir (Boyd, 1992).

Tersine döndürme bakışımına sahip olmayan ortamda, bir elektrik alan etkisinde, denge konumundan x kadar uzaklaşmış bir atoma bağlı elektronu ele alalım. Bu elektronu geri çağıran bir kuvvet olacaktır. Geri çağırıcı kuvvetten yola çıkılarak bir potansiyel enerji ifadesi oluşturulursa, bu ifadenin x in hem tek, hem de çift kuvvetlerini (harmonik olmayan terimleri) içerdiği görülür. Bu durum, atomik elektronun hissettiği potansiyel kuyusunun kusursuz bir

parabol olmadığına işaret eder.

Tersine döndürme bakışımına sahip ortamlar için ise potansiyel enerji ifadesinde x in sadece çift kuvvetleri (harmonik terimler) vardır ve potansiyel kuyusunu işaret eden parabolün şekli değişse de, parabol bakışımını korur.

Tersine döndürme bakışımına sahip olan ve olmayan ortamlardaki potansiyel kuyuları sırasıyla Şekil 2.1’de gösterilmiştir.



Şekil 2.1 Elektronun konumuna göre potansiyel enerjinin değişimi: (a) Tersine döndürme bakışımına sahip ortam; (b) Tersine döndürme bakışımına sahip olmayan ortam (Boyd, 1992)

(2.2) denklemindeki üçüncü dereceden doğrusal olmayan kutuplanmayı gösteren terim ise hem tersine döndürme bakışımına sahip olan, hem de tersine döndürme bakışımına sahip olmayan malzemeler için geçerlidir.

2.3 Elektro-Optik Etki

Elektro-optik etki, kırılma indisinin (n) uygulanan elektrik alana (E) bağlı olarak gösterdiği değişimdir. $n(E)$ fonksiyonu E ile çok az miktarda değişir. Bundan dolayı kırılma indisi $n(E)$, $E = 0$ civarında Taylor serisine açılabilir (Saleh ve Teich, 2007):

$$n(E) = n + a_1 E + \frac{1}{2} a_2 E^2 + \dots \quad (2.9)$$

Serinin katsayıları $n = n_0$, $a_1 = (dn / dE)|_{E=0}$ ve $a_2 = (d^2 n / dE^2)|_{E=0}$ şeklinde ifade edilir.

Daha anlaşılır olması bakımından (2.9) denklemini $r = -2a_1 / n^3$ ve $s = -a_2 / n^3$ gibi elektro-optik katsayıları işaret eden iki yeni katsayı cinsinden yazmak daha uygundur.

Dolayısıyla (2.9) denklemi

$$n(E) = n - \frac{1}{2} r n^3 E - \frac{1}{2} s n^3 E^2 + \dots \quad (2.10)$$

şeklinde yazılabilir. Üçüncü terimden sonraki terimler ihmal edilmiştir.

r ve s katsayıları uygulanan elektrik alanın yönüne ve ışığın kutuplanmasına bağlıdır.

2.3.1 Pockel Etkisi

Pek çok malzeme için (2.10) denklemindeki üçüncü terim, ikinciye kıyasla ihmal edilebilir.

Yeni ifade

$$n(E) \approx n - \frac{1}{2} r n^3 E \quad (2.11)$$

gibi olur. Bu durumda ortam Pockel ortamı (ya da Pockel hücresi) olarak bilinir. r^* katsayısı ise Pockel katsayısı ya da doğrusal elektro-optik katsayı olarak adlandırılır ve değeri 10^{-12} - 10^{-10} m/V arasındadır. Pockel ortamı Şekil 2.2(a)'da gösterilmiştir.

Pockel hücresi olarak kullanılan kristaller $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (ADP), KH_2PO_4 (KDP), LiNbO_3 , LiTaO_3 ve CdTe şeklinde sıralanabilir.

Doğrusal elektro-optik etki ikinci dereceden doğrusal olmayan optik duygunluk $\chi^{(2)}$ ile tanımlanabildiğinden, elektro-optik etki yalnızca tersine döndürme bakışımının olmadığı (yani $\chi^{(2)} \neq 0$ olduğu) malzemelerde görülür. Bizim çalışmamızda da sözü edilen kırılma indisindeki değişim Pockel etkisine karşılık gelir. Elektrik alan ile kırılma indisindeki değişim arasındaki ilişki doğrusaldır. Doğrusal olmayan optik kromofor içeren malzememize doğrusal elektrik alan uygulayarak malzememizin tersine döndürme bakışımını bozduğumuzdan ortamın bakışımı kırılır ve kırılma indisi, uzay-yük elektrik alan ile doğru orantılı olur.

$$* r = -\frac{2\chi^{(2)}}{\epsilon_0 n^4}$$

2.3.2 Kerr Etkisi

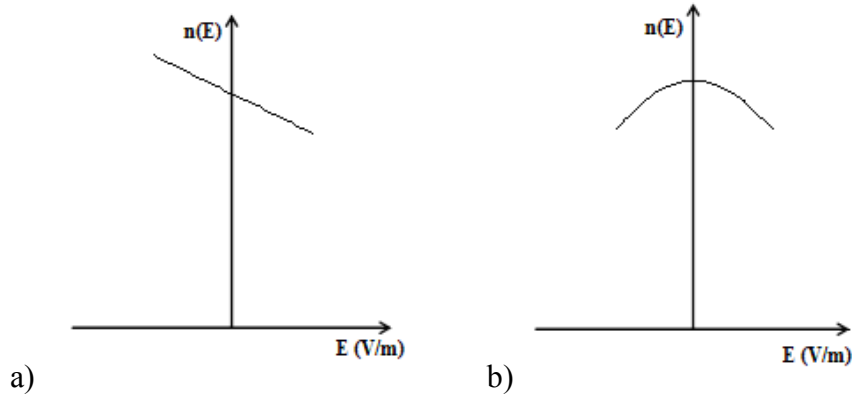
Eğer malzeme sıvı, gaz ve belirli kristaller gibi tersine döndürme bakışımına sahipse $n(E)$ çift ve bakışımli bir fonksiyon olmalıdır. Böyle bir ortamda, kırılma indisi ile elektrik alan arasındaki ilişki doğrusal değil, eğrisel olur.

Bu durumda (2.10) denklemindeki birinci türev ifadesi yok olur. Bu da τ katsayısının sıfır olması demektir. Denklem

$$n(E) \approx n - \frac{1}{2}sn^3E^2 \quad (2.12)$$

şeklinde ifade edilir.

Malzeme bu durumda Kerr ortamı (ya da Kerr hücresi) olarak bilinir. s değişkeni de Kerr katsayısı ya da ikinci dereceden elektro-optik katsayı olarak adlandırılır. Kerr ortamındaki kırılma indisinin elektrik alana bağlı değişimi de Şekil 2.2(b)'de gösterilmiştir.



Şekil 2.2 (a) Pockel ortamında kırılma indisinin elektrik alana bağlılığı (b) Kerr ortamında kırılma indisinin elektrik alana bağlılığı (Saleh ve Teich, 2007).

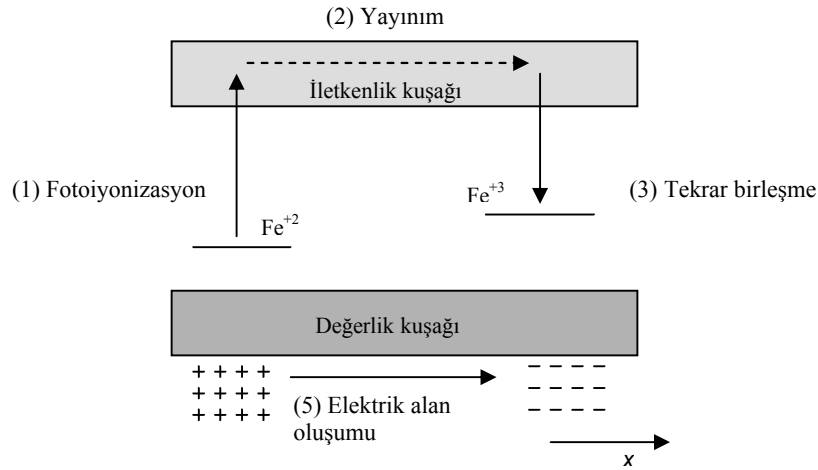
Çalışmamızda NLO kromofor içeren malzememize yüksek gerim uygulamamızla beraber, söz konusu kromoforların düşük camsı geçiş sıcaklıklarında (T_g) hizalanması sonucu kutuplanma artacağından, kısım (4)'te anlatılacağı gibi Δn çift kırıcılığında da, artan gerilim değerlerine karşı bir artışın olduğu gözlenir. Dolayısıyla $\Delta n(x)$ [veya $\Delta n(y)$] kırılma indisi değişimi için, (2.2) denklemindeki ikinci terim ile beraber üçüncü terimin de varlığı gereklidir. Bu durum kırılma indisi değişiminin E ye orantılı olmasının yanı sıra E^2 ye de orantılı olduğu anlamına gelir. Dolayısıyla yüksek gerilim uygulanmasıyla beraber Pockel etkisi yanında Kerr etkisinin varlığından da söz edilmesi gerekir (Kippelen vd., 1996; Marder vd., 1997; Würthner vd.,

2002).

2.4 Fotokırıcılık Etkisi

2.4.1 Fotokırıcıcı Kristaller

Bir kristal malzemede fotokırıcılık etkisinin nasıl ortaya çıktığı aşağıda anlatılacaktır (Saleh ve Teich, 2007).



Şekil 2.3 Fe katkılı LiNbO_3 in fotoiyonizasyon, yayınım, rekombinasyon, uzay yük dağılımı ve elektrik alan üretimini gösteren enerji seviyesi diyagramı (Saleh ve Teich, 2007).

x yönünde bir fotonun soğrulması, bir elektronu değerlik kuşağından iletkenlik kuşağına çıkarır. Daha sonra, elektronlar yayınım yolu ile yüksek yoğunluklu bölgelerden, düşük yoğunluklu bölgelere göç ederler. Ardından daha düşük bir enerji seviyesine tuzaklanırlar. Tuzaklanmanın, malzeme içindeki safsızlıklarda yer aldığı kabul edilir. Denge durumunda tekrar birleşme oranı ile fotoiyonizasyon oranı birbirine eşittir. Işıkla etkileşerek üretilmiş her elektron, arkasında pozitif iyonik bir yük bırakır. Sonuç olarak konuma göre değişen (düzgün olmayan) bir uzay yük dağılımı oluşur. Konumla değişen uzay yükü, konuma bağlı bir elektrik alan $E(x)$ üretir.

Fotokırıcıcı malzemeler elektro-optik etki göstermektedir. T sıcaklık, I ışık şiddeti, k_B Boltzmann sabiti olmak üzere, sözü edilen iç (uzay-yük) elektrik alan E_{SC} [veya $E(x)$]

$$E_{SC} = \frac{k_B T}{e} \frac{I}{I(x)} \frac{dI}{dx} \quad (2.13)$$

fotokırıcı malzemenin elektro-optik etki göstermesinden dolayı, Pockel etkisine uygun olarak malzemenin kırılma indisinde yerel bir değişim meydana getirir [Bu bağıntının elde edilişi ile ilgili ayrıntılar Ek1’de verilmiştir]. Sonuç olarak konuma bağlı kırılma indisindeki değişim, (2.13) denkleminin, (2.11) denkleminde (Pockel denklemi) yerine konulmasıyla, ışık şiddetinin bir fonksiyonu olarak şu şekilde ifade edilebilir:

$$\Delta n(x) = -\frac{1}{2} n^3 r \frac{k_B T}{e} \frac{I}{I(x)} \frac{dI}{dx} \quad (2.14)$$

Bu sayede fotokırıcı bir malzeme, şiddeti x yönünde değişen $[I(x)]$ bir ışıkla aydınlatıldığında, malzemenin kırılma indisinde $\Delta n(x)$ şeklinde bir değişimin olduğu görülür.

Ancak bizim numunelerimiz için, dışarıdan uygulanan elektrik alan da göz önüne alındığında, bu bağıntıdaki E_{SC} uzay-yük elektrik alanının, daha sonra açıklanacak $\vec{E}_{sonuç}^*$ elektrik alanı ile yer değiştirmesi gerektiği söylenir.

Girişim yapan iki ışık demeti fotokırıcı bir malzemenin üzerine düştüğünde bir şiddet deseni oluşturur. Aydınlik alanlar yük üretiminin olduğu bölgelerdir. Üretilen bu yükler (delikler) yayılım ve sürüklenme yoluyla yüksek yoğunluklu bölgelerden düşük yoğunluklu bölgelere hareket ettikten sonra karanlık alanlarda tuzaklanırlar. Tuzaklanan yükler uzaysal bir yük dağılımı $[\rho(x)]$ oluşturur ve bu yüklerin arasında elektro-optik etkiye uygun olarak bir iç elektrik alan $E(x)$ (veya E_{SC}) oluşur. Elektrik alandaki değişim, kırılma indisinde de bir değişim olmasını gerektirdiğinden, malzemenin kırılma indisinde $\Delta n(x)$ gibi bir değişim gözlenir. Malzemeye gönderilen $I(x)$ şiddetine sahip ışık dalgası ve bu ışık dalgasına karşılık gelen $\rho(x)$ uzay-yük yoğunluğu, E_{SC} uzay-yük elektrik alanı ve $\Delta n(x)$ kırılma indisi değişimi ifadelerinin her biri konuma göre sinüzoidal bir değişim gösterir. Ancak $\rho(x)$ uzay-yük yoğunluğuna karşılık gelen sinüzoidal dalga ile E_{SC} uzay-yük elektrik alanını temsil eden sinüzoidal dalga arasında bir faz farkı bulunur. E_{SC} in fazı, $\rho(x)$ in fazından 90° ileridedir. Bu faz kayması Maxwell’in birinci denklemi olan Gauss Yasası’ndan ileri gelir:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = 4\pi\rho \quad (2.15)$$

Burada ρ uzay-yük yoğunluğunu, $\vec{D}$ ise elektrik akı yoğunluğunu gösterir. Gauss yasasının x eksenini doğrultusundaki ifadesi, $\vec{D} = \varepsilon \vec{E}$ olmak üzere (ε elektriksel geçirgenliği gösterir)

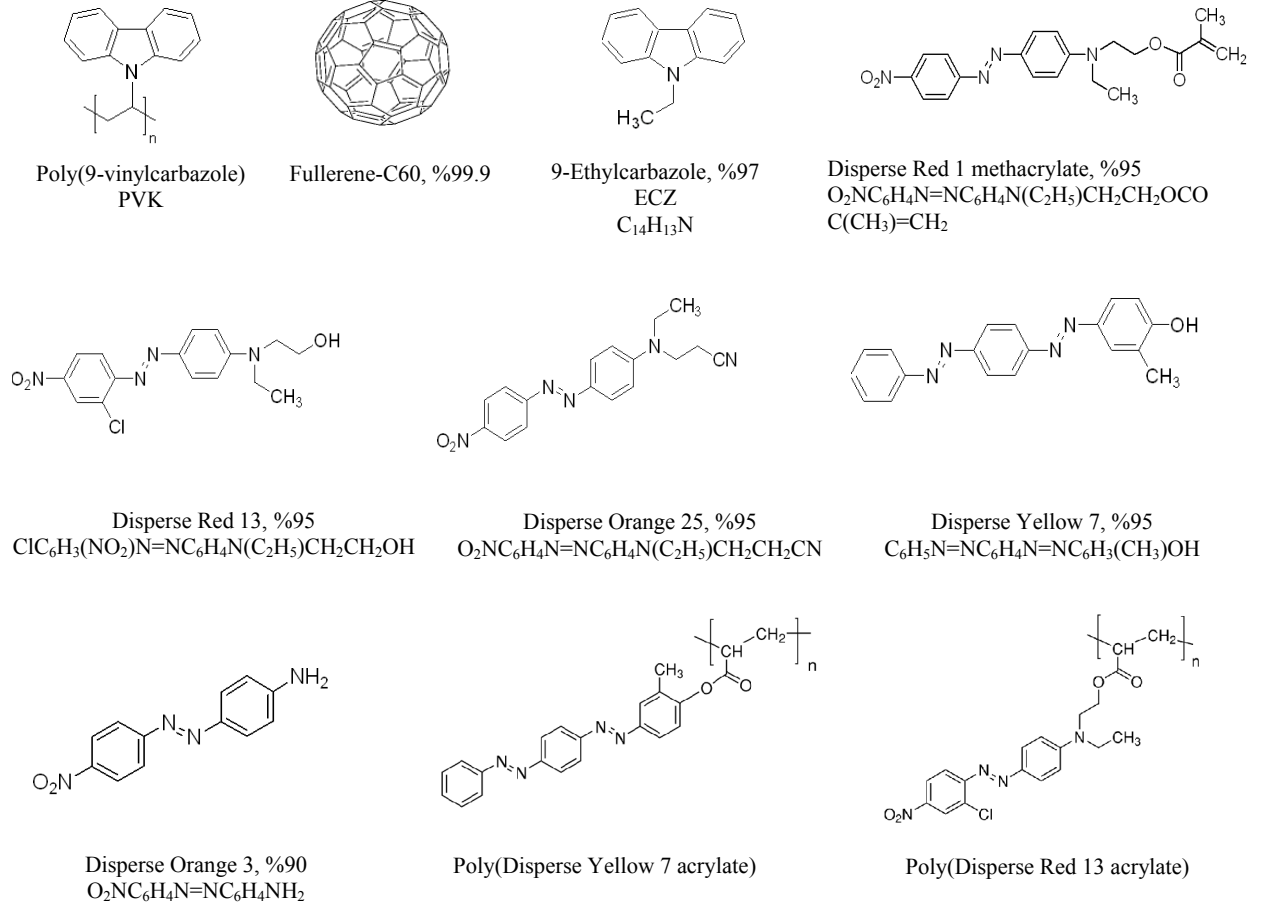
* Bkz. Denklem (3.18)

$$\frac{dE}{dx} = 4\pi \frac{\rho}{\varepsilon} \quad (2.16)$$

şeklindedir. Bu bağıntıya göre, elektrik alanın $[E(x)]$ konuma göre türevinin yük yoğunluğunu $[\rho(x)]$ vermesi gerektiğinden, sinüzoidal özellik gösteren bu iki dalganın arasında 90° lik bir faz farkının olması gerektiği görülür.

2.4.2 Fotokırıcı Polimerler

Polimerler, çok sayıda aynı veya farklı atomik grupların kimyasal bağlarla, az veya çok düzenli bir biçimde bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli, yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Bir polimerin fotokırıcı olabilmesi için, içinde yük üretilmesi, yükün taşınması, tuzaklanması ve bu polimer malzemenin elektro-optik etki göstermesi gerekir. Bizim hazırladığımız polimer numunelerde yük üretimi için C_{60} , yük taşınması ve tuzaklanması için fotoiletken PVK, camsı geçiş sıcaklığının belirlenmesi amacıyla ECZ, uygulanan elektrik alan altında malzemenin tersine döndürme bakışımını bozmak için de doğrusal olmayan optik (NLO) bileşenler (kromofor) kullanılmıştır. Bu dört farklı özellik taşıyan bileşen veya bileşen gruplarının kimyasal yapıları ve formülleri Şekil 2.4’de gösterilmiştir.



Şekil 2.4 Numune üretimi sırasında kullandığımız kimyasal bileşenler (Sigma-Aldrich, 2010)

Burada C₆₀, fotokırıcı polimer karışımında yük üretimini sağlamanın yanı sıra, polimeri çalıştığımız dalga boyu (~ 632.8 nm) civarına taşıma amacıyla kullanılmıştır. Çalışılan dalga boyunda malzemenin saydamlığının bozulmaması için C₆₀, fotokırıcı polimer karışıma çok az miktarda eklenir.

Uzay yük dağılımının tüm süreci, $h\nu$ enerjisine sahip bir fotonun, yükün ötelenmesi (charge transport CT) seviyelerindeki bir elektronu koparması ve bu elektronu yük üretim seviyesine (charge generation CG) çıkarmasıyla başlar. Elektronun yerinde oluşan delik ise sıçrama yoluyla daha düşük bir enerji seviyesine tuzaklanır. Yarı iletken, iletken ve yalıtkanlardaki değerlik ve iletkenlik kuşaklarına karşılık olarak, polimer malzemelerde, en yüksek dereceden işgal edilmiş moleküler yörüngeleri ifade eden HOMO (Bkz. Kısaltma Listesi) ve en düşük dereceden işgal edilmemiş moleküler yörüngeleri ifade eden LUMO (Bkz. Kısaltma Listesi) kuşakları bulunur.

Daha önce anlatıldığı gibi uzay yük dağılımının kırılma indisine dönüşümü elektro-optik

etkiyle olur. Bu etki doğrusal elektro-optik etkidir (Pockel etkisi). Malzemenin tersine döndürme bakışımı, doğrusal olmayan optik özellik gösteren (NLO) moleküllerin bir dış elektrik alan etkisinde hizalanmasıyla bozulur.

Polimerlerde yüksek bir elektrik alan altında elektro-optik moleküllerin (NLO moleküller) hizalanabilmesi için uygun bir camsı geçiş sıcaklığına (T_g) gereksinim vardır. Her polimer farklı bir T_g ye sahiptir. Polimerler T_g lerinin altındaki sıcaklıklarda sert ve kırılkan iken, T_g lerinin üstündeki sıcaklıklarda yumuşak ve esnektirler. Hazırlanan fotokırıcı polimerin camsı geçiş sıcaklığı T_g yüksekse, oda sıcaklığında elektro-optik moleküllerin yönlenmesi oldukça zayıftır. Bundan dolayı çoğu fotokırıcı polimer oda sıcaklığına yakın, düşük camsı geçiş sıcaklıklarına sahip olacak şekilde hazırlanır. Bu düşük T_g lere sahip fotokırıcı polimerlerde, uzay yük alanından kırılma indisi değişimine geçiş daha belirgindir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Numune Hazırlığı

Fotokırıcı özellik gösteren polimer bir karışım oluşturmak amacıyla, ticari yolla edindiğimiz Disperse Red 13 (Dye content 95 %), Disperse Red 1 Methacrylate 95%, Poly (Disperse Red 13 acrylate), Disperse Orange 25, Disperse Yellow 7, Disperse Yellow 7 acrylate (96%), Poly (Disperse Yellow 7 acrylate) dışında, okulumuzun Fizikokimya Laboratuvarı'ndan almış olduğumuz TX-A* olmak üzere sekiz adet NLO kromofor kullandık. Elektrik yüklerinin ilerlemesi için ortam sağlayan PVK (Poly9-vinylcarbazole), yük üretiminde görev alan Fullerene C₆₀, malzemenin camsı geçiş sıcaklığını ayarlayan ECZ (9-ethycarbazole) bileşenleri ve yukarıda sözü edilen NLO kromoforların her biriyle polimer numuneler hazırlandı. NLO kromoforların dörtlü kimyasal karışımdaki görevi, malzemeye renk vermesi dışında yüksek gerilim altında hizalanarak, malzemenin tersine döndürme bakışımını bozmasıdır.

Literatürde bulunan kaynaklardan (Zhang vd., 2000; Donckers vd., 1993) yararlanılarak laboratuvarımızda ince zar polimer numuneler hazırlandı. Polimer numune hazırlamadan önce, 30 ml klorobenzen içinde 5 g ECZ çözündü ve süzgeçten geçirildi, 1 saat buzul işlem uygulanarak ECZ nin yeniden kristallendirilmesi sağlandı. Bu şekilde sakladığımız ECZ yi deneylerimizde yeniden kristalleştirilmiş halde kullanmaktayız. Bu işlemi takiben PVK, 30 ml klorobenzen içinde 50 °C de 1-2 saat süreyle karıştırıldı, ardından C₆₀, ECZ ve NLO kromofor, çözeltinin içine katılarak karışımın 3-4 saat daha karıştırılması sağlandı. Bu karışım, 5 µm lik bir teflon süzgeç yardımıyla süzüldü ve ardından 100 °C de, 50 ml lik bir beher içerisinde bulunan çözelti, manyetik karıştırıcı üzerinde uçurularak, geri kalan 5 ml lik kısım, bir pipet yardımıyla damla damla, 5x5x0.2 cm boyutlarında paslanmaz çeliğin üzerine aktarıldı ve aynı sıcaklıkta, spatulayla karıştırılmak suretiyle sıvı kısmın iyice uçması sağlandı, Sonrasında numune bezelye büyüklüğünde bir top haline getirildi ve içinde hala çözücü kalmış olabilme ihtimaline karşı 2 gün, 60 °C lik etüvde bekletildi. Yeterince kurumuş olan polimer numune, ITO (Indium Tin Oxide) kaplı camlar arasına 200 °C de, 100 µm lik teflon destekler yardımıyla lamine edildi. Bu teflon destekler laminasyon esnasında, sabit bir kalınlık elde etmek amacıyla, iki cam arasında kalmış numunenin dört bir tarafına konmuştur.

* Tiozanton Antresan

Sadece bir yüzü ITO ile kaplı olan cam lameller üzerine 0,5 cm x 2,5 cm ebatlarında bir dikdörtgen çizilerek, ilgili ITO kaplı bölge bir bant yardımıyla kapatıldı. Cam lamelin bantlı bölge haricindeki kısımlarındaki ITO'yu kaldırmak amacıyla 37,5 ml nitrik asit, 12,5 ml hidroklorik asit ve 50 ml sudan oluşan bir çözelti hazırlandı. Cam lameller bu çözelti içinde 30 dakika bekletilerek, bant haricindeki bölgedeki ITO kaplamanın kaldırılması sağlandı. Ardından lameller sırasıyla, su, metanol ve asetonla durulanarak oda sıcaklığında kurutuldu. Bant çıkarılarak, polimer numuneyi yerleştirmek ve yüksek gerilim elektrotlarını tutturmak amacıyla korumuş olduğumuz ITO lu bölgeye ulaşılmış oldu.

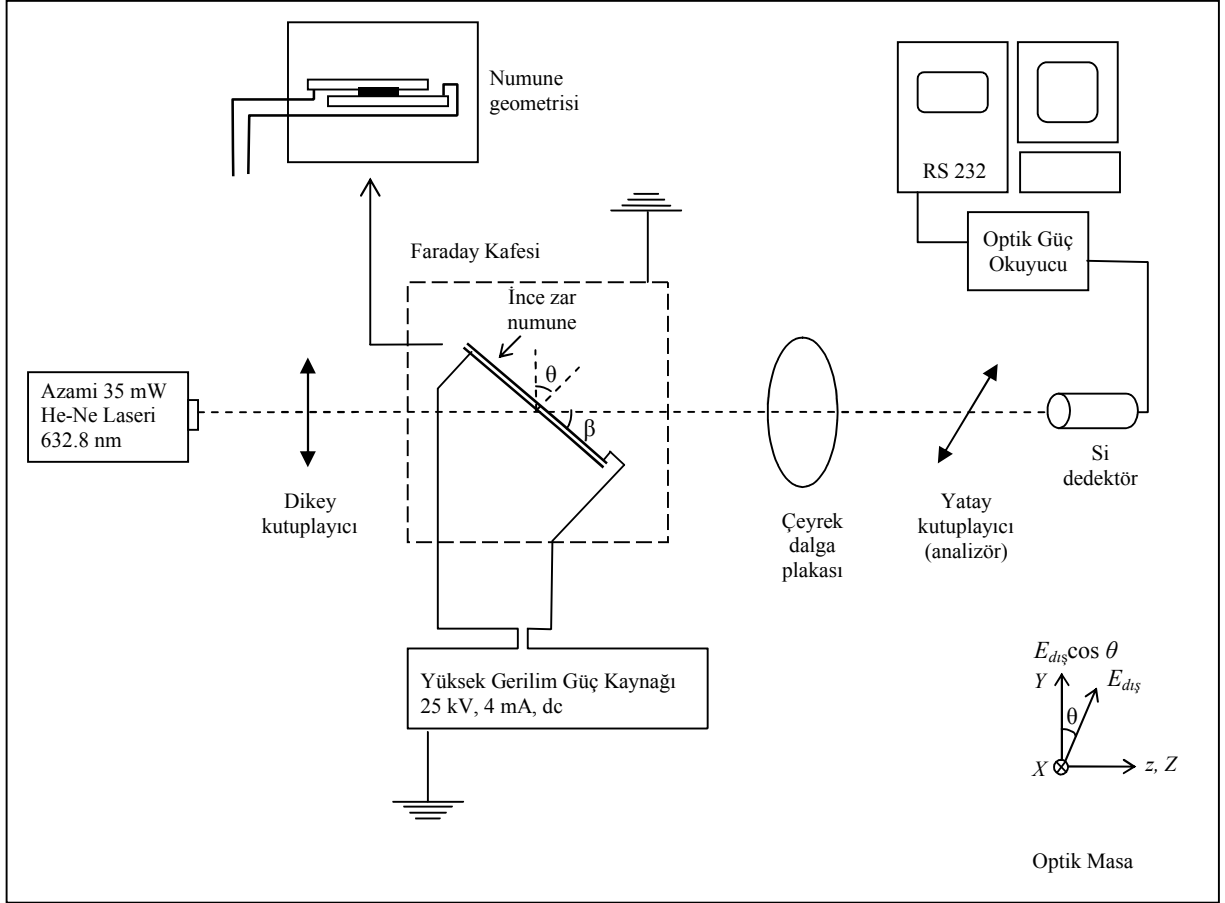
3.2 UV Görünür Bölge Spektroskopisi

Laboratuvarımızda kendi hazırladığımız, lamine edilmiş ince zar numuneler ile ABD Arizona Üniversitesi Optik Bilimler Merkezi'nde karşılıklı işbirliği çerçevesinde hazırlanıp bize numuneler UV Xenon lambasıyla uyarılarak, numunelerin 400-800 nm arasında soğurma spektrumu alındı ve bunların ışığında gerekli çizelge ve grafikler oluşturuldu.

3.3 Yüksek Gerilim Geçirgenlik Elipsometrisi

3.3.1 Deney Düzeneği

Laboratuvarımızda geliştirdiğimiz geçirgenlik elipsometrisi deney düzeneği Şekil 3.1'de görüldüğü gibidir.

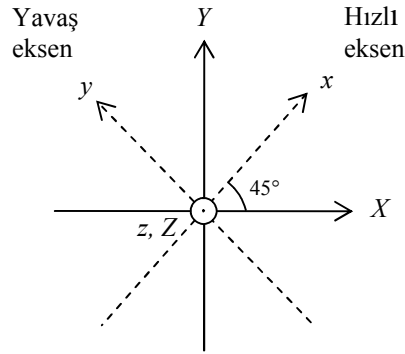


Şekil 3.1 Laboratuvarımızda geliştirdiğimiz fotokırıcı ince zar numunelerin yüksek gerilim altında geçirgenlik elipsometrisi deney düzeneğinin şeması

3.3.2 Elipsometrik sistemin denklemlerle ifade ediliş şekli

Azami 35 mW gücü olan, 632.8 nm dalga boyuna sahip He-Ne lazeri, dikey bir kutuplayıcıdan geçirilerek, lazerin ilerleme doğrultusuyla β açısı yapan ince zar numune üzerine düşürüldü. Numuneden geçen ışığın fazının, bir çeyrek dalga plakasıyla $\pi/2$ kadar gecikmesi sağlandıktan sonra, çıkışta ışığın sadece yatay bileşenini elde etmek amacıyla, ışık yatay bir kutuplayıcıdan geçirildi. Bu esnada Faraday kafesindeki numune, kademeli olarak gerilimi 25 kV a varan bir ucu topraklanmış dc yüksek gerilim kaynağıyla uyarıldı. Yatay kutuplayıcıdan çıkıp, Silisyum dedektör üzerine düşen ışık sinyalinin şiddeti, bir ucu RS232 kablosuyla bilgisayara bağlanmış olan optik güç okuyucu ve ilgili bilgisayar programıyla okundu, veriler yardımıyla gerekli grafikler oluşturuldu.

Bir lazer ışığının dikey kutuplayıcıdan geçip Si dedektöre ulaşmaya kadar fazında oluşan gecikme ile geçirgenlik arasındaki ilişki şu şekilde bulunabilir:



Şekil 3.2 XY koordinat sisteminin saatin tersi yönünde 45° döndürülmesiyle oluşan xy koordinat sistemi

XY koordinat sisteminde, x yönündeki doğrusal kutuplanma, Jones vektörü cinsinden

$$J = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.1)$$

ile tanımlanır [Bu gösterim ile ilgili ayrıntı Ek2’de verilmiştir]. Ancak işlemlerimizde kolaylık sağlamak için XY koordinat sistemini Şekil 3.2’de gösterildiği gibi saatin tersi yönünde 45° döndürdüğümüzü varsayarak bir xy koordinat sistemi tanımlayalım. Bu koordinat sisteminde ışığın kutuplanması

$$J = \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (3.2)$$

şeklinde gösterilir [Bkz Ek3] ve ışığın elipsometrik sistemden geçişi Jones vektörleri cinsinden

$$J_2 = TJ_1 \quad (3.3)$$

olarak tanımlanır [Bkz Ek4]. Burada $J_1 = \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$ lazer ışığının dikey kutuplayıcıdan geçtikten sonraki değerini, elektrik alanın karmaşık bileşenleri A_x , A_y cinsinden yazılan

$J_2 = \begin{pmatrix} A_x \\ A_y \end{pmatrix}$ ise ışığın yatay kutuplayıcıdan çıktıktan sonraki değerini ifade eder. T ifadesi,

lazer ışığının, sırasıyla, sistemde var olan ince zar numune, çeyrek dalga plakası ve yatay

kutuplayıcıdan geçişi sonucundaki öteleme matrisidir ve $T = T_3 T_2 T_1$ şeklinde gösterilir. Fiziksel özellikleri yöne bağlı olarak değişen bir malzemeye gönderilen dalganın bileşenlerinden biri (x bileşeni) değişime uğramadan yoluna devam ederken, diğer bileşen (y bileşeni) en genel anlamda $e^{-i\Gamma}$ gibi bir çarpanın etkisiyle, değişmeden yoluna devam eden bileşene göre bir Γ faz gecikmesine sahip olacak şekilde ilerler. Bu durumda y bileşeninin, x bileşenine göre daha yavaş ilerlediği anlaşılır. Dalganın yavaş ilerlediği y eksen, yavaş eksen olarak adlandırılırken, diğer dalgaya göre bir değişikliğe uğramadan ilerlediği x eksen ise hızlı eksen olarak ifade edilir.

Dolayısıyla fiziksel özellikleri yöne bağlı olarak değişen ince zar numunenin lazer ışığında oluşturduğu Γ gecikmesi, x ve y eksen arasındaki faz gecikmesini göstermek üzere

$$T_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{-i\Gamma} \end{pmatrix} \quad (3.4)$$

şeklinde ifade edilir. Çeyrek dalga plakasının lazer ışığında oluşturduğu faz farkı $\pi/2$ olduğundan, (3.4) denkleminde Γ yerine $\pi/2$ yazılırsa, bu durumda çeyrek dalga plakasının lazer ışığında oluşturduğu gecikme

$$T_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -i \end{pmatrix} \quad (3.5)$$

olur. Yatay kutuplayıcının xy düzlemindeki kutuplanma matrisi ise

$$T_3 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.6)$$

ifadesinde gösterildiği gibidir [Bu gösterim ile ilgili ayrıntı Ek5'te verilmiştir].

Bunun sonucunda

$$T = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & ie^{-i\Gamma} \\ -1 & -ie^{-i\Gamma} \end{pmatrix} \quad (3.7)$$

bulunur.

Buradan (3.3) denklemi

$$J_2 = \frac{\sqrt{2}}{4} \begin{pmatrix} 1 + ie^{-i\Gamma} \\ -1 - ie^{-i\Gamma} \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

şeklinde elde edilir.

Elektrik alanın karmaşık bileşenleri A_x , A_y nin ise

$$A_x = \frac{\sqrt{2}}{4} (1 + ie^{-i\Gamma}) \quad (3.9)$$

$$A_y = -\frac{\sqrt{2}}{4} (1 + ie^{-i\Gamma}) \quad (3.10)$$

olduğu görülür.

Geçirgenlik ifadesi ise A_x , A_y karmaşık bileşenlerin kareleri ile orantılıdır:

$$\mathfrak{I} = |A_x|^2 + |A_y|^2 \quad (3.11)$$

(3.9) ve (3.10) denklemleri, (3.11) denkleminde yerine koyulursa

$$\mathfrak{I} = \frac{1}{2} \left(\sin \frac{\Gamma}{2} + \cos \frac{\Gamma}{2} \right)^2 \quad (3.12)$$

ifadesi karşımıza çıkar.

Bu ifade, Γ açısı $\Gamma' + \frac{\pi}{2}$ şeklinde alınır ve $\sin \frac{\Gamma}{2}$ nin trigonometrik özdeşlikler cinsinden değeri

$$\sin \frac{\Gamma}{2} = \sin \left(\frac{\Gamma'}{2} + \frac{\pi}{4} \right) = \sin \frac{\Gamma'}{2} \cos \frac{\pi}{4} + \cos \frac{\Gamma'}{2} \sin \frac{\pi}{4} \quad (3.13)$$

$$\sin \frac{\Gamma}{2} = \frac{\sqrt{2}}{2} \left(\sin \frac{\Gamma'}{2} + \cos \frac{\Gamma'}{2} \right) \quad (3.14)$$

olarak gösterilirse,

$\Gamma' \rightarrow \Gamma$ şeklinde alındığında

$$\sin^2 \frac{\Gamma}{2} = \frac{1}{2} \left(\sin \frac{\Gamma}{2} + \cos \frac{\Gamma}{2} \right)^2 \quad (3.15)$$

olduğu görülür. Bu denklem (3.12) denklemiyle aynıdır. Dolayısıyla $\mathfrak{I}$ ifadesi

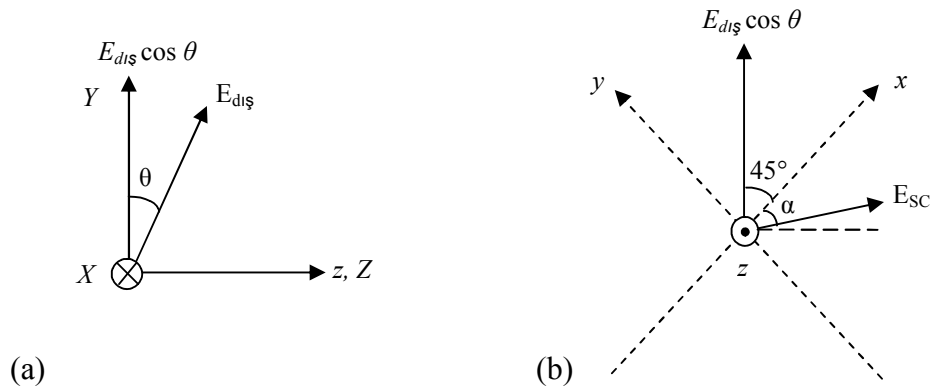
$$\mathfrak{I} = \sin^2 \frac{\Gamma}{2} \quad (3.16)$$

şeklinde yazılarak (Boyd, 1992) kaynağında verilen sonuç elde edilir.

3.3.3 Kutuplanma

Kutuplanma, elektromanyetik dalganın elektrik alan vektörünün zaman içindeki yönelimidir. Şekil 3.1'deki elipsometrik deney düzeneğinde, belirli bir sıklıkta (frekansta), z yönünde ilerleyen lazer ışığı, dikey bir kutuplayıcıdan geçerek dalganın ilerleme yönüyle β açısı yapacak şekilde yerleştirilmiş ince zar numune üzerine düşer. Numunenin β açısıyla konulmasının nedeni, numunenin uçları arasına uygulanan elektrik alanının ($E_{dış}$), numune üzerine düşen dikey kutuplu dalganın elektrik alanı (E_{gelen}) yönünde bir bileşenini oluşturmak ve bu iki farklı elektrik alan vektörünün birbiriyle, malzeme üzerinden etkileşimini sağlamak içindir. Bu etkileşimle ifade edilen, ince zar fotokırıcı numune üzerine gelen dalganın numune içerisinde kutuplanma durumunun ve yönünün değişmesidir.

Dışarıdan uygulanan yüksek gerilim etkisi altında, NLO kromoforların hizalanarak, numunenin tersine döndürme bakışımını bozması, numunenin kırılma indisinin yöne bağlı değişim göstermesi ve numunede çift kırıcılık oluşması anlamına gelir. Bu değişimin temeli, elektrik alan vektörleri üzerinden aşağıdaki gibi açıklanır.



Şekil 3.3 (a) Geçirgenlik elipsometrisi deney düzeneğindeki XYZ koordinat sistemi ve uygulanan dış elektrik alanın gösterimi; (b) XY düzleminin Z eksenini 45° döndürülmesiyle oluşan yeni xyz koordinat sistemi ve bu sistemdeki dış elektrik alan bileşeni ile E_{sc} iç elektrik alanın gösterimi

Şekil 3.1'deki elipsometrik deney düzeneğinde, ince zar numunenin uçları arasına uygulanan $E_{dış}$ elektrik alan vektörünün Şekil 3.3(a)'da görülen XY düzlemindeki

$$E_{dış} = E_{dış} \cos \theta \quad (3.17)$$

dikey bileşenini ele alalım. Şekil 3.3(b)'de görüldüğü gibi XY düzleminin z/Z eksenini etrafında saatin tersi yönünde 45° lik bir açıyla döndürülmesi sonucu oluşan xy düzleminde, bu elektrik alan vektörünün birbirine eşit iki bileşeni vardır. Işık şiddetinin etkisiyle oluşan uzay-yüklerinin arasındaki $\vec{E}_{SC}$ elektrik alanının ise x eksenine en genel anlamda α açısı yaptığı varsayılırsa, bu $\vec{E}_{SC}$ vektörünün xy düzleminde birbirinden farklı büyüklükte bileşenlerinin olduğu görülür. $\vec{E}_{dış}$ elektrik alan vektörü ve $\vec{E}_{SC}$ uzay-yük elektrik alan vektörünün x ve y eksenleri üzerindeki bileşenleri kendi aralarında toplandığında oluşan $E_{sonuç}$ elektrik alan vektörü

$$\vec{E}_{sonuç} = (E_{dış} \cos \theta \cos 45 + E_{SC} \cos \alpha) \hat{x} + (E_{dış} \cos \theta \sin 45 - E_{SC} \sin \alpha) \hat{y} \quad (3.18)$$

şeklinde tanımlanır. $\vec{E}_{sonuç}$ elektrik alan vektörünün varlığı, Pockel ve Kerr etkisine uygun olarak, x ve y eksenlerinde sırasıyla $\Delta n(x)$ ve $\Delta n(y)$ şeklinde birer kırılma indisi farkının oluşmasını gerektirir. Numune üzerine gönderilen ışığın etkisiyle oluşan $\vec{E}_{SC}$ ve numuneye uygulanan $\vec{E}_{dış}$ elektrik alan vektörlerinin etkisiyle x ve y eksenlerindeki kırılma indisleri sırasıyla

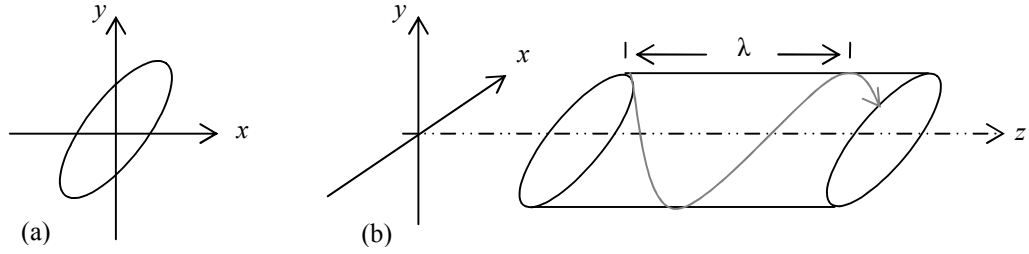
$$n_x = n_{x0} + \Delta n(x) \quad (3.19)$$

$$n_y = n_{y0} + \Delta n(y) \quad (3.20)$$

şeklinde gösterilebilir. Bu denklemlerde verilen $\Delta n(x)$ ve $\Delta n(y)$ nicelikleri, (3.18) denkleminde verilen $\vec{E}_{sonuç}$ elektrik alanına bağlıdır. Numunedeki Δn çift kırıcılığı ise bu iki eksen üzerindeki n_x ve n_y kırılma indisleri farkına karşılık gelen $\Delta n = n_x - n_y$ ifadesiyle gösterilir.

Şekil 3.1'de z yönünde ilerleyen dikey kutuplu dalganın, numune üzerine düştüğünde, numuneye uygulanan dış elektrik alan ($\vec{E}_{dış}$) ve numune üzerine düşen lazer ışığının etkisiyle uzay-yükleri arasında oluşan iç elektrik alanın ($\vec{E}_{SC}$) (Bkz kısım 2.3.1) toplamı sonucu ortaya çıkan yeni elektrik alan vektörünün ($\vec{E}_{sonuç}$), gelen dalganın elektrik alan vektörünün ($\vec{E}_{gelen}$) en genel anlamda xy düzleminde eliptik olarak titreşmeye başladığını varsayalım. Bununla

birlikte x ve y bileşenleri arasında bir Γ faz gecikmesinin* olduğunu ifade edelim. Buna ait gösterim Şekil 3.3’de verilmiştir.



Şekil 3.3 Eliptik kutuplanma; (a) Belirli bir z konumunda elektrik alan vektörünün yaptığı dögüsel hareket, (b) Belirli bir t zamanında elektrik alan vektörünün bitiminin çizdiği yörünge (Saleh ve Teich, 2007).

z yönünde ilerleyen ve numune içerisinde xy düzleminde eliptik bir yörünge çizerek titreşen elektrik alan vektörü $\vec{E}$ (veya $\vec{E}_{gelen}$), x ve y eksenleri üzerindeki iki doğrusal bileşenin toplamı cinsinden

$$\vec{E} = E_x \hat{x} + E_y \hat{y} \quad (3.21)$$

ile ifade edilir. Bu denklem

$$\vec{E} = E_x \cos(\omega t) \hat{x} + E_y \cos(\omega t + \Gamma) \hat{y} \quad (3.22)$$

şeklinde yazılabilir. Burada , ω açısal frekansı, Γ faz gecikmesini göstermektedir (New Focus, 2010).

x ve y bileşenlerinin vektörel toplamı olarak yazılabilen ve en genel anlamda eliptik bir yörüngede ifade edilen elektrik alan vektörünün, birbirinden farklı uzunluklu bileşenlere sahip olması sonucunda, bu bileşenler arasında bir Γ faz farkının oluştuğu yukarıdaki denklemlerde görülmektedir.

* Faz gecikmesi, gelen ışığın dalga boyuna, numunenin kalınlığına ve eksenler arasındaki kırılma indisi farkına bağlı olup, her bir numune için bu üç etkenden biri veya birkaçının değişmesiyle faz gecikmesi farklı değerlere sahip olabilir. Ancak aynı numune için, gelen ışığın dalga boyu ve numunenin kalınlığı sabit olduğundan dolayı, sadece eksenler arasındaki kırılma indisi farkı (çift kırıcılık) faz gecikmesinin farklı değerlere sahip olmasını sağlar. Faz gecikmesiyle ilgili ayrıntılı bilgi kısım 3.3.4’te verilecektir.

İki bileşenden birinin olmadığı veya bileşenler arasındaki faz farkının

$$\Gamma = \dots - 2\pi, -\pi, 0, \pi, 2\pi \dots \quad (3.23)$$

olduğu durumda kutuplanma elipsi doğrusal bir hal alırken, x ve y bileşenlerinin birbirine eşit ve aynı zamanda faz farkının

$$\Gamma = \dots - 3\pi/2, -\pi/2, \pi/2, 3\pi/2 \dots \quad (3.24)$$

olduğu durumunda ise kutuplanma elipsi, dairesel bir şekil alır.

Γ faz açısına bağlı olarak belirlenmiş yeni kutuplanma durumu ile ince zar malzemeden çıktıktan sonra z yönünde ilerlemeye devam eden dalga, çeyrek dalga plakasından geçirilir. Çeyrek dalga plakası, dalganın ilerleme doğrultusuna dik olan yavaş ve hızlı eksenler arasında $\pi/2$ kadar faz gecikmesi oluşturarak dalganın kutuplanma durumunu değiştirir. Daha sonra ise dalganın yatay bileşenini elde etmek amacıyla, dalga yatay kutuplayıcıdan geçirilerek Si dedektör üzerine düşürülür.

Kısım 3.3.2’de sırasıyla anlatıldığı gibi He-Ne lazer ışığının, dikey kutuplayıcıdan Si dedektöre ulaşana kadar her bir aşamada Γ faz açısının/gecikmesinin bilinmesiyle, dalganın her bir optik bileşenden geçişi sonucundaki kutuplanma yönü ve durumu ile ilgili bilgi sahibi olunabilir.

3.3.4 Çift Kırıcılık (Birefringence)

Işık, kristal gibi saydam bir ortamdan geçerken, kristal örgüdeki atomlarla etkileşir. Her yönde türdeş fiziksel özellik gösteren bir ortamda x , y ve z yönlerindeki kırılma indisleri ve bu eksenler arasındaki faz açıları birbirine eşitken, fiziksel özellikleri yöne bağlı olarak değişen bakışsız bir ortamda bu üç farklı yöndeki kırılma indisleri birbirine eşit olmayabilir. Çift kırıcı malzemeler olarak adlandırılan bu malzemeler, safir, MgF_2 , mika, kalsit, kristal kuvars, fotokırıcı kristal ve elektrik alan altındaki fotokırıcı polimerler olarak örneklendirilebilir. Bu üç eksenindeki kırılma indislerinden ikisi birbirine eşit, biri diğerlerinden farklı ise bu durum, malzemenin tek eksenli olduğuna işaret eder. Farklı olan eksen olağandışı (extraordinary) eksenini gösterirken, birbirine eşit diğer iki eksen de olağan (ordinary) eksenini ifade eder. Bu eksenlerdeki kırılma indisleri sırasıyla n_e ve n_o şeklinde tanımlanır.

Şekil 3.2’deki deney düzeneğinde görüldüğü gibi dikey kutuplanmaya sahip z yönünde ilerleyen He-Ne ışık demeti, fiziksel özellikleri yöne bağlı olarak değişen ince zar fotokırıcı

malzemeye, malzemenin optik eksenine 45° açı yapacak şekilde gönderildiğinde, olağan ışınlar sapmadan yoluna devam ederken, olağandışı ışınlar, kırılma indisinin yöne bağlı gösterdiği değişime uygun olarak, bir Γ faz gecikmesi üretirler ve olağan ışınların doğrultusundan bir θ açısı kadar saparak ilerlerler. Γ faz gecikmesi, dalga sayısına ve dalganın malzeme içinde kat ettiği yol olan ince zar numunenin kalınlığı ile doğru orantılı olduğundan

$$\Gamma = kd \quad (3.25)$$

şeklinde yazılabilir. n kırılma indisini, k_0 dalganın boşluktaki yayılma sabitini göstermek üzere Γ faz gecikmesi

$$\Gamma = nk_0d \quad (3.26)$$

olarak ifade edilebilir. Çift kırıcı malzemeler için, örneğin x ve y doğrultusundaki kırılma indisi birbirinden farklı olacağından faz gecikmesi

$$\Gamma = (n_y - n_x)k_0d \quad (3.27)$$

olarak gösterilir. $\Delta n = n_y - n_x$ ve $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ olarak alınırsa

$$\Gamma = \frac{2\pi d}{\lambda} \Delta n \quad (3.28)$$

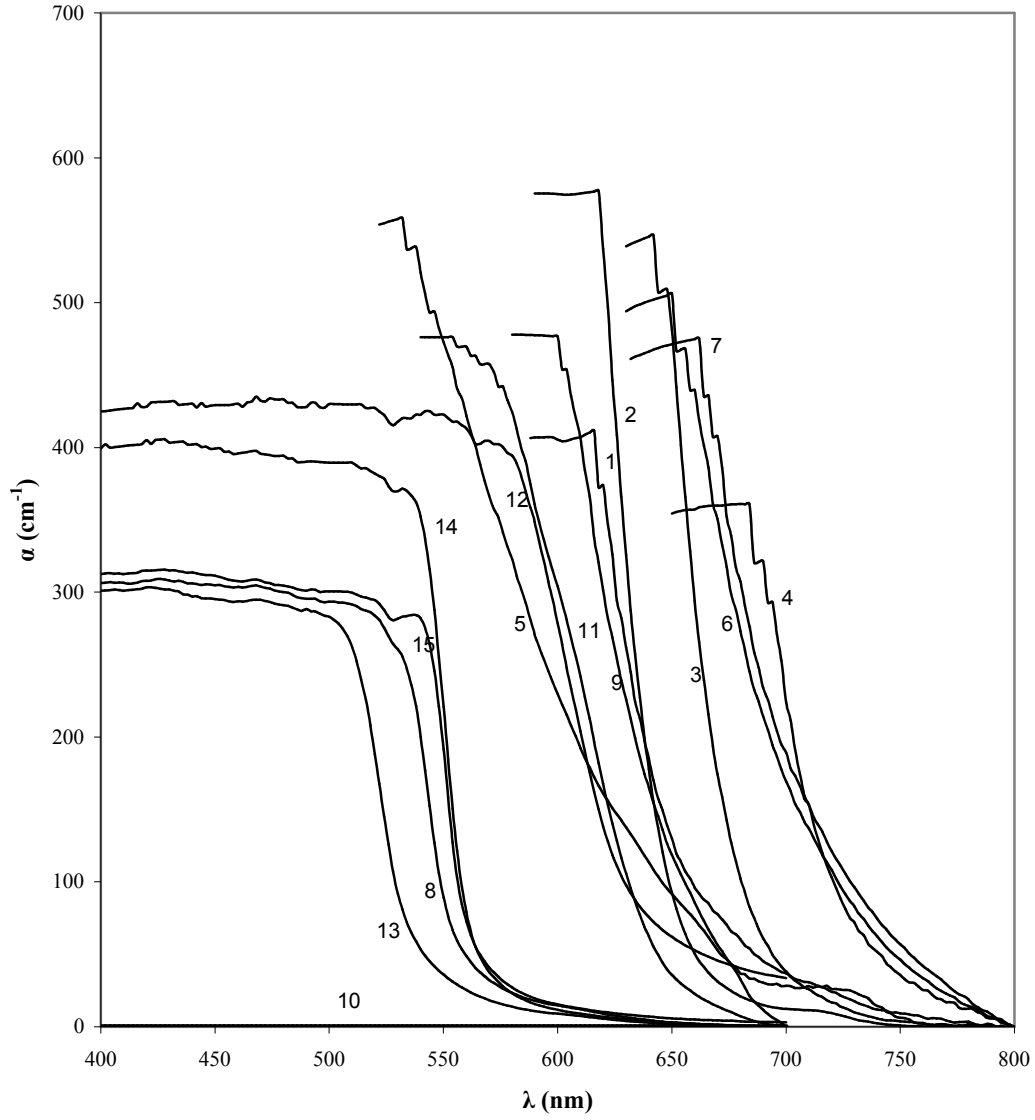
şeklinde ifade edilir.

3.4 Deneysel Sonuçlar

3.4.1 Optik Soğurma Spektrumları

Tez çalışmamızın bu kısmında, laboratuvarımızda kendi ürettiğimiz numunelerin ve buna ek olarak ABD Arizona Üniversitesi Optik Bilimler Merkezi'nde karşılıklı işbirliği çerçevesinde hazırlanıp bize yollanan numunelerin optik soğurma spektrumlarına ve bunlarla ilgili çizelgelere yer verilecektir.

Laboratuvarımızda kendi ürettiğimiz numunelerin soğurma spektrumu Şekil 3.4’de görülmektedir.



Şekil 3.4 Laboratuvarımızda hazırladığımız ince zar fotokırıcı polimer numunelerin UV-görünür bölge optik soğurma spektrumları.

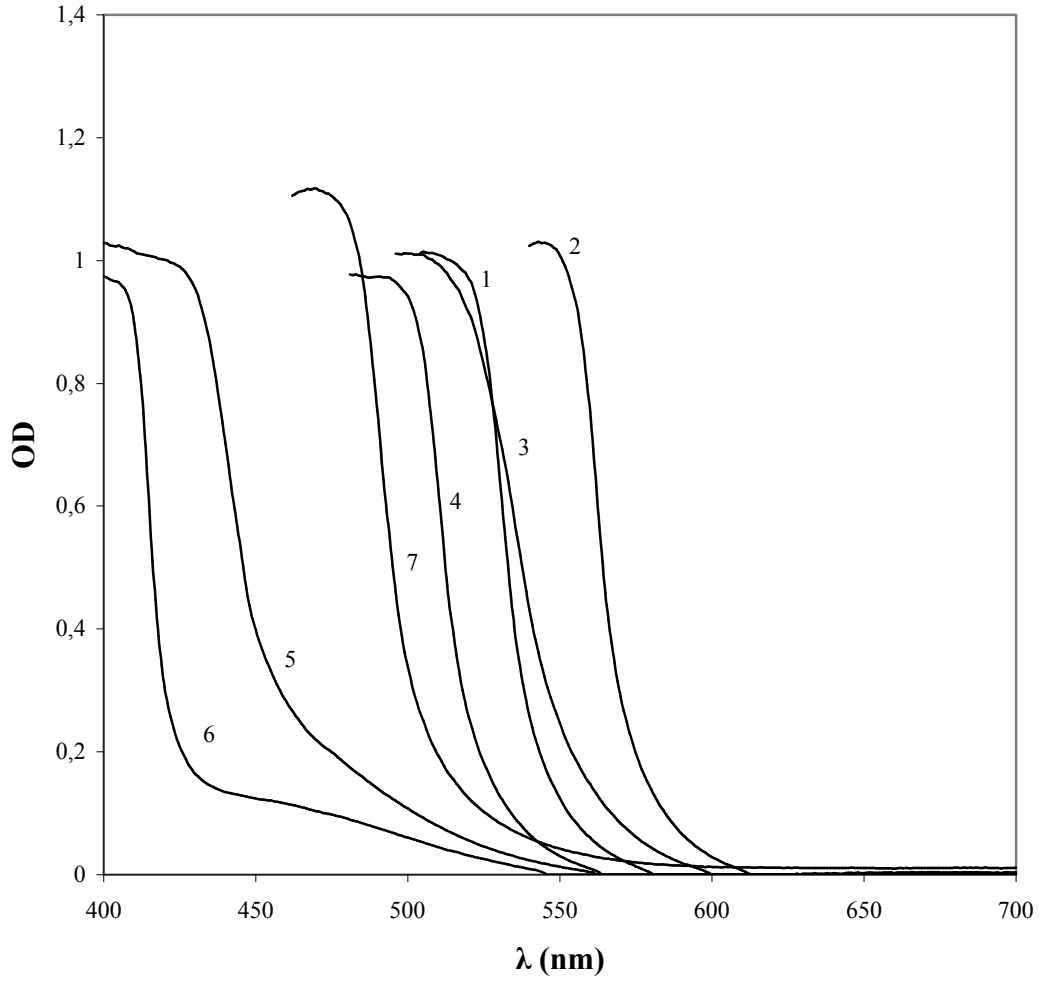
Şekil 3.4’de 1-15 arası tamsayılarla gösterilen eğrilere karşılık gelen numuneler Çizelge 3.1’de verilmiştir. Her bir numune PVK, ECZ, C₆₀ ve NLO kromofor olmak üzere dördü kimyasal bileşenden oluşmaktadır.

Çizelge 3.1 Laboratuvarımızda hazırladığımız fotokırıcı ince zar numuneler ile ilgili ayrıntılar

Numune Numarası	PVK (%)	ECZ (%)	C ₆₀ (%)	KROMOFOR								λ_{kasim} (nm)	α (λ_{kasim}) (1/cm)	α ($\lambda=632$ nm) (1/cm)
				Disperse Red 1 (%)	Disperse Red 13 (%)	Poly (Disperse Red 13 acrylate) (%)	Disperse Orange 25 (%)	Disperse Yellow 7 (%)	Disperse Yellow 7 acrylate (96%) (%)	Poly (Disperse Yellow 7 acrylate) (%)	TX-A (%)			
1	50,44	38,9	2,66	8								647,963	284,0923	390,0288
2	45	33	2	20								636,676	211,6321	299,5732
3	50,44	39,9	2,66		8							667,135	222,4984	569,2047
4	45,44	20,89	2,66		31,01							724,04	307,4235	562,9418
5	45,44	20,89	2,66								31,01	602,443	239,719	150,4077
6	50,44	38,9	2,66			8						697,301	244,8326	562,9418
7	45,44	20,89	2,66			31,01						711,672	253,5139	569,2047
8	55	42	2				1					549,813	89,1806	6,2453
9	50,44	38,9	2,66				8					647,044	307,0593	389,546
10	45	31	3				20					688,369	0,030721	0,04467
11	50,44	38,9	2,66					8				630,763	147,827	142,706
12	45	33	2					20				618,203	150,026	92,4128
13	54	39	1						6			529,75	98,88467	3,830255
14	45	34	1						20			556,654	124,3033	21,66317
15	45	34	1							20		556,301	102,8112	8,164096

Çizelge 3.1’de PVK dan % 45-50,44 oranında, ECZ den % 20,89-42 oranında, C₆₀ tan %1-3 oranında, NLO kromoforlardan ise % 1-31,01 oranında alınarak dörütlü karışım hazırlanmıştır. Şekil 3.1’de gösterilen geçirgenlik elipsometrisi deney düzeneğinde, bir çıkış sinyali okuyabilmemiz için He-Ne lazerin dalga boyu olan 632.8 nm de α soğurma katsayısının çok az olmasını beklemekteyiz. Bunu sağlayan numuneler sırasıyla kütlece %1, %20, %6, %20 ve yine %20 kromofor oranlarıyla hazırlanan 8, 10, 13, 14, 15 numaralı numunelerdir. Kromoforlar literatürdeki (Donckers vd., 1993; Moerner vd., 1997; Zhang vd., 2000) oranlarıyla karşılaştırıldığında, kütlece %20 kromofor içeriğiyle hazırlanan numunelerin daha kabul edilebilir olduğu ortaya çıkar. Dolayısıyla 10, 14, 15 numaralı numunelerin çalışma aralığımızı en uygun numuneler olduğunu söyleyebiliriz. Bunun dışındaki numuneler ise elektromanyetik spektrumda, 4 numaralı numunede görüldüğü gibi 724,04 nm dalga boyuna (λ_{kesim}) kadar kayma gösterir. Bu λ_{kesim} değeri elde etmek için her bir numuneye karşılık gelen ve Şekil 3.4’de gösterilen α soğurma katsayılarının kareleri alınır. Oluşan yeni eğrilerin her birine teğet olan doğruların yatay ekseni kestiği dalga boyu λ_{kesim} değeri verir.

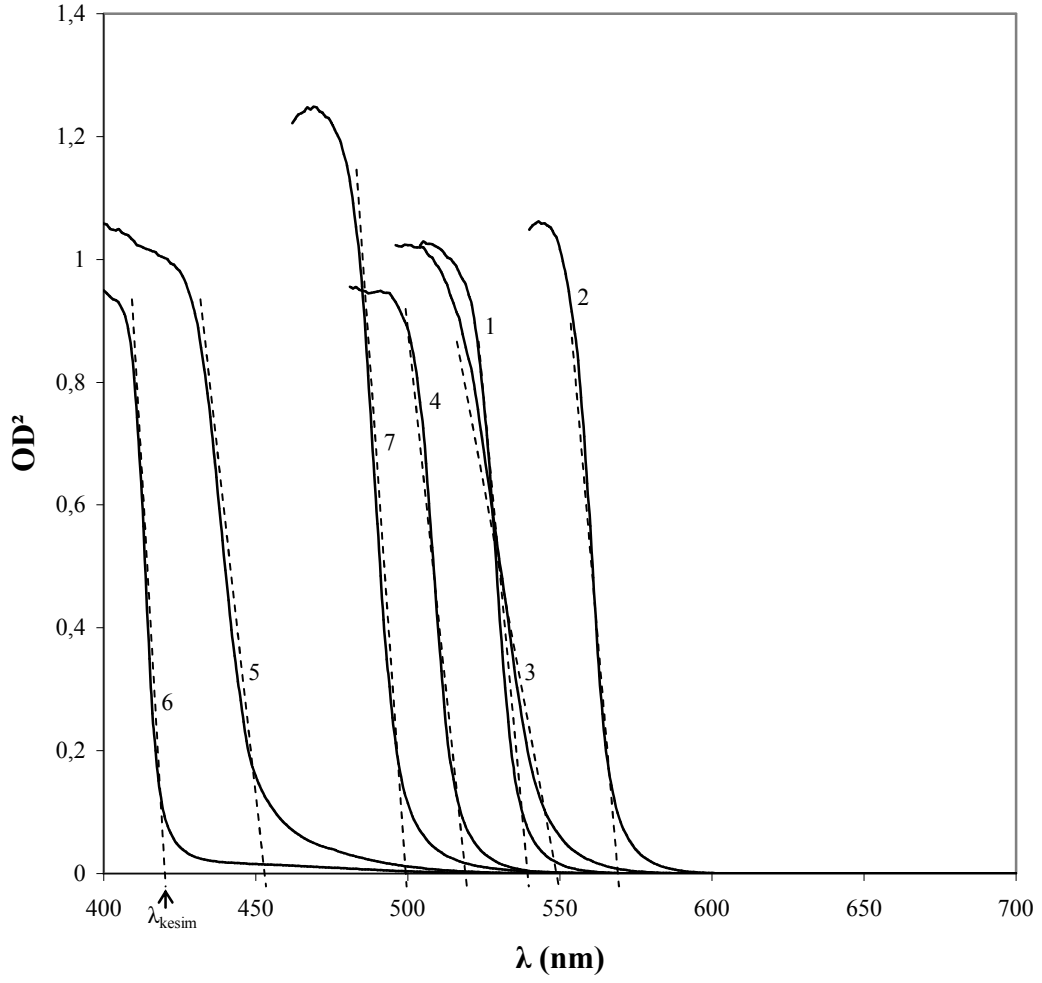
Tek başına veya karışım halinde klorobenzen içinde çözündürülen bileşenlerin optik soğurma kıyısı spektrumları ise aşağıdaki Şekil 3.5’de gösterildiği gibidir.



Şekil 3.5 Çalıştığımız NLO kromoforların her birinin UV görünür bölge optik soğurma kıyısının spektrumları.

Şekil 3.5’deki grafiğin oluşturulabilmesi için kromoforların her birinden 0,0010 g alınarak, kromoforlar 10 ml klorobenzen içinde çözündürülmüş ve bu çözeltilerin kuvars tüp içinde optik ölçümleri alınmıştır.

Şekil 3.6’da ise 7 adet NLO kromoforun her biri için optik yoğunluğun karesinin (OD^2), dalga boyuna (λ) göre değişimi görülmektedir.



Şekil 3.6 Çalıştığımız NLO kromoforların her birinin UV görünür bölge optik soğurma karesi spektrumları.

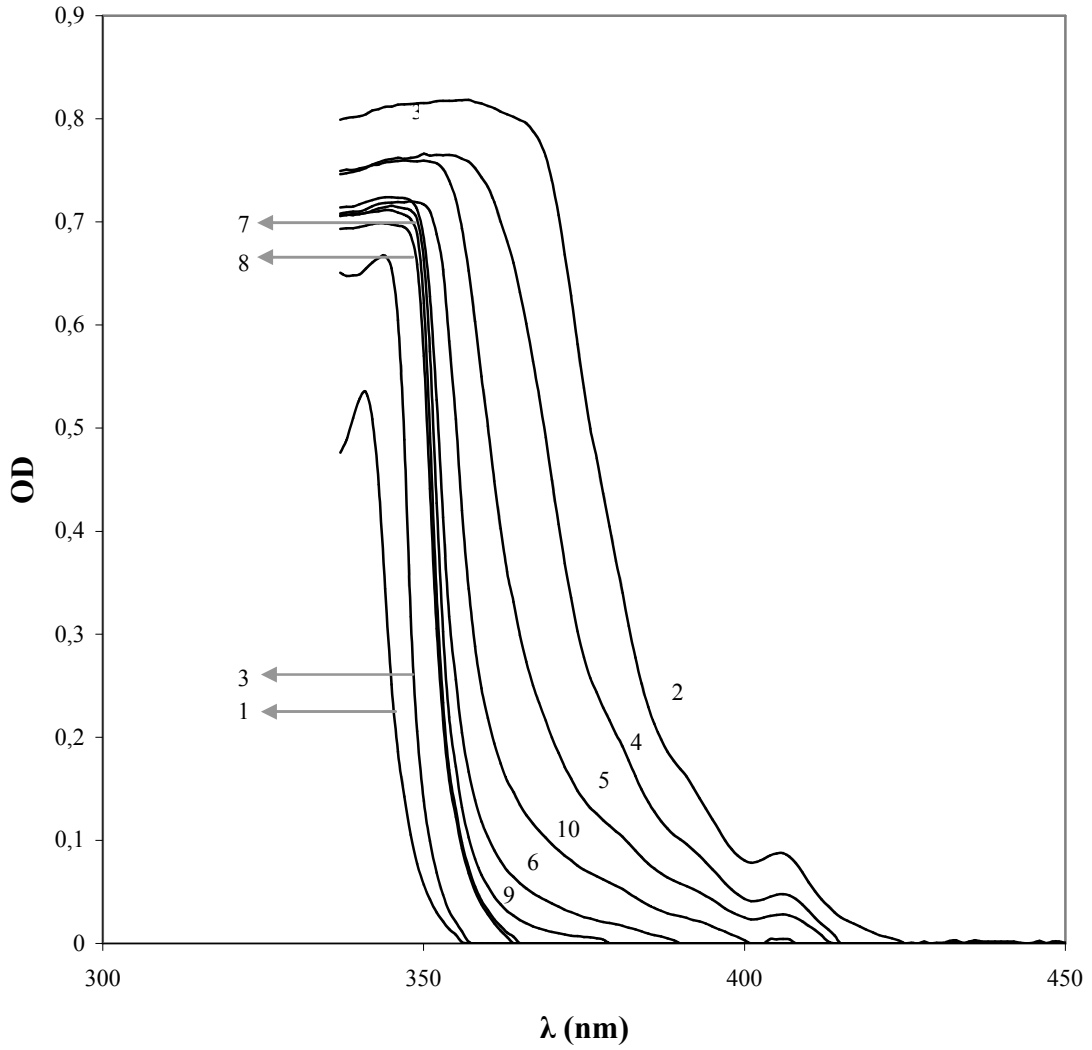
Bu grafikten yararlanılarak her bir NLO kromofora karşılık gelen eğriye teğet doğruların yatay eksenini kestiği λ_{kesim} dalga boyu bulunmuştur ($OD^2 \propto E_{kesim}$) ve bununla ilgili ayrıntılar Çizelge 3.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 3.2 Çalıştığımız NLO kromoforların, satın aldığımız kuruluş kataloğundaki azami dalga boyları ile laboratuvarımızdaki ölçümler sonucunda elde ettiğimiz λ_{kesim} değerleri.

No	Kromofor Adı	Ürün Kodu	λ_{azami} (nm)	λ_{kesim} (nm)
1	Disperse Red 1	Aldrich 570419	493	561
2	Disperse Red 13	Aldrich 364827	503	598
3	Poly (Disperse Red 13 acrylate)	Aldrich 578185	492	586
4	Disperse Orange 25	Aldrich 364819	457	516
5	Disperse Yellow 7	Aldrich 364835	385	450
6	Poly (Disperse Yellow 7 acrylate)	Aldrich 579084	366	419
7	Disperse Orange 3	Aldrich 364797	433	497

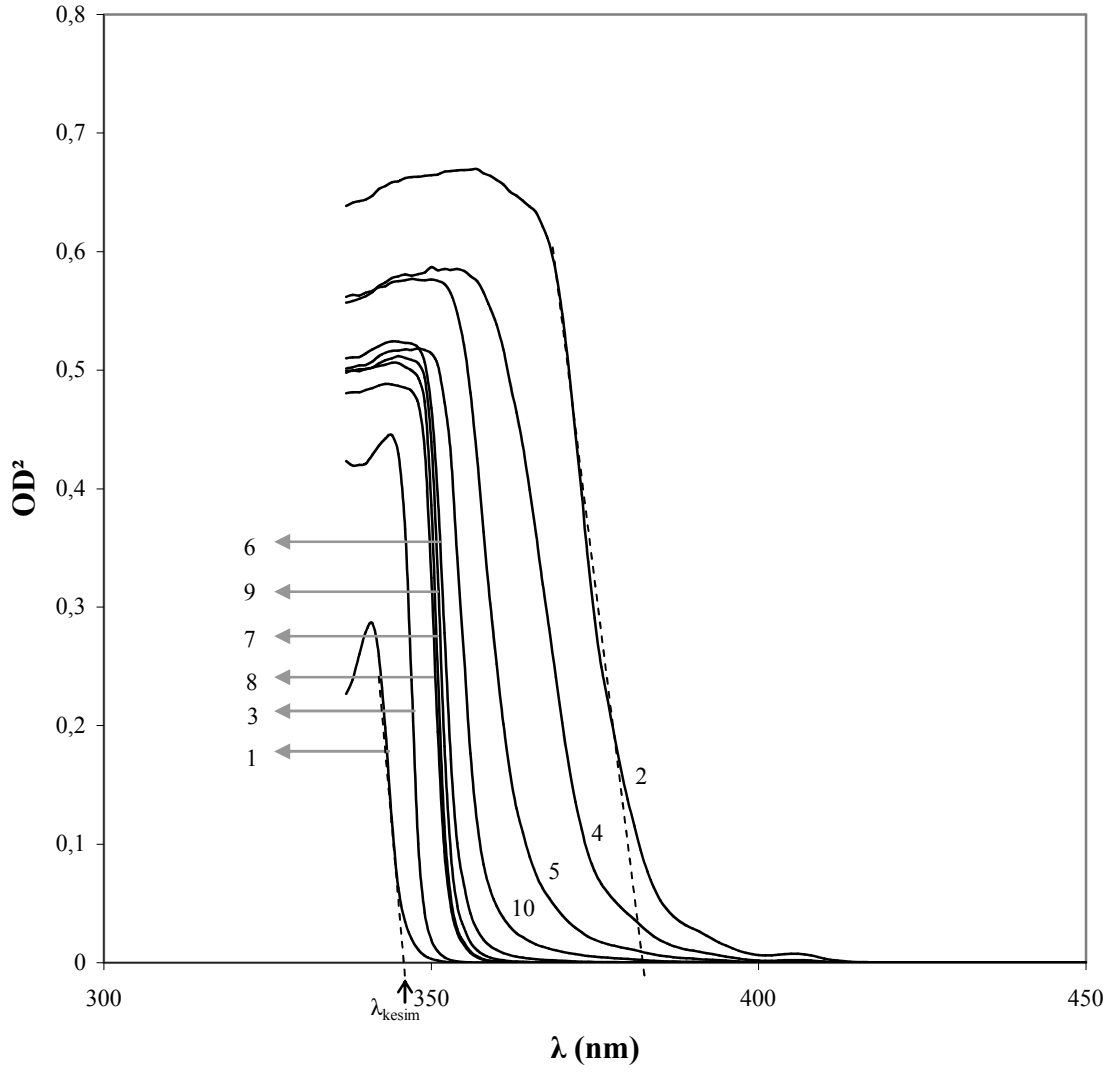
Çizelge 3.2’de görüldüğü gibi çalıştığımız NLO kromoforların, satın aldığımız kuruluş kataloğundaki azami dalga boyları ile laboratuvarımızdaki ölçümler sonucunda elde ettiğimiz λ_{kesim} değerleri birbiri ile uyumludur. λ_{azami} ler 366 nm’den 503 nm’ye doğru artan bir sırada ilerlerken, λ_{kesim} değerlerinin de 419 nm’den, 598 nm’ye doğru sırayla artış gösterdiği görülmektedir.

Dörtlü kimyasal karışım oluşturmak amacıyla NLO kromofor dışında karışımda kullandığımız PVK, C₆₀ ve ECZ ile bunların farklı birleşimlerinden oluşturulan karışımların UV-görünür bölge optik soğurma kıyısının spektrumları Şekil 3.7’de gösterilmiştir.



Şekil 3.7 PVK, C₆₀, ECZ ve bunların farklı birleşimlerinden oluşturulan karışımların UV görünür bölge optik soğurma kıyısının spektrumları

Yukarıdaki grafiği oluşturmak için PVK, C₆₀, ECZ nin her birinden 0,0015 g alınarak, her bir kimyasal, 10 ml klorobenzen içinde çözündürülürken, bunların ikili ve üçlü birleşimlerinden 0,030 g alınarak, bu birleşimler 20 ml klorobenzende çözündürülmüş ve bunların kuvars tüp içinde optik ölçümleri alınmıştır. Bundan önceki grafikler için anlatılanlara benzer doğrultuda burada da her bir karışıma karşılık gelen optik yoğunluğun karesinin (OD^2), dalga boyuna (λ) göre değişimi Şekil 3.8’de gösterilmiştir.



Şekil 3.8 PVK, C₆₀, ECZ ve bunların farklı birleşimlerinden oluşturulan karışımların UV görünür bölge optik soğurma kıyısı karesi spektrumları.

Şekil 3.8'deki grafikten yararlanılarak her bir karışıma karşılık gelen eğriye çizilen teğetin yatay eksenini kestiği λ_{kesim} dalga boyu bulunmuştur ve bununla ilgili ayrıntılar Çizelge 3.3'de verilmiştir.

Çizelge 3.3 PVK, C₆₀, ECZ ve bunların farklı birleşimlerinden oluşturulan karışımların yüzde olarak içerikleri ve optik ölçümler sonucunda elde edilen λ_{kesim} değerleri.

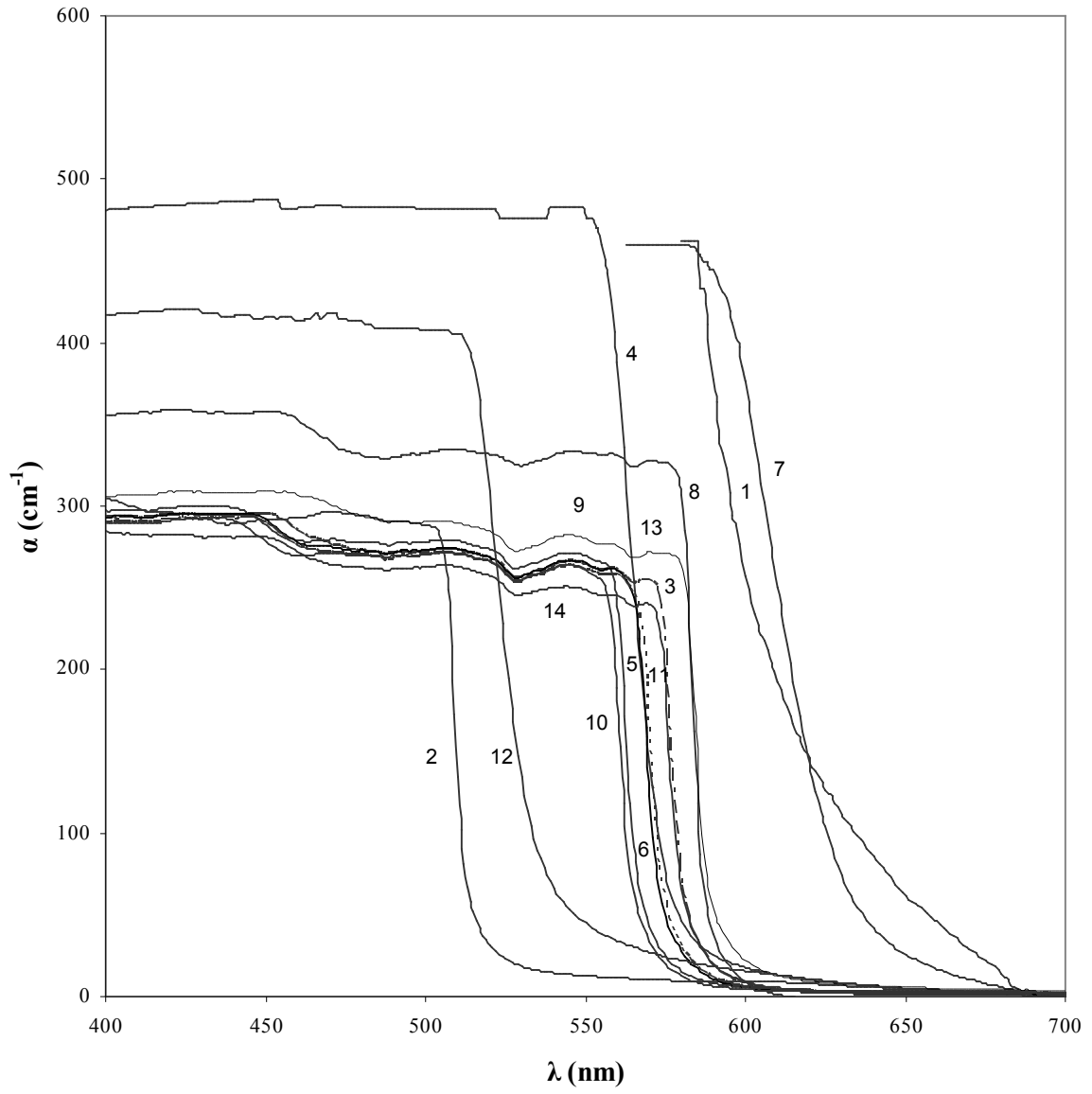
Karışım	Karışım İçerikleri			λ_{kesim} (nm)
	PVK (%) Aldrich 368350	C ₆₀ (%) Aldrich 572500	ECZ (%) Aldrich E16600	
1	100	0	0	345,848
2	0	100	0	380,83
3	0	0	100	349,276
4	91	9	0	375,288
5	95	5	0	364,824
6	99	1	0	354,942
7	70	0	30	352,887
8	91	0	9	352,705
9	65	1	34	353,685
10	65	3	32	358,352

Çizelge 3.3’de görüldüğü gibi, tek başına PVK ve ECZ nin λ_{kesim} değeri birbirine oldukça yakındır. Bu durum, ITO kaplı camlar arasında bir numune elde etmek üzere hazırlanan dördü kimyasal karışıma karşılık gelen λ_{kesim} değerine PVK ile ECZ nin katkısının hemen hemen aynı olduğu anlamına gelir. Tek başına C₆₀ ın ise, yukarıda sözü edilen λ_{kesim} değerine katkısı PVK ve ECZ nin katkısından daha büyüktür. Çizelge 3.3 ile ilgili daha ayrıntılı yorum 4. kısımda Şekil 4.1, Şekil 4.2, Şekil 4.3’den yararlanılarak yapılacaktır.

ABD Arizona Üniversitesi Optik Bilimler Merkezi'nde karşılıklı işbirliği çerçevesinde hazırlanıp bize yollanan ince zar fotokırıcı polimer numunelere ait UV-görünür bölge optik soğurma spektrumları ise Şekil 3.9'da gösterildiği gibidir. ABD Arizona Üniversitesi Optik Bilimler Merkezi'nde hazırlanan 14 adet ince zar (kalınlığı: $\sim 100 \mu\text{m}$) numune, PATPD* {veya PVK [foto-iletken poly(N-vinylcarbazole)], TNF [2,4,7-trinitro-9-fluorenone] (veya C_{60}), kromofor** ve ECZ (N-ethylcarbazole) dörtlü bileşeninden oluşmaktadır.

*Delik taşıyıcı polimerdir. Bu malzemenin seçilmesinin nedeni yüksek devingenlik katsayısına sahip olmasıdır. Ayrıca bu malzemenin iyonizasyon potansiyeli kullanılan diğer bileşenlerinkinden daha düşüktür. Böylelikle derin tuzak yoğunluğu asgari seviyede tutulmuş olur ve sonuç olarak yüksek sürüklenme devingenliği elde edilmiş olur.

**RLC, DBDC, vb kısaltmalar ile tanımlanan doğrusal olmayan bileşenler optik kromofor olarak kullanılmıştır. Elektrik alan içinde birkaç milisaniye içerisinde kolaylıkla yönlendirilebilir.



Şekil 3.9 ABD Arizona Optik Bilimler Merkezinde hazırlanan ince zar fotokırıcı polimer numunelerin UV-Görünür bölge optik soğurma spektrumları.

1-14 arası tamsayılarla gösterilen eğrilere karşılık gelen numuneler ile ilgili ayrıntılar Çizelge 3.4’de verilmiştir.

Çizelge 3.4 ABD Arizona Üniversitesi Optik Bilimler Merkezi'nde hazırlanan ince zar fotokırıcı polimer numuneler ile ilgili ayrıntılar

	Numune No	Üretim Tarihi	Kalınlık (μm)	λ_{kesim} (nm)	α (λ_{kesim}) (1/cm)	α ($\lambda=632$ nm) (1/cm)
num1	JT141	17-02-06	105	615,7781	387,2936	332,5658
num2				512,0104	81,03331	6,313382
num3				579,4383	84,63875	1,7786
num4	JT141	30-06-05	20	570,3576	182,9264	46,78628
num5	JT234	19-07-03	30	565,6436	92,00444	3,696953
num6	JT141	10-06-05	20	571,9034	79,61239	2,733176
num7	JT223	15-08-05	20	625,0746	148,1674	109,7921
num8	JTTP141	28-07-05	105	586,1197	97,29861	8,284072
num9				587,4719	87,73204	7,312465
num10				563,7308	75,45808	2,910954
num11	JT141	19-07-05	20	573,3141	79,50273	2,520259
num12				530,1095	155,2885	29,31122
num13				587,3541	92,02382	7,573124
num14				579,3718	80,04829	3,196058

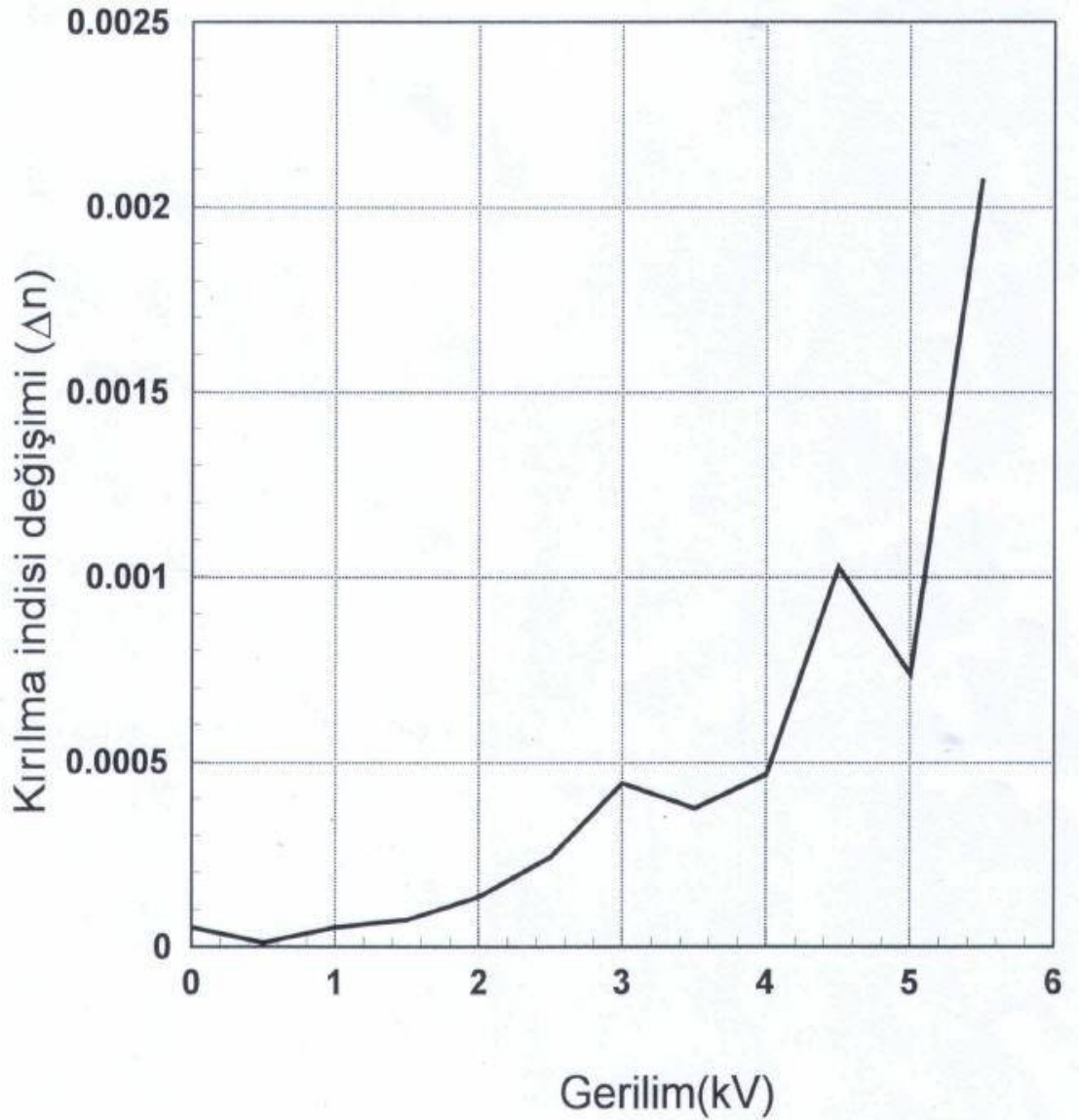
Çizelge 3.4'den * anlaşıldığı gibi ABD Arizona Üniversitesi Optik Bilimler Merkezi'nde karşılıklı işbirliği çerçevesinde hazırlanıp bize yollanan ince zar fotokırıcı polimer numunelerin çoğunun He-Ne lazerin dalga boyu olan 632.8 nm deki soğurmaları düşüktür. Bu dalga boyunda soğurmanın düşük olması, numunede çift kırıcılık elde etmeyi elverişli kılan bir durumdur.

3.4.2 Elipsometrik Deney Sonuçları

Şekil 3.1 ile gösterilen elipsometrik deney düzeneği kullanılarak bulunan veriler yardımıyla, ABD Arizona Üniversitesi Optik Bilimler Merkezi'nde karşılıklı işbirliği çerçevesinde

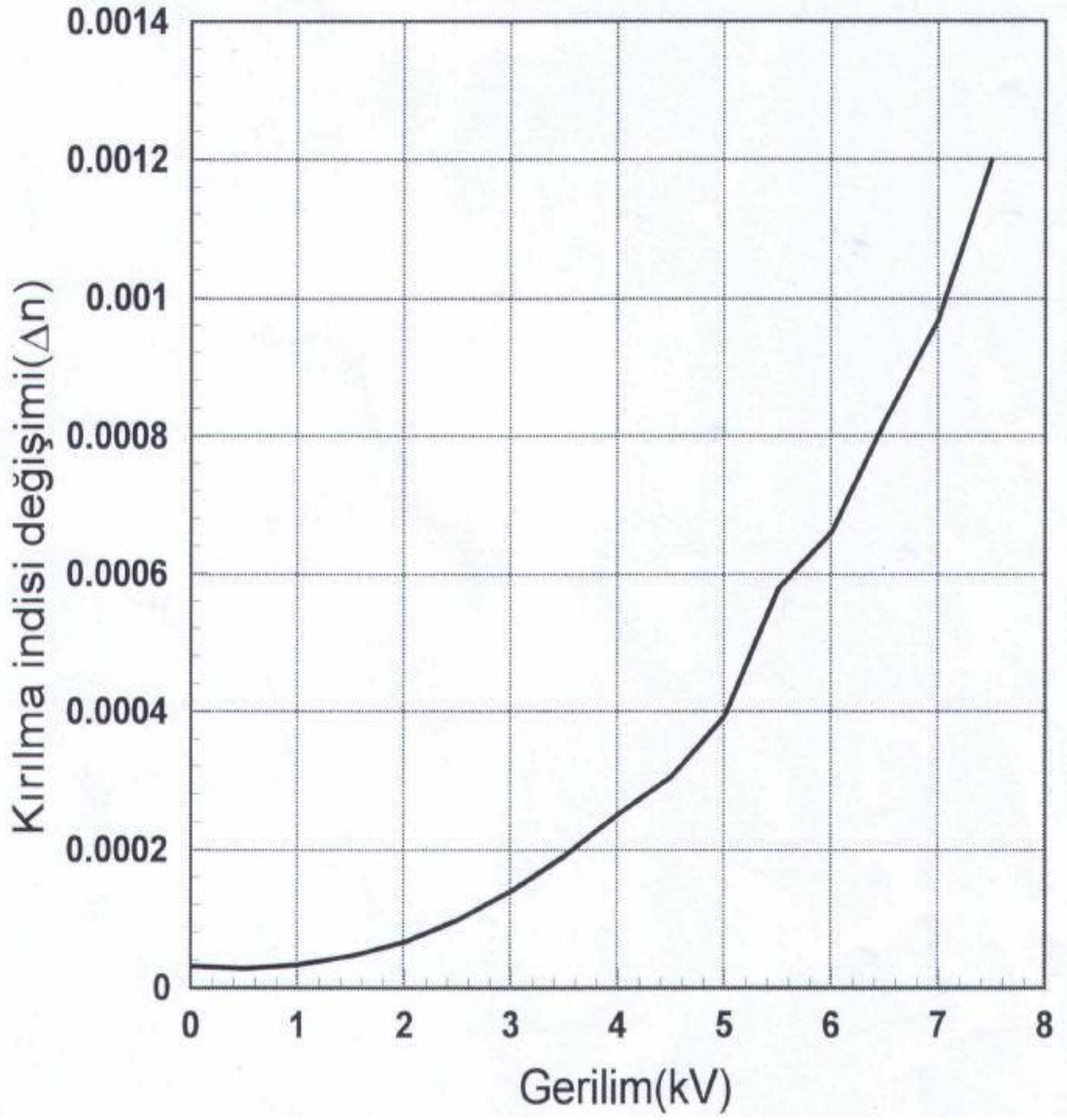
* Çizelgede boş görünen yerler ile ilgili bilgi sahibi olunamadığından bu kısımlar boş bırakılmıştır.

hazırlanıp bize yollanan ince zar fotokırıcı polimer numunelerde oluşan gerilim ile kırılma indisi değişimi arasındaki ilişkiler Şekil 3.10, Şekil 3.11 ve Şekil 3.12’de gösterildiği gibidir. Şekil 3.10’daki numune 10-09-07 tarihinde üretilmiş olup, kalınlığı 50 μm dir. Şekil 3.11’deki numune 17-02-06 tarihinde üretilmiş olup 105 μm kalınlığındadır. Şekil 3.12’deki numune ise 28-07-05 tarihinde üretilmiştir ve 105 μm kalınlığa sahiptir. Bu üç şekle konu olan ölçümler tez çalışmasına başlamadan önce Ali Veysel Tunç’un yardımıyla tez danışmanınca gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilmiştir*.

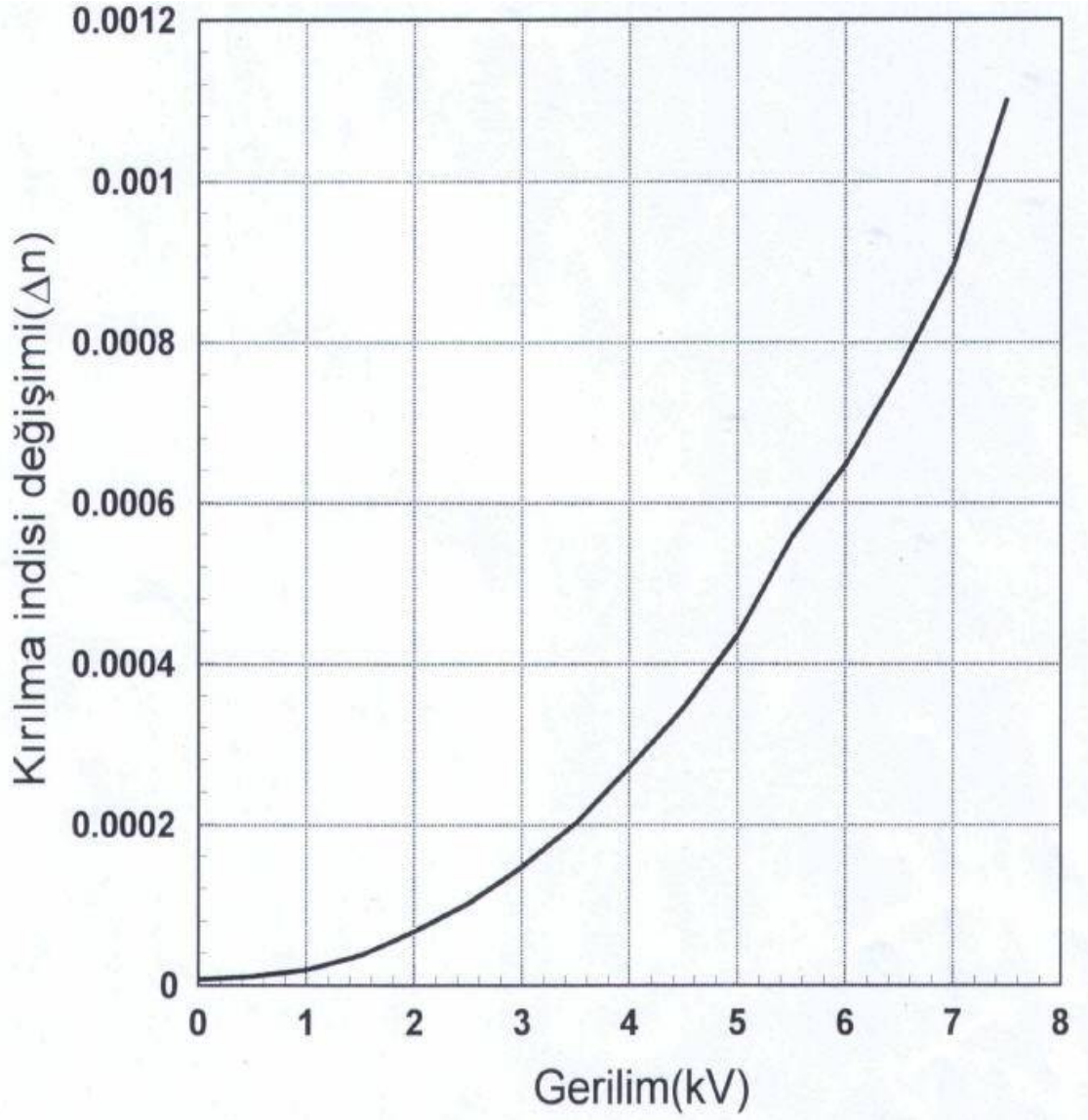


Şekil 3.10 ABD Arizona Optik Bilimler Merkezi’nde hazırlanan ince zar fotokırıcı polimer numunesinde [JT141 (A1)] oluşan kırılma indisi değişiminin, uygulanan yüksek gerilim ile ilişkisini gösteren grafik

* Bu bilgi notu Doç. Dr. M. Hikmet Yükselici tarafından tarafıma iletilmiştir.



Şekil 3.11 ABD Arizona Optik Bilimler Merkezinde hazırlanan ince zar fotokırıcı polimer numunesinde [(num1(JT141))] oluşan kırılma indisi değişiminin, uygulanan yüksek gerilim ile ilişkisini gösteren grafik



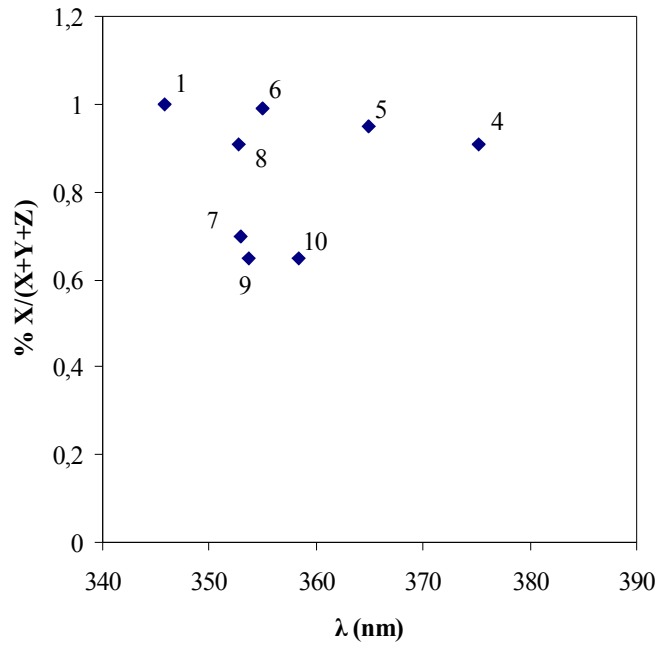
Şekil 3.12 ABD Arizona Optik Bilimler Merkezinde hazırlanan ince zar fotokırıcı polimer numunesinde [num8(JTTP141)] oluşan kırılma indisi değişiminin, uygulanan yüksek gerilim ile ilişkisini gösteren grafik

Şekil 3.10, Şekil 3.11 ve Şekil 3.12’de görüldüğü gibi gerilimin artan değerlerine karşılık, kırılma indisi değişiminde (çift kırıcılık) artış gözlenmiştir.

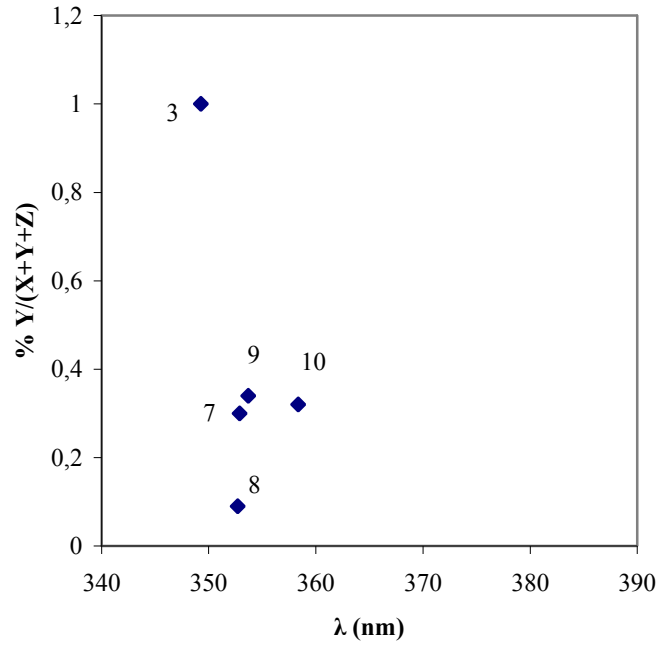
4. SONUÇLARIN YORUMLANMASI

Tez çalışmamızın bu aşamasında laboratuvarımızda kendi hazırladığımız ince zar fotokırıcı polimer numunelerden elde edilen optik sonuçlar ve bu numunelerin Şekil 3.1’de verilen elipsometrik deney düzeneğinde göstermiş olduğu yanıtla ilgili yorumlar yer almaktadır. Bunun dışında ABD Arizona Üniversitesi Optik Bilimler Merkezi’nde karşılıklı işbirliği çerçevesinde hazırlanıp bize yollanan ince zar fotokırıcı polimer numunelerin elipsometrik deney düzeneğinde göstermiş olduğu çift kırıcı yanıtla ilişkin sonuçlara yer verilmiştir.

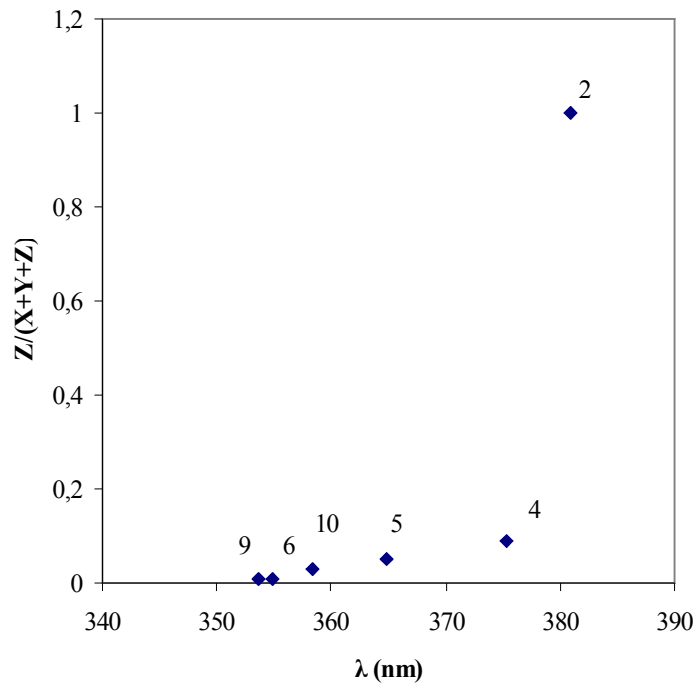
İnce zar fotokırıcı numune hazırlamak için kullandığımız PVK, C₆₀ ve ECZ nin kütlece yüzdesine bağlı optik kesim dalga boyunun değişimi sırasıyla Şekil 4.1, Şekil 4.2 ve Şekil 4.3’de verilmiştir. Bu grafiklerde 1-10 arası tamsayılarla ifade edilen noktaların her biri Çizelge 3.3’de gösterilen karışım numaralarına karşılık gelmektedir.



Şekil 4.1 Çizelge 3.3’deki karışımların içindeki PVK (X) nin yüzdesine bağlı olarak optik kesim dalga boyunun değişimi.



Şekil 4.2 Çizelge 3.3'deki karışımların içindeki ECZ (Y) nin yüzdesine bağlı olarak optik kesim dalga boyunun değişimi.



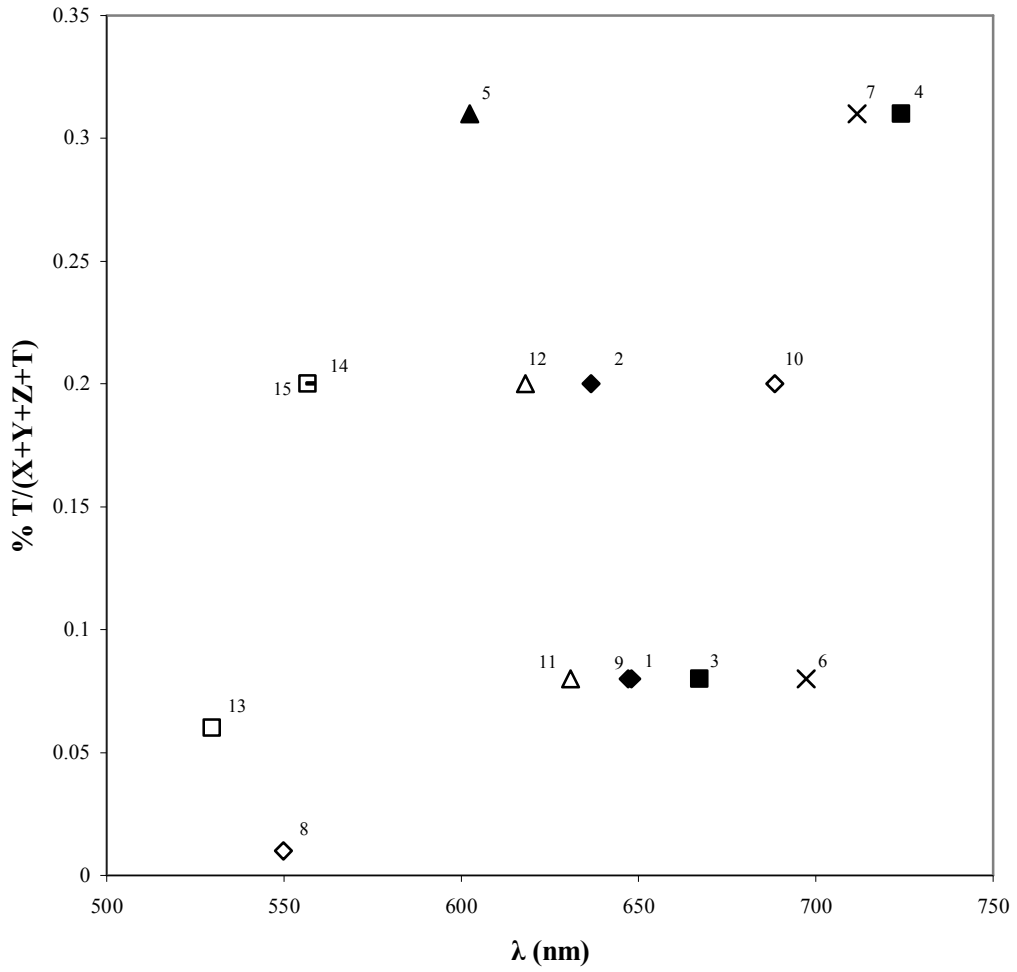
Şekil 4.3 Çizelge 3.3'deki karışımların içindeki C₆₀ (Z) ın yüzdesine bağlı olarak optik kesim dalga boyunun değişimi.

Şekil 4.1’de görüldüğü gibi % 90 - % 100 aralığında PVK nın kesim dalga boyu hemen hemen sabittir. % 65 - % 70 aralığında ise PVK nın kesim dalga boyu 352,887 - 358,352 nm aralığında değişir.

Şekil 4.2’de % 100 ECZ içeren bir karışımda kesim dalga boyu 349,276 nm ye karşı gelmekte olup ECZ oranının yarıdan fazla azaltılmasıyla kesim dalga boyunun kırmızı dalga boylarına doğru hafifçe kaymakta olduğu görülmektedir.

Şekil 4.3’de % 100 C₆₀ içeren bir karışımda kesim dalga boyu 380,83 nm ye karşı gelmekte olup, C₆₀ oranının % 1 - % 9 aralığına indirilmesiyle kesim dalga boyunun mavi dalga boylarına kaymakta olduğu görülür.

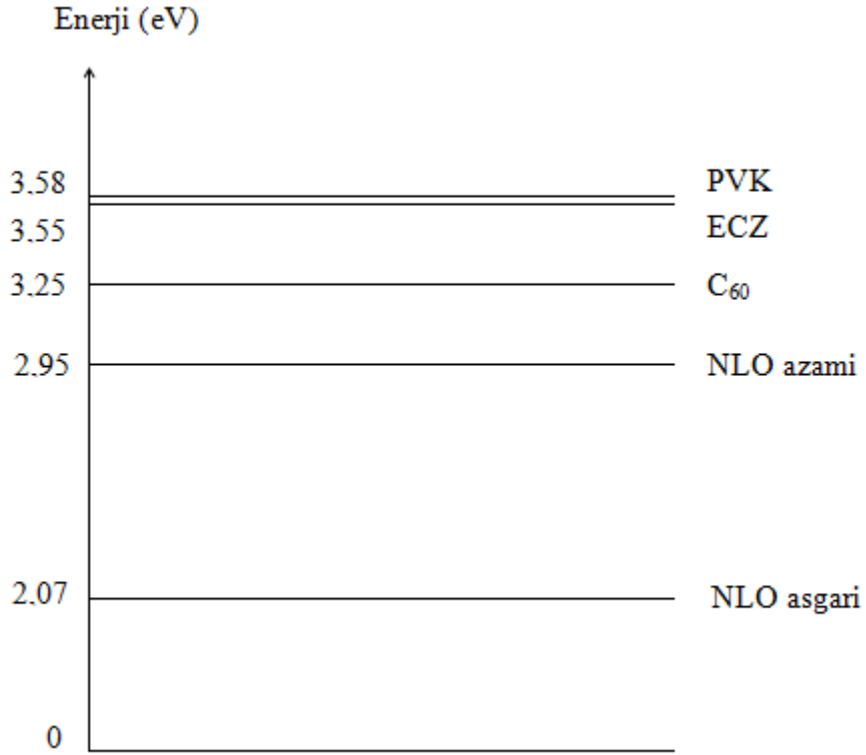
İnce zar fotokırıcı numune hazırlamak amacıyla kullandığımız NLO kromoforların her birinin dörtlü kimyasal karışım içindeki yüzdelerinin optik kesim dalga boyuna göre değişimi Şekil 4.4’de gösterilmiştir. 1-15 arası tamsayılarla ifade edilen noktaların her biri Çizelge 3.1’de gösterilen numune numaralarına karşı gelen NLO kromoforlardır.



Şekil 4.4 Çizelge 3.1’deki karışımların içindeki kromoforların yüzdesine bağlı olarak optik kesim dalga boyunun değişimi. Şekilde □ Poly (Disperse Yellow 7 acrylate), ▲ TX-A, △ Disperse Yellow 7, ◆ Disperse Red 1, ◇ Disperse Orange 25, × Poly (Disperse Red 13 acrylate), ■ Disperse Red 13, – Disperse Yellow 7 acrylate (96%) adlı NLO kromoforları göstermektedir.

Şekil 4.4’de görüldüğü gibi 4, 8, 7, 12, 13 sayılarıyla numaralandırılmış NLO kromoforların kütlece yüzdelерinin artırılması sonucunda kesim dalga boyunu kırmızı dalga boylarına kaydığı; 1, 11 sayılarıyla numaralandırılmış NLO kromoforların kütlece yüzdelерinin artırılması sonucunda ise kesim dalga boyunun mavi dalga boylarına kaydığı görülmektedir.

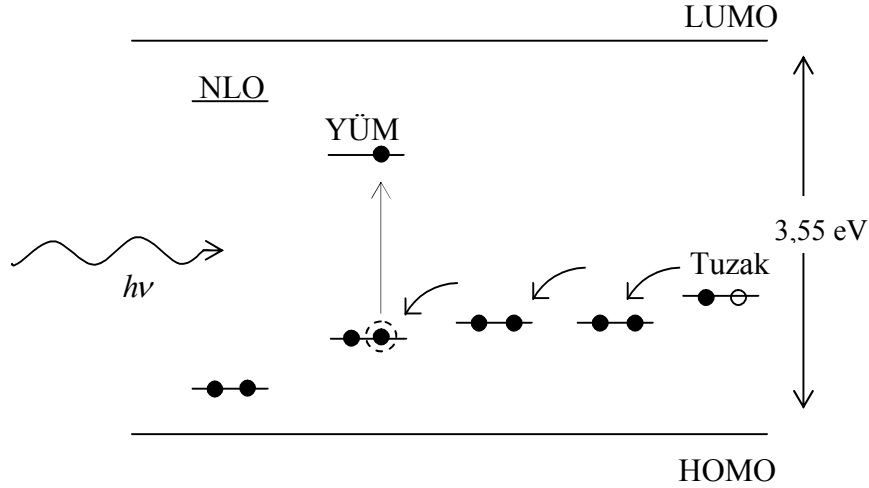
Fotokırıcı polimer malzemenin her bir bileşeninin kısım 3.4.1’de verilen optik soğurma spektrumlarından elde ettiğimiz enerji-düzey çizimi Şekil 4.5’de verilmiştir.



Şekil 4.5 Fotokırıcı polimer malzemenin her bir bileşeninin kısım 3.4.1 de verilen optik soğurma spektrumlarından elde ettiğimiz enerji-düzy çizimi

Her ne kadar ECZ/PVK enerji düzey çiziminde E_{fi} foto-iyonizasyon enerjisinin $\sim 3,5$ eV olduğu görölse de ortam içinde bulunan, kutuplanmış NLO kromoforların varlığının, bu düzeyi aşağı çekeceği literatürde öngörölmüştür (Bolink, 1997). C₆₀ ın elektron afinitesi E_a olmak üzere ECZ/PVK üzerinde bir delik yaratmak için gerekli enerji $E_{fi} - E_a = E_{uyarılma}$ olacaktır. Burada $E_{uyarılma}$ enerjisi görünür bölge sınırına çekilebilir ve böylece kullandığımız He-Ne lazerin 632.8 nm (1,96 eV) ile bir delik oluşturmak mümkün olacaktır.

Kısım 2.4.2’de anlatıldığı gibi $h\nu$ enerjili bir fotonun HOMO (Enüst Dolu Moleküler Yörünge) seviyesindeki bir elektronu uyarması, elektronu yük üretim merkezine (YÜM) çıkarırken, elektronun yerinde oluşan delik ise sıçrama yoluyla daha düşük bir enerji seviyesine tuzaklanır. Bu durumu ifade eden Şekil 4.6’da enerji-kuşak çiziminde yük üretim merkez (YÜM) enerji düzeyleri şematik olarak gösterilmiştir. Aynı çizimde 2,07 - 2,95 eV aralığında dağılıma sahip bu çalışmada kullanılan NLO kromoforların enerji düzeyleri şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.6 Bireşim sırasında kullandığımız dörtlü kimyasal karışımın enerji-kuşak gösterimi. HOMO ve LUMO seviyeleri sırasıyla, en yüksek dereceden işgal edilmiş ve en düşük dereceden işgal edilmemiş moleküler yörüngeleri göstermektedir.

h Planck sabitini, ν ışığın frekansını, c ışık hızını, λ dalga boyunu göstermek üzere

$$E = h\nu \quad (4.1)$$

ifadesi

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

olarak yazılabilir.

hc (1240 eV.nm) değeri ve PVK (345,848 nm), C₆₀ (380,83 nm), ECZ (349,276 nm) ve NLO kromoforların (azami 419 nm, asgari 598 nm) kesim dalga boyları göz önüne alınarak (4.2) eşitliğinden Şekil 4.5’de görülen enerji düzeyleri *eV* cinsinden elde edilir.

Optik ölçümler sonrasında, Şekil 3.1’de gösterilen elipsometrik deney düzeneği kullanılarak ABD Arizona Üniversitesi Optik Bilimler Merkezi’nde karşılıklı işbirliği çerçevesinde hazırlanıp bize yollanan ince zar fotokırıcı polimer numunelerin, kademeli olarak azami 7,5 kV a kadar artan yüksek gerilimle uyarılmasıyla, numunelerde oluşan Δn kırılma indisi değişimleri hesaplanmıştır. Bunun için öncelikle elipsometrik sistemin bir çıktısı olan ve optik güç okuyucu yardımıyla okunan, I_{numune} ışığın numuneyi geçtikten sonra ölçülen şiddeti ile I_{azami} numune yokken ölçülen ışığın şiddeti

$$\mathfrak{S} = \frac{I_{numune}}{I_{azami}} \quad (4.3)$$

şeklinde birbirine oranlanmıştır. Bu oran, $\mathfrak{I}$ geçirgenlik ifadesini vermektedir. $\mathfrak{I}$ geçirgenlik ifadesi yardımıyla

$$\mathfrak{I} = \sin^2 \frac{\Gamma}{2} \quad (4.4)$$

bağıntısından, Γ faz gecikmesi bulunmuştur. Her bir numune için söz konusu d kalınlık, Γ faz gecikmesi ve numune üzerine gönderilen He-Ne lazerin λ dalga boyu (632.8 nm) göz önüne alınarak, (3.28) denkleminde

$$\Delta n = \Gamma \frac{\lambda}{2\pi d} \quad (4.5)$$

çift kırıcılığın bir göstergesi olan $\Delta n = n_x - n_y$ kırılma indisi değişimi her üç numune için bulunmuş ve bunların gerilim ile ilişkisi Şekil 3.10, Şekil 3.11 ve Şekil 3.12’de gösterilmiştir.

Farklı dörtlü bileşen oranlarıyla hazırlanmış bu üç numune için de kırılma indisi değişiminin uygulanan dc gerilimle yavaşça arttığı gözlemlenmiştir. Şekil 10’daki 50 μm kalınlıklı numunenin Şekil 3.11 ve Şekil 3.12 deki numunelerin kalınlığının yarısı olduğu ve uygulanan en büyük gerilimin 5,5 kV olduğu göz önüne alındığında bu numune için uygulanan en büyük elektrik alanın 110 V/ μm ve Şekil 3.11, Şekil 3.12’deki numuneler içinse bu elektrik alan değerinin 75 V/ μm olduğu görülmüştür. Bu deneyde uygulanan elektrik alanın, çift kırıcılık düzeyinde bir artış göstermesinin dışında, azami 7,5 kV in üstündeki gerilimlerde ince zar iletken hale geçmekte (kısa devre) olduğu görülmüştür.

Her bir numuneye uygulanabilen en büyük elektrik alanlar arasındaki farkın ise bu numunelerin üretilme zamanları ile ilgili olduğu düşünülmektedir. Örneğin Şekil 3.11’deki numune, Şekil 3.10’dan 19 ay önce üretilmiştir. Zamanla polimer malzemede oluşan bozukluklar, malzemelere uygulanan en büyük elektrik alan değerinin farklı olmasına neden olmaktadır. Bu bozulmaların polimer ana zinciri üzerine bağlı diğer bileşenlerin yönelimlerinin/dizilimlerinin zamanla değişmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

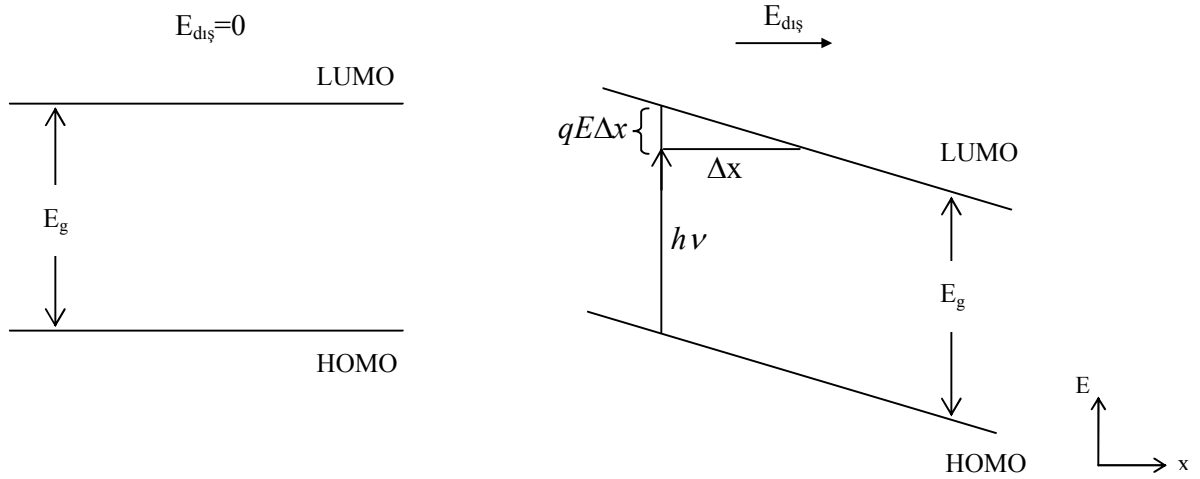
2006 ve 2007 yıllarında hazırlanmış olan bu üç numunenin laboratuvarımızda 2007 yılındaki ilk ölçümlerinden bir çift kırıcılık değeri elde edilirken, aynı numunelerin 2010 yılında tekrarlanan ölçümler sonucunda, numunelerde kısa devre olduğu gözlenmiştir. Bunun da yukarıda sözü edilen polimer malzemenin zamanla bozulmasından, başka bir deyişle, raf ömrünü tamamlamasından ileri geldiği düşünülmektedir.

Elipsometrik ölçümler sonucunda ABD Arizona Üniversitesi Optik Bilimler Merkezi'nde karşılıklı işbirliği çerçevesinde hazırlanıp bize yollanan ince zar fotokırıcı polimer numunelerde azami çift kırıcılık değeri 6 kV ta $\Delta n_{azami} = n_x - n_y = 2 \times 10^{-2}$ olarak elde edilmiş ve bu değerin literatürdeki değerler (Malliaras, 1995; Moerner vd., 1997; Würther vd., 2002) ile karşılaştırıldığında oldukça iyi olduğu görülmüştür.

4.1 $\Delta n = n_x - n_y$ İfadesinin Uygulanan Dış Elektrik Alan ile Değişimi

Şekil 3.10, Şekil 3.11 ve Şekil 3.12'de görülen grafiklerde, uygulanan gerilime bağlı olarak Δn çift kırıcılığındaki artışın sebebi aşağıdaki gibi açıklanabilir.

Şekil 4.6'da gösterilen HOMO-LUMO enerji kuşak aralığı yüksek bir dış elektrik alan altında Şekil 4.7'de gösterildiği gibi bükülür.



Şekil 4.7 Numuneye uygulanan yüksek gerilim ile HOMO-LUMO enerji kuşak aralığının bükülmesinin şematik olarak gösterimi

HOMO-LUMO enerji kuşak aralığında, elektronlar uyarılmak için başlangıçta E_g enerjisine gereksinim duyarken, yüksek gerilimin arttırılmasıyla birlikte enerji kuşağının bükülmesi sonucu, elektronların serbest hale geçmek için gereksinim duyduğu enerji $E_g - qE\Delta x$ değerine düşer. Bu durum, enerji kuşak aralığı büküldükten sonra, bükülmeden önceki duruma göre daha fazla elektronun (veya deliğin) uyarılarak iletkenlik kuşağına geçmesi ve dolayısıyla daha fazla sayıda elektronun (veya deliğin) tuzak merkezlerine tuzaklanması anlamını taşır ve bu, $\vec{E}_{SC}$ nin artması sonucunu doğurur. Kısım (3.3.3)'da ifade edilen (3.18)

denklemine göre, $\vec{E}_{SC}$ nin artması $\vec{E}_{sonuç}$ vektörünü arttıracığından, (3.19) ve (3.20) denklemleri göz önüne alınarak x ve y eksenleri üzerindeki n_x ve n_y kırılma indislerinin arttığı söylenir. Bu iki eksenlerdeki kırılma indislerinin biri, diğerinden daha fazla artış gösterir, bu durumda n_x ve n_y arasındaki fark artar. Eksenler arasındaki Δn çift kırıcılık ifadesi $n_x - n_y$ niceliğine bağlı olduğundan, n_x ve n_y de oluşan farklı artışlar Δn çift kırıcılığının da arttığını gösterir.

Laboratuvarımızda kendi ürettiğimiz numunelerde ise bir çift kırıcılık değeri gözlenmemiş, bunun nedeninin numunelerin oda sıcaklığında yeterli plastik esnekliğe sahip olmamasından ileri geldiği düşünülmüştür. Yeterli plastik esnekliğe sahip olmayan numuneler, uygulanan yüksek gerilime çift kırıcı bir yanıt göstermemiş, düşük gerilim değerlerinde numunelerde kısa devre gözlenmiştir.

5. SONUÇ ve GELECEK ÇALIŞMA

Laboratuvarımızda PVK [foto-iletken poly (N-vinylcarbazole)], C₆₀, ECZ ve farklı türde doğrusal olmayan optik kromofor dörtlü bileşeni kullanılarak ITO kaplı cam altlıklar arasında sayısız ince zar numune hazırlanmıştır. Bu numunelerin UV-Görünür bölge spektrumları alınmış ve geçirgenlik elipsometrisi deneyleri yapılmıştır. En son elde edilen numunelerin istenilen optik özelliklere sahip olduğu ancak muhtemelen yeterli plastik esnekliğe sahip olmadıklarından dolayı elipsometrik ölçümlerinde iyi sonuç vermedikleri görülmüştür. Bireşimlediğimiz numuneler için yüksek gerilim altında çift kırıcılık değeri elde edemeyişimizin nedenleri şu şekilde sıralanabilir:

- i) NLO kromoforların oda sıcaklığında hizalanabilmesi için gerekli azami camı geçiş sıcaklığının çok yüksek olması [bu durum DTA (Differential Thermal Analyser) ile belirlenebilir]
- ii) YÜM (Yük Üretim Merkezi) enerji düzeyinin yukarıda varsaydığımız düzeyden yüksek olması ve He-Ne lazerin 632.8 nm çizgisinin yük oluşturmak için yeterli olmaması
- iii) NLO kromoforların kuyruk soğurmasının yeterince düşük olmaması

Elde edilen diğer sonuçlar ise aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- i) Laboratuvarımızda kendi hazırladığımız numunelerin HOMO-LUMO enerji aralığının ~ 530 nm ile ~ 725 nm dalga boyu aralığında değiştiği görülmüştür.
- ii) ABD Arizona Üniversitesi Optik Bilimler Merkezi'nde hazırlanıp bize yollanan numunelerin HOMO-LUMO enerji aralığının bizim numunelerimizden farklı olarak ~ 512 nm ile ~ 625 nm dalga boyu aralığında olduğu görülmüştür.
- iii) Δn_{azami} çift kırıcılık değeri 2×10^{-2} elde edilmiş, bu değer literatürdeki değerler (Malliaras, 1995; Moerner vd., 1997; Würther vd., 2002) ile karşılaştırıldığında oldukça iyi olduğu görülmüştür.

Sonuç olarak Yıldız Teknik Üniversitesi, Fizik Bölümü, Fotonik Laboratuvarında ince zar fotokırıcı numuneleri üretmek ve bunların doğrusal ve doğrusal olmayan optik özelliklerini belirlemek için gerekli alt yapı kurulmuştur. Elde ettiğimiz sonuçlar sonraki çalışmalarımız için bize yol gösterici olacaktır. Uluslar arası işbirliklerine girebilecek yeterli alt yapımız hazırlanmıştır. Bu doğrultuda, yine benzer özelliklere sahip fotokırıcı LiNbO₃ kristal

malzemelerini Ukrayna “Carat” firmasının işbirliği ile üreteceğimiz ve laboratuvarımızda bazı optik karakterizasyonların yapılmasını amaçlayan TUBİTAK-Ukrayna Eğitim ve Bilim Bakanlığı ortak destekli uluslar arası ikili işbirliği projemiz kabul edilmiştir ve 1 Mayıs 2010 tarihi itibarıyla desteklenmeye başlamıştır. Verinin depolanması ve üç boyutlu görüntülenebilmesi üzerine yaptığımız ve DPT desteği ile ileri düzeylere taşıdığımız teknolojik araştırma çalışmalarımız, bu tez çalışması tamamlandıktan sonra da sürecektir.

KAYNAKLAR

Amodei J. J. ve Staebler D. L. (1971), Appl. Phys. Lett., 18:54.

Amodei J. J., Philips W. ve Staebler D. L. (1972), "Improved Electrooptic Materials and Fixing Techniques for Holographic Recording", Appl. Opt., 11:390.

Ashkin A., Boyd G. D., Dziedzic J. M., Smith R. G., Ballman A. A., Levinstein J. J. ve Nassau K. (1966), Appl. Phys. Lett. 9:72.

Blanche P.-A., Tay S., Voorakaranam R., S-Hilaire P., Christenson C., Gu T., Lin W., Flores D., Wang P., Yamamoto M., Thomas J., Norwood R. A. ve Peyghambarian N. (2008), "An Updatable Holographic Display for 3D Visualization", J. Display Technol., 4:424.

Bolink, H.J. (1997), Photorefractive Polymers, University of Groningen, The Netherlands.

Boyd, R.W. (1992), Nonlinear Optics, Academic Press Limited, London

Buse K. (1997), Appl. Phys. B, 64:391.

Chen F. S., LaMacchia J. T. ve Fraser D. B. (1968), Appl. Phys. Lett., 13:273.

Donckers M. C. J. M., Silence S. M., Walsh C. A., Hache F., Burland D. M., Moerner W.E. ve Twieg R. J. (1993), "Net Two-Beam-Coupling Gain in a Polymeric Photorefractive Material", Optic Letters, 18:1044-1046.

Ducharme S., Scott J. C., Twieg R. J. ve Moerner W. E. (1991), "Observation of the Photorefractive Effect in a Polymer", Phys. Rev. Lett., 66:1846.

Jung G. B., Honda K., Mutai T., Matoba O., Ashihara S., Shimura T., Araki K. ve Kuroda K., (2003), "Structural Design of Nonlinear Optical Chromophores for High Performance Photorefractive Polymers", Jpn. J. Appl. Phys., 42:2699.

Kippelen B., Sandalphon, Meerholz K., Peyghambarian N., (1996), "Birefringence, Pockels and Kerr Effects in Photorefractive Materials", Optical Sci. Center

Malliaras G. G. (1995), Photorefractivity in Polymers, University of Groningen, The Netherlands.

Marder S. R., Kippelen B., Jen A. K.-Y. ve Peyghambarian N. A. (1997), "Design and synthesis of chromophores and polymers for electro-optic and photorefractive applications", Nature, 388:845.

Meerholz K., Volodin B. L., Sandalphon, Kippelen B. ve Peyghambarian N. A. (1994), "A photorefractive polymer with high optical gain and diffraction efficiency near 100%", Nature, 371:497.

Moerner W. E., Grunnet-Jepsen A., ve Thompson C. L. (1997), "Photorefractive Polymers", Annu. Rev. Mater. Sci., 27:585-623.

New Focus (2010), Polarization and Polarization Control, www.newfocus.com

Saleh, B.E.A. ve Teich, M.C. (2007), Fundamentals of Photonics, John Wiley & Sons, New Jersey

Sigma-Aldrich (2010), www.sigmaaldrich.com

Tay Ş., Thomas J., Eralp M., Li G., Kippelen B., Marder S. R., Meredith G., Schülzgen A. ve Peyghambarian N. (2004), "High-performance photorefractive polymer operating at 1550 nm with near-video-rate response time", *Appl. Phys. Lett.*, 85:4561.

Würthner F., Wortmann R. ve Meerholz K. (2002), "Chromophore design for photorefractive organic materials", *Chem. Phys.*, 3:17.

Zhang L., Zhang G., Carlisle G. O. ve Crowder G. A. (2000), "Preparation and Optical Properties of a Poly (N-vinylcarbazole) Material" *J. Mater. Sci. Electronics*, 11:229.

EKLER

Ek 1 Kırılma İndisinin Konuma Bağlı Değişimi

Şekil 2.3’de (1) ile ifade edilen fotoiyonizasyona karşılık gelen fotoiyonizasyon oranı $G(x)$, optik şiddet ve iyonize olmamış donör sayısı ile orantılıdır:

$$G(x) = s(N_D - N_D^+)I(x)$$

Burada N_D , donörlerin sayısal yoğunluğunu, N_D^+ iyonize olmamış donörlerin sayısal yoğunluğunu, s ise fotoiyonizasyon sabitini gösterir. Elektronlar yayılım yolu ile düşük yoğunluklu bölgelere hareket ettikten sonra, sayısal yoğunlukları $n(x)$ ve iyonize donörlerin sayısal yoğunlukları N_D^+ ile orantılı olarak yeniden birleşirler. Şekil 2.3’de (3) ile ifade edilen $R(x)$ yeniden birleşme oranı, γ_R bir sabiti göstermek üzere

$$R(x) = \gamma_R n(x) N_D^+$$

şeklinde tanımlanır. Denge durumunda yeniden birleşme oranı ile fotoiyonizasyon oranı birbirine eşittir:

$$R(x) = G(x)$$

$$\gamma_R n(x) N_D^+ = sI(x)(N_D - N_D^+)$$

Buradan $n(x)$

$$n(x) = \frac{s}{\gamma_R} \frac{N_D - N_D^+}{N_D^+} I(x) \quad (1)$$

olarak karşımıza çıkar. Bu da konuma göre değişen bir uzay-yük dağılımının oluştuğunun göstergesidir. Konumla değişen uzay- yükü, konuma bağlı bir elektrik alan $E(x)$ (veya E_{SC}) üretir. Kararlı durumda sürüklenme ve yayılım akım yoğunlukları büyüklük olarak birbirine eşit ve zıt işaretlidir. Bu durumda toplam akım yoğunluğu sıfır olur:

$$J = \underbrace{e\mu_e n(x)E(x)}_{\text{sürüklenme}} - \underbrace{k_B T \mu_e \frac{dn}{dx}}_{\text{yayılım}} = 0$$

Burada μ_e elektron devingenliği (mobility), k_B Boltzman sabiti, T ise sıcaklıktır. Buradan $E(x)$ (veya E_{SC})

$$E_{SC} = \frac{k_B T}{e} \frac{1}{n(x)} \frac{dn}{dx} \quad (2)$$

olur. Eğer (1) denklemindeki $\frac{N_D}{N_D^+ - 1}$ oranını sabit kabul edersek (x e göre değişmiyor), bu durumda $n(x)$, $I(x)$ ile orantılı olur. Bundan dolayı (2) denklemi

$$E_{SC} = \frac{k_B T}{e} \frac{I}{I(x)} \frac{dI}{dx}$$

şeklinde karşımıza çıkar (Saleh ve Teich, 2007).

Ek 2 x Yönündeki Doğrusal Kutuplanmayı Gösteren Jones Vektörü

ν sıklığına sahip, z yönünde ilerleyen dalga

$$\vec{E} = E_x \hat{x} + E_y \hat{y} \quad (1)$$

ile ifade edilir. k dalga sayısını, ω açısal frekansı, φ_x ve φ_y sırasıyla x ve y yönündeki faz açılarını göstermek üzere

$$\vec{E}_x = \vec{E}_{0x} e^{-i(kz - \omega t - \varphi_x)}$$

$$\vec{E}_y = \vec{E}_{0y} e^{-i(kz - \omega t - \varphi_y)}$$

olduğu göz önüne alınırsa (1) denklemi

$$\begin{aligned} \vec{E} &= [E_{0x} e^{i\varphi_x} \hat{x} + E_{0y} e^{i\varphi_y} \hat{y}] e^{-i(kz - \omega t)} \\ &\equiv \vec{E}_0 e^{-i(kz - \omega t)} \end{aligned}$$

şeklinde yazılabilir. Bu ifadeyi bir matrisle gösterecek olursak

$$\vec{E} = \begin{pmatrix} \vec{E}_{0x} \\ \vec{E}_{0y} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_{0x} e^{i\varphi_x} \\ E_{0y} e^{i\varphi_y} \end{pmatrix} \quad (2)$$

eşitliği karşımıza çıkar. Bunun Jones matrisi olarak karşılığı ise A_x ve A_y sırasıyla elektrik alanın karmaşık zarflarını göstermek üzere

$$J = \begin{pmatrix} A_x \\ A_y \end{pmatrix}$$

şeklindedir. x yönündeki doğrusal kutuplanma için elektrik alanın sadece x yönünde titreşmesi söz konusu olduğundan, Jones matrisi

$$J = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

olarak gösterilir.

Ek 3 x Ekseniyle 45° Açık Yapan Elektrik Alan Vektörüne Karşılık Gelen Jones Vektörü

Elektrik alan vektörünün x ekseniyle 45° açı yapması sonucu (2) matrisi yardımıyla Jones vektörü

$$J = \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

olarak bulunur.

Ek 4 Optik Sisteme Giren (J_1) ve Optik Sistemden Çıkan (J_2) Dalgalar Arasındaki İlişkinin Jones Vektörleri Cinsinden Karşılığı

Bir optik sisteme gelen dalganın x ve y yönündeki elektrik alan bileşeninin karmaşık zarfları sırasıyla A_{1x} , A_{1y} ve çıkış dalgasının x ve y yönündeki elektrik alan bileşeninin karmaşık zarfları sırasıyla A_{2x} , A_{2y} ile tanımlanacak olursa bu vektörler arasındaki ilişkinin

$$A_{2x} = T_{11}A_{1x} + T_{12}A_{1y}$$

$$A_{2y} = T_{21}A_{1x} + T_{22}A_{1y}$$

şeklinde olduğu görülür. Burada T_{11} , T_{12} , T_{21} , T_{22} geçirgenlik sabitleridir. Bu denklemler bir matris ile gösterilecek olursa

$$\begin{pmatrix} A_{2x} \\ A_{2y} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} \\ T_{21} & T_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_{1x} \\ A_{1y} \end{pmatrix}$$

eşitliği karşımıza çıkar. Bu durumda optik sisteme giren (J_1) ve optik sistemden çıkan (J_2) dalgalar arasındaki ilişki Jones vektörleri cinsinden

$$J_2 = TJ_1$$

olarak yazılabilir (Saleh ve Teich, 2007).

Ek 5 xy Ekseninin Bir θ Açısıyla Döndürülmesine Karşılık Gelen Dönüşüm Matrisi

xy ekseninin bir θ açısıyla döndürülmesine karşılık gelen dönüşüm matrisi

$$R(\theta) = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix}$$

olarak tanımlanır (Saleh ve Teich, 2007).

x yönünde doğrusal kutuplayıcı için Jones matrisi:

$$T' = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

ve dönüşüm matrisi:

$$R(\theta) = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix}$$

olmak üzere, koordinat sisteminin θ kadar döndürülmesi sonucu yeni oluşacak T Jones matrisi

$$T = R(-\theta)T'R(\theta)$$

bağıntısından bulunur (Saleh ve Teich, 2007).

Buradan T

$$\begin{aligned} T &= \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \cos^2 \theta & \sin \theta \cos \theta \\ \sin \theta \cos \theta & \sin^2 \theta \end{pmatrix} \end{aligned}$$

olarak elde edilir. θ açısı 135° olarak alınırsa

$$T = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}$$

şeklinde olur.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 18.07.1984

Doğum yeri Kars

Lise 1999-2002 Üsküdar Halide Edip Adivar Lisesi

Lisans 2003-2007 Yıldız Üniversitesi Fen-Edebiyat Fak.
Fizik Bölümü

Yüksek Lisans 2007-2010 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Çalıştığı kurumlar

09.2009-01.2010 Sevinç Dershanesi