

38098

T. C.
Marmara Üniversitesi
Sağlık Bilimleri Enstitüsü
Analitik Kimya Anabilim Dalı

**BAZI POLİSİLANLARIN FOTOİLETKENLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

(Doktora Tezi)

Kim. Müh. Nur Yars

DANIŞMAN: PROF. DR. CEMİL ŞENVAR
M. Ü. Sağlık Bilimleri Enstitüsü Öğretim Üyesi

İstanbul — 1994

DANKSAGUNG

Diese Arbeit wurde im Hahn-Meitner-Institut in Berlin im Rahmen eines BMFT - Projektes über Polysilane angefertigt.

Herrn Prof. Dr. W. Schnabel danke ich besonders für viele anregende Diskussionen, universelle Hilfestellungen und seine wertvollen Ratschläge.

Herrn M. Aggour, einem guten Freund, danke ich vielmals für moralische Unterstützung und stete Hilfsbereitschaft.

Herrn Dr. J. Lilie danke ich für bereitwillige Unterstützung bei der Verwaltung und Erstellung von Daten mittels Computers.

Bei Frau Dr. V. Cimrova, Herrn Dr. E. Brynda und Herrn Dr. T. Wollny bedanke ich mich für Ihre vielen Hilfeleistungen.

Finanziell unterstützt wurde ich durch die Marmara Universität und durch das Hahn-Meitner-Institut. Dafür möchte ich mich ganz herzlich bedanken.

Her bilimsel çalışma gibi bizim çalışmamız da kendisini doğuran, olanaklı kılan, hazırlayan, gerektiren, tamamlayan çalışmalara ve bunları gerçekleştiren araştırmacılara çok şey borçludur. Dolayısıyla burada gerek tarih boyunca bilimi bu aşamasına getirmiş kişi ve çalışmaları gerek bizim çalışmamızın çevre öğelerini oluşturan araştırma ve araştırmacıları anmamak büyük haksızlık olur.

Ayrıca bu çalışmanın gerçekleşmesinde benden hiç bir desteği esirgemeyen Danışmanım Sayın Prof. Dr. Cemil Şenvar'a, çalışmalarımı sürdürmemi sağlayan Dekanımız Sayın Prof. Dr. Turay Yardımcı ve tüm Fakülte Yönetim Kurulu Üyeleri'ne, öneri ve yardımlarıyla beni yalnız bırakmayan Sayın Doç. Dr. Gürkan Hızal'a ve başta annem Ünal Yars olmak üzere her an arkamda olduklarını hissettiğim tüm dostlarıma teşekkür borçluyum.

Çalışmanın yazımı sırasında *rrredaksiyonunu* üstlenen kardeşim Ömür Yars'ı da unutmak istemem.

1. GİRİŞ	1
2. POLİSİLANLAR	3
2.1. GENEL BAKIŞ	3
2.2. POLİSİLANLARIN TARİHÇESİ	4
2.3. POLİSİLANLARIN SENTEZİ	4
2.3.1. Polisilan homopolimerleri	5
2.3.2. Kopolimerler	6
2.3.3. Wurtz tipi polimerizasyonla ilgili mekanizma çalışmaları	7
2.4. POLİMER ÖZELLİKLERİ	8
2.5. UV-SPEKTROSKOPİ VE FOTOFİZİK ÇALIŞMALARI	10
2.5.1. Absorpsiyon karakteristikleri	10
2.5.2. Çözeltilerde termokromizm	12
2.6. POLİSİLAN TÜREVLERİNİN FOTOKİMYASI	14
2.7. POLİSİLANLARIN UYGULAMA ALANLARI	15
2.7.1. Termik olarak silisyumkarbid üretimi	15
2.7.2. Vinil polimerizasyonu fotoinisiasyonu	15
2.7.3. Litografi	15
2.7.4. Fotoiletkenlik ve yük transferi	16
3. FOTOİLETKENLİK	17
3.1. FOTOİLETKENLİĞİN MEKANİZMASI	17
3.2. XEROGRAFI VE UYGULAMA ALANLARI	18
3.3. ELEKTROFOTOĞRAFİK PROSESİN TEORİSİ	20
3.3.1. Fotoiletken karakteristikleri ve ölçümler	20
3.3.2. Deneysel Yöntemler	21
3.3.3. Fotoiletken yalıtkan filmlerin corona sensibilizasyonu	23
3.3.4. Fotoiletken yalıtkan filmlerde yük inişi azalması	24
3.3.5. Fotosensibilite ve ölçümü	26
3.3.6. Karanlıktaki azalma için düzeltmeler	29
3.3.7. Kuantum veriminin hesaplanması	30
3.4. FOTOİLETKEN MALZEMELER	32
3.5. DİĞER FOTOİLETKENLİK ÖLÇÜMLERİ	33
4. DENEL BÖLÜM	35
4.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER VE SAFLAŞTIRIL- MALARI	35
4.2. POLİMERLERİN SENTEZİ	37

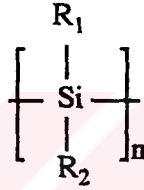
4.2.1. Monomer sentezi.....	37
4.2.2. Homopolimerler.....	38
4.2.3. Kopolimerler.....	39
4.3. POLİMER KARAKTERİZASYONUNDA KULLANILAN ALET- LER.....	40
4.3.1. Spektroskopik aletler.....	40
4.3.2. Molekül ağırlığı tayini.....	40
4.4. FİLM HAZIRLAMA.....	41
4.5. DİELEKTRİK SABİTİ TAYİNİ.....	42
4.6. KULLANILAN IŞIK KAYNAKLARI.....	43
4.7. IŞIK İNTENSİTESİ TAYİNİ.....	45
4.7.1. Potasyum ferriokzalat aktinometrisi.....	45
4.7.2. Aberchrom Aktinometrisi.....	45
4.8. FOTOİLETKENLİK ÖLÇÜMLERİ.....	46
5. SONUÇLAR.....	51
5.1. POLİMERLERİN KARAKTERİZASYONU.....	51
5.1.1. Polimetilfenilsilan karakterizasyonu.....	51
5.1.2. Polibifenilmetilsilan karakterizasyonu.....	53
5.1.3. Kopolimerlerin karakterizasyonu.....	56
5.1.4. Karışımlarda yapılan denemeler.....	58
5.2. FOTOİLETKENLİK ÖLÇÜMLERİ.....	63
5.2.1. Polimetilfenilsilan fotoiletkenliği.....	63
5.2.2. Polibifenilmetilsilan fotoiletkenliği.....	65
5.2.3. Polisilan karışımlarının fotoiletkenliği.....	67
5.2.4. Kopolimerlerin fotoiletkenlikleri.....	73
6. YORUM VE TARTIŞMA.....	75
7. ÖZET.....	80
8. SUMMARY.....	81
9. KAYNAKLAR.....	82

1. GİRİŞ

Bazı organik polimerler ışık etkisiyle elektriği iletme özelliği kazanarak günümüz teknolojisinde kullanılmaya başlanmıştır. Fotopolimerlerin elektrofotografik bellek sistemleriyle fotovoltaiik hücrelerdeki kullanımları anorganik malzemelere oranla daha avantajlıdır.

Polimerik fotoiletkenlerde düşük karanlık iletkenlik özellikleri, yüksek serbest yük taşıyıcı kuvantum verimi ve yüksek yük taşıyıcı mobilitesi gerek koşullardır. Bilinen polimerik fotoiletkenlerde bu koşullar değişik derecelerde sağlanmıştır ve günümüzde de yeni türde modifiye polimerlerle ilgili çalışmalar yoğun şekilde sürmektedir [1-7].

Bizim bu konudaki araştırmalarımızı polisilanlar oluşturmaktadır. Bunlar



genel yapısına sahip bileşiklerdir. Ana zincir, yan grup olarak alkil ve/veya aril gruplarının baēlandığı silisyum atomlarından oluşmaktadır. Polisilanlar bazı ilginç özelliklere sahiptir. Ana zincirdeki silisyum atomlarının σ -konjugasyonu, buna baēlı yakın UV-bölgedeki optik absorpsiyon, dope edilmiş polisilanların semikonduktör özellikleri ile fotoiletkenlik bunların arasında sayılabilir [8-11]. Polimetilfenilsilan durumunda boşluk mobilitesi 295K ve $F=10^5$ V/cm de 10^{-4} cm^2/Vs olup, poli(N-vinilkarbazol) den ($\mu=10^{-7}$ - 10^{-6} cm^2/Vs) yüksektir [9].

Bu güne kadar bilinen polisilanların fotoiletken olarak kullanımları oldukça düşük fotostabilitelerinden dolayı kısıtlı kalmaktadır. Polisilanlar ışık etkisi altında birtakım fiziksel özelliklerinin deēişimiyle sonuçlanabilecek zincir bozunmasına uğramaktadırlar.

Bu çalışmadaki araştırmaların amacı polisilanların fotoiletken özelliklerinin düzeltilmesi olarak seçilmiştir. Burada temel olarak iki yöntem kullanılabilir:

- 1) yan grupların kimyasal modifikasyonu,
- 2) küçük molekül aēırlıklı dopan maddelerle karışımlar oluşturulması.

Çalışma bu iki yöntemin de kullanıldığı denemelerin sonuçlarını içermektedir.

Yan grupların kimyasal modifikasyonu çerçevesinde, polimetilfenilsilandaki fenil grubunun bifenil grubuyla yerdeğiştirmesi sonucu polibifenilmetilsilan sentezlenerek fotoiletkenliği araştırılmıştır.

Polimetilfenilsilan ve polibifenilmetilsilanın elektronakseptör tipte organik maddelerle olan karışımlarının fotoiletkenliklerinin incelenmesi de çalışmada yer almaktadır.

Ayrıca değişik koşullarda fotoiletkenlikleri belirlenen homopolimerler dışında metilfenilsilil ve bifenilmetilsilil birimlerinden oluşan kopolimerler de incelenmiştir.



2. POLİSİLANLAR

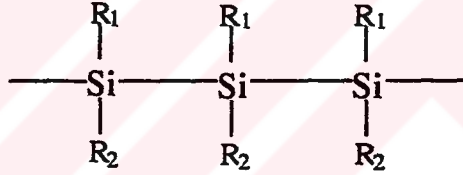
2.1. GENEL BAKIŞ

İlk sübstitüe polisilanlar 1920`lerde elde edilmelerine karşın, bu ve buna benzer maddelerin karakterizasyonu ancak son yirmi yılda yapılmaya başlanmıştır. Bu alandaki ilk karakterizasyon 1970`lerde ilk yüksek molekül ağırlıklı çözünebilen polisilanın sentezinden sonra başlamıştır ve güncelliğini korumaktadır.

Siklik ve asiklik silikon zincirlerinin karbon atomlu benzerlerinden farklı özelliklere sahip olduğu son yıllarda polisilanların σ -bağlı yapı içindeki etkileşim ve elektronik delokalizasyonla açıklanan ilginç elektronik spektrumları sayesinde saptanmıştır

Gilman ve grubu 1964`de permetile olmuş silan oligomerlerinin uygun karbon benzerlerinden UV-spektral bölgesindeki kuvvetli absorpsiyonlarıyla ayrışıklarını belirtmiştir [12]. Örneğin fenil sübstitüe olan silan oligomerleri, absorpsiyonlarında α,ω -difenilpolienlere oranla belirgin bir biçimde kızıla kayma göstermektedirler.

Sübstitüe silan polimerleri silikon atomlarının lineer bir yapıda zincir şeklinde birleşmesinden meydana gelir.



Elementler arasında silisyum karbonun sınırsız olasılıkta ana zincir polimeri oluşturan yapısına benzer uzun doğrusal zincirler oluşturarak polimerleşme eğilimine sahiptir. Kararlı silisyum polimer zincirleri tek zincirde 40000 kadar monomer ünitesi içerebilmektedir.

Sübstitüe silan polimerlerinin adlandırılması literattürde komşu sübstitüe sililenin polimerik türevi [örneğin, $R_1 = R_2 = \text{Me}$ olması durumunda poli(dimetilsililen)] veya sübstitüe silan türevi [yine $R_1 = R_2 = \text{Me}$ olan polimer için poli(dimetilsilan)] olmak üzere iki şekilde yapılmaktadır.

2.2. POLİSİLANLARIN TARİHÇESİ

İlk polisilan türevlerinin 1920'lerde Kipping tarafından difenildiklorsilanın metalik sodyum ile kondenzasyonu sonucu elde edildikleri sanılmaktadır [13, 14]. Eldesi ve işlenilmesinin zorluğu nedeniyle bu yüksek kristalin maddeler fazla bilimsel ilgi çekmemiştir. Bu durum aşağı yukarı 25 yıl Burkhard'ın en basit dialkil türevi polidimetilsilanı elde etmesine kadar sürmüştür. Bu polimer de zorlukla karakterize edilebildiğinden, süstitüe polisilanların patent literatürüne girmesi 1975'lere rastlar. Clark, bu yöntemle metalik sodyum ortamında kondenzasyonla otoklav kullanmaksızın yapılan, tam anlamıyla karakterize edilememiş bazı polisilan sentezlerinden bahsetmektedir [15, 16]. 1979'da ise Wesson ve Williams çok iyi temizlenmiş monomer kullanarak polidimetilsilan hazırlanmasından söz eder. Bu polimerin belli sayıda çözücüde uygun sıcaklıkta çözüldüğü belirtilmektedir [17].

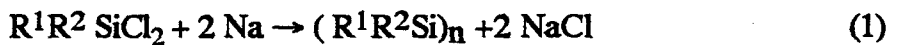
Süstitüe polisilanların günün şartlarına göre incelenmesi 15 yıl öncelere, çok sayıda çözüdür homo ve kopolimerin sentezi sırasına rastlar. 1981 yılında Trujillo metildiklorsilanın dodekan içinde metalik sodyumla kondenzasyonundan ham %60 verimle homopolimer elde etmiştir [18]. Bu maddenin geniş bimodal moleküler ağırlık dağılımına sahip olduğu ve aynı zamanda oldukça fazla miktarda çözünmeyen bir ürünü de (bu ürünün çapraz bağlanmış olduğu sanılmaktadır) içerdiği bildirilmektedir.

Bu çalışmalar yüksek molekül ağırlıklı polisilanların çözünebilirliğini ortaya koymuş, bunların sentez ve karakterizasyonuna olan derin ilginin doğmasını ve günümüze ulaşmasını sağlamıştır.

2.3. POLİSİLANLARIN SENTEZİ

Diklorsilanların Wurtz tipi eşlemesi

Daha önce belirttiğimiz gibi Kipping [13, 14] ilk çözüdür polisilanı diklor-difenilsilanın metalik sodyumlu ortamda kondenzasyonundan elde etmiştir. Diklorsilanların Wurtz eşleme yöntemiyle polimerleştirilmesinin, alternatif pek çok yöntem araştırılmasına rağmen, yüksek polimer ağırlıklı lineer polisilan sentezinde genel yöntem olarak saptanması ilginçtir.



1 numaralı denklemde görülen tepkime genellikle seçilen sıcaklıkta inert çözücü kullanılarak alkali metal dispersiyonunda gerçekleşir. Genellikle sodyum siklooligomerleşme nedeniyle lityuma tercih edilmektedir [19-21]. Farklı oranlarda potasyum-sodyum alaşımları ve potasyum kullanımı genelde Si-Si bağları [19-23] için kullanılmasına rağmen bu reaktanlar yüksek molekül ağırlıklı lineer polimerlerin bozunarak oda sıcaklığı üzerindeki sıcaklıklarda ve tetrahidrofuran gibi polar çözücülerin varlığında siklik oligomerlerin oluşmasına neden olur [24, 25]. Bununla birlikte çözünebilir dallanmış süstitüe silan polimerlerinin oluşturulmasında ultrasonik metotta sodyum-potasyum alaşımları kullanılmıştır [26].

Sodyum, genellikle toluen veya ksilen gibi inert aromatik çözücülerdeki dispersiyonu halinde kullanılır. Polimerizasyonun gerçekleşmesi çözücünün yapısına bağlı olmakla birlikte, alternatif olarak yüksek kaynama noktalı alkanlar da çözücü olarak kullanılabilir. Polimerizasyon genel olarak polimerin değişik alkollerde çöktürülmesiyle sonlandırılır. Oluşan polimer, polimerizasyon ortamında çözünüyorsa polimerizasyon sonlandırılmadan önce sodyum fazlası soğutulmuş karışımdan süzme işlemi ile uzaklaştırılır. Polisilan sentezinde reaktanların katımı sırasında iki farklı metot uygulanabilir. Birincisi önceden hazırlanmış sodyum dispersiyonunun içine monomerin katılması, ikincisi ise monomerin içine sodyum dispersiyonunun katılması şeklinde olur. Na-dispersiyonunun monomere katılması ters-katım diye adlandırılmaktadır. Ters-katım yöntemi yüksek molekül ağırlıklı polimer oluşumuna neden olur [27]. Ancak bu yöntem normal katım yöntemine oranla deneysel olarak daha güç ve tehlikelidir. Polimerizasyonun başlangıcı genellikle şiddetli olup, kullanılan monomer yapısına bağlı olarak egzotermiktir. Reaksiyon sırasında karışımın rengi koyulaşarak mavi veya mor bir renk alır. Bu noktada karıştırma durdurulursa renk açılarak yalnızca hafif bir renk gözlenir. Koyu renklenmenin kaynağının çöken sodyumklorür ile sodyumun birleşerek oluşturduğu "defekt NaCl" olduğu tahmin edilmektedir.

2.3.1. Polisilan homopolimerleri

Wurtz eşleme polimerizasyonunda ana engel, tahmin edildiği gibi şiddetli reaksiyon şartlarına ancak sınırlı süstitüentin dayanabilmesi ve süstitüentlerin sterik büyüklüğünden dolayı polimerizasyonun hassasiyetidir. Bu esas alındığında uygun süstitüentler belirli sayıda kuvvetli alkil ve aril süstitüe türevleri ile sınırlı kalmaktadır. Homopolimer yapıları standart spektroskopik teknikler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çözeltilerde yapılan yüksek-rezoltasyon NMR çalışmaları, yapısal özellikler yanında asimetrik süstitüe türevlerde polimerik mikroyapıların

aydınlatılması için değerli bilgiler verdiği için çok önemlidir. Schilling ve arkadaşları değişik simetrik ve asimetric süstitüe poli(dialkilsilan) ların ^{29}Si NMR spektrumlarını incelemişler ve polimer yapılarının çoğunlukla rastsal ataktik olduğu sonucuna varmışlardır [28]. West ve grubu da asimetric dialkil türevleri için polimerik mikroyapı konusunda aynı sonuçlara ulaşmışlardır [29, 30].

Ham polimer verimi %2 ile %50 arasında değişmektedir. Bu çalışma şartlarına bağlı olmaktadır. Örneğin metanol kullanılarak yapılan çöktürmelerde aseton ve 2-propanol ile yapılanlara oranla daha fazla katı izole edilebilmekte, ancak elde edilen madde oligomer ve düşük molekül ağırlıklı polimerden oluşmaktadır.

2.3.2. Kopolimerler

Kopolimerlerin hazırlanmasında polimerin kendisi genellikle pek çok avantajı da birlikte getirmektedir. Öncelikle, kopolimerlerin fiziksel mekanik ve elektronik özellikleri monomerik komponentin özellikleri uyarınca düzeltilerek değiştirilebilmektedir. Örneğin poli(dimetilsilan) ve poli(difenilsilan) homopolimerleri birbirlerini etkileyen (interactable) ve çözünmeyen maddelerdir, bu monomerik birimleri içeren kopolimerler genellikle çözünebilir ve karakterize edilebilir özelliklere sahiptirler. Kopolimer kompozisyonu monomer maddenin yapısal şekli yanında monomer kompozisyonuna göre de değiştirilebildiğinden, sınırsız sayıda çeşitleme olanağı vardır. Kopolimerizasyon, elektronik veya fiziksel özellikleri uygun olmayan homopolimerlerin monomerlerinin birleştirilerek uygun özellikte madde oluşturulmasına da olanak tanımaktadır. Örneğin polimerleştirildiğinde yalnızca düşük molekül ağırlıklı homopolimer veren disiklohegzidilkorsilan, diğer diklorsilan monomerleri ile çok değişik çözünür kopolimerler vermektedir [31]. Bu nedenlerle çok sayıda kopolimer hazırlanmış ve karakterize edilmiştir.

Süstitüe silan kopolimerlerinin karakterizasyonu homopolimerlerinkine oranla daha güç olmaktadır. Maddenin kopolimer veya homopolimer karışımı olduğunun saptanmasında alışılmış veriler yanında DSC (Differential Scanning Calorimetry) çalışmalarına da gerek duyulmaktadır. Asimetric süstitüe monomerlerden türetilen kopolimerlerde polimerik zincir içindeki düzenin saptanması gerekmektedir. Monomer birimlerinin kompleksliğini azaltmak için süstitüentün simetrik olduğu durumlarda da monomerin nasıl tekrarlandığının (rastsal, blok) bulunması problemi ortaya çıkmaktadır [32]. West ve çalışma grubu poli(metilfenilsilan-co-dimetilsilan) içeren değişik monomer oranlı iki farklı kompozisyon için analiz yapmışlar ve polimer yapısının blok olduğu sonucuna ulaşmışlardır [33].

2.3.3. Wurtz tipi polimerizasyonla ilgili mekanizma çalışmaları

a) Çözücü etkileri

Deneysel verilerin incelenmesiyle heterojen polimerizasyonun iki özelliği açığa çıkmaktadır:

1) Çözücü olarak toluen seçilmesi durumunda, süstitüentlerin yapısal hacımlarının artışıyla polimer verimi göze çarpar şekilde azalmaktadır.

2)Ham polimerde ortalama molekül ağırlığı dağılımı genellikle polimodal olmaktadır. Trimodal bir dağılım çoğu kez üç farklı moleküler ağırlık bölgesinde kümelenmiş olarak ortaya çıkmaktadır:

- $M_w < 1500$

- $M_w = 4000-30000$

- $M_w = 100000$ - birkaç milyon arası

En düşük molekül ağırlığı bölgesindeki madde genellikle oligomerik olup, mekanik çalışmalarda kullanıma uygun değildir. Yararlı polimer eldesi toluen gibi çözücülerde zorlukla ve düşük verimle olmaktadır. Polimerizasyon reaksiyonları çözücüye bağımlı olduğundan, çeşitli deneysel çalışmalarla yüksek molekül ağırlıklı polimer verimi artırılmıştır. Miller ve çalışma grubu poli(siklohegzilmetilsilan) eldesinde katkı maddesi olarak 2-metoksietiler kullanmışlardır. Bununla polimer verimini yükseltmekle kalmayıp, polimodal moleküler ağırlık dağılımını da değiştirerek orta moleküler ağırlık bölgesindeki polimer miktarını artırmışlardır [34]. Çok düşük konsantrasyonda (< %5 hacim olarak) 2-metoksietiler (diglyme) kullanımı polimer verimini artırmakla birlikte, yüksek moleküler ağırlıklı fraksiyon ancak %10-15 verimle elde edilmektedir. Hacim yüzdesi olarak %20-%25 den yüksek 2-metoksietiler kullanımı monomodal moleküler ağırlık dağılımı sağlarken, izole edilen polimerin molekül ağırlığı daha düşük olmaktadır.

Ultrasonik ajitasyon ile ksilen/2-metoksietiler karışımlarından da benzer sonuçlar alınmıştır.

Dialkildiklorsilanların polimerizasyonunda 2-metoksietilerin ortak çözücü olarak kullanımı genelde yararlı olarak görülmektedir. Simetrik dialkil polimerlerinin hazırlanması için toluenin yalnız başına kullanıldığı durumlarda yüksek molekül ağırlıklı polimerin düşük verimle elde edildiği bilhassa açıktır.

b) Polimerizasyon prosesi

Reaksiyonun egzotermik oluşu ve ortamın heterojenliği sodyum ortamında polimerizasyon ile ilgili mekanik çalışmaları engellemektedir.

Kuvvetli polimodal moleküler ağırlık dağılımı gösteren reaksiyonlar için polimerizasyon prosesinin birden fazla mekanizma üzerinden yürüdüğü tahmin edilmektedir. Bununla birlikte polimer sentezlerinde ortamın heterojenliğinin polimodal dağılıma neden olabileceğine dair kanıtlar bulunmaktadır. Zeigler bu meyanda ters katım yöntemiyle polimetilfenilsilan hazırlanmasında sodyum katım hızının sabitliğinin kritikliğinden söz etmiştir [35]. Bu örnek için sodyum katımı durdurulup yeniden başlatıldığında izole edilen polimerin molekül ağırlık dağılımı artar şekilde polimodal olmaktadır.

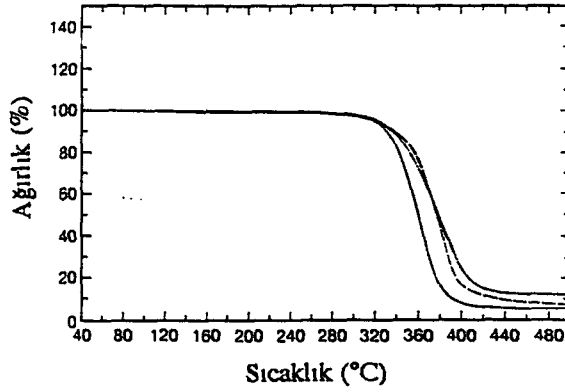
Özet olarak diklorsilan monomerlerinin polimerizasyonu oldukça kompleks bir proses olup, klasik bir kondenzasyon reaksiyonundan ziyade sodyum yüzeyinde başlatılan zincir büyümesi prosesini andırmaktadır.

2.4. POLİMER ÖZELLİKLERİ

Polisilan türevleri süstitüsyonun şekline bağlı olarak değişik polimer özelliklere sahiptir. Camsı geçiş sıcaklıkları "(-76) – 120°C" arasında değişen çeşitli maddeler üretilmiştir. Bu nedenle lastiksel elastomer halden kırılğan katıya kadar çeşitli polisilanları gözlemek olasıdır. Genel olarak aril süstitüent varlığı camsı geçiş sıcaklığını artırma şeklinde etkilemektedir. İstenilen amaca uygun mekanik özelliklere sahip polimerler, kopolimer bileşiminin değiştirilmesiyle elde edilebilmektedir.

Süstitüe silan polimerleri genellikle 250°C üzerine kadar termik kararlılığa sahiptir. 300°C ve altı için bazı tipik termogravimetrik analiz sonuçları Şekil.2.1'de gösterilmiştir. Bu termik kararlılığın silikon-silikon (80 kcal/mol) ve karbon-silikon (90kcal/mol) bağlarının dayanıklılığından kaynaklandığı belirtilmektedir [36].

Poli(dimetilsililen)-co-(metilfenilsililen) gibi bazı arilsüstitüe polisilanlarla poli(metilfenilsilan) görünüşte dekompoze olmadan eriyebilmelerine rağmen, sterik engelli diaril türevleri 200°C civarında ağırlık kaybına uğramaksızın değişmelere uğrayabilmektedir [31].



Şekil 2.1 Termogravimetrik analiz sonuçları

Polisilanların polimerik mikroyapı analizinde ^1H NMR ve ^{13}C NMR kullanılmış, bu veriler ^{29}Si NMR kullanımı ile artırılarak çok yararlı bilgiler elde edilmiştir. Wurtz eşleme yöntemi kullanılarak hazırlanmış asimetrik alkil sübstitüe polimerlerde sterik merkezlerin rastsal ataktik dağılımının karakteristiği olan geniş yapılı silikon rezonansları gözlenmiştir [28, 29]. Bu aslında doğru olmamakla birlikte, poli(metilfenilsilan) gibi aromatik sübstitüentin ana zincire (backbone) bağlı olduğu polimerlerde silikon multipllet içindeki pik intensiteleri polimerdeki sterik merkezlerin gelişigüzel yığıldığı fikrini vermektedir [33].

Yukarıda belirtildiği gibi kopolimerlerin mikroyapı analizi için sterik merkez konfigürasyonunun yanı sıra katılan komonomer silsilesinin saptanmasına da gerek vardır; bu işlem çok karmaşık olduğundan ancak belirli sayıda silan kopolimeri tümüyle karakterize edilebilmiştir.

Yeterli veri olmamasına karşın, metilfenildiklorsilan ve dialkildiklorsilan gibi genellikle blok yapı oluşturma eğilimi bulunan dialkilsübstitüe komonomerlerin kondenzasyonu ile elde edilmiş kopolimerlerin, gelişigüzel doğaya sahip oldukları ileri sürülmektedir [30, 33].

Literatürde çok sayıda silan homo- ve kopolimerlerinin IR-spektrumlarından bahsedilmekte ve ölçülmüş band verileri görülmektedir [37-41]. Ayrıca UV-absorpsiyon karakteristiklerinden de söz edilmektedir. NMR ölçümleri ile polimerin mikro yapısı ancak bazı durumlarda açıklanabildiğinden, bazı polisilan homo- ve kopolimerlerinin polimerik zincir yapısı çözelti içinde ışık saçınımı yöntemi ile saptanmaya çalışılmıştır [42, 43].

2.5. UV-SPEKTROSKOPİ VE FOTOFİZİK ÇALIŞMALARI

2.5.1. Absorpsiyon karakteristikleri

Polisilan ve oligosilanların yakın UV-bölgedeki kuvvetli absorpsiyonlarının varlığı bu maddelerin bilimsel ilgiyi çekmesinin temel nedenini oluşturmaktadır.

Çözünebilir yüksek molekül ağırlıklı tüm polisilan türevleri UV-bölgede kuvvetli absorpsiyon göstermektedirler [44].

Tablo 2.1`de bazı polisilanların absorpsiyon karakteristikleri verilmiştir.

Polimer	λ_{max}	$\epsilon / \text{Si Si}$
$(n\text{-PrSiMe})_n$	306	5600
$(n\text{-Bu}_2\text{Si})_n$	314	8400
$(\text{PhMeSi})_n$	341	9300

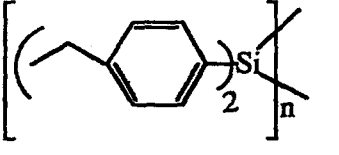
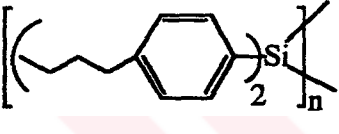
Tablo 2.1 Bazı silan homopolimerlerinin optik absorpsiyon karakteristikleri

Bu verilerin incelenmesi çok sayıda özelliği açıklamıştır. Absorpsiyonun maksimum olduğu dalga boyunda SiSi bağı başına hesaplanan ekstinksiyon katsayılarında da görülebildiği gibi UV geçişleri(tranzisyonu) çok şiddetlidir.

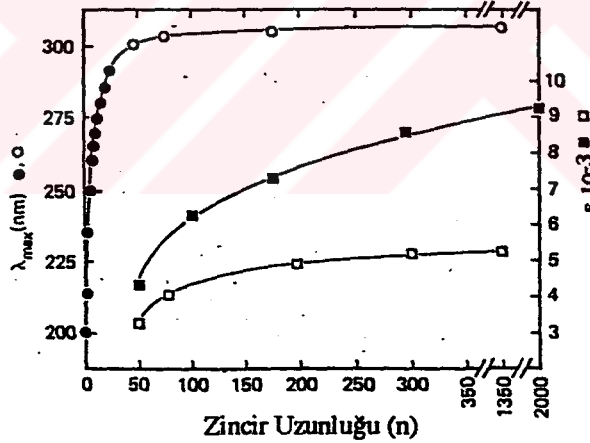
Genelde tipik ϵ değerleri 5000-10000 arasında olmasına rağmen, absorpsiyon bandının oldukça dar olduğu bazı diasil sübtitüe türevlerde ekstinksiyon katsayısı 20000 ve üzeri olarak da ölçülmüştür. Polisilanların tipik uzun dalga boylu absorpsiyon bandı geniş olup, vibrasyonel ince yapıya sahip değildir. Böyle olunca 25-40 nm arası band genişlikleri alışılmışın dışındadır. Araştırmalar maksimum dalga boyu pozisyonunun polimer sübtitüentine bağlı olarak değiştiğini ortaya koymuştur [44].

Dialkil sübtitüe silan çözeltilerinin absorpsiyon pikleri oda sıcaklığında 300 ile 325 nm arasındadır. Aromatik sübtitüentlerin silisyum ana zincirine direkt olarak bağlı olmaları durumunda maksimum absorpsiyonun olduğu dalga boylarının yerleri 25-30 nm kıvıla kaymaktadır. Aromatik sübtitüent in ana zincire indirekt bağı olduğu (araya C-atomlarının girmesi hali) durumlarda absorpsiyon spektrumu alkil sübtitüe türevlere benzemektedir [44].

Çözünebilir poli[bis(alkilfenilsilan)] ların UV absorpsiyon spektrumları tipik olmayıp dikkate değerdir [45]. Yüksek molekül ağırlıklı türevler çözelti ve filmlerinde çok uzun dalga boyunda absorblamaktadırlar. Poli(metilfenilsilan) gibi tipik monoaril sübstütüe polimerlerle karşılaştırıldığında diaril türevlerinin absorpsiyonlarının 50 nm ve daha fazla kızıla kaydıkları gözlenmektedir. Tablo 2.2`de bu durumla ilgili bazı veriler yer almaktadır.

Polimer	λ_{max}	$\epsilon \cdot 10^{-3} / \text{Si Si}$
	390	10.2
	395	26.6
(PhMeSi) _n	340	9.0

Tablo. 2. 2 Uzun dalgaboyu abs. karakteristikleri (çözeltide)



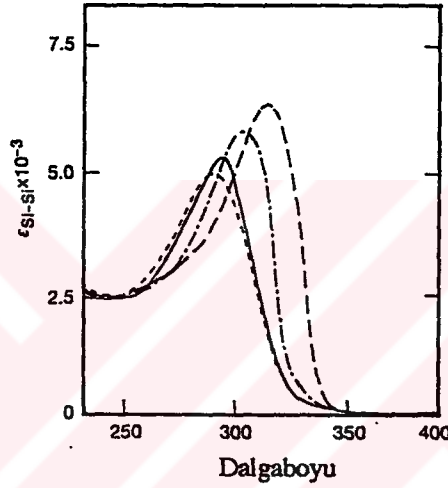
Şekil 2.2 Polimer zincir uzunluğunun (n) fonksiyonu olarak maksimum abs. dalgaboyu (λ_{max} (●, ○)) ve ekstinksiyon katsayıları (ϵ_{SiSi} (■, □)) (●) $\text{Me}(\text{Me}_2\text{Si})_n\text{Me}$; (○) $[\text{n-dodekil}](\text{Me})\text{Si}]_n$; (■) $(\text{PhSiMe})_n$; (□) $[\text{n-dodekil}](\text{Me})\text{Si}]_n$.

Polisilan türevlerinin absorpsiyon spektrumları polimerizasyon derecesine de bağlıdır. Absorpsiyonun maksimum olduğu dalga boyunda SiSi bağı başına

hesaplanan molar ekstinksiyon katsayısı, artan zincir sayısı ile yükselerek polimerizasyon derecesi 40-50 olduğu anlarda sınır değerine ulaşmaktadır [44] (Şekil 2.2).

2.5.2. Çözeltide termokromizm

Spektroskopik çalışmalar polisilan türevlerinin çözeltilerinde birleşmiş gevşek elektronik kromoforlar dizisi halinde bulduklarını göstermektedir [46]. Düzlemsel olmayan yapı varlığının, parçalar arası etkileşimi kısmen engelleyerek değişik uzunluktaki kromoforlar dizisi ve bunun sonucu olarak değişik absorpsiyon karakteristiklerinin oluşumuna neden olduğu ileri sürülmektedir [46]. Bu şekilde değişik uzunluk ve yapıda bölümlerin bulunduğu homojen olmayan modellerde, çözelti içinde termokromik değişimlerin gözlenmesi beklenir.



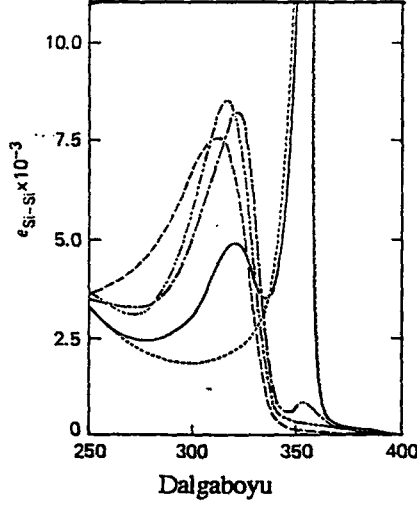
Şekil 2.3 % $3.5 \cdot 10^{-3}$ poli(n-hegzilmetilsilan) in izooktandaki UV-spektrumları: (—) 92°C ; (—) 24°C ; (---) -17°C ; (- - -) -67°C .

Çözeltide termokromizm iki grup tarafından incelenmiştir. Trefona ve çalışma grubu dialkilsilanların doymuş hidrokarbon çözücülerinde üç tip termokromik davranışından söz etmektedir [47]. Poli(n-hegzilmetilsilan) gibi asimetrik maddelerde absorpsiyon maksimumu oda sıcaklığında 306 nm de iken düşük sıcaklıklarda (-67°C) 330 nm değerine ulaşmaktadır (Şekil 2.3).

Asimetrik yapıdaki poli(metilfenilsilan) ve poli(siklohegzilmetilsilan) araştırılarak bu maddelerin absorpsiyon maksimumlarının soğutma ile herhangi bir kıvrıma kayma göstermediği ikinci tip davranış olarak açıklanmaktadır.

Pek çok simetrik sübtitüe dialkil polisilan türevleri incelenmiş, bu maddelerin de termokromizm gösterdikleri saptanmıştır. Ancak üçüncü tip davranış sıcaklıkla

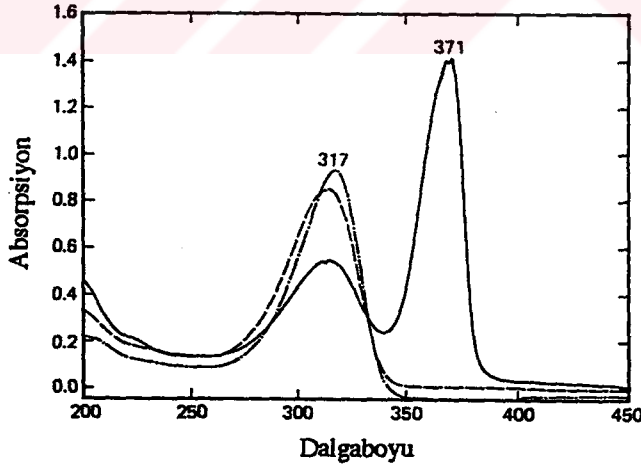
sürekli değişim göstermemektedir. Bu etki önce poli(di-n-hegzilsilan) `da görülmüştür [47-49].



Şekil 2.4 Hegzandaki % 0.045 poli(n-hegzilmetilsilan) çözeltisinin UV-spektrumları: (---) 56°C; (-.-) 24°C; (-.-.-) -23.5°C; (—) -24.2°C; (---) -54.5°C.

Sıcaklık azalması ile hafif sürekli batokromik kayma gözlenmekte, orijinal geniş absorpsiyon bandı belirli bir sıcaklıkta belirgin bir biçimde kızıla kayma göstererek 354 nm de çok dar bir pik olarak ortaya çıkmaktadır (Şekil 2.4). Bu geçiş sıcaklığı aralığı poli(di-n-hegzilsilan)ın alkanlardaki çözeltilerinde olduğu gibi çok dar olabilmekle birlikte, polimer yapısına ve çözücüye bağlı olarak değişebilmektedir.

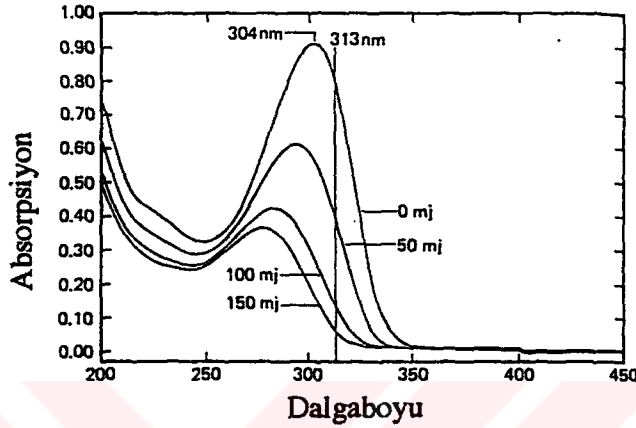
Miller ve çalışma grubu poli(di-n-hegzilsilan) filmlerinde de termokromizmden söz etmişler (Şekil 2.5) ve etkinin termik geri dönüşlü olduğunu açıklamışlardır [48].



Şekil 2.5 Poli(di-n-hegzilsilan)ın ince filminin abs. spektrumu: (.-) hegzandaki çözeltisi; (-.-) 100°C ye ısıtıldıktan sonra; (—) ince film 20°C de 3h beklidikten sonra.

2.6. POLİSİLAN TÜREVLERİNİN FOTOKİMYASI

Yüksek molekül ağırlıklı polisilanların spektroskopik özellikleri çok dikkat çekmesine rağmen, iyonize radyasyona olan dayanıksızlığı ve duyarlılığı pek çok çalışmanın temelini oluşturmaktadır. Bu maddelerin çözelti ve filmlerinin UV-ışıkla aydınlatılması sonucu bozunduklarından (bleached) bahsedilmektedir [44]. Bununla ilgili örnek Şekil 2.6 da gösterilmiştir.



Şekil 2.6 Poli(n-hegzilmetilsilan)'ın ince filminin 313 nm de aydınlatma sonucu fotokimyasal bozunumu.

Maksimum absorpsiyonun olduğu dalga boyundaki adım adım ilerleyen maviye kayma, ışık altında gerçekleşen bazı zincir kesilme (chain scission) proseslerinin sonucu olarak, polimerin molekül ağırlığının sürekli olarak azaldığını göstermektedir. Aydınlatma altında gerçekleşen spektral bozunma çözeltide daha hızlı olmak üzere filmde de gözlenmektedir. Polisilan türevlerinin dekompozisyonunda özellikle katı hal söz konusu olduğunda oksijen de rol oynamaktadır.

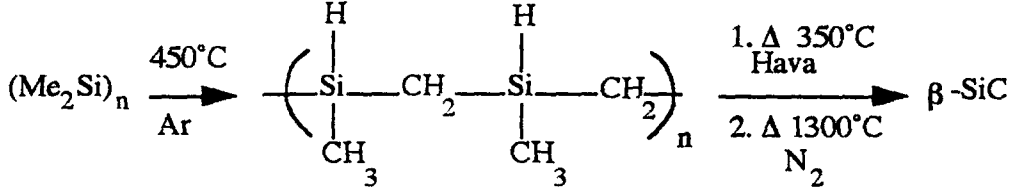
Ban ve Sukegawa poli(metil-n-propilsilan) ve poli(metilfenilsilan)'ın havada aydınlatılması esnasında düşük molekül ağırlıklı siloksan polimerlerinin meydana gelmesine yol açan SiOSi bağlarından söz etmektedirler [49]. Araştırılan tüm polisilan türevleri çözeltide zincir kesilmesine uğramaktadırlar, ana zincire aromatik sübstitüentin direkt olarak bağlı olduğu polisilanlarda ise çapraz bağlanma (cross-linking) önem kazanmaktadır. Katı haldeki maddelerin bu prosesler için hesaplanan kuvantum verimleri çözeltideki duruma nazaran daha düşüktür (50-100 katı) [44, 50, 51].

2.7. POLİSİLANLARIN UYGULAMA ALANLARI

2.7.1. Termik olarak silisyumkarbid üretimi

Silisyumkarbid, silisyumdioksit ve grafit arasındaki yüksek sıcaklık katı-hal reaksiyonuyla üretilen yararlı bir seramik malzemesidir.

İlk olarak Yajima ve grubu özellikle poli(dimetilsilan) kullanarak β -silisyumkarbid lifleri elde etmişlerdir [52, 53].



Düşük sıcaklık pirolizi poli(dimetilsilan)'ı çözünebilir; film, lif ve form haline getirilebilir karbosilana dönüştürmektedir. Bu işlem çok kompleks olup, tam olarak açıklanamamıştır.

West ve çalışma grubu poli(metilfenilsilan) ve poli(metilfenil-co-dimetilsilan)'ın erimiş halde ateşlemede kullanılan silisyumnitrit seramik yapılarını oluşturmalarını açıklamışlardır [54].

2.7.2. Vinil polimerizasyonu fotoinisiyasyonu

Polisilanların çözeltideki fotokimyasal dekompozisyonu süstitüe sililen ve silil radikalleri oluşumuna neden olmaktadır. Silil radikalleri vinil tip polimerizasyon reaksiyonlarında geniş-spektrumlu fotoinisiyatorlar olarak kullanılabilirler.

West ve grubu bazı polisilanları fotoinisiyator olarak kullanarak pek çok vinil monomerinin polimerleştirilebileceğini açıklamıştır [55, 56].

2.7.3. Litografi

Polisilan türevleri uygun özelliklerinden dolayı litografide de kullanılmaktadır [57]. Kuvvetli absorpsiyona sahip, pozitif görüntülenebilir (aydılatılan alanların çözünürlüğü artmaktadır) ve oksijen etkisiyle iyon aşınması (oxygen reactive ion etching, O₂-RIE) şartlarına dirençli olan süstitüe silan polimerleri multilayer tip litografi çalışmaları için çok uygundur.

2.7.4. Fotoiletkenlik ve yük transferi

Polisilanlar alışılmamış absorpsiyon karakteristikleri ile ilginç iletken ve fotoiletken özelliklere sahiptirler. Doymuş karbon zincirinde 8eV olan bağ aralığı (band gap) bazı bilinen silan polimerlerinde 4eV değerindedir.

Sandia National Laboratories alışanları ve Nippon Telegraph-Telephone şirketleri araştırma grupları pek çok polisilan türevini araştırarak bunların yüksek fotoiletken özelliklere sahip olduklarını saptamışlardır [9, 11]. Çalışmalarda sadece boşlukların (holes) hareketli olduğu ve oda sıcaklığında 10^{-4} cm²/Vs değerinde mobiliteler ölçüldüğü bildirilmektedir. Xerox şirketi çalışanları bazı polisilanlarda klasik time-of-flight yöntemiyle mobilite ölçümleri yaparak benzer sonuçlar almışlardır [58-60]. Oda sıcaklığı boşluk mobilitesi değerlerinin polimer sübstitüentinin doğasına duyarlı olmaması, boşluk transferinin yan zincir sübstitüentleri arasında zıplama yerine ana silikon zincirinde σ -elektronları arasında gerçekleşmesi nedeniyledir. llmş boşluk mobilite değerleri uygulanan elektrik alana bağımlı olup, sıcaklıkla da değişme göstermektedir. Sürüklenme mobilitesi (drift mobility) termik olarak aktive edilebilmektedir; aktivasyon enerjisi poli(metilfenilsilan) için 0.25-0.28eV arasında ölçülmüştür. Ölçülen aktivasyon enerjisi değerleri amorf katılar için bildirilenin altındadır, drift mobility değerlerinin poli(N-vinilkarbazol) için verilen değerden dört kat kadar yüksek olduğu bildirilmektedir [60].

Kepler ve çalışma grubu yüksek elektrik alan değerlerinde boşluk generasyon kuvantum veriminin (hole generation quantum efficiency) %1 değerlerine erişmesinden bahsetmiştir [9].

Taşıyıcı ömürleri (carrier lifetimes) safsızlıklardan etkilenmekte ve elektron-donör katkı maddeleri varlığında görünür şekilde azalmaktadır.

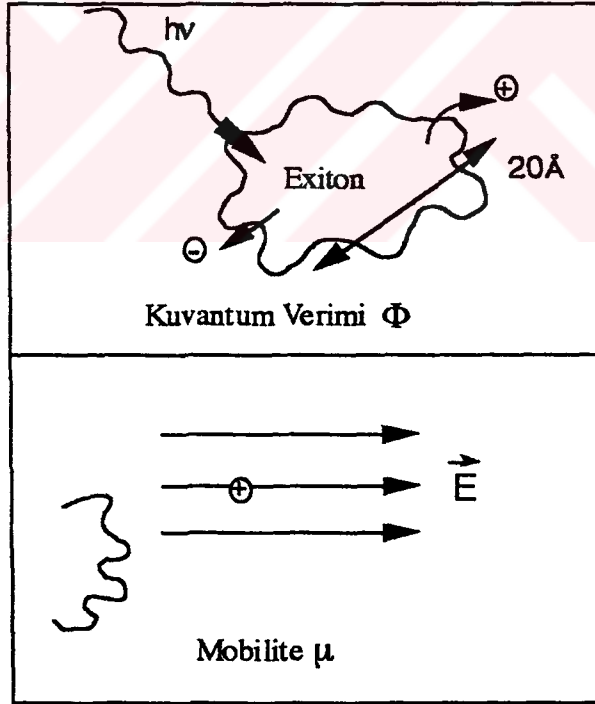
Yapılan n çalışmalar polisilan türevlerinin fotoiletken ve yük taşıyıcı (charge transporting) maddeler olarak yeni, ilginç bir sınıf oluşturduğunu göstermektedir.

Sonuç olarak bu maddeler olumlu yk boşaltma (discharge) zellikleri ve yüksek boşluk mobilitesi değerlerine sahip olmaları nedeniyle XEROGRAFİK alışmalar için de çok uygundur.

3. FOTOİLETKENLİK

3.1. FOTOİLETKENLİĞİN MEKANİZMASI

Fotoiletim, yalıtkan maddelerde ışık etkisiyle hareketli yük taşıyıcılarının oluşturulması şeklinde tanımlanır. Işık etkisiyle uyarılmanın sonucu olarak elektron-boşluk çiftleri oluşur. Elektron-boşluk çiftleri elektrik alan uygulandığında ayrılarak hareketli hale geçerler, yani bir akım oluşur. Fotoiletkenliğin kuvantum verimini sınırlayan elektron ve boşlukların karşılıklı Coulomb gerilimi ile rekombinasyonu (geminate recombination) yüksek elektrik alan uygulayarak engellenmektedir. Elektron ve boşluklar Coulomb alanından sıyrıldıklarında bağımsız olarak alanda hareket edebilirler. Işık fotoiletkenin yüzeyinde yük taşıyıcıların herhangi bir tipinin (elektron veya boşluk) buna uygun elektrotta hemen boşaltımı sağlanacak şekilde absorblanır. Ters işaretli yük taşıyıcı örnek içinden alan yönünde geçer. E elektriksel alanında yük taşıyıcıları μE hızıyla sürüklenme hareketi yaparlar (Şekil 3.1). Mobilite ne kadar yüksekse yük taşıyıcıların yalıtkan tabaka içini geçmeleri o kadar kısa süre alır. Yük taşıyıcı oluşturulması Φ , yük taşıyıcı hareketi ise μ ile karakterize edilir [61].



Şekil 3.1 Fotoiletimin temel proseslerinin şematik gösterimi

Fotoiletkenlik üzerinde çok yönlü araştırmalar yapılmış, karmaşık matematiksel işlemleri içeren değişik iletim mekanizması modelleri geliştirilmiştir.

Ana hatları yukarda kısaca açıklanan fotoiletim prosesi günümüzde çok önem kazanarak çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Xerografik yöntem corona ile yüklenen fotoiletken bir yüzeyin yerel aydınlatılması sonucu aydınlatılan bölgenin yk boşaltımına uğraması üzerine temellenmektedir.

3.2. XEROGRAFI VE UYGULAMA ALANLARI

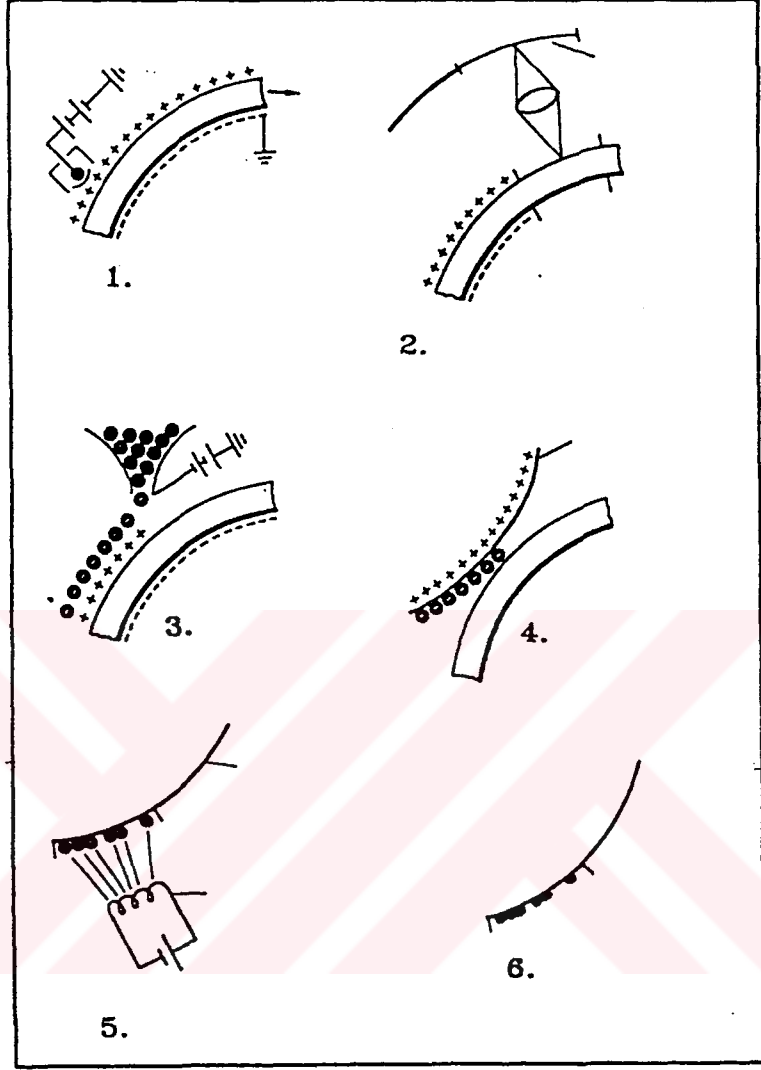
Yunanca "kuruyazım" anlamına gelen xeros ve graphos kelimelerinden türetilmiş bir sözcük olan xerografi, 1930`lu yılların başlarında Chester Carlson`un dokümanlarının örneğini almak üzere bürosunda bir kopya makinasının yararlılığına inanarak çeşitli işik bağlantılı elektrostatik olayları araştırmasıyla ortaya çıkmıştır. Carlson 1938`de "elektrofotografi" olarak adlandırdığı ilk patentini almıştır. Carlson`un fotoduyarlı düzeneği çinko plakalar üzerine sblimlenmiş sülfür veya antrasen filmlerinden oluşmaktadır [62, 63].

Xerografinin en geniş uygulama alanını fotokopi işlemi oluşturmaktadır.

Fotokopi prosesinin yürüyüşü şu şekilde gerçekleşmektedir [61].

1. İlk adım fotoiletken tabakanın yüklerle eşit şekilde yüklenmesini içermektedir. Yükleme çok ince bir tel (corona) yardımıyla gerçekleştirilir.
2. Fotoiletkenin kopyalamak istenen görüntü ile aydınlatılmasıdır. Dokümanın açık renkli bölgelerinde yüzey yükü aydınlatılarak yokedilmekte, koyu bölgeler oldukları gibi kalmaktadır. Bu aşamada optik görüntü elektrostatik görüntüye dnştirlr.
3. Ters yükle yüklenmiş ince toner tanecikleri sayesinde elektrostatik görüntü gerçekleştirilir, toner tanecikleri yalnızca yüklü olan bölgelerde tutulurlar.
4. Toner tanecikleri ters yükle yüklenmiş kâğıda aktarılır.
5. Toner tanecikleri IR-ışıkla aydınlatılarak kâğıda kaynaştırılır (toner kolayca eriyebilen siyah renkli bir reçine`dir).
6. Orijinal görüntünün bitmiş kopyası oluşur.

Baskı ve kopyalama tekniklerinde devrim niteliği taşıyan bu proses Şekil 3.2`de gösterilmiştir.



Şekil 3.2 Fotokopi prosesi

Günümüzde xerografik proses dublikasyon yanında dokümanı oluşturmada da (lazer yazıcılar) kullanılmaktadır.

Xerografide en önemli eleman fotoresetör düzendir. Görüntülenen ve görüntülenmeyen alanlar arasında yüksek zıt gerilime erişmek için fotoresetörün yüksek derecede yük kabul eder özelliğe (charge acceptance) sahip olması gerekmektedir. Ayrıca karanlıkta düşük iletkenliğe sahip olup aydınlatıldığında iletken hale dönüşme de malzeme koşullarıdır.

3.3. ELEKTROFOTOGRAFİK PROSESİN TEORİSİ

Elektrofotografi fotoiletkenlik ve elektrostatığın değişik olgularını içeren bir bilim haline dönüşmüştür. Konunun ayrıntılı incelenmesi bu bilimin bir yandan katı hal elektroniği, diğer yandan statik elektrikle çok yönden ilgili olduğunu göstermektedir. Henüz teori ve pratikte doldurulması gerekli çok sayıda açık nokta bulunduğundan elektrofotografi biliminin tam olarak anlaşıldığı söylenemez.

Bu bölümde elektrofotografinin xerografik malzemelerle ilgili olan teorik ve deneysel temelleri ele alınarak açıklanacaktır. Bunun nedeni xerografinin bilimsel yönden diğer elektrofotografik proseslerden daha fazla ilgi çekerek araştırılmış olması ve bu çalışmada fotoiletkenlikleri incelenen polisilanların xerografik çalışmalar için uygun malzemeler sınıfını oluşturmasıdır.

3.3.1. Fotoiletken karakteristikleri ve ölçümler

Xerografide fotoiletken yalıtkan tabakaya yüzey yüklemesi uygulayarak var olan görüntünün biçimlendirilmesi ve optik bir görüntüye dönüştürülmesi oldukça basit bir işlem olmakla birlikte, yüzey yükünün elde edilmesi ve sonradan dağıtılmasının mekanizmaları karmaşık fenomenler içermektedir. Değişik fotoduyarlığa sahip malzemelerin karşılaştırma ve değerlendirilebilmeleri; görüntü biçimlendirilmesinin elektronik ve fotoelektriksel fenomenlerinin karakterize edilmelerine yönelik teorik modellerin geliştirilebilmesi için xerografik tabakaların yükleme-boşaltma karakteristiklerinin ölçüm ve analizlerinde verilere gereksinim vardır.

Xerografinin fotoduyarlı (photosensitive) ortamı ince bir fotoiletken yalıtkan filmin iletken tabaka üzerine kaplanmasından ibarettir. Film üzerine yüklenerek kalan yük uygun bir elektrometre ile ölçülebilir. Laboratuvarlarda değişik amaçlar için üretilmiş çok sayıda farklı tipte elektrometreler mevcuttur. Ancak xerografideki yük ölçümleri, bu alandaki değişik kullanımlara yönelik özel elektrometrelerin geliştirilmesini gerektirmektedir. Xerografik tabaka malzemeleri için en önemli gereç iyi duyarlı bir elektrometredir. Bu ölçümler için gerekli diğer malzemeler ise spektral duyarlık ölçümlerinde kullanılan bir monokromatör, ışık şiddetini mutlak enerji birimlerinde ölçebilen bir düzenek, ince filmlerin kalınlık ve dielektrik sabitlerinin ölçümleri için kullanılan aletlerdir.

Fotoiletken tabakaların tayin edilebilen özellikleri şunlardır.

⇒ Değişik corona (taç) yükleme düzenleri ile yükleme hızı.

- ⇒ Yük akseptansı: tabakaya uygulanabilecek maksimum yüzey yük yoğunluğu.
- ⇒ Yüzey yükünün karanlıktaki azalmasından belirlenen yük alıkoyma gücü.
- ⇒ Değişik ışık kaynaklarına fotosenzibilitesi ve gönderilen ışığın dalga boyunun fonksiyonu olarak fotosenzibilite.
- ⇒ Aydınlatma sonrası saptanan artık gerilim.
- ⇒ Karanlıktaki azalma hızının artırılmasıyla gözlenen yorulma.

3.3.2. Deneysel Yöntemler

Yüzey yükü ve yük gidişi ölçümleri

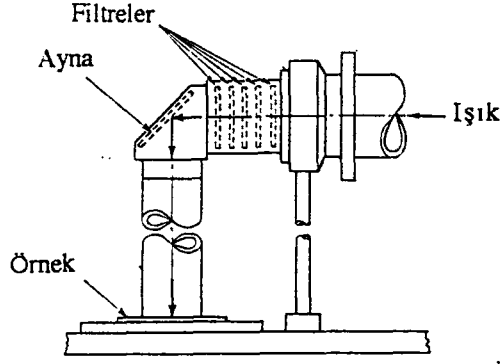
Literatürde özel olarak elektrofotografide kullanılmak üzere dizayn edilmiş pek çok elektrometreden söz edilmektedir [64-66]. Fotoiletken yalıtkanların incelenmesinde düzenek, yüzey yükünde aydınlatma süresince gözlenen hızlı düşüşü doğru olarak ölçülebilir nitelikte olmalıdır. Elektrometrenin duyarlı ve stabil, elektrometre-kayıt sisteminin ise milisaniye düzeyinde hızlı olması tercih nedenidir.

Yüzey yükünün karanlıktaki düşüşü ışık geçirmez (opak) bir örnekle ölçülebilir. Ayrıca ışıkla olan düşüş böyle bir örnekte aydınlatma ve ölçme şeklinde birbirini takip eden adımlar halinde de yapılabilir. Ancak Ohyama ve arkadaşları bu işlemin fotoiletken tabakanın düşüş eğrisini doğru olarak vermediğini belirtmektedirler [67].

Ölçülen örneğin yüzeyinin uniform olarak aydınlatılması gerekmektedir. Örneğin aydınlatılması için bir optik sistem örneği Şekil 3.3`de gösterilmiştir. Kullanılan ışık uygun bir ışık kaynağı ve monokromatörden gönderilebilir. Işık şiddeti nötral yoğunluk filtreleri kullanılarak değiştirilebilir. Daha yoğun ışığın gerekli olduğu hallerde monokromatör yerine ışık kaynağını dar bantlı girişim filtreleri ile birlikte kullanmak olasıdır.

Örnek üzerine gönderilen ışık şiddetinin kesin olarak ölçümü gerekmektedir. Bu ölçümler gerçek enerji ünitelerinde yapılmalıdır (örn., mikrowatt/cm² gibi.). Relatif ölçümler amaca uygun değildir.

Yüzey aydınlatma şiddeti ölçümlerinde dalga boyuna bağımlı olmayan duyarlığa sahip termoelektrik pili (thermophil) kullanımı uygundur.



Şekil 3.3 Aydınlatma için optik sistem örneği

Dielektrik sabiti ve kalınlık ölçümleri

Fotoiletken yalıtkan filmlerin yüzey yük yoğunluğu ölçümleri direkt olarak elektrometrelerle yapılamamaktadır. Eğer film iletken bir substrat (örnek tutucu) üzerine sabitleştirilmişse ölçüm bu film boyunca gerilim düşmesidir.

Bu gerilim azalması ile yüzey yük yoğunluğu arasındaki bağıntı aşağıdaki denklemlerle gösterilebilir.

$$\sigma = \frac{\epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot V}{L} \quad (3.1)$$

ϵ : fotoiletken filmin dielektrik sabiti

ϵ_0 : vakum dielektrik sabiti ($8.85 \cdot 10^{-12}$ Farad/m)

V: gerilim düşmesi (V)

L: film kalınlığı (m)

σ : yüzey yük yoğunluğu (Coulomb/m²)

V elektrometrik olarak ölçüldüğünden, ϵ ve L saptandığında yüzey yük yoğunluğu hesaplanabilir.

$\frac{\epsilon \epsilon_0}{L}$ terimi (kapasite/m²) kapasite ölçümleri ile belirlenebilmektedir.

Böylelikle yüzey yük yoğunluğu ayrı ayrı ϵ ve L 'nin ölçümlerine gerek kalmadan saptanabilmektedir. Bununla beraber elektrik alanı ve iletkenlik hesaplarının yapılabilmesi için dielektrik sabiti ve film kalınlığının bağımsız olarak tayini gereklidir.

Tahrip edilerek film kalınlığının ölçümü için değişik mekanik ve optik yöntemler kullanılabilir. Tahrip edilmeden ölçümün zorunlu olduğu durumlarda dielektrik filmleri kalınlığı ölçümü problemlidir. Filmin bir bölümü film yüzeyini tahrip etmeden uzaklaştırıldığında mekanik bir ölçme aleti ile film kalınlığı saptanmaktadır.

Kapasite ve kalınlık ölçümlerinden sonra 3.2 bağıntısı kullanılarak dielektrik sabiti hesaplanır.

$$\epsilon = \frac{C L}{\epsilon_0 A} \quad (3.2)$$

C : Farad L : m A : m²

3.3.3. Fotoiletken yalıtkan filmlerin corona senzibilizasyonu

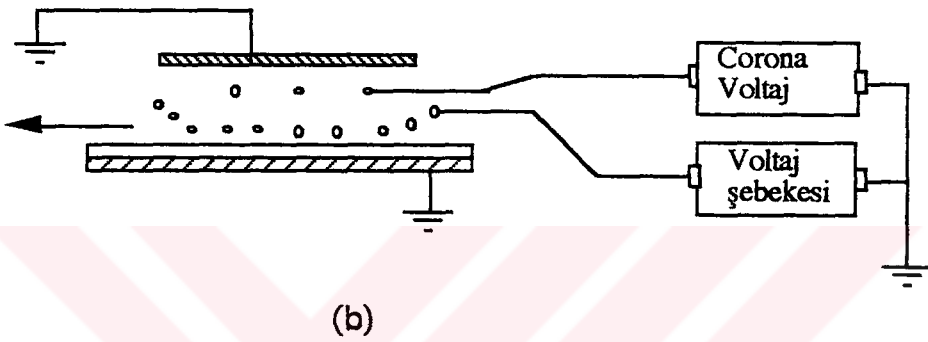
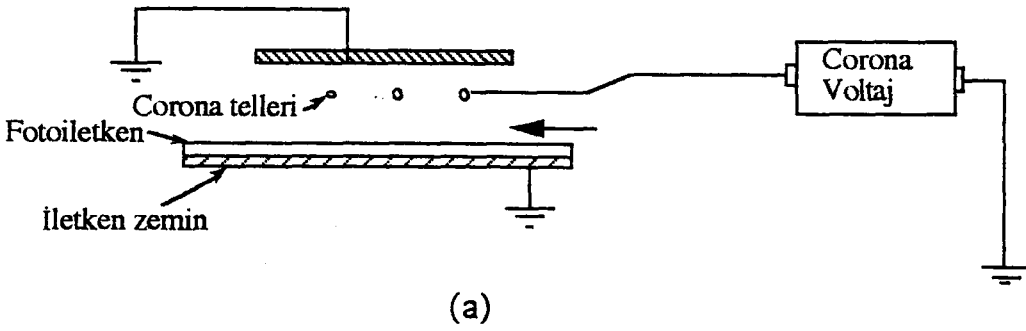
Başlangıçta da belirtildiği gibi xerografik plaka, yüzeyine düzgün yük uygulanarak elektriksel olarak duyarlı hale getirilmiştir. Yükleme için çeşitli düzenler kullanılabilir. Deneysel çalışmalar için "scorotron corona" yöntemi en uygun olanıdır. Çünkü, daha düzgün yüzey yükü sağlamanın yanı sıra yüzeye uygulanan yüklerin miktarının daha iyi kontrol etmeyi de olanaklı kılmaktadır.

Elektrofotografik düzenlerde ve deneysel xerografik plaka çalışmalarında çok çeşitli corona yükleme aletleri vardır. Günümüzde corona yayma kaynakları genellikle bir veya birkaç ince telin arasına T şeklinde uç oluşturacak şekilde plaka yüzeyinin üstündeki (belirli mesafede) diğer bir plakaya tutturulmuş düzenekler halinde kullanılmaktadır. Şekil 3.4'de corona yüklemesine ait iki düzenek görülmektedir [64].

Elektriksel yükleme anında corona ünitesi xerografik plaka üzerinde hareket etmekte veya pratikte, ünite plaka hareket halinde olduğundan sabit olarak tutulmaktadır.

Yükleme düzeninin verimi, düzenin geometrisine, çapına, kullanılan corona teli sayısı ve tellerin plakaya olan uzaklıklarına göre değişmektedir. Şekil 3.4 a)`da

görüldüğü gibi, telin plakaya olan uzaklığının sabit kaldığı durumlarda, yükleme hızı tabakadan plakaya olan iyon akımı ile plaka ve tellerin bağıl hareket hızına bağlıdır.

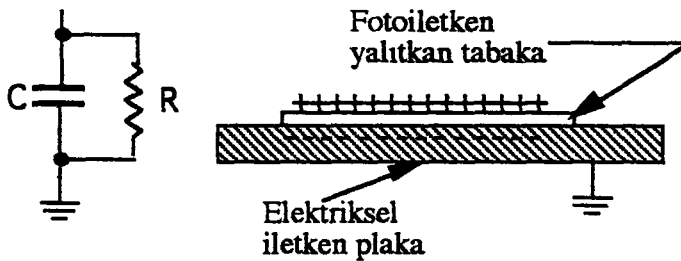


Şekil 3.4 Corona yükleme düzenekleri: a) üç telli corona, b) scorotron corona

Tellerin corona yayma karakteristikleri iç içe silindirlerin verileri ile hesaplanabilmektedir. Burada tel, iç silindir olarak alınmaktadır. Çeşitli araştırmacılar konu ile ilgili birbirine yakın sonuçlar veren ampirik denklemler geliştirmişlerdir [64].

3.3.4. Fotoiletken yalıtkan filmlerde yük inişi azalması

Xerografik plaka, elektriksel yükleme yolu ile sensibilize edildiğinde, dielektrik ortamı fotoiletken yalıtkan tabaka olan bir kapasite gibi görülebilir. Şekil 3.5 de bu durum şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.5 Elektrik yüklü xerografik plaka ve eşdeğer devre

Elektriksel olarak yüklenmiş plakanın yükünün azalma hızı 3.3 denklemi ile gösterilir.

$$-\frac{dQ}{dt} = \frac{Q}{RC} \quad (3.3)$$

Q: tabaka yüzeyindeki yük R: direnç C: kapasite

Q = C. V olduğundan bu denklem

$$-\frac{1}{V} \frac{dV}{dt} = -\frac{d(\ln V)}{dt} = \frac{1}{RC} \quad (3.4)$$

şekline dönüşür. V, yüzey yükünden dolayı tabakalar arası gerilim farkını; t, süreyi ifade etmektedir.

$$\frac{1}{RC} = \frac{\sigma}{\epsilon \epsilon_0} \quad (3.5)$$

Burada σ , tabakanın mho/ M cinsinden iletkenliğidir.

Bu denklem σ 'ya göre düzenlenirse,

$$\sigma = -\epsilon \epsilon_0 \frac{d(\ln V)}{dt} \quad (\text{mho/M}) \quad (3.6)$$

$$= -\epsilon \frac{d(\ln V)}{dt} 8.85 \cdot 10^{-14} \quad (\text{mho/cm}) \quad (3.7)$$

olur.

Denklem, $\ln V$ - t'ye karşı grafiğe alındığında görülen azalmaya ilişkin eğimin yük azalması süresince fotoiletken yalıtkan tabakanın iletkenliği ile orantılı olduğunu göstermektedir.

Eksi işareti, azalma eğrisinin eğimi negatif olduğundan, sayısal hesaplamalar durumunda ihmal edilebilir.

Yük azalması süresince tabaka içindeki akım yoğunluğu

$$i = -\frac{1}{A} \frac{dQ}{dt} = -\frac{C}{V} \frac{dV}{dt} = -\frac{\epsilon \epsilon_0}{L} \frac{dV}{dt} \quad (3.8)$$

formülüyle tanımlanır.

A: tabaka alanı i: akım (A/m^2 , L nin metre olduğu durumlar için)

(A/cm^2 , L nin cm olduğu durumlar için)

V-nin t ye karşı azalması grafiğe alındığında, tabaka içindeki akım bu eğrinin eğimi ile orantılıdır.

Yük azalması dataları analizi

Fotoiletken yalıtkan bir tabakanın iletkenliği yük azalması süresince sabit kalmaz. Yüzey yüklemesi sırasında tabaka içinde oluşturulan alana, yük boşaltımı sırasında ise zamana bağlı olarak değişir.

Bu durum karanlıktaki yavaş yük boşaltımının yanı sıra aydınlatma sonucu olan fotoindüklenmiş boşalım (photoinduced discharge) durumu için de geçerlidir.

3.6 denklemleri ile yüzey potansiyelinin zamana göre grafiği yardımı ile yük azalması süresindeki fotoiletkenlik ve karanlıktaki iletkenlik hesaplanabilir.

Buna benzer şekilde 3.8 denkleminin grafiksel çözümlerinden fotoakım ve karanlık akım ile ilgili veriler elde etmek olasıdır.

3.3.5. Fotosenzibilite ve ölçümü

Yüzey geriliminin fotoindüklenmiş boşalımının ışık intensitesinin fonksiyonu olarak zamanla azalmasının ölçümleri, fotosenzitivite ve xerografideki elektrostatik duyarlığın saptanması için gerekli temel dataları vermektedir.

Fotoiletken yalıtkan tabakanın efektif fotosenzibilitesi, yüzeyine bilinen miktarda ve dalgaboyu bandında gönderilen ışıkla yüzey yükünün azalma hızına bağlıdır. Bu hız öncelikle eksite yük taşıyıcılarının (boşluk veya elektronlar, ya da ikisi birden) bir kondüksiyon seviyesine ulaşırkenki kuvantum verimleri ve bu taşıyıcıların tabaka içindeki hareketleri esnasındaki efektif mobilitelerine bağlı olarak değişir. İletim (conduction) için serbest bırakılan taşıyıcı sayısı düşen ışığın tabaka içinde absorplanan miktarı ve bu dalgaboyu aralığında gönderilen radyasyonun foton başına düşen enerjisine de bağlıdır.

Kuantum verimi mobilitesi ve optik absorpsiyon fotoiletken tabakanın hacim özellikleridir. Bu özellikler farklı malzemeler için veya hazırlanma şekline bağlıdır.

zorlanmalar ile oluşturulan yapısal değişikliklerle çok geniş alanda farklılık gösterebilmektedir.

Günümüze kadar xerografik senzibilitenin saptanmasında standartlar ortaya konulmamıştır. Relatif fotosenzibilitayı ifade etmek için yüzey potansiyelinin zamanla olan azalma verilerinden yararlanılarak çeşitli formüller kullanılmaktadır.

Keck, $S = 1/t_h$ şeklinde olan basit formülü kullanmıştır [68]. Burda t_h standart aydınlatma altında yüzey voltajının yarısına inmesi için geçen süredir.

$$S = \frac{V_0^{1/3}}{2t_h I^{0.9}} \quad (3.9)$$

Yukardaki ampirik formül 3.9 ise amorf selenyum xerografik plakalarının relatif senzibilitesi için verilmektedir.

V_0 : karanlıktaki başlangıç gerilimi

I : ışık intensitesi ($\mu W/cm^2$)

t_h : I miktarı ışıkla V_0 başlangıç geriliminin yarı değerini alması için geçen süre

Senzibilite ile ilgili çeşitli araştırmacıların türettiği pek çok formül mevcuttur. Bu formüller malzemeye göre farklılık göstermektedir.

Yüzey yükü ve gerilimi ilişkisini 3.1 denkleminde olduğu gibi düşünersek, daha yüksek yüzey gerilimi aynı tabaka için daha çok miktarda yüzey yükü gerektirecektir. Aynı şekilde yüksek gerilim durumunda düşük gerilime oranla yarı gerilim değerine ulaşmak için daha fazla yükün nötralize edilmesi gerekmektedir. Bu yüzden daha yüksek başlangıç gerilimi için daha uzun yarı-azalma süresi gözlenmesi şaşırtıcı değildir. Yani aynı malzemeden farklı kalınlıklara sahip iki tabaka karşılaştırıldığında spesifik plaka gerilimi eldesinde daha kalın plaka için ince olana oranla daha az yüzey yükü gerektiği ortaya çıkmaktadır. Buna ek olarak daha kalın olan tabakanın gerilimini yarı değerine indirmek için daha az yük nötralizasyonu gerekmektedir.

Değişik tipte malzemeler durumunda, bilinen yüzey geriliminde yüzey yükü miktarını etkilediklerinden, dielektrik sabitleri de gözönüne alınmalıdır.

Bu nedenlerle xerografik plaka malzemelerinin fotosenzibilitelerinin tayininde yüzey yük yoğunluğu değişiminin yüzey yük değişimine oranla daha uygun ölçüt oluşturacağı açıktır.

Yüzey yükü değişimi hızı için 3.10 denklemini kullanılabilir.

$$S = \frac{\Delta\sigma}{I t} \quad (3.10)$$

S: senzitivite, $\Delta\sigma$: yüzey yük yoğunluğu azalması, I: ışık intensitesi, t: aydınlatma (ışıklama) süresi

Yük azalması ΔS , tüm fotoduyarlı tabakaların bu miktar yük dağıtılana kadar aydınlatılması sağlanarak standardize edilebilir.

Buna alternatif olarak tabaka içindeki elektriksel alan şiddeti değişimi de standart olarak saptanabilir.

Elektriksel alan şiddeti yüzey yük yoğunluğuna

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon_0 \epsilon} \quad (3.11)$$

eşitliği ile bağlıdır. Bu nedenle,

$$\Delta\sigma = \epsilon_0 \epsilon \Delta E \quad (3.12)$$

$$S = \frac{\epsilon_0 \epsilon \Delta E}{I t} \quad (3.13)$$

olur.

Yüzey yükündeki değişimin elektrometre ile ölçümünde yüzey gerilimi değişimi detekte edildiğinden 3.13 bağıntısı

$$S = \frac{\epsilon_0 \epsilon \Delta V}{I t h L} \quad (3.14)$$

halini alır.

L: tabaka kalınlığı (m) t_h : yarı-azalma süresi
 $\epsilon_0\epsilon/L = C$, birim alan kapasitesi olduğundan;

$$S = \frac{C \Delta V}{I t_h} \quad (3.15)$$

yazılabilir.

Bu eşitliği kullanabilmek için kapasite, ışık intensitesi ve zaman ölçümleri yapılmalı, ölçüm birimleri standardize edilmelidir. Örneğin C: Farad/cm²; ΔV : V; I: erg/s/m²; t: s olduğunda senzibilite Coulomb/erg şeklinde ifade edilir.

3.3.6. Karanlıktaki azalma için düzeltmeler

Fotoiletken yalıtkan bir film aydınlatıldığında yük azalmasının bir bölümü bu filmin karanlıktaki iletkenliği nedeniyle. Eğer karanlıktaki azalma çok yavaş veya aydınlatma anındaki azalma periyodu çok kısa ise karanlıktaki iletkenlik aydınlatma altındaki tüm azalma yanında ihmal edilebilecek ölçüde küçüktür. Bununla birlikte eğer karanlıktaki azalma fark edilebilir düzeyde ise, bu faktörün fotosenzibilite hesaplarında gözönüne alınması gerekmektedir. Efektif fotosenzibilite, plakanın aydınlatılmamış bölümü ile aydınlatılmış bölümü arasındaki yüzey yük yoğunluğu farkından hesaplanmalıdır.

3.14 ve 3.15 nolu denklemlerde kullanılacak yüzey gerilimi farkı aydınlatılmamış alanda aydınlatılmış alanın yarıya inme noktası anında ölçülen gerilim olmalıdır. Bu ölçüm fotoindüklenmiş yük azalması olduğu noktada aydınlatılmamış alanın yedek bir elektrometre ile monitörde gösterilmesi şeklinde yapılabilir. Bu karanlıktaki azalmanın yarılanma süresi ile aynı değildir. Sonuçtaki karanlık gerilimi aynı örneğin karanlıkta yapılan bağımsız ölçümlerinden de alınabilir.

Bu yöntem kullanılarak karanlıktaki azalma için yapılan düzeltme Şekil 3.6 da gösterilmiştir.

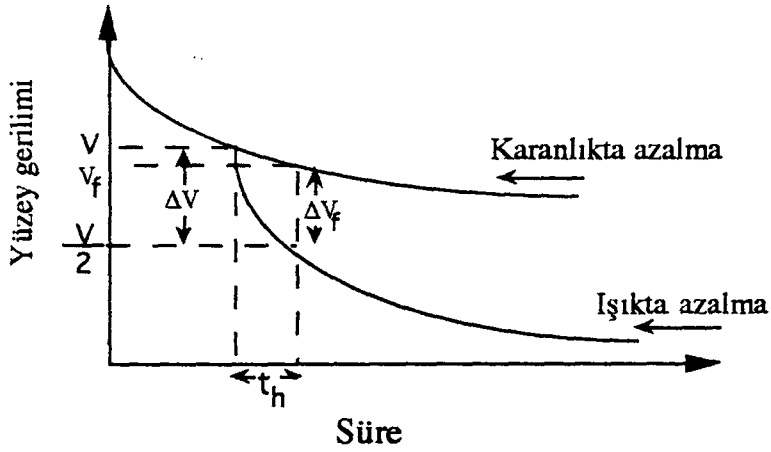
Karanlıktaki düzeltme ile 3.15 bağıntısı aşağıdaki şekle dönüşür:

$$S = \frac{C \Delta V_f}{I t_h} \quad (3.16)$$

ΔV = başlangıç geriliminin yarı değeri

$\Delta V_f =$ düzeltilmiş gerilim farkı

$t_h =$ yarı-azalma süresi



Şekil 3.6 Karanlıktaki azalma için düzeltme şeması

3.3.7. Kuantum veriminin hesaplanması

Yüzey yükünün nötralize edilmesinin kuantum verimi 3.17 denklemiyle belirtilebilir.

$$\Phi_\lambda = \frac{\Delta\sigma}{N_\lambda} \quad (3.17)$$

Bu formülde $\Delta\sigma$ yüzey dalga boyunda ışıkla aydınlatılması durumunda yüzey yükü azalmasını (birim elektron/birim alan) göstermektedir. N_λ ise bu süre esnasında yüzey içine birim alan başına geçen foton sayısıdır.

Yüzey gerilimi terimleri kullanılması halinde 3.17 denklemi aşağıdaki biçimi alır.

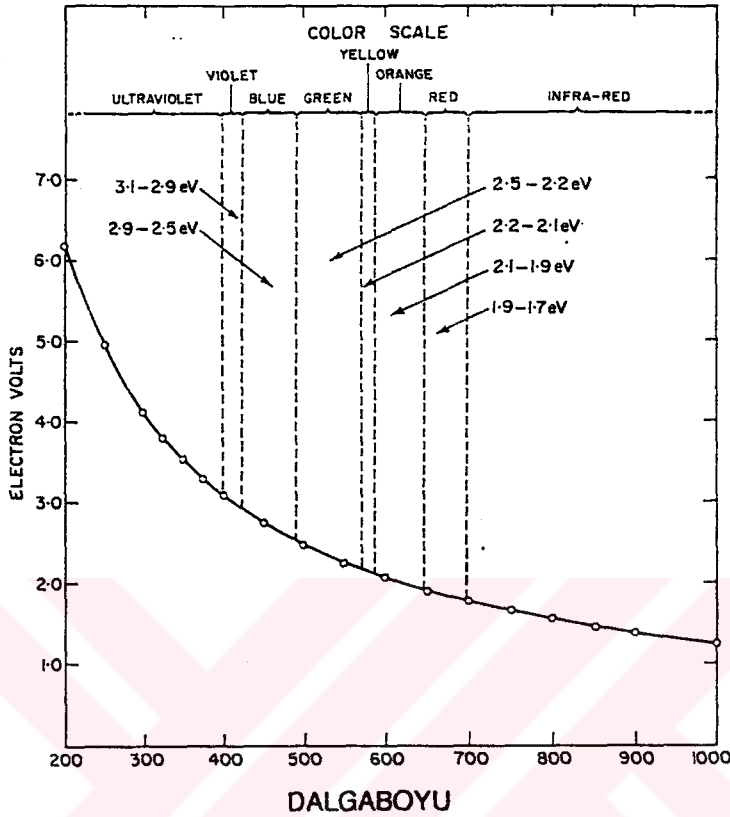
$$\Phi_\lambda = \frac{\epsilon\epsilon_0 \Delta V}{L N_\lambda} \quad (3.18)$$

ϵ : dielektrik sabiti

L : fotoiletken tabaka kalınlığı

ϵ_0 : vakum dielektrik sabiti

Gelen ışık şiddeti enerji üniteleri halinde verilmişse bunların elektron-Volt'a dönüştürülmesi gerekir, sonra verilen dalga boyunda foton başına elektron-Volt değerleri hesaplanabilir. Bu değerler için gerekli eğri Şekil 3.7 de gösterilmiştir.



Şekil 3.7 Foton başına elektron-Volt ve karşılığı olan dalgaboyunu gösteren eğri

Elektron-Volt cinsinden olan enerji değerleri foton başına elektron-Volt değerine bölünerek foton sayısı hesaplanabilir.

Örnek : Işık şiddeti $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ cinsinden verilmişse,

$$N_{\lambda} = \frac{I_0 \cdot 10^{13}}{1.6 \Phi_{\lambda}} \quad (3.19)$$

3.19 formülüyle cm^2 ve saniye başına foton sayısı hesaplanabilir. Bu formülde Φ_{λ} foton başına elektron-Volt sayısı (eV/foton), I_0 ise $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ cinsinden ışık şiddetidir. $\Delta\sigma$, Coulomb'dan elektronik yük birimlerine dönüştürülürse efektif kuvantum verimi 3.20 formülüne dönüşür.

$$\Phi_{\lambda} = \frac{\epsilon \Delta V \Phi_{\lambda}}{L I_0} 8.85 \cdot 10^{-6} \quad (3.20)$$

Φ_{λ} : yüzde olarak ΔV : Volt η_{λ} : eV/foton L : cm I_0 : $\mu W/cm^2$

Aktüel kuvantum verimi hesaplarında refleksiyon ve gelen ışığın tabaka içindeki transmisyonunun gözönüne alınarak düzeltmelerin yapılması gereklidir. Bu durumda 3.20 denkleminde gelen ışık şiddeti 3.21 denkleminde yerine konularak hesaplanabilir.

$$I^* = I_0 (1 - R_{\lambda}) (1 - e^{-\alpha_{\lambda} L}) \quad (3.21)$$

R_{λ} : yüzeyin refleksiyonu

α_{λ} : tabakanın absorpsiyon katsayısı

Xerografik ölçümlerde aydınlatma için kullanılan ışığın intensitesinin mutlak birimler halinde doğru olarak ölçümleri çok zor olmaktadır. Bu durum kuvantum veriminin deneysel olarak saptanmasındaki en büyük hata kaynağını oluşturmaktadır.

3.4. FOTOİLETKEN MALZEMELER

Xerografide değişik tipte fotoiletken malzemeler kullanılmaktadır. Bunlar arasında sülfür veya selenyum, selenyum alaşımları (örn. Se-As), çinkooksit, kadmiyum veya çinkosülfür yer almaktadır. Sayılan anorganik fotoiletken maddeler dışında bazı organik maddeler de ışık etkisiyle elektriksel iletkenlik göstermektedir. Organik polimerik fotoiletkenlerin elektrofotografik bellek sistemleri ile fotovoltaj hücreleri gibi teknik proseslerdeki kullanımları önem kazanmıştır.

Fotoiletken polimerler anorganik malzemelerle kıyaslandıklarında pek çok üstünlüğe sahiptirler:

⇒ ışığa aşırı duyarlı fotoiletken polimerler üretilmektedir,

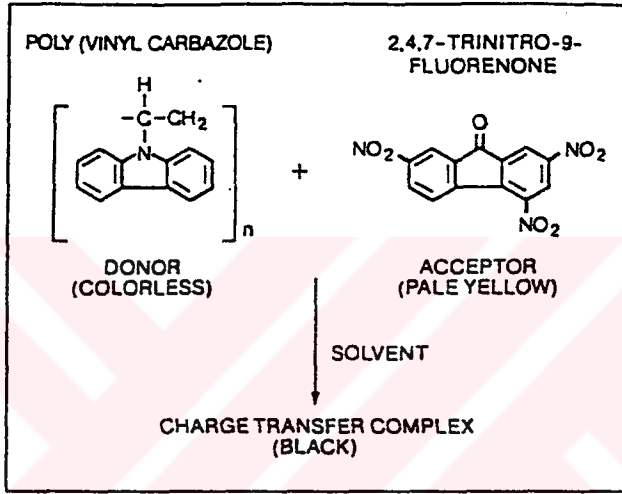
⇒ As, Se gibi anorganik kıyas malzemelerine oranla daha az zehirliliğe sahiptirler,

⇒ kolayca ince dielektrik filmleri haline getirilebilirler,

⇒ absorpsiyon özellikleri (fotoaktif dalga boyu bölgesinin spektral durumu) değişik senzibilizatörlerle belirlenebilir.

Fotoiletken organik maddeler arasında ftalosiyanınlar, azo pigmentleri, perilen pigmentleri ve poli(N-vinilkarbazol)-trinitrofluorenon karışımları bulunmaktadır.

Fotoiletken organik polimerler arasında en yoğun araştırılan madde serbest radikal polimerizasyonu ile elde edilen poli(N-vinilkarbazol)'dür. PVK yalnızca UV-bölgede fotoiletkenlik göstermektedir. PVK'ü görünür bölgede fotoiletken hale getirmek için çalışmalar yapılmış, Hoegl ve Lardon'un araştırma grupları dopan maddeler kullanarak fotosenzibiliteyi yükseltmişlerdir [69, 70]. Bunların yanında ilk ticari organik fotoiletken, PVK ile trinitrofluorenonun oluşturduğu yük transferi üzerine temellenmektedir [63]. Bu kompleks oluşumu Şekil 3.8'de gösterilmiştir.



Şekil 3.8

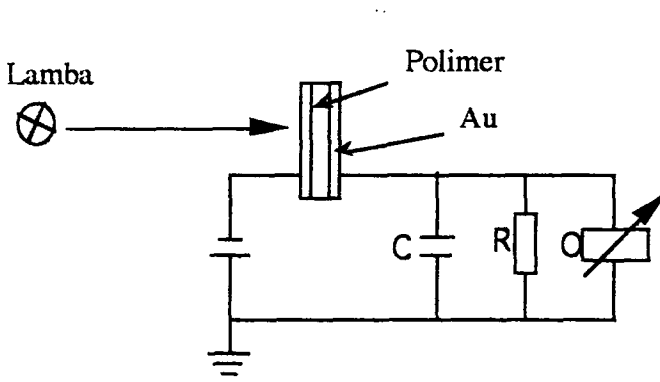
Karbazolde 4 eV olan bağ aralığı yük transfer etkileşimiyle azaltılarak teknik kullanıma uygun hale getirilmiştir.

3.5. DİĞER FOTOİLETKENLİK ÖLÇÜMLERİ

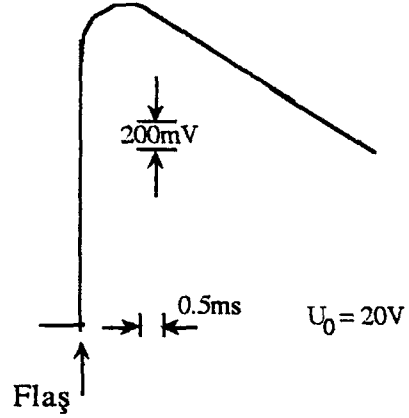
Flaş aydınlatma yöntemiyle fotoiletkenlik ölçümleri yapılabilmektedir. Bu yöntem time-of-flight yöntemi olarak da adlandırılmaktadır. Ölçüm şeması Şekil 3.9'da görülmektedir [71].

Sandviç tipinde hazırlanan polimer örnekleri belirli bir akım uygulanarak $\lambda=347$ nm de 20 nanosaniyelik flaşlar halinde aydınlatılır ve fotoakım osiloskop yardımıyla ölçülür. Ölçüm sonucu olarak alınan sinyal Şekil 3.10'da gösterilmiştir. Sandviç tipinde örnek üç tabakadan ibarettir. İlk katı bir yüzü iletken indiyumkalayoksit

(ITO) kaplanmış kuvarz, ikinci katı 1-2 μm kalınlığında polimer filmi, üçüncü katı ise 20 nm kalınlığında aliminyum tabakası oluşturmaktadır.



Şekil 3.9 Time-of-flight ölçümü



Şekil 3.10 Sonuç sinyali

Aydınlatma cam elektrotla yapılmaktadır. Flaş sonucu oluşturulan elektriksel yük fotoakımın integrasyonu ile ölçülmektedir.

Yük taşıyıcılarının kuvantum verimi $\Phi(\text{YT})$, numaralı denklemle belirlenmektedir.

$$\Phi(\text{YT}) = \frac{e^{-1} \int i dt}{D_{\text{abs}}} \quad (3.22)$$

$e = 1.6 \cdot 10^{-19}$ C/birim yük $i =$ fotoakım $D_{\text{abs}} = I \cdot t$ (örnek tarafından absorblanan foton sayısı)

Yük taşıyıcı mobilitesi μ , 3.23 bağıntısıyla transit süresinden hesaplanabilir.

$$t_{\text{tr}} = \frac{L}{\mu E} \quad (3.23)$$

$L =$ polimer filmi kalınlığı $E =$ elektrik alan şiddeti

Polisilanlar 347 nm de yüksek ekstinksiyon katsayısına sahip olduklarından, fotonlar filmin üst yüzeyinde absorbe olur. Oluşturulan yük taşıyıcıları elektrik alan uygulandığında diğer elektrot yönüne hareket ederler.

4. DENEL BÖLÜM

4.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER VE SAFLAŞTIRILMALARI

Polimetilfenilsilanın sentezinde kullanılan monomer metilfenildiklorsilan Aldrich firmasından sağlanmış olup kullanılmadan önce Vigreux kolonda distile edilmiştir (kaynama noktası 10 Torr basınçta 75-76°C; literatür değeri normal basınçta 205°C; 82°C, 17 mbar).

Polibifenilmetilsilanın başlangıç maddeleri olan triklorometilsilan Merck-Schuchardt firmasından, 4-brombifenil Aldrich firmasından temin edilerek kullanılmışlardır. Ayrıca 2-metoksietiler (diglyme) Merck ve magnezyum kıymığı Aldrich firmasından alınmıştır.

Sentezlerde kullanılan metalik sodyum ise Merck firmasından sağlanmıştır.

Polimerizasyon reaksiyonlarında ve film yapımında çözücü olarak mutlak toluen kullanılmıştır. Bunun için Merck firmasından alınan analiz kalitesindeki toluen bir gece kalsiyumklorür üzerinde kurutulduktan sonra argon altında kalsiyumklorür üzerinden destile edilerek saflaştırılmış, kullanımına kadar moleküler elek (4Å) üzerinde muhafaza edilmiştir.

Sentezlerde, çözme ve çöktürme işlemlerinde kullanılan tetrahidrofur, 2-propanol, n-heksan gibi çözücüler Merck firmasından sağlanmış olup analiz kalitesindedir.

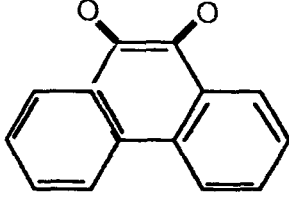

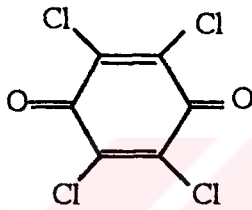
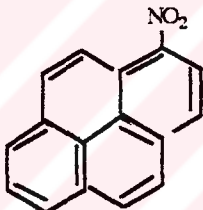
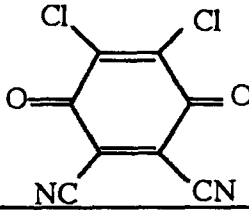
UV-Absorpsiyon spektrumları Merck firmasının Uvasol kalitesindeki çözücülerini kullanılarak alınmıştır.

Katkı maddesi olarak kullanılan kloranil (tetraklor-p-benzokinon), 1-nitropiren, diklordisiyan-p-benzokinon, 1,4-disiyanobenzen ve fenantrenkinon maddeleri Aldrich firmasından sağlanmış olup %98-99 saflık derecesine sahiptirler. Bu maddeler uygun çözücü (toluen) ile yeniden kristallendirme yapıldıktan sonra kullanılmışlardır.

Bu katkı maddeleri ve bazı özellikleri Tablo 4.1 de şematik olarak gösterilmiştir.

Işık intensitesi iki türlü kimyasal aktinometri kullanılarak yapılmış, bunlardan 254 nm'de yayılan ışığın miktarını saptamada kullanılan potasyumdemir(III)-okzalat ve

1,10-fenantrolin bileşikleri Ferak GmbH-Berlin, sülfirik asit ile sodyumasetat Merck firmasından sağlanmıştır.

Katkı maddesi adı	Açık formülü	Kısa adı
Fenantrenkinon		FQ
1,4-Disiyano benzen		DSB
Kloranil		TKBQ
1-Nitropiren		NP
Diklordisiyan-p-benzokinon		DKDSBQ

Tablo 4.1 Katkı maddeleri

$K_3Fe(C_2O_4)_3$ bileşiği sudan tekrar kristallendirilmiştir.

310-360 nm arasındaki aydınlatmalarda ışık miktarı Aberchromics Ltd. adlı şirketten sağlanan Aberchrom 540 maddesiyle gerçekleştirilmiştir. Çözücü olarak toluen veya asetonitril (Merck, Uvasol) kullanılmıştır. Filmle yapılan aktinometrelerde

polimer filmleri ortalama molekül ağırlığı 511000 olan polimetilmetakrilattan (Röhm GmbH) hazırlanmıştır.

4.2. POLİMERLERİN SENTEZİ

Bu çalışmada fotoiletkenlik ölçümleri yapılan polimerlerin tümü sentez edilmiştir. Sentezler için Wurtz yöntemi kullanılmıştır.

Polimerler iki ana bölümde toplanabilir:

- Homopolimerler
- Kopolimerler

Polimetilfenilsilan için alınan monomer ticari olarak sağlanmış ve saflaştırıldıktan sonra kullanılmıştır.

Polibifenilsilan sentezinde kullanılan monomer bifenilmetildiklorsilan sentezi 4-bifenilbromid başlangıç maddesinden yola çıkılarak yapılmıştır. Bu madde magnezyum ile Grignard bileşiği bifenilmagnezyumbromide dönüştürülmüş, bu ara ürün metiltriklorsilan ile reaksiyona sokularak monomer elde edilmiştir. Elde edilen bifenilmetildiklorsilanın saflaştırılması küre-boru-destilasyonu ve Vigreux kolonda destilasyonla gerçekleştirilmiştir.

4.2.1. Monomer sentezi

Diklorbifenilmetilsilan

2.9 g (0.12 mol) magnezyum kıymığı (%10 fazlası) ve 6 ml tetrahidrofur, bir boynuna geri soğutucu diğerine ise damlatma hunisi bağlanmış iki boyunlu balona konur. Balon alevle yakılarak neminden uzaklaştırılmıştır. Sistem argon gazı altında tutulmaktadır. Balona reaksiyon başlatılması için iki damla dibrometan damlatılır. Reaksiyon başlayana kadar karışım kısmen ısıtılır. Bu karışıma 25.1 g (0.11 mol) bifenilbromidin 40 ml tetrahidrofur (THF) içindeki çözeltisi damlatılır. Damlatma, damlanın düştüğü yerdeki çözeltinin hafif kaynama durumuna geçmesi şeklinde yapılmalıdır. Bu arada reaksiyon kabı sıcaklığı buz banyosu ile 30-40 °C ye ayarlanır. Damlatma sonunda 50 ml tetrahidrofur katılır. Bundan sonra reaksiyon sıcaklığı 12 saat 40°C da tutulur. Ürün magnezyum kıymıklarından ayrılarak bir damlatma hunisine aktarılır ve 15 dakikada buzla soğutulan 80 ml THF içindeki 20 ml (0.17 mol) metiltriklorsilan (%50 fazlası) çözeltisi içine damlatılarak eklenir. 30 dakika soğutulan ve bir saat oda sıcaklığında karıştırılan çözelti bir buz/tuz/su karışımı ile -15°C ye soğutulur ve argon altında filtre edilir. Bundan sonra

magnezyum tuzlarını çöktürmek için filtrata 200 ml susuz n-hegzan ilave edilir ve yeniden filtre edilir. Kuruluğa kadar çözücüsü uzaklaştırılan karışıma 250 ml THF eklenir ve tekrar bir miktar çözücü uzaklaştırılır. Sarı renkli çözelti bir gece buzdolabında bekletilir. Sarımsı beyaz renkte kristallenen katı madde küre-boru destilasyonu (0.4 bar, 120-180°C hava banyosu) saflaştırılır. Tekrar vakum destilasyonu (Vigreux kolon 0.6 bar 145-155°C) sonucu 11.1 g (verim %38) bifenilmetildiklorsilan elde edilir. Ürün saflığı ¹H-NMR spektrumu ile kontrol edilir.

4.2.2. Homopolimerler

Polimetilfenilsilan (IUPAC adı: poli[methylphenylsilylene])

Sentez boynuna iki boyunlu bir adaptör bağlı bir erlenmeyer içinde yürütülür. Bu adaptörün boyunlarından birinde bir geri soğutucu diğerinde bir damlatma hunisi bulunmakta olup, sistemden geri soğutucu ucuna bağlı musluk yardımıyla argon gazı geçirilmektedir. Bu erlenmeyer içinde tartılan 13 g metalik sodyumun 100 ml toluen içindeki çözeltisi bulunmaktadır. Çözelti kuvvetli şekilde karıştırma yapılarak 140°C ye ısıtılır. Metalik sodyum eriyerek yüzeyi genişler ve sodyum süspansiyonu oluşturur. Sonunda 110°C ye soğutulan sisteme 38 ml metilfenildiklorsilanın 30 ml toluen içindeki çözeltisi damlatma hunisi yardımıyla ilave edilir. Reaksiyon egzotermik olduğundan monomer damlatılması reaksiyonun olanak verdiği ölçüde hızlı yapılmalıdır. Çözelti monomer katımı tamamlandıktan sonra bir saat süre ile geri soğutucu altında karıştırmaya devam edilir, daha sonra 80°C ye soğutulur ve 2 ml butillityum (1,6 M hegzandaki çözeltisi) ilave edilerek on dakika daha karıştırılır. Karışım 0°C ye soğutulur ve reaksiyona girmeyen sodyumun aktifliğini gidermek için ortama 100 ml etanol damlatılır. Bir saat sonra karışıma 100 ml su katılır. Su fazı ayrıldıktan sonra organik faz iki kez daha suyla yıkanır. Organik faz sulu fazdan ayrıldıktan sonra magnezyumsülfat üzerinde kurutulur ve santrifüjlenir (15000 dev/dak, 3 saat). Santrifüjlenen polimer çözeltisi 2-propanolden çöktürülür ve filtre edilir. Filtre üstünden alınan polimer tetrahidrofuranda çözülerek 2-propanolden yeniden çöktürülür. Elde edilen polimer tekrar filtre edildikten sonra vakumda bir gece kurutulur (vakum kurutma dolabı, 10 Torr). Kurutulan polimere dietileter katılır, bu karışım bir saat geri soğutucu altında kaynatılır ve eter çözeltisi uzaklaştırılır. Bu fraksiyonda düşük molekül ağırlıklı polimer bulunmaktadır. Elde edilen polimer kurutulur. Verim 12.3 g(%44).

Bundan sonra polimetilfenilsilandan kısaca PMPSi diye söz edilecektir.

Polibifenilmetilsilan

Fotoiletkenliği incelenen diğer bir homopolimer de IUPAC adı poly(biphenylmethylylene) olan poli-bifenilmetilsilan olup bu polimer de yukarıda anlatıldığı Şekilde sentezlenmiŐtir. Monomer olarak kullanılan bimetilfenildiklorsilan sentezi 4.2.1. bÖlümünde aŐıklanmıŐtır.

11.1 g (0.04 mol) difenilmetildiklorsilan, 30 ml toluende  ozlerek 2.1 g (0.09 mol) sodyumun 100 ml toluendeki dispersiyonuna damlatılarak ilave edilmiş ve geri soğutucu altında bir saat süre ile kaynatılmıŐtır. Burada da sistemden argon gazı geŐirilmıŐ olup, reaksiyon sonunda karışıma önce 100 ml etanol ve bir saat sonra ise 200 ml su katılmıŐtır. Organik faz ayrılmıŐ, tekrar iki kez su ile yıkanarak sodyum tuzlarından temizlendikten sonra magnezyumslfat üzerinden kurutulmuŐ ve 2-propanolden  oktrlmŐtır.  oktrlen polimer filtre edilerek kurutulmuŐtur. Polibifenilmetilsilan  ozeltisinde de düşük molekül ağırlıklı fraksiyonlar eter  ozeltisinde kaynatılarak uzaklaştırılmıştır. Bu reaksiyon sonucunda 6 g (verim % 73) polimer elde edilmiştir.

Bundan sonra polibifenilmetilsilandan kısaca PBMSi Şeklinde söz edilecektir.

4.2.3. Kopolimerler

Metilfenilsilil ve bifenilmetilsilil birimlerinden oluşan kopolimerler IUPAC sisteminde poly(methylphenyl-co-biphenylmethylylene) olarak adlandırılmaktadır.

Sentezler homopolimerlerin sentezinin yapıldığı Wurtz yöntemine göre yürütülmüş ve değişik bileŐimdeki kopolimerleri oluŐturmak üzere  eŐitli varyasyonlarda monomer karışımları kullanılmıştır. Yani değişik oranlardaki metilfenildiklorsilan ve bifenilmetildiklorsilanın toluen iÇindeki karışımları sodyum dispersiyonuna ilave edilerek polimerleŐtirme yapılmıştır.

Oluşan polimerlerin dietileterle ekstraksiyonu sonucu fraksinasyonu yapılmış ve fiziksel özellikleri belirlenmiştir. Kopolimer bir saat geri soğutucu altında dietileterle kaynatılır, eterde  oznen kısımlar  oznmeyen kısımdan ayrılır. Homopolimerlerde olduğu gibi düşük molekül ağırlıklı kısım eterde  oznmŐ olarak bulunduğundan polimerden ayrılır. Tüm polimerizasyon reaksiyonları sırasında  ozeltler iŐıđa karşı korunmuŐtur.

Elde edilen kopolimerlerin fotoiletkenlik l mleri de yapılmıştır.

4.3. POLİMER KARAKTERİZASYONUNDA KULLANILAN ALETLER

4.3.1. Spektroskopik aletler

UV-VIS-Absorpsiyon spektrumlar:

UV-Vis-spektrumları Shimadzu UV-2101 PC marka bir spektrofotometre kullanılarak alınmıştır. Bu alet bağlı bir bilgisayar yardımı ile kullanılmakta olup, spektrumların değerlendirilmesi Microsoft Windows altında çalışan bir programla yapılmaktadır.

¹H NMR Spektrumları:

Sentez edilen polimerlerin saflığı ve kopolimer bileşimlerinin saptanmasında Varian-EM 390 model 90 MHz-NMR Spektrometresi kullanılmıştır.

IR- Spektrumları

Polimerlerin IR-spektrumları Bio-Rad marka FTS-7 PC model bir IR-spektrometresiyle alınmış ve buna bağlı olarak çalışan Grams 3.86 bilgisayar programıyla değerlendirilmiştir. Spektrumlar KB-tableti üzerine hazırlanan polimer filmleriyle ölçülmüştür.

4.3.2. Molekül ağırlığı tayini

Ortalama molekül ağırlıklarının belirlenmesi ve molekül ağırlığı dağılımının saptanması için jel geçirgenlik kromatografisi (Gel Permeations Chromatographie) yöntemi kullanılmış, kalibrasyon polistiren standartları yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Elüent olarak 0.2 µm PTFE-filtre ile filtre edilmiş tetrahidrofur kullanılmıştır. Akış hızı 1ml/dakika'dır. Kromatografi için gözenek büyüklüğü 10⁵, 10⁴, 10³ ve 500 Å olan kolonlar ve bir ön kolon alınmıştır.

Detektör olarak Waters Model 410 marka bir diferansiyel refraktometre kullanılmış, veriler Bruker'in Chromstar bilgisayar programı ile değerlendirilerek mol ağırlığı ve mol ağırlığı dağılımı hesaplanmıştır.

Bu işlemlere ek olarak mol ağırlıklarının sayısal olarak saptanmasında ışık saçınımı yönteminden yararlanılmıştır. Bu ölçümler Photo/gonio/diffusometer (Sofica Serie 40B) aygıtıyla gerçekleştirilmiştir. Işık kaynağı olarak 10mW gücünde bir He/Ne

Laser (Uniphase Modell.1125P 633 nm) alınmıştır. dn/dc ölçümleri Brice Phoenix marka bir diferensiyel refraktometre ile 546 nm de yapılmıştır.

4.4. FİLM HAZIRLAMA

Polisilanlar uygun film yapma özelliklerine sahip maddelerdir. Bu nedenle fotoiletkenlik ve absorpsiyon ölçümleri için gerekli olan filmler amaca göre kuvarz plakalar veya çelik örnek tutucular üzerine hazırlanmıştır.

Bunun için öncelikle uygun konsantrasyonda (kullanılan çözelti konsantrasyonu ağırlıkça % 10- % 25 arasında tutulmuştur) polimer çözeltisi hazırlanmış ve mekanik sallayıcı yardımıyla en az 24 saat karıştırılarak polimerin tamamıyla çözünmesi sağlanmıştır.

Çözücü olarak yüksek kaynama noktasına sahip olması nedeniyle toluen seçilmiştir. Kloroform, diklormetan, tetrahidrofuran gibi çözücüler kullanıldığında çözücü buharlaşması kaynama noktası düşüklüğü nedeniyle çabuk olduğundan düzgün yüzeyli filmler elde edilememiştir. Polisilanların toluendeki çözeltilerinden hazırlanan filmlerin tüm amaçlara uygun olduğu literatür çalışmalarından bilinmektedir. Kullanılan toluen 4.1 bölümünde belirtildiği şekilde saflaştırılmıştır.

Elde edilen çözeltilerin içindeki toz veya kirlilikleri ortamdaki uzaklaştırmak amacıyla polimer çözeltisi bir saat süre ile 8000 dev/dak hızda santrifüjlenmiştir ve santrifüj tüpünün üst kısmındaki berrak polimer çözeltisinden alınan örneklerden "spin-coating" (hızlı döndürme ile yüzey kaplaması) yöntemiyle kalınlıkları 0.1-4,0 μm arasında değişen filmler hazırlanmıştır. Hızlı döndürmeyle yüzey kaplaması için Headway Research Inc. marka alet kullanılmıştır. Alet film hazırlamada kullanılan polimer çözeltisi konsantrasyonuna bağlı olarak 800-2000 dev/dak arasında çalıştırılmıştır.

Yukarıda anlatılan tüm işlemler tozsuz ortamda gerçekleştirilmiştir.

Filmlerin kurutma işlemi birkaç aşamada gerçekleştirilmiş, bunlar aşağıda sırasıyla verilmiştir:

- 1- havada 12 saat
- 2- oda sıcaklığında vakum altında 24 saat
- 3- 50°C da vakumda (1Pa) 12 saat

Kurutma işlemi tamamlanan filmlerin fotoiletkenlik ölçümleri yüzey bozulmasını engellemek amacıyla kalınlık tayininden önce gerçekleştirilmiştir. Kalınlık ölçümleri

Talystep1 (Rank Precision Industries) model bir profilometre ile yapılmış, film kalınlıkları saptanmıştır.

Katkı maddelerinin polisilanların fotoiletkenliği üzerine etkisini incelemek için katkı maddeleri kullanıldığında bunların konsantrasyonu monomer ünitesi başına %1-%4.5 (mol yüzdesi) olarak alınmıştır.

Katkı maddesi içeren polisilan filmleri de yukarıda anlatılan işlemler uygulanarak hazırlanmıştır.

4.5. DIELEKTRİK SABİTİ TAYİNİ

Fotoiletkenlik yük taşıyıcı verimi hesapları yapılırken, kullanılan malzemenin dielektrik sabitinin tayini gerekmektedir. Bu amaçla bizim çalışmamızda polisilan filminin kapasitesi ölçülmüş ve bundan dielektrik sabitine geçilmiştir.

Kapasite ölçümü için çelik tutucular üzerine hazırlanan polimer filmlerinin üzeri $\approx 40\text{nm}$ kalınlığında alüminyum veya altın tabaka ile yüksek vakum evaporasyonu yöntemiyle kaplanmış, bu iki iletken tabaka (elektrot) arasında polimerin veya polimer karışımının kapasitesi ölçülmüştür.

Yüksek vakum evaporasyonu için Edwards marka düzenek kullanılmıştır, kapasite ölçümleri Siemens B1021 model bir ölçü aleti ile yapılmıştır.

Gerçekleştirilen bir dizi kapasite ölçümü işlemi sonucunda kullanılan polimer çeşidi ve katkı maddelerinin dielektrik sabitinin değerini etkilemediği gözlenmiştir.

Bir maddenin dielektrik sabiti en basit şekilde bu maddeden bir kondansatörün kapasitesinin vakum kapasitesine oranı olarak tanımlanır ve 4.1 formülünden hesaplanabilir.

$$C = \frac{\epsilon \epsilon_0 A}{L} \quad (4.1)$$

Bu formülde:

ϵ_0 : vakum dielektrik sabiti ($8.8544 \cdot 10^{-12}$ F/m)

ϵ : maddenin dielektrik sabiti (boyutsuz)

C : kapasite (F)

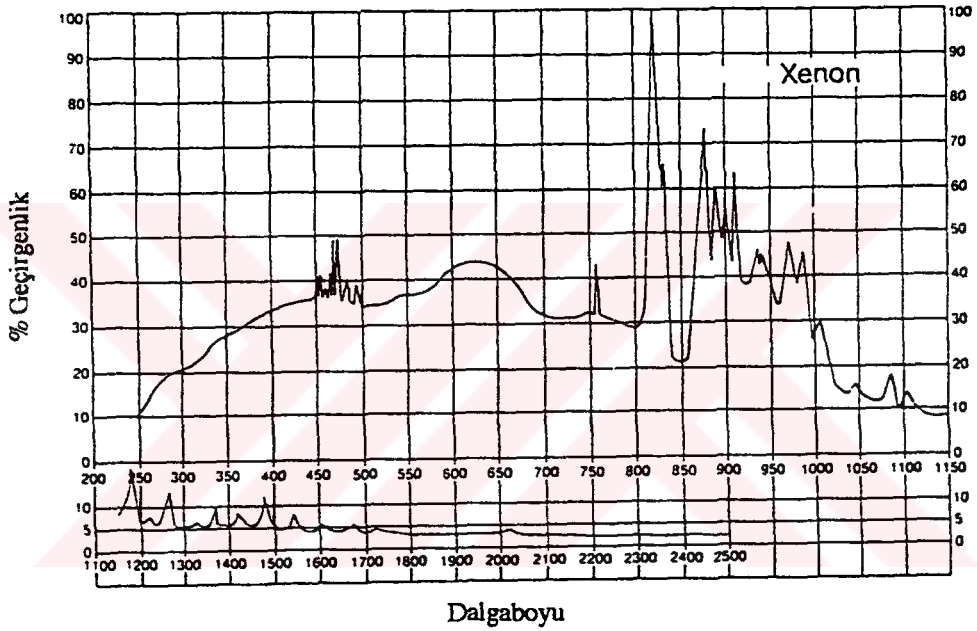
A : elektrot alanı (m²)

L : kalınlık (m) dır.

4.6. KULLANILAN İŞIK KAYNAKLARI

Çalışmada fotoiletkenlik ölçümleri yapılan polimer ve kopolimer filmlerinin aydınlatılması XBO 75 W/2, Müller GmbH, Elektronik Optik marka xenon lambadan yayılan ışık ile gerçekleştirilmiştir.

Kullanılan lambanın yayma spektrumu Şekil 4.1 de gösterilmiştir.



Şekil 4.1 Xenon lamba spektrumu

Xenon lambalar UV-VIS bölgede geniş bantlı geçirgenliğe sahip olduklarından cıvalı lambaya tercih edilmiştir.

Aydınlatmalar yapılırken aydınlatılan örneğin absorpsiyon spektrumu gözönüne alınarak çeşitli filtre ve filtre kombinasyonları kullanılmıştır.

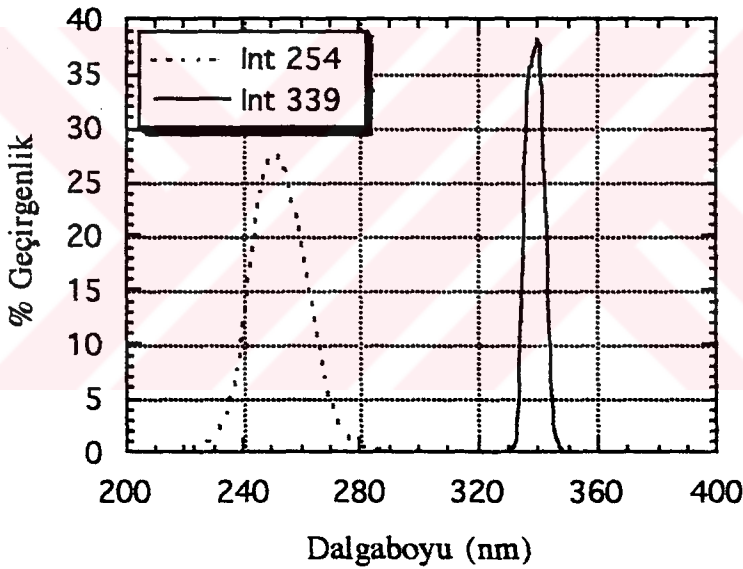
Genellikle uygun girişim filtreleri seçilerek, yük taşıyıcı veriminin sağlıklı şekilde saptanabilmesi amacıyla, aydınlatmanın kısa dalgaboyu aralığında yapılması sağlanmıştır.

Işık polimer filmleri üzerine eşit miktarda (uniform) yayılımı sağlanacak şekilde uygun optik kullanılarak gönderilmiştir. Bu durum fotoiletkenlik ölçümü bölümünde gösterilecektir.

Çalışmada esas olarak kullanılan filtre ve filtre kombinasyonları şunlardır:

a) $\alpha = 339$ nm de maksimum geçirgenliğe (%T) sahip olan (Int 339) bu filtre polimetilfenilsilan, polibifenilmetilsilan, kopolimerler ile karışımların aydınlatılmasında kullanılmıştır. $\alpha = 339$ nm de polimetilfenilsilan maksimum absorbanza sahip olduğundan ölçümlerin pek çoğu bu filtreyle gerçekleştirilmiştir. Int 339 ışığı 330-345 nm`ler arasında geçirmektedir.

Çeşitli köşe (bandpass) filtrelerin bu girişim filtresiyle kombinasyonları da kullanılmış olup böylelikle ölçüm koşullarına uygun olan ışık intensitesi sağlanmıştır. Şekil 4.2`de kullanılan bazı filtrelerin geçirgenlik spektrumları gösterilmiştir.



Şekil 4.2 Filtre spektrumları

b) Yük taşıyıcı veriminin dalga boyuna bağlı olarak değişimini incelemek üzere UV-bölgede ($\lambda=254$ nm) ölçümler yapılmış ve bu ölçümlerde 254 nm de maksimum geçirgenliğe sahip olan bir girişim filtresi (Int 254) kullanılmıştır.

c) Görünür bölgede absorpsiyonu olan 1-nitropiren ile yapılan karışımlarda 400 nm dolayında geçirgenliği olan geniş bantlı girişim filtresinin köşe filtreleri ile olan bir

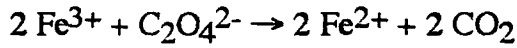
kombinasyonu kullanılarak (GB400+3GG400+UG1)görünür bölgede fotoiletkenlik olduğu saptanmıştır.

4.7. IŞIK İNTENSİTESİ TAYİNİ

Bu çalışmada ışık intensitesi kimyasal aktinometri yöntemleri kullanılarak belirlenmiştir.

4.7.1. Potasyum ferriokzalat aktinometrisi

Parker ve Hatchard'ın yönteminde potasyumferriokzalatın sülfirik asitli çözeltileri 250-577 nm arasında aydınlatıldığında demir redüksiyona uğrarken okzalat anyonu oksitlenmektedir [72].Yöntem



reaksiyonuna dayanmakta olup, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ in sulu çözeltisi aydınlatma sonrasında tampon çözelti ve fenantrolin çözeltisi ile birleştirilerek dönüşen demir(II) iyonlarının kompleksi oluşturulmaktadır. Oluşan demir-fenantrolin kompleksinin 510 nm deki ($\epsilon= 11100 \text{ l/mol cm}$) ekstinksiyon değerlerinin aydınlatma süresine karşılık gelen değerleri grafiğe alındığında elde edilen doğrunun eğiminden ışık kaynağının yayma gücü hesaplanmaktadır.

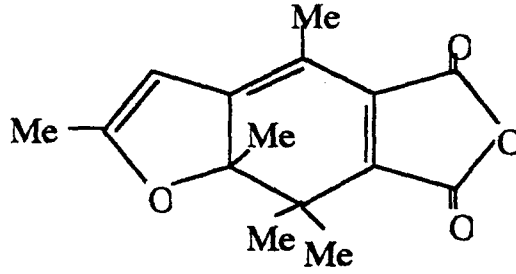
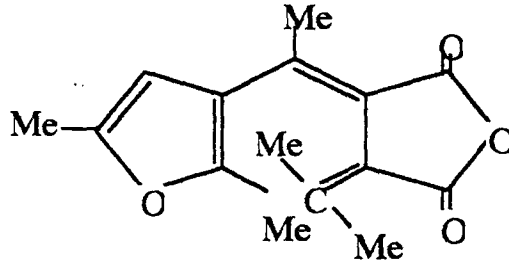
253.7-480 nm arası dalga boyları için Fe^{2+} oluşumunun kuvantum verimi saptanmıştır [72].

Fotoiletkenlik ölçümlerinde kullanılan Xe-lambanın intenzitesi 254 ($\phi=1.24$) ve 339 ($\phi=1.24$) nm'ler için bu yöntem kullanılarak bulunmuştur. 10^{-2} M $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ çözeltisi hazırlanarak, belirli sürelerde aydınlatılmış, bu çözeltden alınan belirli hacimler tampon çözelti (82 g CH_3COONa , 10 ml H_2SO_4 , 1 l su) ve fenantrolin çözeltileri ile reaksiyona sokulup su ile yine belirli bir hacime tamamlanmıştır. Karanlıkta bir saat bekletilerek oluşan kompleksin 510 nm deki ekstinksiyonları ölçülmüş, değerler grafiğe geçirilmiştir.

4.7.2. Aberchrom Aktinometrisi

Fotoiletkenlik ölçümlerinde 339 nm de yayılan ışığın intensitesi Aberchrome aktinometrisi yöntemiyle belirlenmiştir. Bu yöntem 310- 370 nm ler arasındaki aydınlatmalarda kullanılmaktadır. Heller'in yönteminde kimyasal formülü 1 ile verilmiş Aberchrom 540 bileşiği yukarıda sözü edilen dalgaboyu aralığında

aydınlatıldığında 2 haline dönüşmektedir. Reaksiyon geri dönüşlü olup, 2'nin 494 nm de absorpsiyonu vardır ($\epsilon=7.8$ l/mol cm, $\Phi= 0.2$) [73].



5.10^{-3} M Aberchrome 540 bileşiminin tolendeki çözeltileri xenon lambayla aydınlatmanın yapıldığı filtre kombinasyonları kullanılarak belirli sürelerde aydınlatılmış, aydınlatma sonunda 494 nm de oluşan absorpsiyon ölçülmüştür. Bu absorpsiyon artışından kullanılan ışığın intensitesi birim zamandaki foton sayısı cinsinden hesaplanmıştır.

Aktinometri, fotoiletkenlik ölçümlerinin yapıldığı koşullarda çözelti veya Aberchrome bileşiminin polimetilmetakrilatla hazırlanmış filmlerinde yürütülmüştür.

4.8. FOTOİLETKENLİK ÖLÇÜMLERİ

Plastik maddelerin günlük yaşamda ve endüstriyel kullanımında elektrostatik yüklenme olmakta ve bu elektrostatik yükler çeşitli engeller oluşturmaktadır. Üretimin çeşitli aşamalarında kuvvet etkisinden dolayı ortaya çıkan çekme ve itmeler tozları çekerek pnömatik boru donanımı aktarılan maddeyle tıkanabilmekte veya yük boşaltımında oluşan kıvılcımlar fotoğraf filmlerini yok edebilmekte; bilgisayar , regülatör ve alarm düzeneklerinde yanlış sinyal kaynaklarını oluşturabilmektedir. Yoğun elektrostatik boşalım sonucu tehlikeli durumlar ortaya çıkabileceğinden bu yüklerin ölçülmesi gerekmektedir. Tüm yukarıda sayılan etkiler bir elektrometre ile ölçülerek gerekli önlemler alınabilir.

Polisilanların fotoiletkenlik ölçümleri Polystat marka bir elektrometreyle gerçekleştirilmiştir.

Bu elektrometreyle yük taşıyıcı veriminin saptanması için yüklenen yüzey voltajının aydınlatma sonucu azalmasının hassas bir şekilde izlenmesi gerekmektedir. Polystat gerekli fiziksel ve elektriksel düzeneklerle donatılarak fotoiletkenlik ölçümlerinin yapılmasına uygun hale getirilmiştir.

Ölçümü yapılan polisilanlar örnek tutucular üzerine ince tabaka filmleri halinde kaplanarak kullanılmıştır. Bu film hazırlama bölümünde ayrıntılı olarak anlatılmıştır. Örnek tutucular çelik malzemeden üretilmiştir. Elektrometre gövdesi üzerine bir optik eksen oturtularak aydınlatma bu eksen üzerine monte edilen Xenon-lambadan yapılmıştır. Mercekten yayılan ışık bir ayna yardımıyla örnek üzerine dik olarak yansıtılmış, gerekli filtreler yardımı ile örnek istenilen dalga boyu aralığında aydınlatılmış ve intensitesi ayarlanmıştır. Çelik tutucu üzerindeki örnek elektrometre içindeki dönen disk üzerine oturtulmuştur. Polisilanın elektrikle yüklenmesi negatif veya pozitif olma üzere Polystat içine monte edilmiş corona (iğne) voltaj kaynağı ile gerçekleştirilmiştir. Örnek, rotasyon sırasında corona voltaj ile karanlıkta yüklenmekte, aynı anda yüklenen voltaj şiddeti elektrometre çıkışına bağlanan bir osiloskop yardımı ile izlenebilmektedir. Yüksek voltaj ile örnekte yük taşıyıcıları oluşturulması çeşitli elektrik alan şiddetleri göz önüne alınarak yapılmıştır, yani örnek her ölçümde değişik yüzey voltajı uygulanmıştır.

Ölçümlerde Tektronix 7633 marka bir osiloskop, 7A15A model bir yükseltici ve 7B53A Dual Time Base eklentileri ile kullanılmış, osiloskop sinyallerinin çıkışı özel olarak üretilmiş Tektronix C-52 marka bir osiloskop kamerası kullanılarak fotoğraflar halinde alınmıştır.

Ölçüm prensibi kısaca polimer örneğinin yüzey yükünün ışık etkisi ile olan değişimine dayanmaktadır. Dönen plaka üzerine oturtulmuş olan polimer örneği kondansatörün bir plakasını oluşturmakta ve bunun kapasitesi de elektrostatik olarak bir yükseltici ve osiloskop yardımıyla ölçülmektedir. Örnek ölçüm öncesinde corona yüklemesi ile elektriksel olarak yüklenmektedir. Polimer yüksek yalıtkan özelliklere sahip olduğu sürece örneğin yüzey potansiyeli çok yavaş olarak değişmektedir. Dönen disk üzerindeki örnek aydınlatıldığında fotoiletkenlik söz konusu ise yüzey potansiyeli azalmakta ve yük taşıyıcıların verimi aşağıdaki denklem ile hesaplanabilmektedir.

$$\Phi(YT) = \frac{\epsilon\epsilon_0}{eLI} \left(\frac{dU}{dt} \right)_{t \rightarrow t_0} \text{ (birim yük/foton)} \quad (4.2)$$

ϵ : polimerin dielektrik sabiti

ϵ_0 : vakum dielektrik sabiti, $8.84 \cdot 10^{-14}$ F/cm

e : $1.6 \cdot 10^{-19}$ C/birim yük

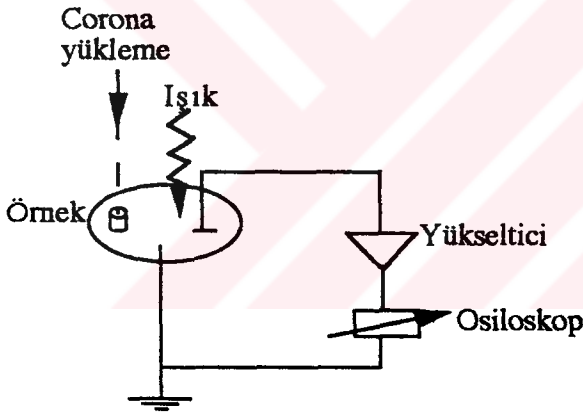
L : örnek kalınlığı (cm)

U : yüzey potansiyeli (V)

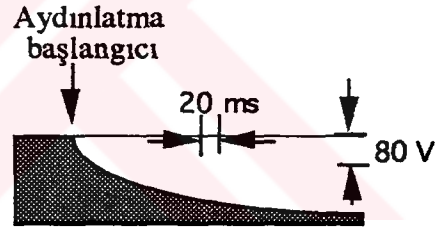
I : ışık şiddeti (foton/cm².s)

t : aydınlatma başladıktan sonra t_0 arası geçen süre

Şekil 4.3 de elektrofotografik ölçüm şematik olarak gösterilmektedir. Şekil 4.4 ise aydınlatma süresinin fonksiyonu olarak yüzey yükü azalmasını göstermektedir.



Şekil 4.3 Elektrofotografik ölçüm şeması



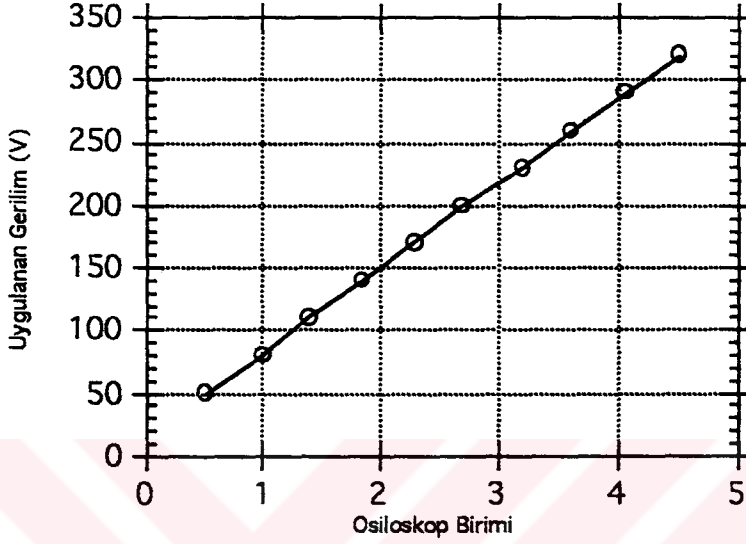
Şekil 4.4 Ölçüm sonuç grafiği

Osiloskop kamerası ile alınan ölçüm fotoğraflarından yük taşıyıcı verim hesapları yapılmıştır.

Düzeneğin her ölçümde seçilen tüm sınır değerleri için kalibre edilmesi gerekmektedir. Bu amaçla bir yüksek gerilim kaynağı kullanılmış, dönen disk üzerinde bulunan örnek tutucu, iletken metal yerine, yalıtkan bir teflon parça üzerine oturtularak yüksek gerilim kaynağından gönderilen voltajla yüklenmiştir. Yüklenen voltajın osiloskopta görülen çıkışı izlenen osiloskop birimlerine karşı grafiğe alınarak gerçek yüzey voltaj çıkışı belirlenmiştir.

Kalibrasyonlar Emetron EHV 1500/10 marka yüksek voltaj kaynağı ve buna paralel olarak bağlanan Voltcraft M 3650B marka ölçü aleti kullanılarak yapılmıştır.

Şekil 4.5 de örnek olarak seçilen bir kalibrasyon eğrisi görülmektedir.



Şekil 4.5 Kalibrasyon eğrisi örneği

Uygulanan voltaj-osiloskop çıkışı değerleri grafiğe alındığında değişimin doğrusal olduğu gözlenmekte, burdan yola çıkılarak örneğe uygulanan gerçek voltaj ve bu voltajın aydınlatmayla değişimi hesaplanabilmektedir.

Hesaplamalarda kullanılan osiloskop fotoğrafı Şekil 4.6 de şematik olarak gösterilmiştir. Ayrıca kullanılan denklemler şöyle sıralanabilir:

Kalibrasyon eğrisi denklemi $y = q + kx$ alındığında,

$$U_0 = \frac{h/c}{k} + q \quad (4.3)$$

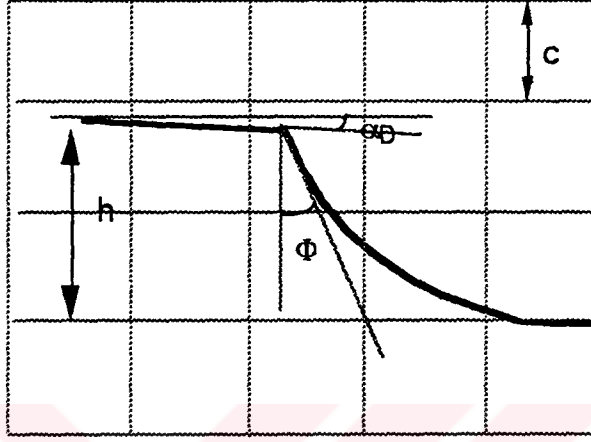
aydınlatma anında örnek üzerine uygulanmış voltaj (4.3) denkleminde hesaplanabilir.

Bu voltajın zamana göre değişimi ise,

$$\frac{\Delta U}{\Delta t} = \frac{k}{r_t} (\tan \alpha - \tan \alpha_D) \quad (4.4)$$

dir. Burda r_t birim ölçüm süresidir.

$\alpha = 90 - \phi$ olup, α_D , karanlıkta yüzey voltajının azalma açısıdır. c osiloskop fotoğrafında görülen birim karelerin gerçek ölçüsünü göstermektedir.



Şekil 4.6 Osiloskop fotoğrafı örneği

Bu değerler 4.2 denkleminde yerine oturtularak çeşitli alan şiddetleri için yük taşıyıcı verimi hesaplanmıştır.

Elektriksel alan şiddeti E ölçüm anında örnek üzerine uygulanan voltajın örnek kalınlığına olan oranı olup,

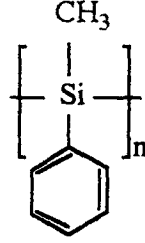
$$E = \frac{U_0}{L} (\text{V/m}) \quad (4.5)$$

bağıntısından hesaplanabilir.

5. SONUÇLAR

5.1. POLİMERLERİN KARAKTERİZASYONU

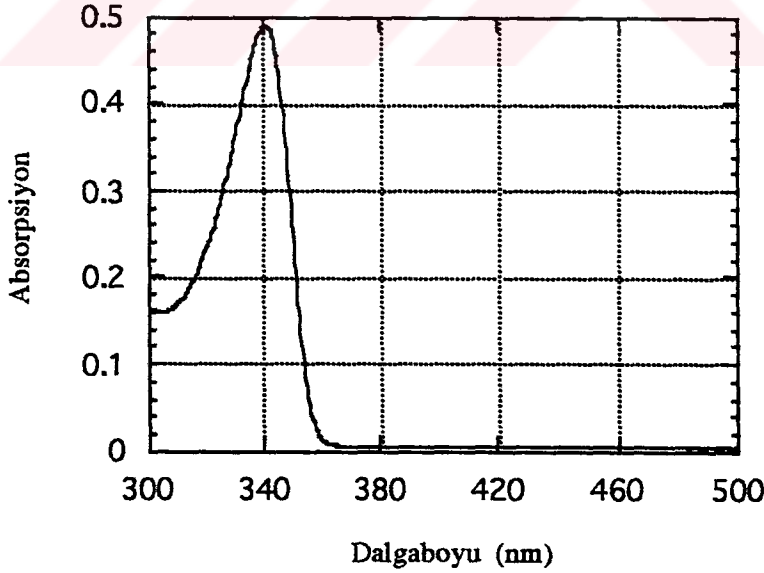
5.1.1. Polimetilfenilsilan karakterizasyonu



Yukarıda kimyasal formülü görülen polimetilfenilsilan (PMPSi) 4.2.2. bölümünde anlatıldığı gibi sentez edilmiş, polimerin karakterizasyonu UV- ve IR- spektrumları alınarak yapılmıştır.

Sentez sırasında monomer katımı sonunda kaynatma aşamasında koyulaşan karışımın rengi açılarak beyaza dönüşmüştür. Elde edilen polimer beyaz renkli olup toz halindedir.

PMPSi'nin toluen içindeki $5 \cdot 10^{-5}$ M çözeltisinin UV-spektrumu Şekil 5.1'de gösterilmiştir.



Şekil 5.1 PMPSi UV-absorpsiyon spektrumu

PMPSi filmlerinde de aynı spektrumu vermektedir.

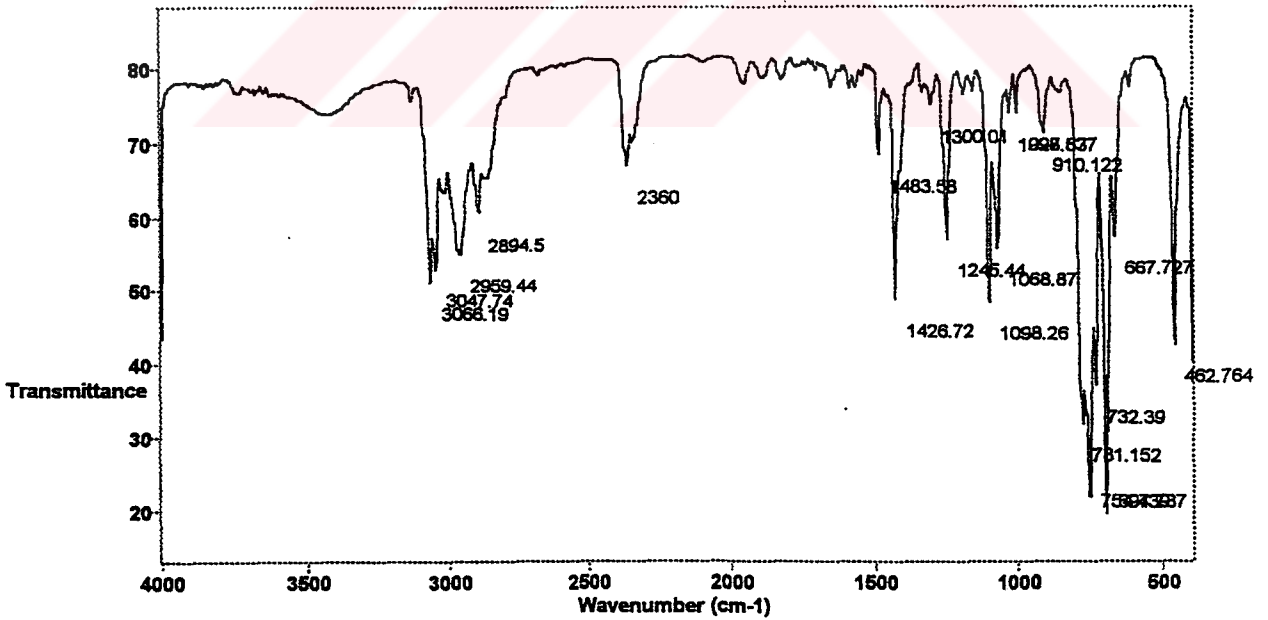
Spektrumda absorpsiyonun maksimum olduğu dalga boyu 340 nm`dedir. Bu dalga boyunda gözlenen pik polisilan absorpsiyon pikidir. Bu değer literatürde verilenle uyum içindedir [44].

Polisilanla ilgili çalışmalarda belirtildiği gibi PMPSi sentezinde de verimin düşük olduğu gözlenmektedir [10]. Koşullar aynı tutulmasına rağmen farklı sentezlerde farklı verimler alınmıştır. Verimler %15-%30 arasında değişmektedir.

Yapılan sentezlerde alınan her ürün için, jel geçirgenlik kromatografisi yöntemi ile polistiren standartlarına karşı ortalama molekül ağırlığı tayini yapılmıştır. Bu sentezler sonucu elde edilen polimerlerin ortalama molekül ağırlıkları 10000-60000 arasındadır. Alınan ürünlerin ortalama molekül ağırlığı dağılımlarının genellikle bimodal olduğu saptanmıştır. Polimerin eterle kaynatılması sonucunda oluşan oligomerler uzaklaştırılarak monomodal dağılım sağlanmıştır.

Işık saçınımı yöntemiyle bu polimerin molekül ağırlığı $1.2 \cdot 10^5$ olarak bulunmuştur.

Şekil 5.2`de PMPSi`n IR-spektrumu görülmektedir.



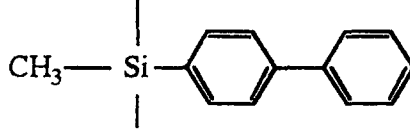
Şekil 5.2 PMPSi IR-spektrumu

Karakteristik IR-pikleri:

2970, 2992, 3047, 3066 cm^{-1} CH (fenil) gerilme; 1426 cm^{-1} Si- fenil; 1245 cm^{-1} SiMe deformasyon; 1062, 1098 cm^{-1} Si-fenil; 753 cm^{-1} Si-C gerilme; 696 cm^{-1} Si-Si gerilme; 462 cm^{-1} Si-Si

5.1.2. Polibifenilmetilsilan karakterizasyonu

Polibifenilmetilsilan



temel biriminden oluşan bir polimer olup, bu polimerin karakterizasyonu da UV- ve IR-spektrumlarından yola çıkılarak yapılmıştır.

Reaksiyon sırasında bifenilmetildiklorsilanın sodyum-dispersiyonu içine damlatılmasından sonra renk açıldığında karışım sarımsak bir renk almaktadır. Polimerleşme sonucu izole edilen polimer sarı renkli olup toz halindedir.

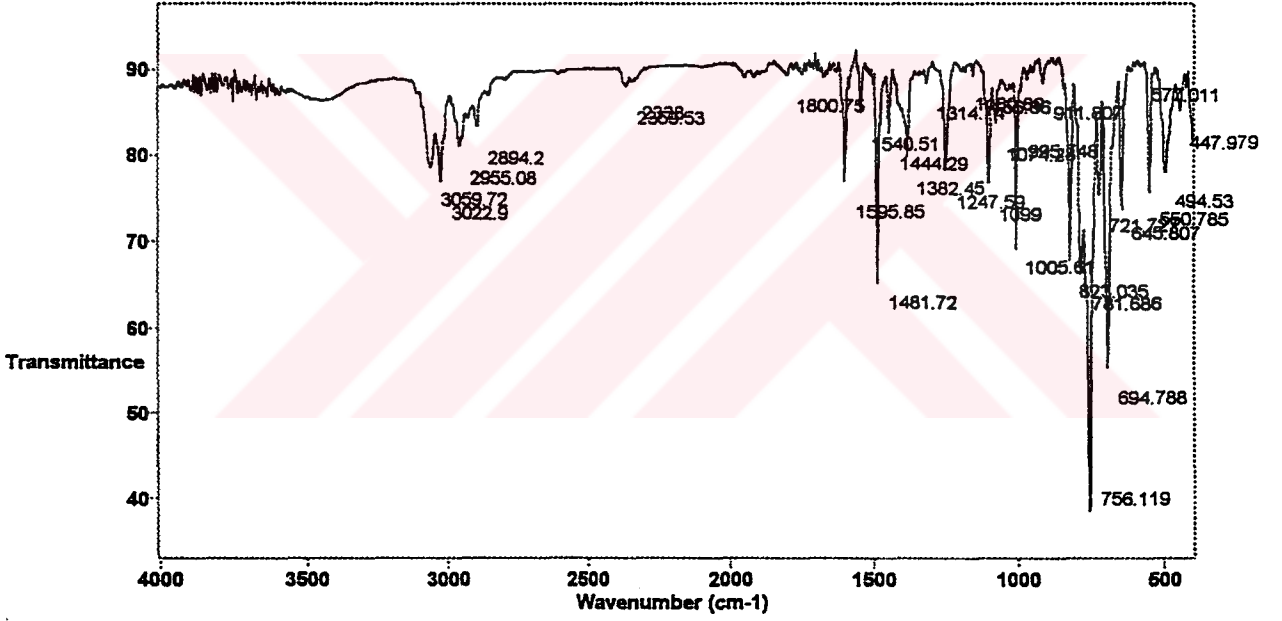
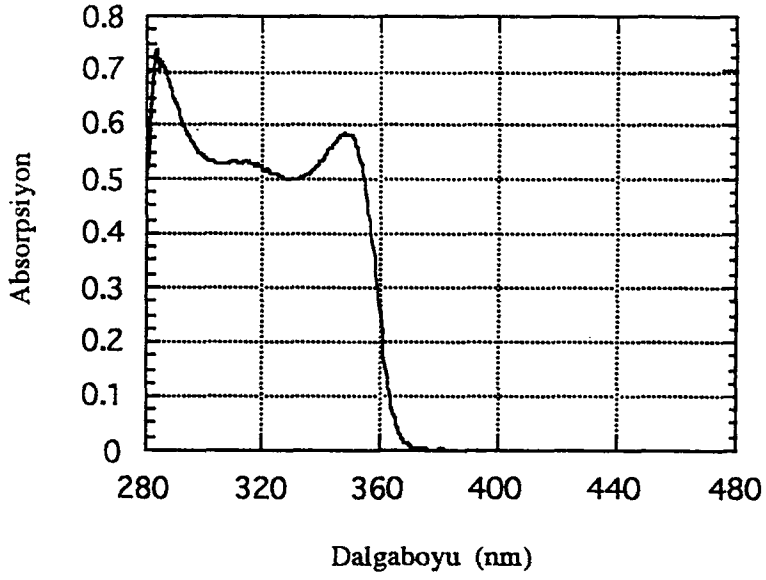
Bu sarı renk absorpsiyon spektrumunda da kendini maksimum absorpsiyon pikinin kırmızıya kayması şeklinde göstermekte olup, 380 nm`lere kadar hafif absorpsiyon gözlenmektedir. Miller ve çalışma grubu polimerde bulunan aril gruplarının sayısının absorpsiyon spektrumunu değiştirdiğini bildirmekte, artan aril grubu sayısının polimerin maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyunu görünür şekilde kızıla kaydırıldığını söylemektedir ([45]. Bu durum Tablo 2.2`de gösterilmiştir.

Şekil 5.3`de PBMSi`in toluende alınmış UV-spektrumu görülmektedir.

Bu spektrumda iki adet maksimum absorpsiyon dalga boyu göze çarpmakta olup, bunlardan 310 nm`de gözlenen pik bifenil grubu absorpsiyonuna aittir. 345 nm`deki pik polisilanın absorpsiyon pikidir.

Şekil 5.4`de PBMSi`in IR-spektrumu görülmektedir. Spektrum polimerin KBr tableti üzerine yapılmış filminden alınmıştır.

PBMSi ve PMPSi birbirlerine yapı olarak benzediklerinden PBMSi ve PMPSi`in IR-spektrumları çok benzerlik göstermektedir. Sadece 400-600 cm^{-1} olan bölgede belirgin bir farklılık göze çarpmaktadır. PMPSi`in 460 cm^{-1} `deki keskin tek pikine karşılık PBMSi`de bu bölgede üç ayrı pik bulunmaktadır.



Şekil 5.4 PBMSi IR-spektrumu

Karakteristik IR-pikleri:

2955, 3022, 3059 cm^{-1} CH (fenil) gerilme; 2894 cm^{-1} CH_3 gerilme; 1247 cm^{-1} SiMe deformasyon; 1074, 1099 cm^{-1} Si-fenil; 756 cm^{-1} Si-C gerilme; 694 cm^{-1} Si-Si gerilme; 447, 494, 550 cm^{-1} Si-Si.

PBMSi sentezinde reaksiyon şiddeti hep aynı oranda olmakta, çeşitli sentezlerden alınan verimler farklılık göstermemektedir.

Sentezler sonucu izole edilen polimerlerin ortalama molekül ağırlıkları jel geçirgenlik kromatografisi yöntemi ile polistiren standartları esas alınarak saptanmıştır. Ortalama molekül ağırlıkları 50000 civarındadır.

Işık saçınımı yöntemiyle toluen çözeltisinde ($dn/dc = 0.297\text{ml/g}$) molekül ağırlığı için $1.6 \cdot 10^5$ değeri bulunmuştur.

Sonuç olarak PMPSi ve PBMSi sentezleri esnasında birtakım farklılıklar göze çarpmaktadır:

⇒ Sentezler sonucu izole edilen PMPSi beyaz, PBMSi ise hafif sarı renklidir.

⇒ PBMSi sentezlerinde alınan verim PMPSi sentezine oranla daha yüksektir.

⇒ PBMSi sentezi sonunda polimer toluen içinde şeffaf bir çözelti olarak bulunmaktadır, bu polimerizasyon sırasında çapraz bağlı polimer oluşmadığının bir göstergesidir. Santrifüjleme esnasında görünür hiçbir kalıntı olmamaktadır. PMPSi sentezinde ise genelde %5 oranında çözünmeyen polimer oluşmaktadır.

⇒ Jel geçirgenlik kromatografisi yöntemiyle molekül ağırlığı tayini yapılırken PBMSi monomodal bir ortalama molekül ağırlığı göstermekte olup, PMPSi bimodal bir ortalama molekül ağırlığı dağılımına sahiptir.

⇒ PBMSi sentezi PMPSi sentezine daha tekrarlanılabilir olup, gerek verim gerekse moleküler ağırlık yönünden sapma genişliği %10 kadardır. PMPSi sentezinde ise çok sayıda yapılan sentezlerin karşılaştırılmasından bu sapmanın %50 civarında olduğu söylenebilir.

5.1.3. Kopolimerlerin karakterizasyonu

Denel bölümde açıklandığı gibi metilfenilsilil ve bifenilmetilsilil birimlerinden oluşan çeşitli kopolimer sentezleri yapılmıştır. Metilfenildiklorsilan ve bifenilmetildiklorsilan monomerleri değişik oranlarda karıştırılarak monomer olarak kullanılmış, oluşan kopolimer bileşimleri ve ürünün niteliği ^1H NMR spektroskopisi yöntemiyle saptanmıştır.

Kopolimerizasyon reaksiyonları da homopolimerizasyon reaksiyonlarının yürüyüşünü göstermiştir. Reaktant olarak alınan monomer oranları reaksiyon sonunda oluşan kopolimer bileşimi ile karşılaştırılarak polimerizasyonun yürüyüşü incelenmiştir.

Çalışmanın amacı polisilanların fotoiletkenliklerinin incelenmesiyle ilgili olduğundan ve PMPSi ile PBMSi homopolimerlerinin fotoiletkenlik ölçümleri yürütülmüş olduğundan çeşitli bileşimlerde bu monomerleri içeren kopolimerler sentez edilerek kopolimer fotoiletkenlikleri adı geçen homopolimerlerle karşılaştırılmıştır.

Miller bazı homopolimerlerin uygun özelliklere sahip olmadığından ancak istenilen özelliğe sahip bu birimi içeren kopolimerlerin üretilebileceğinden bahsetmiştir(59).

Tablo 5.1`de sentez edilen homo- ve kopolimerlerle ilgili bazı veriler gösterilmektedir.

Polimer	MePh/BiPh reaktant	%Ham verim	MePh/BiPh ürün	Ort. mol. ağırlığı	Max abs. λ
PMPSi	0	25	-	27000	337
Kop1	2	64	1.9	24600	340
Kop 2	1	65	1.08	80300	341
Kop 3	0.5	81	0.2	34600	343.8
PBMSi	0	80	-	59000	344.6

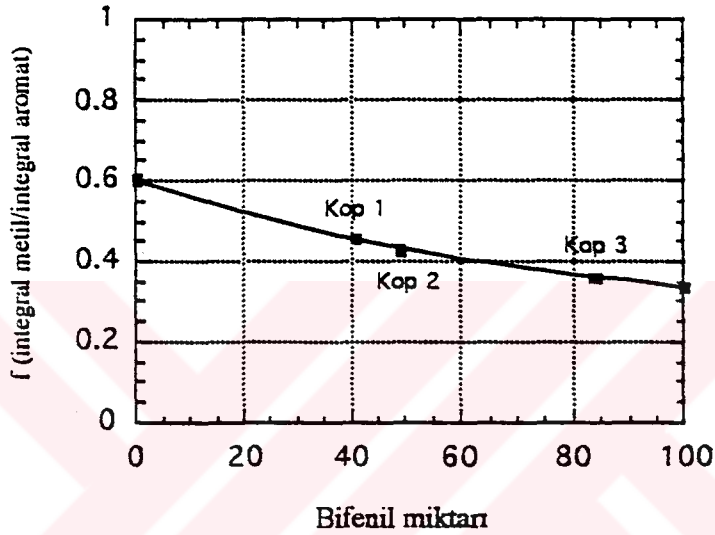
Tablo 5.1 Homopolimer ve kopolimer özellikleri

Tablo homopolimer PMPSi`dan başlanarak monomer oranları değiştirilerek elde edilmiş kopolimerler ve PBMSi homopolimerinin bazı özelliklerini içermektedir. Ürün için belirlenen fenil/bifenil oranı ^1H NMR yöntemiyle belirlenmiş, ortalama molekül ağırlıkları ise polistiren standartları esas alınarak jel geçirgenlik kromatografisi yöntemiyle saptanmıştır. Tabloda polimerlerin UV-spektrumundaki maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyu da yer almaktadır.

Homopolimerler esas olarak alınıp karşılaştırıldığında PBMSi`ın PMPSi`a oranla daha yüksek dalgaboyunda maksimum absorpsiyona sahip olmasının yanında, kopolimerlerin absorpsiyon maksimumlarının da bileşimlerindeki bifenil miktarlarına göre değiştiği görülmektedir. Kopolimerin bileşimiyle maksimum absorpsiyon yaptığı dalgaboyu arasında doğrusal bir ilişki vardır. Polisilan bandının absorpsiyon maksimumundaki kayma, PBMSi`da σ - π konjugasyonunun PMPSi`a oranla daha iyi olduğu şeklinde açıklanabilir. Bununla birlikte büyük bifenil kütlesi nedeniyle daha zikzak yapı oluşumu da bu kaymaya neden olabilir.

Bilindiği gibi ^1H NMR spektrumları kopolimerlerin bileşimlerinin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Alınan NMR spektrumlarından molekül ağırlığı artışıyla sinyallerin genişlediği ve metil pikinin triplet haline dönüştüğü görülmekte, pikler geniş olmaları nedeniyle fazla bir anlam taşımamaktadır.

PMPSi ve PBMSi homopolimerlerinin NMR spektrumları karşılaştırıldığında aromatik bölgede (6.0-7.5ppm) belirgin bir farklılık göze çarpmaktadır. PMPSi'da 1.2ppm civarında çok geniş olarak görünen pik, PBMSi'da sivri bir pikin alanında üstüste gelerek geniş bir pik göstermektedir.



Şekil 5.5 ^1H NMR ile kopolimer bileşimi belirlenmesi

Bu karakteristik durum kopolimerlerde de görülmekte olup, bu sivri pikin büyüklüğü polimerdeki bifenil konsantrasyonuna karşılık gelmektedir.

^1H NMR spektrumlarıyla kopolimer bileşimleri saptanmış ve sonuçlar Şekil 5.5'de gösterilmiştir [83].

PMPSi ve PBMSi birbirlerine yapı olarak benzediklerinden IR-spektrumlarındaki farklılıklar da o ölçüde azdır. Homopolimerlerin IR-spektrumlarında görülen pikler kopolimerlerde de göze çarpmaktadır.

5.1.4. Karışımlarda yapılan denemeler

Çalışmada yalnız başına polisilanların fotoiletkenliği yanında, polisilan ve küçük molekül ağırlıklı organik katkı maddelerinin karışımlarının fotoiletkenlikleri de

incelenmiştir. Bu katkı maddeleri fotoiletkenliği arttırmak ve polisilan stabilizasyonunu sağlamak amacıyla kullanılmıştır. Polisilanların ışık etkisiyle degradasyona uğradıkları bilinmektedir. Görünür bölgede absorpsiyon yapan bileşikler; siyano ve/veya kloro grubu içeren kinon türevleri, elektron akseptör özelliklere sahip maddeler aditif olarak alınarak bu maddeleri belirli oranlarda içeren polisilan karışımlarından filmler hazırlanmıştır.

Fotoiletkenlik ölçümlerine geçmeden önce bu maddelerin çözücü içinde yalnız başına ve polisilanla birlikte davranışları incelenmiştir. Böylelikle polisilan ile katkı maddesi arasında herhangi bir reaksiyon gerçekleşip gerçekleşmediği saptanmıştır.

Bu amaçla düşük konsantrasyonda hazırlanan polisilan ve katkı maddeleri çözeltilerinin UV-absorpsiyon spektrumları alınarak spektrumlar polisilan+katkı maddesi çözeltisinin spektrumlarıyla karşılaştırılmıştır. Denemeler belirli aralıklarla tekrarlanarak, zaman içinde gözlenebilecek değişimler saptanmıştır. Film hazırlama sırasında polimerin gerçek anlamda çözünmesi zaman almaktadır.

Katkı maddesi olarak kullanılan elektron akseptör maddelerden kısaca bahsedilmişti. Burada kullanılan bileşikler ele alınarak polisilanla olan davranışları incelenecektir.

Tetraklorbenzokinon (Kloranil)

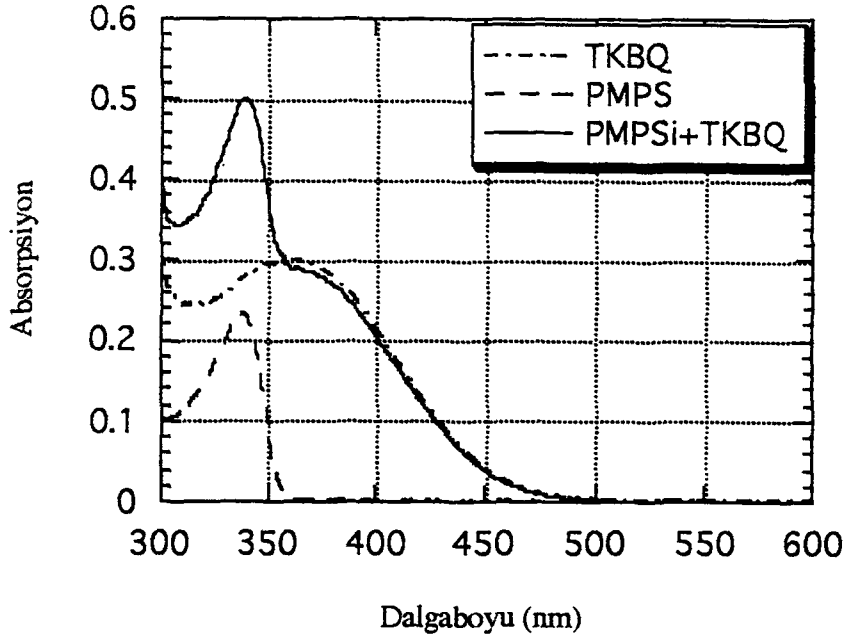
Kimyasal formülü Tablo 4.1'de gösterilmiş olan 2,3,5,6-tetraklor-p-benzokinon (TKBQ) $\lambda=360$ nm de maksimum absorpsiyona sahiptir. Bileşik toluende çözünmektedir.

Bu katkı maddesinin PMPSi ve PBMSi ile olan karışımlarının toluendeki çözeltileri hazırlanarak bu çözeltilerin UV-absorpsiyon spektrumları alınmıştır. Çözeltide yapılan denemelerde konsantrasyonlar spektrumlardaki değişiklikleri gözleyebilecek şekilde tutulmuştur.

Karışım spektrumunda katkı maddesinin absorpsiyon yaptığı dalgaboyunda polisilan ve katkı maddesi piklerinin toplam olarak ortaya çıktığı görülmektedir.

Şekil 5.6'da $1.6 \cdot 10^{-5}$ M PMPSi çözeltisi, $2.9 \cdot 10^{-5}$ M TKBQ çözeltisi ve bu çözeltilerin karışımlarının toluendeki absorpsiyon spektrumları görülmektedir.

Optik absorpsiyon spektrumları ölçümleri belirli zaman aralıklarıyla tekrarlandığında karışım çözeltisinin spektrumunda bir değişim olmadığı gözlenmektedir.



Şekil 5.6 PMPSi, TKBQ ve PMPSi+ TKBQ çözeltileri abs. spektrumları

Elektron akseptör maddeler yük transfer kompleksi (charge transfer kompleks) oluşturma eğilimindedirler. Bu amaçla PMPSi ve PBMSi'ın TKBQ ile olan karışımlarının kuvarz plakalar üzerine çok ince ($0.1\mu\text{m}$) filmleri hazırlanarak denemeler tekrarlanmış, denemelerde fotolitkenlik ölçümleri için esas alınan konsantrasyon oranı kullanılmıştır. Karışım çözeltisinden belirli zaman aralıklarıyla hazırlanan filmlerin absorpsiyon spektrumları incelendiğinde 48 h sonunda 400 nm üzerinde yeni bir pik oluşumu sözkonusudur.

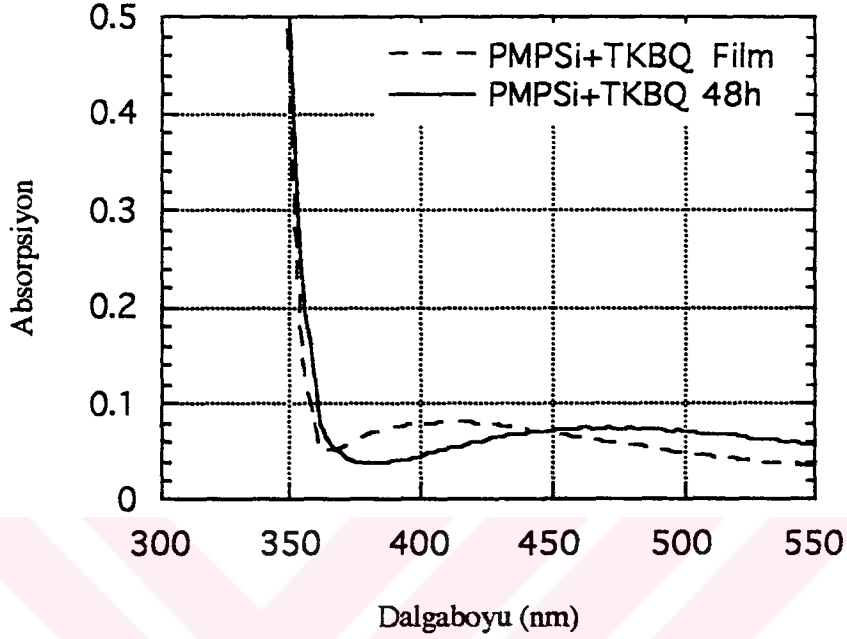
Şekil 5.7 de PMPSi+%1.13 TKBQ filmlerinin absorpsiyon spektrumlarının zamanla değişimi gösterilmiştir.

1- Nitropiren

Polisilanlar UV-bölgede aydınlatıldıklarında degradasyona uğramaktadırlar [44]. Polisilanın ışıkla olan degradasyonunu önlemek düşüncesiyle görünür bölgede absorpsiyonu olan 1-nitropiren (NP) katkı maddesi olarak seçilmiştir. Bu maddenin 450 nm 'ye kadar absorpsiyonu bulunmaktadır.

Şekil 5.8'de $1.6 \cdot 10^{-5}$ M nitropiren çözeltisi, $5 \cdot 10^{-5}$ M PMPSi çözeltisi ile bunların karışım çözeltisinin toluendeki absorpsiyon spektrumları gösterilmiştir. Aynı

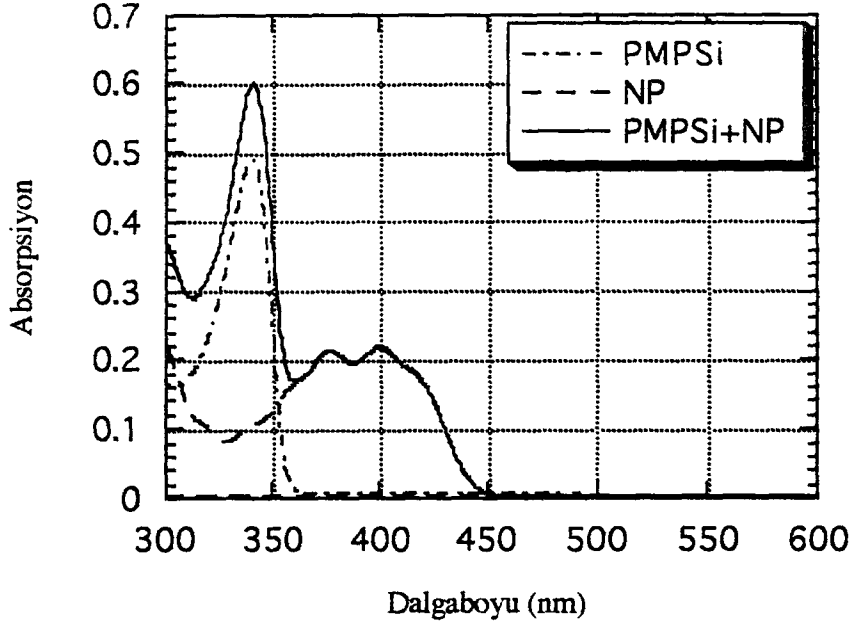
çözeltilerin belirli süreler sonunda alınan absorpsiyon spektrumlarında zaman içinde bir değişim olmadığı görülmüştür.



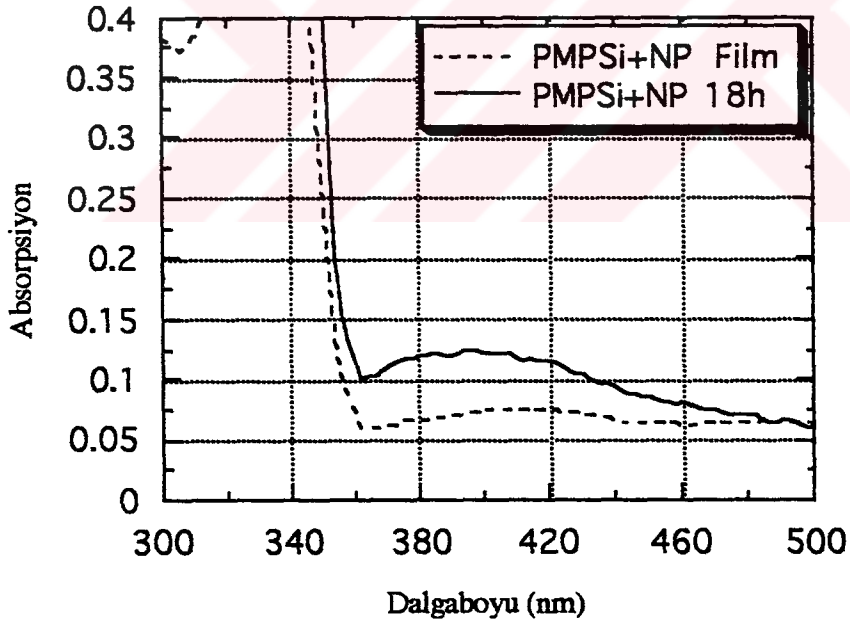
Şekil 5.7 PMPSi+TKBQ karışım filmlerinin spektrumlarının zamanla değişimi

Bu denemeler maddenin polisilanla hazırlanmış ince filmlerinde tekrarlanarak kuvarz üzerine hazırlanmış filmlerin absorpsiyon spektrumları alınmış, burda da PMPSi+kloranil karışımında olduğu gibi zaman içinde nitropiren absorpsiyon pikinin hafifçe kırmızıya kaydığı belirlenmiştir.

PMPSi ve NP çözeltilerinin karıştırıldığı anda hazırlanan film ile karıştırma yapıldıktan 18 h sonra hazırlanan filmin absorpsiyon spektrumları Şekil 5.9'da görülmektedir.



Şekil 5.8 PMPSi, NP, PMPSi+NP çözeltileri absorpsiyon spektrumları



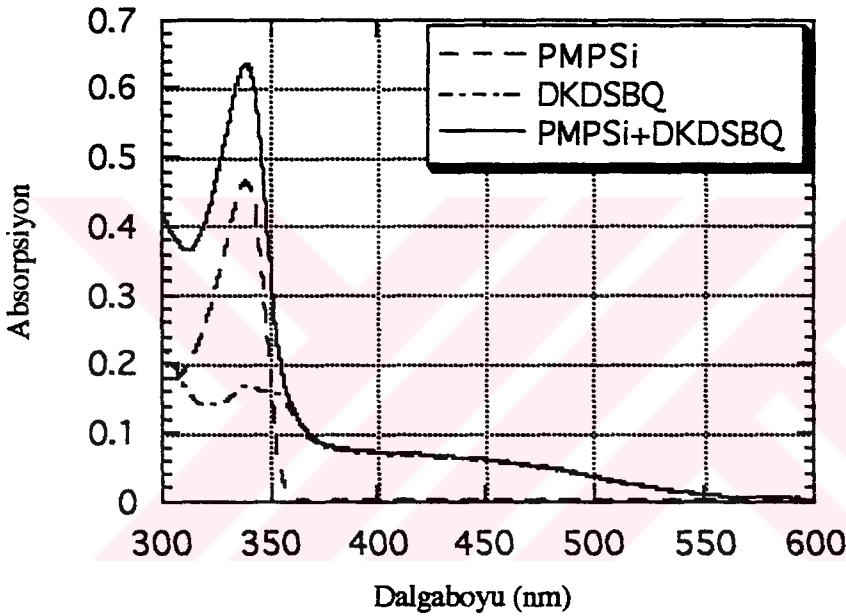
Şekil 5.9 PMPSi+NP filmlerinin absorpsiyon spektrumları

PMPSi'nin NP ile hazırlanan karışımlarının fotoiletkenlikleri nitropirenin görünür bölgede absorpsiyon yaptığı dalgaboyu aralığında incelenmiş olup, yeni pik oluşumu bu açıdan önem taşımamaktadır.

2,3-Diklor5,6-disiyan-p-benzokinon

PMPSi'nin diklordisiyan-p-benzokinon (DKDSBQ) ile oluşturduğu karışımın toluendeki çözeltisi hazırlanarak absorpsiyon ölçümleri yapılmıştır.

$7.5 \cdot 10^{-5}$ M DKDSBQ, $6.6 \cdot 10^{-5}$ M PMPSi ve karışım çözeltisinin absorpsiyon spektrumları Şekil 5.10'da gösterilmiştir.



Şekil 5.10 PMPSi, DKDSBQ ve karışım çözeltileri absorpsiyon spektrumları

Spektrumlarda zaman içinde bir değişiklik olmamaktadır. Bununla birlikte film hazırlamak üzere seçilen konsantrasyonlar ile çalışma yapılırken gözle fark edilen bazı değişiklikler nedeniyle denemeler CH_2Cl_2 de yürütülmüş, katkı maddesinin çözeltide kararlı olmadığı saptanmıştır.

Ayrıca film hazırlamak için yapılan çözeltilerde polimerin toluendeki çözeltisinin katkı maddesinin toluendeki çözeltisi ile karıştırılması zaman içinde bulanma ve jel şeklinde bir çökelti oluşumu ile sonuçlanmaktadır. Bu durum katkı maddesi ile polimer arasında bir reaksiyon oluşumunun sözkonusu olduğunu göstermektedir.

5.2. FOTOİLETKENLİK ÖLÇÜMLERİ

Polisilanlar uygun elektronik yapıları nedeniyle fotoiletkenlik göstermekte, polimetilfenilsilan için yük taşıyıcı kuvantum veriminin 0.01e ulaştığı bildirilmektedir [9]. Bu çalışmada polisilanların fotoiletkenliği xerografik yöntem kullanılarak araştırılmıştır.

5.2.1. Polimetilfenilsilan fotoiletkenliği

Xerografik ölçümlerde ortalama molekül ağırlığı (GPC, polistiren st.) 50000 civarında olan PMPSi`dan 2-4 µm kalınlığında çelik örnek tutucu üzerine hazırlanan filmler kullanılarak, çeşitli alan şiddetleri için yük taşıyıcı kuvantum verimleri belirlenmiştir.

Ölçümler sırasında aydınlatma için iki dalgaboyu seçilmiştir. PMPSi`ın maksimum absorpsiyon yaptığı dalgaboyunda aydınlatma 339 nm de %38 geçirgenliğe sahip girişim filtresi kullanılarak yapılmıştır. Bu dalgaboyu dışında 254 nm`de yayılan ışıkla da fotoiletkenlik ölçümleri yapılarak yük taşıyıcı kuvantum veriminin elektriksel alan şiddeti ile olan değişimi incelenmiştir. Ölçümlerde 254 nm de %28 maksimum yüzde geçirgenliğe sahip girişim filtresi kullanılmıştır.

PMPSi bu çalışmada ana polimer olarak seçilmiştir. Çalışmadaki tüm ölçümler PMPSi esas alınarak yürütülmüştür.

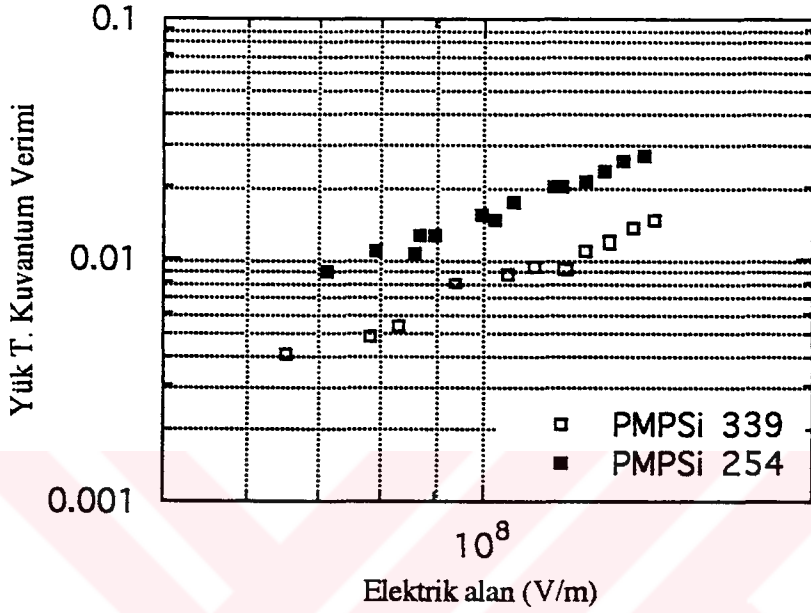
Şekil 5.11`de PMPSi`ın 254 ve 339 nm`de yayılan ışıkla yapılan ölçümlerinde alınan sonuçlar gösterilmiş olup, Tablo 5.2`de bazı değerler verilmiştir.

Grafikte eksenler logaritmik olarak seçilmiştir. x-ekseninde elektriksel alan şiddeti, y-ekseninde yük taşıyıcı kuvantum verimleri logaritmik olarak gösterilmiştir. Yük taşıyıcı kuvantum verimi değerleri elektriksel alanın artışı ile artmaktadır. Literatürde de bu durum saptanmıştır [74]. Bunun yanı sıra yük taşıyıcı kuvantum verimi 254 nm`de yapılan aydınlatmalarda 339 nm`de yapılan aydınlatmalara oranla iki misli daha yüksek değerlere ulaşmaktadır.

Ölçüm sonuçları değişik sentezlerden izole edilen polimerlerde aynı düzeyde bulunmuştur. Ölçümler tekrarlanılabilir niteliktedir.

Şekil 5.11 ve Tablo 5.2`de verilen yük taşıyıcı kuvantum verimi (YT-verimi) değerleri $I_{339} = 1.56 \cdot 10^{13}$ foton/cm²s, $I_{254} = 1.25 \cdot 10^{13}$ foton/cm²s yeğinlikte ışık altında alınmış olup, deneyler 295K`de yürütülmüştür. Ölçümü yapılan örnekler

gelen ışığı tamamen absorplamaktadırlar. Bu durum fotoiletken yalıtkan tabakanın kuvarz üzerine yapılmış eşit kalınlıktaki filmlerinin optik absorpsiyon spektrumlarından belirlenmiştir. Ölçülen örneklerde polisilan bozunmaya uğramamaktadır. PMPSi tabakasının dielektrik sabiti 2.7 olarak ölçülmüştür.



Şekil 5.11 PMPSi Fotoiletkenliği

E(V/m)	$\Phi(YT)_{339}$	$\Phi(YT)_{254}$
1 10 ⁸	0.0078	0.014
1.2 10 ⁸	0.010	0.020

Tablo5.2 PMPSi'nin yük taşıyıcı kuantum verimi değerleri

5.2.2. Polibifenilmetilsilan fotoiletkenliği

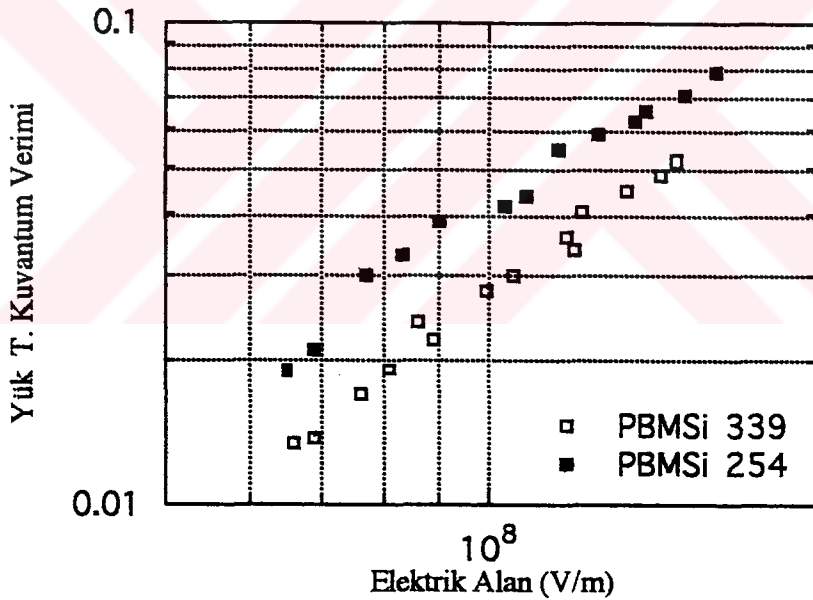
PMPSi'nin fotoiletkenlik araştırmalarında yük transportunun polimere bağlı yan gruplar içinde olması yerine, direkt olarak silisyum ana zinciri içinde gerçekleştiği saptanmıştır. Ancak aynı zamanda yan zincirinde aromatik halka içermeyen poli(metilsiklohegzilsilan) da araştırılmış, bu durumda polimerin oda sıcaklığında

PMPSi ile aynı drift mobiliteye sahip olmasına karşılık aynı elektriksel alanda dielektrik sabiti değerinin düşük olduğu görülmüştür [59].

Bu nedenlerle aromatik gruplar arası π -konjugasyonunun fotoiletkenlik üzerine etkili olabileceği düşünülerek PBMSi sentezlenmiş, fotoiletkenliği incelenmiştir. PBMSi iki adet aril grubuna sahip olması nedeniyle PMPSi`a oranla daha yüksek dalga boyunda maksimum absorpsiyona sahiptir.

Fotoiletkenlik çalışmaları PMPSi ana polimer olarak alındığından eşit koşullar altında sürdürülmüş, aydınlatmalarda PMPSi için seçilen dalga boyu aralıkları kullanılmıştır. PBMSi`m kapasite ölçümleri dielektrik sabiti değerinin değişmediğini ($\epsilon=2.7$) göstermiştir.

PBMSi için $\lambda= 339$ nm ile $\lambda= 254$ nm`lerde yayılan ışıkla yapılan aydınlatma sonucu ele geçen yük taşıyıcı kuvantum verimi değerleri Şekil 5.12`de gösterilmiş olup, bu şekilde ilgili bazı değerler Tablo 5.3`de verilmiştir.



Şekil 5.12 PBMSi Fotoiletkenliği

Sonuçlar tam logaritmik skala üzerinde gösterilmiştir. Grafikten 254 nm`de yapılan aydınlatma sonucu alınan YT-verimi değerlerinin 339 nm`deki aydınlatmaya göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Tablo 5.3`de verilen $\Phi(YT)$ değerleri 254 ve 339 nm`ler için PMPSi`m aynı alan şiddetinde hesaplanmış değerlerinden görünür

şekilde yüksektir. PBMSi`da da elektriksel alan şiddeti artışıyla YT-verimleri yükselmektedir.

E(V/m)	$\Phi(YT)_{339}$	$\Phi(YT)_{254}$
$1 \cdot 10^8$	0.028	0.042
$1.2 \cdot 10^8$	0.038	0.054

Tablo 5.3 PBMSi`in yük taşıyıcı kuvantum verimi değerleri

5.2.3. Polisilan karışımlarının fotoiletkenliği

Çalışmada polisilanların ana zincir bozunmasına karşı kararlı hale getirilmesi ve bunun yanında fotoiletken özelliklerinin iyileştirilmesi amaç olarak alınmıştır. Polisilanlar bu yönde film hazırlama sırasında küçük molekül ağırlıklı organik katkı maddeleri ile dope edilmişlerdir.

Polisilan + katkı maddesi karışımlarının fotoiletkenlik ölçümleri de önceki bölümde ana polimerlerde bahsedildiği şekilde yürütülmüştür. Karışım filmleri, katkı maddesi cinsine göre elektriksel olarak yüklenmiş ardından da bu filmler UV- ve/veya görünür bölgede aydınlatılarak karışımların fotoiletkenlikleri incelenmiştir. Karışımı oluşturan polimer ve katkı maddesinin karışım çözeltisindeki davranışlarından 5.1.4. bölümünde bahsedilmiştir.

Ayrıca bazı polimerler için katkı maddesi konsantrasyonları değiştirilerek de bazı denemeler yürütülmüş, fotoiletkenliğin katkı maddesi konsantrasyonuna göre değişimi saptanmıştır. Karışımların fotoiletkenlik sonuçları ana polimerler esas alınarak açıklanacaktır.

Karışımlarda kullanılan katkı maddelerinin konsantrasyonları monomer birimlerine göre mol yüzdesi şeklinde seçilmiştir. Örnek hazırlama şu şekilde gerçekleştirilmiştir:

Ağırlık yüzdesi olarak %16-20 arasında tartılan polimer($m_{Polimer}$), m_{KM} kadar katkı maddesi ile birlikte 1ml toluen içinde çözünmeye bırakılmış ve filmler denel bölümde anlatıldığı şekilde hazırlanmıştır.

Gerekli katkı maddesi hesaplarında 5.3 denklemini kullanılmıştır.

$$f_{KM} = \frac{\frac{m_{KM}}{M_{KM}}}{\frac{m_{KM}}{M_{KM}} + \frac{m_{Polimer}}{M_{Polimerbirimi}}} \quad (5.1)$$

$$\frac{m_{KM}}{M_{KM}} \ll \frac{m_{Polimer}}{M_{Polimerbirimi}} \quad (5.2)$$

olması durumunda 5.3 formülü geçerlidir.

$$m_{KM} = \frac{m_{Polimer} M_{KM} f_{KM}}{M_{Polimerbirimi}} \quad (5.3)$$

$M_{PMPSi} = 120 \text{ g/mol}$, $M_{PBMSi} = 198 \text{ g/mol}$

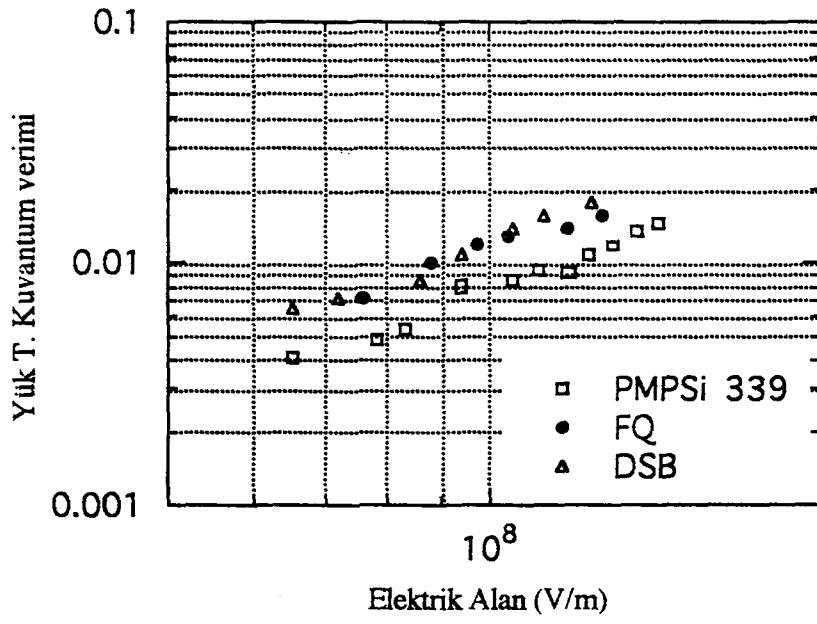
5.2.3.1. PMPSi+ katkı maddeleri

Öncelikle PMPSi'nin değişik katkı maddeleriyle karışımları hazırlanarak yük taşıyıcı veriminin katkı maddeleri ile olan değişimi incelenmiştir.

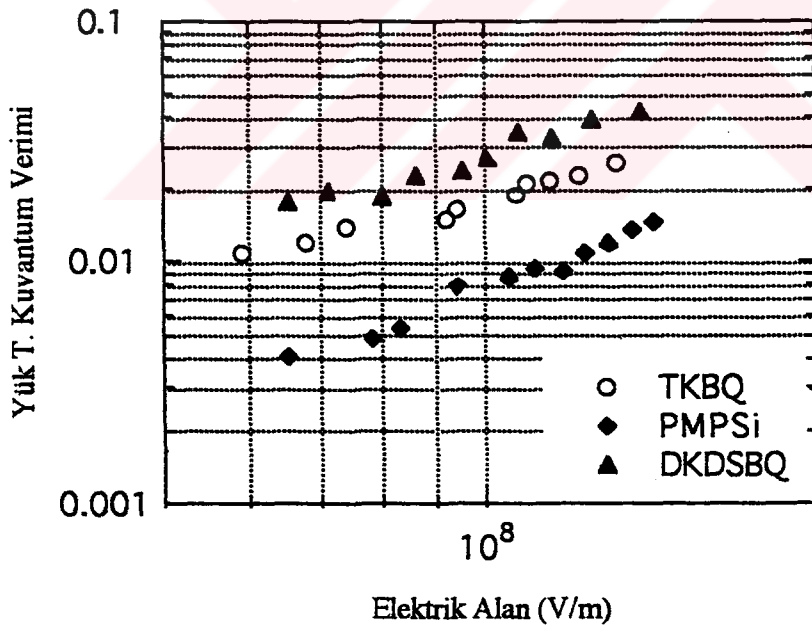
Bu amaçla tetraklor-p-benzokinon, diklordisiyan-p-benzokinon, fenantrenkinon, 1,4-disiyanobenzen katkı maddesi olarak kullanılmıştır. Ölçümler katkı maddelerinin %1.13 (mol) oranında buldukları karışımlarda 293K'de gerçekleştirilmiştir. Aydınlatmalar polisilan absorpsiyonunun olduğu dalga boyunda (339 nm) $I = 1.54 \cdot 10^{13} \text{ foton/cm}^2\text{s}$ yeğinlikte ışıkla yapılmıştır. Dielektrik sabiti karışımlar için de ölçülmüş ve 2.7 olarak bulunmuştur.

Şekil 5.13 ve 5.14'de PMPSi ve karışımlarında yük taşıyıcı kuvantum veriminin elektrik alan şiddeti ile olan değişimi görülmektedir.

Yük taşıyıcı kuvantum verimleri homopolimerlerde olduğu gibi elektrik alan şiddetinin artışıyla yükselme şeklinde değişmektedir. Ayrıca hazırlanan tüm karışımlar için aynı elektriksel alanda kuvantum verimi değerleri aynı koşullar altında PMPSi'dan daha yüksek bulunmuştur.



Şekil 5.13 PMPSi, PMPSi+DSB ve FQ karışımları fotoiletkenliği



Şekil 5.14 PMPSi, PMPSi+TKBQ ve DKDSBQ karışımları fotoiletkenliği

Elektron akseptör özelliğe sahip katkı maddeleri polisilanın fotoiletkenliğini artıran şekilde etkilemektedirler. Elektron akseptör gruplar ve polisilan zinciri içindeki σ -delokalizasyon etkileşimi sözkonusudur.

Time-of-flight yöntemiyle de fotoiletkenlik ölçümleri yürütülmüştür. Bu yöntemde karışımların mobiliteleri de hesaplanarak, değerlerin kloranil harici katkı maddesi kullanılan karışımlarda polisilana oranla daha düşük oldukları saptanmıştır [71].

Diklordisiyan-p-benzokinon bileşiğinde YT-verimi değerleri $F= 1 \cdot 10^8 \text{ V/m}$ 'de 0.028 lere uzanmaktadır. Ancak 5.1.4. bölümünde açıklandığı gibi bu katkı maddesi zaman içinde kararlı olmayıp, polisilanla reaksiyona girmektedir.

Diğer katkı maddelerinin fotoiletkenliği düzeltme yönünde etkilemelerine rağmen kloranil kadar etkili olmadıkları görülmektedir.

YT-verimini artırma şeklinde etkileyen kloranil maddesinin değişik konsantrasyonlardaki karışımları hazırlanarak bu karışımların fotoiletkenlikleri de incelenmiştir.

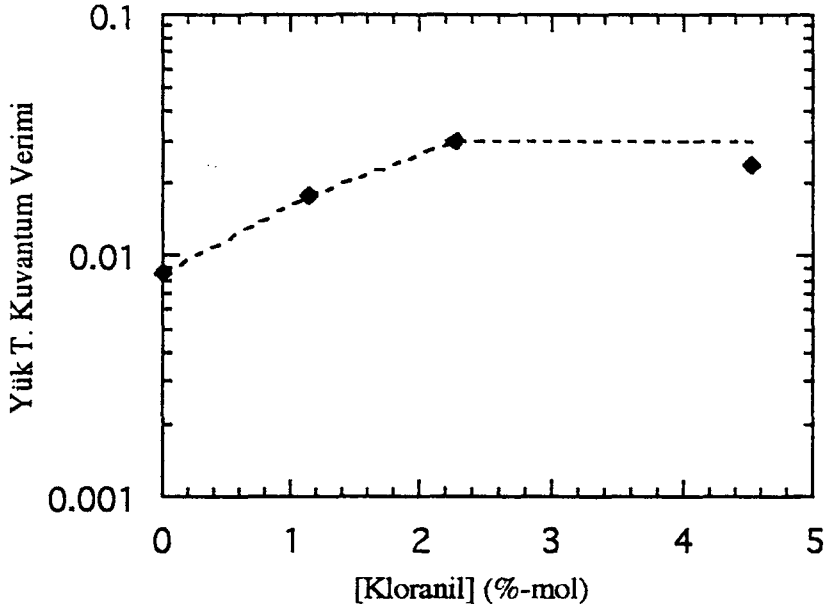
Yük taşıyıcı kuvantum verimi değerleri artan katkı maddesi konsantrasyonu ile önce artış göstermekte iken, %4.5 oranında kloranil içeren karışımın kuvantum verimi %2.2 oranında kloranil içeren karışımın değerlerinin altına inmektedir. Yani belirli bir konsantrasyonda en yüksek değere ulaşılmakta, bundan sonra azalma başlamaktadır.

Yük taşıyıcı kuvantum verimi değerlerinin kloranil konsantrasyonu ile olan değişimi Şekil 5.15'de görülmektedir.

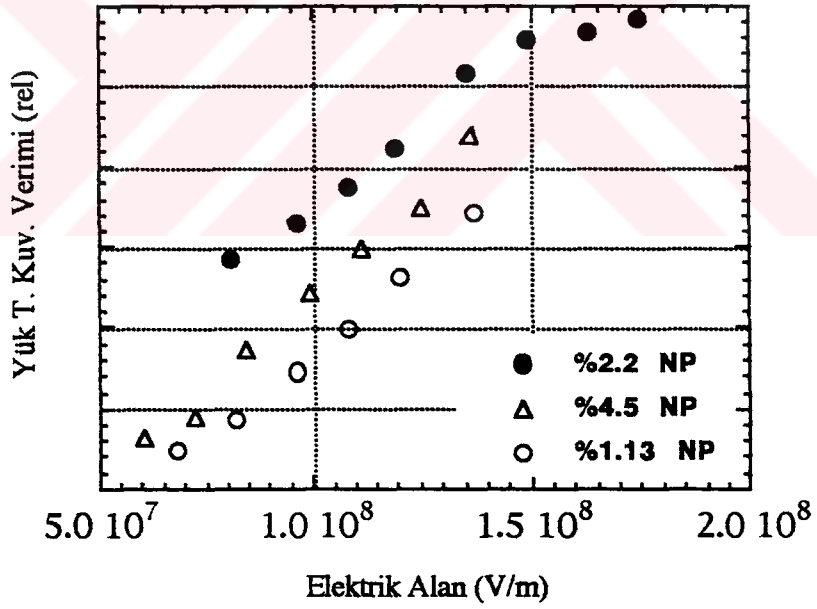
Aynı etki DKDSBQ bileşiğinin değişik konsantrasyonlarıyla hazırlanan PMPSi karışımlarında da saptanmıştır.

Görünür bölgede absorpsiyona sahip 1-nitropiren bileşiğinin polimetilfenilsilan ile olan karışım örneklerinin fotoiletkenlikleri NP bileşiğinin absorpsiyonunun olduğu aralığında filtre kombinasyonu kullanılarak belirlenmiştir. % 1.13, 2.2, 4.5 (mol%) NP içeren karışımların fotoiletkenlikleri de konsantrasyon artışıyla artmaktadır.

Elektriksel alan şiddeti ile yük taşıyıcı veriminin relatif değerlerinin değişimi Şekil 5.16'da gösterilmiştir.



Şekil 5.15 PMPSi+TKBQ karışımlarında YT-veriminin konsantrasyonla değişimi



Şekil 5.16 PMPSi+NP karışımlarında fotoiletkenlik (relatif değerler)

Ölçüm yapılan dalgaboyunda PMPSi absorpsiyonu olmadığından fotoiletkenlik göstermesi söz konusu değildir. Aynı zamanda degradasyona uğramamaktadır.

PMPSi+NP karışımlarının aydınlatıldığı dalgaboyu aralığında ışık intensitesi saptanmamış olduğundan grafik relatif değerlere göre çizilmiştir.

Karışımlarından hazırlanan ince filmlerinde zamanla absorpsiyon pikinin görünür bölgeye kayması şeklinde kaydedilen değişiklikten yola çıkılarak yük taşıyıcı verimi yanında, time-of-flight yöntemi ile kayma mobilitesini de artırdığı saptanan kloranil bileşiğiyle hazırlanan karışımlar 400 nm üzerinde aydınlatılmış, karışımların fotoiletkenlik gösterdiği saptanmıştır. Bu bölgede absorpsiyonu olmadığından PMPSi yalıtkan özellik göstermektedir.

Bu denemelerde, 405 nm`de girişim filtresiyle yapılan ölçümlerin sonuçları Tablo 5.4`de verilmiştir. Yük taşıyıcı kuvantum verimi değerleri diğer dalgaboyunda alınan sonuçlardan düşük olmalarına rağmen, bu dalgaboyunda aydınlatma polisilan bozunmasını etkilemediğinden, önemlidir.

E(V/m)	Φ (YT)405
$1 \cdot 10^8$	0.0045
$1.2 \cdot 10^8$	0.0062

Tablo 5.4 PMPSi+TKBQ karışımları fotoiletkenliği (görünür bölge)

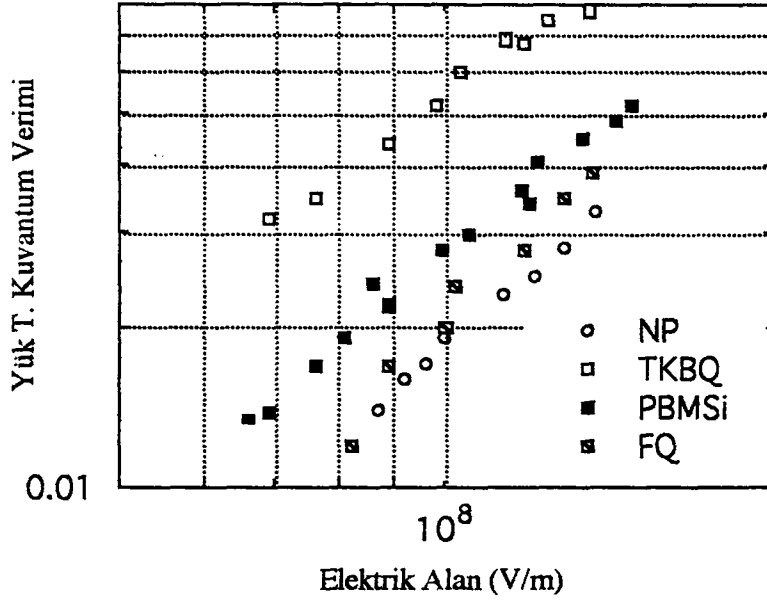
5.2.3.2. Polibifenilmetilsilan+ katkı maddeleri fotoiletkenliği

PBMSi`da yük taşıyıcı kuvantum verimi 339 nm`de $F= 1.2 \cdot 10^8$ V/m`de 0.038 değerine ulaşmaktadır.

PBMSi`in küçük molekül ağırlıklı organik maddelerle karışımları hazırlanmış, karışımların fotoiletkenlikleri incelenmiştir.

Katkı maddesi olarak kloranil, 1,4-disiyanobenzen ve nitropiren bileşikleri alınmıştır. Ölçümler 339 nm`de gerçekleştirilmiştir.

PBMSi+katkı maddelerinde elektrik alan şiddetiyle yük taşıyıcı kuvantum veriminin değişimi Şekil 5.17`de verilmiştir.



Şekil 5.17 PBMSi+katkı maddeleri fotoiletkenlikleri

Alman sonuçlar kloranilin kuantum verimini yükseltme şeklinde etkilediğini göstermektedir. 1,4-disiyanobenzen ve nitropireni karışımlarda absorplanan foton başına taşınan yük değerleri PBMSi`dan daha düşüktür.

Karışımların kapasite ölçümlerinden dielektrik sabitinin katkı maddelerinden etkilenmediği sonucu çıkarılmıştır ($\epsilon=2.7$).

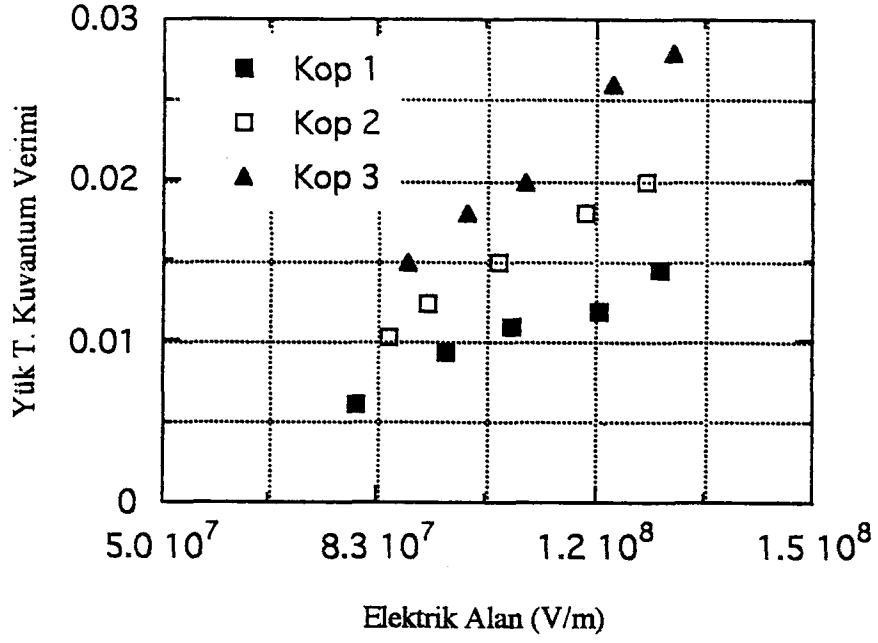
Kloranil PBMSi karışımlarında fotoiletkenliği yükseltme şeklinde etkilemesine karşılık PMPSi`daki kadar etkin olmamaktadır.

5.2.4. Kopolimerlerin fotoiletkenlikleri

Çalışmada sentezlenen bifenilmetilsilil ve metilfenilsilil birimlerinden oluşan kopolimerlerin fotoiletkenlik ölçümleri yapılmıştır.

Sentezlenen kopolimerin ortalama molekül ağırlığına göre ağırlık yüzdesi olarak 16 ile 25 arasında kopolimer içeren 2-2.5 μm kalınlığındaki filmlerin ölçümleri polisilan absorpsiyonunun olduğu 339 nm`de yürütülmüştür. Dielektrik sabiti değerlerinde bir değişim kaydedilmemiştir.

Kop1, Kop2, Kop3 maddelerinin yük taşıyıcı kuantum veriminin elektrik alan şiddeti ile olan değişimleri Şekil 5.18`de gösterilmiştir.



Şekil 5.18 Kopolimerlerin fotoiletkenlikleri

Kopolimerlerin yük taşıyıcı kuantum verimleri, polimeri oluşturan birimlerden bifenilmetilsilil miktarına bağlı olarak artmaktadır. Aynı oranlarda metilfenil ve bifenilmetil içeren Kop2 bileşimine uygun olarak diğer kopolimerlerin arasında yer almaktadır.

6. YORUM VE TARTIŞMA

Değişik polisilan homopolimerleri ve sentezlenerek bileşimleri saptanan kopolimerlerin fotoiletkenlikleri xerografik yöntemle araştırılmıştır.

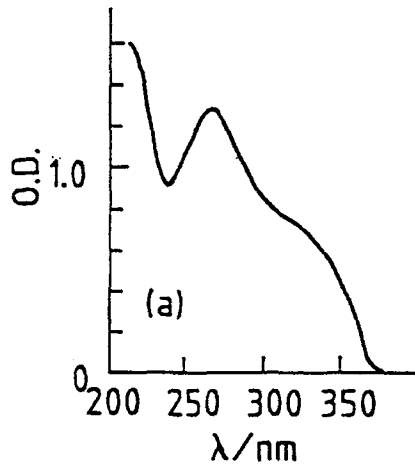
Yük taşıyıcı kuvantum verimleri tüm polimerlerde elektriksel alan şiddetiyle orantılı olarak yükselmektedir. Bu durum oluşan yük taşıyıcı miktarının, elektron-boşluk ayrılması ve yük taşıyıcı rekombinasyonunun yarışımı ile belirlendiği şeklinde açıklanabilir ve Onsager'in elektron-boşluk çiftleri rekombinasyonu teorisine göre yorumlanabilir [74]. Buna benzer sonuçlar poli(N-vinilkarbazol) türü polimerler için araştırılmış, ayrıntılı olarak açıklanmıştır [75, 76].

Kısa dalgaboyunda (254 nm) yapılan aydınlatmalarda uzun dalgaboyundakilere oranla daha yüksek yük taşıyıcı kuvantum verimi sonuçları alınmıştır. PMPSi durumunda yük taşıyıcı oluşumuna ilişkin kuvantum veriminin absorblanan ışığın dalgaboyu artışıyla azaldığı belirtilmektedir[77].

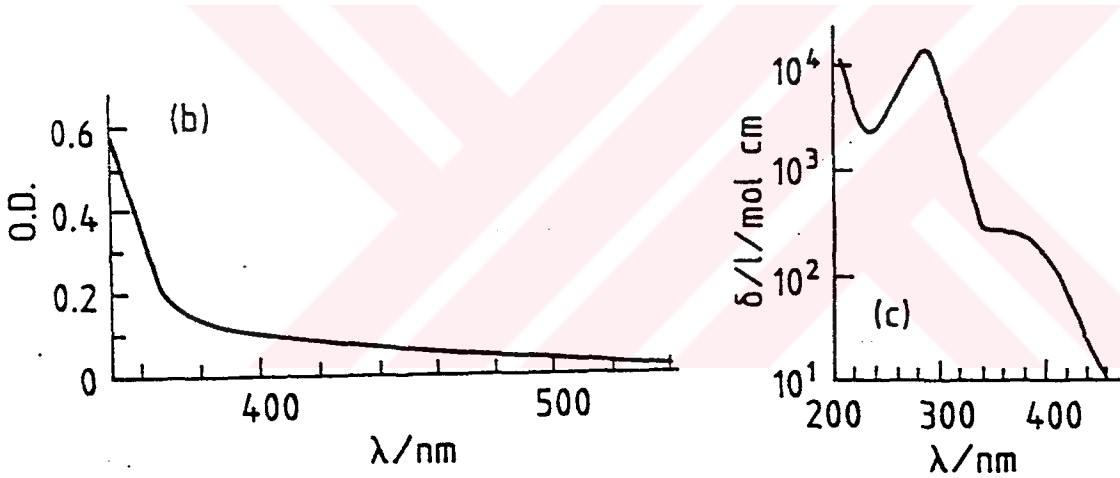
Bundan başka PBMSi`da fotoindüklenmiş yük taşıyıcı generasyonu PMPSi`a oranla daha efektif olarak gerçekleşmektedir. PMPSi için literatürde yük taşıyıcı kuvantum verimi için oldukça yüksek bir değer (0.01 , $F= 2 \cdot 10^{-7}V/m$) verilmektedir [9] Bu değer time-of-flight yöntemiyle saptandığından, polimerde genere edilen yük verimi yerine ITO-elektrodundan polimere enjekte edilen yüklerin verimini de kapsadığı sanılmaktadır.

PBMSi filmlerinin optik absorpsiyon spektrumlarında absorpsiyon bandının 380`nm lere kadar geniş bir dalgaboyu bölgesine yayıldığı gözlenmektedir (Şekil 6.1).

PBMSi absorpsiyon spektrumunda maksimumu 265 nm civarında olan bir absorpsiyon piki ile $\lambda > 300$ nm`de boyun şeklinde bir pike sahip olup, 265 nm`deki pik bifenil gruplarının absorpsiyonuna karşılık gelirken 300 nm üzerindeki pik silisyum zincirindeki σ -elektron delokalizasyonunun bir karakteristiğidir. Kloranil içeren PBMSi filmleri 400-550 nm`ler arasında niteliği çözülememiş bir pike sahiptirler (Şekil 6.2). Kloranilin metanol çözeltisinde alınmış spektrumu (Şekil 6.3) incelendiğinde kloranilin PBMSi matrisinde metanole oranla daha kuvvetli absorbladığı görülmekte, bu da polisilan matrisi ve dopan madde arasında daha güçlü interaksyon olduğunu düşündürmektedir [78].



Şekil 6.1



Şekil 6.2

Şekil 6.3

Bu interaksiyon ekstinksiyon katsayıları karşılaştırıldığında açıkça görülmektedir :

$\lambda=500 \text{ nm}$ 'de $\epsilon=720 \text{ l/mol cm}$ (PBMSi); $\epsilon<1 \text{ l/mol cm}$ (benzen)

Briegleb kloranil ve bifenil arasındaki yük transfer interaksiyonlarının karbonditetraklorür çözeltilisinde ölçülmüş, absorpsiyon katsayısı $\epsilon=400 \text{ l/mol cm}$ olan yük transferi (charge transfer) absorpsiyon bandını oluşturmasından söz etmiştir [79].

Benzer davranış PMPSi/kloranil sisteminde de gözlenmektedir. Bu değerler temel alındığında iki polimer matrisinin de kloranil ile yük transfer kompleksi oluşturduğu sonucu çıkartılabilir.

Çalışmanın amacı polisilan bozunmasını engelleyerek fotoiletkenliğin artırılması olarak seçilmiş ve bu amaçla iki yöntem kullanılmıştır. Bunlar:

⇒ yan grupların kimyasal modifikasyonu,

⇒ film hazırlama sırasında polisilanların düşük molekül ağırlıklı aditiflerle dope edilmesidir.

Birinci yöntemde polimetilfenilsilanda bulunan fenil grubunun bifenil grubu ile yer değiştirmesi sonucu oluşan PBMSi sentez edilmiştir. Sonuç olarak bu yer değiştirme yük taşıyıcı kuvantum verimini yükseltme şeklinde etkilemiştir.

Tablo 6.1`de PMPSi ve PBMSi için 293K`de $F= 1.10^8$ V/m`de 339 nm `de yayılan ışıkla yük taşıyıcı oluşumunun kuvantum verimi değerleri yer almaktadır.

Polimer	$\Phi(YT)$
PMPSi	0.0078
PBMSi	0.028

Tablo 6.1

İkinci yöntem olarak seçilen film hazırlama sırasında elektron akseptör aditiflerle polisilan karışımları oluşturulduğunda, PMPSi`in yük taşıyıcı kuvantum verimi artmaktadır. Artış 1,4-disiyanobenzen ile fenantrenkinon bileşiklerinde kloranil kadar yüksek değildir. Bu çalışma sırasında time-of-flight yöntemi kullanılarak da fotoiletkenlik ölçümleri yapılmıştır. Bu ölçümlerle yük taşıyıcı oluşumunun kuvantum verimi yanında mobilite değerleri de saptanabilmektedir. Time-of-flight yöntemi kullanılarak yapılan ölçümlerde de aynı katkı maddeleri kullanımının yük taşıyıcı kuvantum verimini arttırdığı saptanmıştır. Ancak kloranil dışındaki aditifler durumunda mobilite değerlerinin PMPSi`a oranla azaldıkları belirlenmiştir [80].

Yük taşıyıcı kuvantum verimi değerlerinin yükselmesi, aditiflerin yüksek elektron afinitelerinden kaynaklandığı şeklinde açıklanabilir. Yani buna bağlı olarak yük taşıyıcı rekombinasyonu olasılığı azalmaktadır.

Kullanılan katkı maddelerinden yalnızca kloranilin dipol momentinin sıfır olması ($\mu=0$ D), diğerlerinin ise 2-6 Debye arasında değişmesi nedeniyle katkı maddelerinin dipol momentlerinin mobilitenin azalmasına neden olabileceği hipotezinden yola çıkılarak time-of-flight yöntemi ile bazı denemeler yapılmıştır. Değişik dipolmomente sahip aditiflerle polisilan karışımları hazırlanmış, bu karışımların fotoiletkenlikleri ile mobiliteyi araştırılmıştır. m, p, o-Dinitrobenzenlerle yapılan çalışmalarda sonuç olarak dipol momentinin artışıyla mobilitenin azaldığı saptanmıştır. Ayrıca elektron afinitesinin yeterince yüksek olması gerekmektedir [81].

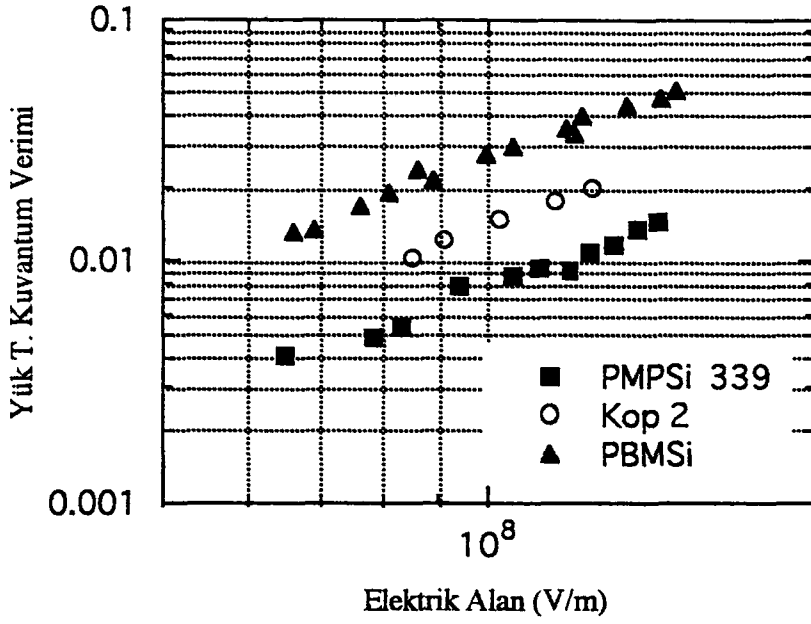
Sigiuchi ve Nishizawa`da yük transport malzemelerinde dipol moment etkisinden bahsetmekte, düşük dipol momentli yük transfer malzemelerinin yüksek boşluk mobilitesine sahip olduklarını bildirmektedir [82].

Özet olarak polisilan fotoiletkenliğini optimum düzeyde arttırmak için kullanılacak katkı maddelerinin elektron akseptör tipte bileşiklerden yüksek elektron afinitesine sahip olacak şekilde seçilmesi, ayrıca dipol momentinin çok düşük veya sıfır olması gerekmektedir.

Polibifenilmetilsilanın katkı maddeleri ile karışımları durumunda ise kloranil dışında seçilen aditiflerin yük taşıyıcı kuvantum verimini azalttıkları saptanmıştır. Bu sonuçlar PBMSi`in aditif katımına uygun bir polimer olmadığını göstermektedir.

Metilfenilsilil ve bifenilmetilsilil birimlerinden oluşan kopolimerlerde fotoiletkenlik bifenil miktarına göre değişmektedir. En az bifenilmetilsilil grubu içeren (Kop1) kopolimerin fotoiletkenliğindeki artış polimetilfenilsilanla karşılaştırıldığında en az olmaktadır.

PMPSi, PBMSi ve monomerlerin eşit oranda karıştırılarak polimerleştirilmesi sonucu sentezlenen Kop2`nin fotoiletkenliklerinin 339 nm`deki yük taşıyıcı kuvantum verimlerinin elektrik alan şiddeti ile olan değişimi Şekil 6.4`de gösterilmiştir.



Şekil 6.4 PMPSi, PBMSi ve Kop2`nin fotoiletkenlikleri

Fotoiletkenlik PMPSi`dan başlayarak artmakta, PBMSi`da en yüksek düzeye ulaşmaktadır. Kop2`nin kuantum verimi değerleri, bileşimi ile orantılı olarak, PMPSi ile PBMSi`m fotoiletkenlik değerleri arasında yer almaktadır.

Kloranil katılarak hazırlanmış PMPSi filmlerinde 400 nm üzerinde fotoiletkenlik saptanmıştır. PMPSi`m 400 nm`nin üzerinde absorpsiyonu olmadığından, durumun daha önce açıklanan yük transfer kompleksi oluşumuyla ilgili olduğu sanılmaktadır. Bununla birlikte 405 nm`de yayılan ışıkla yapılan ölçümlerde bulunan $\Phi(YT)$ dağarleri düşük dalgaboyunda aydınlatma sonucu elde edilen değerlerden oldukça düşüktür.

Kloranilli karışımların görünür bölgede fotoiletken özellik göstermeleri ile nitropirenli karışımların görünür bölgedeki fotoiletkenliklerinin ölçülebilir olması, polisilanlarda görünür ışıkla fotoakım oluşturulabilme olanağının bulunduğunu göstermektedir. Ayrıca bu koşullarda polisilanın bozunması engellenmektedir. Çalışmalar teknolojik kullanım yönünden de önemli olduklarından geliştirilmesi gerekmektedir.

7. ÖZET

Bu çalışmada bazı polisilanların fotoiletkenlikleri xerografik yöntem kullanılarak araştırılmıştır. Araştırılan polisilanlar arasında polimetilfenilsilan, polibifenilmetilsilan ve bu homopolimerlerin monomer birimlerinden oluşan kopolimerler ile homopolimerlerin küçük molekül ağırlıklı organik maddelerle dope edilmiş karışımları yer almaktadır.

Polibifenilmetilsilanda yük taşıyıcı generasyonu polimetilfenilsilana oranla daha verimli olarak gerçekleşmektedir ($F = 1.10^8 \text{V/m}$ $\Phi = 0.028$, aynı koşullarda PMPSi`dan 3-3.5 kat daha yüksek).

Değişik dalgaboyunda ışık kullanılarak yapılan aydınlatmalarda düşük dalgaboylu ışıkla (254 nm) yüksek dalgaboylu ışığa (339 nm) oranla daha yüksek yük taşıyıcı kuvantum verimi sonuçları alınmıştır.

Polimetilfenilsilanın fotoiletkenliği yüksek elektron ilgisine sahip küçük molekül ağırlıklı organik bileşiklerin katılmasıyla artarak kloranil durumunda $F = 1.10^8 \text{V/m}$ de $\Phi = 0.017$ değerine ulaşmıştır.

Polibifenilmetilsilan durumunda kuvantum verimini 2-2.5 kat artıran kloranil dışında aditiflerin yük taşıyıcı generasyonunu etkilemedikleri görülmüştür.

Kopolimerlerde yük taşıyıcı kuvantum verimi kopolimerdeki bifenil miktarının artışıyla artmaktadır.

Polimetilfenilsilanın kloranille olan karışımlarında görünür ışıkla da yük taşıyıcıları oluşturulmaktadır.

Anahtar sözcükler: Polisilan, polibifenilmetilsilan, fotoiletkenlik

8. SUMMARY

In this study, the photoconductivity of several polysilanes was examined with the aid of the xerographic method. The following polymers were studied: poly(methylphenylsilylene) (PMPSi), poly(biphenylmethylsilylene) (PBMSi), mixtures of polysilanes with low molecular weight organic additives and copolymers containing methylphenylsilylene and biphenylmethylsilylene units.

In the case of poly(biphenylmethylsilylene) the charge carrier generation is much more effective than in the case of poly(methylphenylsilylene). (at $F = 1.10^8$ V/m, $\Phi = 0.028$, i. e. 3-3.5 times higher than in PMPSi).

Irradiation at short wavelength (254 nm) results in a higher quantum yield of charge carriers than irradiation at a longer wavelength (339 nm).

The addition of additives with high electron affinity to PMPSi leads to an increase in the quantum yield of charge carriers. The best effect was found with chloranil ($F = 1.10^8$ V/m, $\Phi = 0.017$).

In the case of PBMSi the additives only scarcely improve the generation of charge carriers apart from chloranil which increases Φ by the factor 2-2.5.

In the case of copolymers, Φ increases with increasing content of biphenyl.

In mixtures of PMPSi with chloranil, charge carriers are also generated upon irradiation with visible light.

Key words: Polysilanes, poly(biphenylmethylsilylene), photoconductivity.

9. KAYNAKLAR

1. Haarer, D. *Adv. Solid State Phys.* **30** (1990) 157
2. Haque, S.A., Uryu, T. & Ohkawa, H. *Makromol. Chem.* **188** (1987) 2523
3. Hörhold, H.H. & Helbig, M. *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **12** (1987) 229
4. Hörhold, H.H., *et al.* *Proceed.* **1** (1989) 211
5. Roth, S., Bleier, H. & Pulacki, W. *Faraday Disc. Chem. Soc.* **88** (1989) 223
6. Wegner, G. *Macromol. Symp.* **4** (1986) 43
7. Wöhrle, D. & Meisner, D. *Adv. Mat.* **3** (1991) 129
8. Abkowitz, M.A., Stolka, M., Weagley, R.J., McGrane, K.M. & Knier, F.E. *Advances in Chem. Ser.* **224** (1990) 467
9. Kepler, R.G., Zeigler, J.M., Harrah, L.A. & Kurtz, S.R. *Phys. Rev. B* **35** (1987)
10. Miller, R.D. & Michl, J. *Chem. Rev.* **89** (1989) 1359
11. Fujino, M. *Chem. Phys. Lett.* **136** (1987) 451
12. Gilman, H., Atwell, W.H. & Schweke, G.L. *Chem. Ind. (London)* (1964) 1063
13. Kipping, F.S. *J. Chem. Soc.* **125** (1924) 2291
14. Kipping, F.S. *J. Chem. Soc.* **119** (1921) 830
15. Clark, H. U.S. Patent 2,606,879 (1952)
16. Clark, H. U.S. Patent 2,563,005 (1951)
17. Wesson, J.P. & Williams, T.C. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Educ.* **17** (1979) 2833
18. Trujillo, R.E. *J. Organomet. Chem.* **198** (1980) C27

19. West, R. *Comprehensive Organometallic Chemistry* 1-365 (Pergamon Press, Oxford- England, 1982).
20. Hengge, E. J. *Organomet. Chem.* **9** (1979) 261
21. Hengge, E. *Top. Curr. Chem.* (1974) 51
22. Kumada, M. & Tamao, K. *Adv. Organomet. Chem.* **6** (1968) 19
23. West, R. *Pure Appl. Chem.* **54** (1982) 1041
24. Grough, L.F. (University of Wisconsin, 1988).
25. Worsfold, D.J. *Inorganic and Organometallic Polymers* (American Chemical Society, 1988).
26. Bianconi, P.A. & Weidman, T.D. *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 2342
27. Trefonas, P.I., *et al.* *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **21** (1983) 819
28. Schilling, F.C., Bovey, F.A. & Zeigler, J.M. *Macromolecules* **19** (1986) 2309
29. Wolff, A.R., Maxka, J. & West, R. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **26** (1988) 713
30. West, R. *Chemistry of Organic Silicon Compounds* 1-1207 NewYork, 1989).
31. Miller, R.D. & Fickes, G.N. yayınlanmamış sonuç
32. Bovey, F.A. & Kwei, T.K. *Macromolecules* (Academic Press, NewYork, 1979).
33. Wolff, A.R., Nozue, I., Maxka, J. & West, R. *J. Polym. Sci., Polym Chem. Ed.* **26** (1988) 701
34. Miller, R.D., *et al.* *Materials for Microlithographie* 1-Chapter 14 (American Chemical Society, NewYork, 1984).
35. Zeigler, J.M. *Polym. Prepr.* **27** (1986) 109
36. Walsh, R. *Acc. Chem. Res.* **14** (1981) 246
37. Zeigler, J.M., Harrah, L.A. & Johnson, A.W. *Proc. SPIE* **539** (1985) 166

38. Rosilio, C., Rosilio, A. & Serre, B. *Microelectron. Eng.* **8** (1988) 55
39. Todesco, R.V. & Basheer, R.J. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **24** (1986) 1943
40. Fujino, M., Matsumoto, N., Ban, H. & Sukegawa, K. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **26** (1988) 109
41. Zhang, X. & West, R. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **22** (1984) 159
42. Sawan, S., Tsai, Y. & Huang, H. *Polym. Prepr.* **29** (1988) 252
43. Cotts, P.M., Miller, R.D., Trefonas, P.I., West, R. & Fickes, G.N. *Macromolecules* **20** (1987) 1047
44. Trefonas, P., West, R., Miller, R.D. & Hofer, D. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **21** (1983) 823
45. Miller, R.D. & Sooriyakumaran, R. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **25** (1987) 321
46. Klingensmith, K.A., Downing, J.W., Miller, R.D. & Michl, J. *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 7438
47. Trefonas, P., III, Damewood, J.R.;J., West, R. & Miller, R.D. *Organometallics* **4** (1985) 1318
48. Miller, R.D., Hofer, D., Rabolt, J. & Fickes, G.N. *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 2172
49. Ban, H. & Sukegawa, K.J. *J. Appl. Polym. Sci.* **33** (1987) 2787
50. Miller, R.D., Guillet, J.E. & Moore, J. *J. Polym. Prepr.* **29** (1) (1988) 552
51. Ban, H. & Sukegawa, K.J. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **26** (1988) 521
52. Hasegawa, Y. & Okamura, K. *J. Mater. Sci.* **20** (1985) 321
53. Hiyashi, J., Omori, M. & Yajima, S. *U. S. Patent* **4,159,259** (1979)
54. Mazdyasni, K.S. & West, R. *J. Am. Ceram. Soc.* **61** (1978) 504
55. Wolff, A. & West, R. *Appl. Organomet. Chem.* **1** (1987) 7

56. West, R., Wolff, A.R. & Peterson, D.J. *J. Radiat. Curing* **13** (1986) 35
57. Miller, R.D. & MacDonald, S.A. *J. Imaging Sci.* **31** (1987) 43
58. Abkowitz, M., Knier, F.E., Yuh, H., Weagley, R.J. & Stolka, M. *Solid. State Commun.* **62** (1987) 547
59. Abkowitz, M. & Stolka, M. *Philos. Mag. Lett.* **58** (1988) 239
60. Stolka, M., Yuh, H., McGrane, K. & Pai, D.M. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **25** (1987) 823
61. Haarer, D. *Photoleitfähige Polymere* (Forschungszentrum Julich, 1991).
62. Carlson, C.F. U. S. Patent 2, 221, 776 (1940)
63. Kock-Yee, L. *Chem. Rev.* **93** (1993) 449
64. Schaffert, R.M. *Electrophotography* (The Focal Press, New York, 1975).
65. Giaimo, E.C. *R. C. A. Rev.* **22** (1961) 780
66. Fridkin, V.M. & Zheludev, I.S. *Photoelectrets and Electrophotographic Process* (Consultants Bureau, New York, 1960).
67. Ohyama, Y., Kurita, T. & Takahashi, Y. *J. Soc. Sci. Phot.* **24** (1961) 22
68. Keck, P.H. *J. Opt. Soc. Am.* **41** (1951) 53
69. Hoegl, H. *J. Phys. Chem.* **69** (1965) 755
70. Lardon, M., Lell-Doller, E. & Weigl, J.W. *Mol. Cryst.* **2** (1967) 241
71. Schnabel, W. *Photoleitfähige Polymere* (Jahresbericht- HMI, 1991).
72. Hatchard, C.G. & Parker, C.A. *Proc. Royal Soc. A* **235** (1956) 518
73. Heller, H.G. & Langan, J.R. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **2** (1981) 341
74. Onsager, L. *Phys. Rev.* **54** (1938) 554
75. Mort, J. & Pai, D.M. *Photoconductivity and related phenomena* 1-324-332 (Elsevier, Amsterdam, 1976).

76. Melz, R.J. H. Chem. Phys. **57** (1972) 1694
77. Kepler, R.G. & Zeigler, J.M. Mater. Res. Soc. , Symp. Proc. **173** (1990) 453
78. Eckhardt, A., Yars, N., Wollny, T., Nespurek, S. & Schnabel, W. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **baskıda** (1994)
79. Briegleb, G., Czekalla, J. & Reuss, G. Z. Phys. Chem. **NF 30** (1961) 316
80. Schnabel, W. *Polysilane als Photoleiter* (Jahresbericht- HMI, 1992).
81. Eckhardt, A., Herden, V., Nespurek, S. & Schnabel, W. Yayınlanacak (1994)
82. Sugiuchi, M. & Nischizawa, H. J. of Imag. Sci. and Techn. **32** (1993) 245c
83. Wollny, T. *Kopolysilane* (Zwischenbericht, 1993).

