T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ORGANİK LED'LER İÇİN YAŞLANMA ANALİZİ

Eren Berk ERDOĞAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Elektronik Haberleşme Mühendisliği Anabilim Dalı

Elektronik Tezli Yüksek Lisans Programı

Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Nihan KAHRAMAN

Ekim, 2019

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ORGANİK LED'LER İÇİN YAŞLANMA ANALİZİ

Eren Berk ERDOĞAN tarafından hazırlanan tez çalışması 11.10.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Elektronik Haberleşme Mühendisliği Anabilim Dalı, Elektronik Tezli Yüksek Lisans Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Dr.Öğr.Üyesi Nihan KAHRAMAN

Yıldız Teknik Üniversitesi

Danışman

Jüri Üyeleri

Dr. Öğr. Üyesi Nihan KAHRAMAN, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Umut Engin AYTEN, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Mehmet SAĞBAŞ, Üye
İstanbul Yeni Yüzyıl Üniversitesi _____

Danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Nihan KAHRAMAN sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Organik LED'ler için Yaşlanma Analizi başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Eren Berk ERDOĞAN

Aileme

ve

tüm sevdiklerime

TEŞEKKÜR

Bu çalışmada Organik LED devrelerine ait yaşlandırma analizleri ile bu analizlerin diyotlar üzerinde etkisi araştırılmıştır. Son yılarda teknolojinin gelişmesi ile birlikte organik elektronik materyallerin çalışma alanları oldukça genişlemiştir. Organik moleküllerin fonksiyonlandırıldığında farklı özellikler göstermeleri tercih edilmelerini sağlamaktadır. Bu cihazlardan bazıları organik ışık yayan diyot (OLED) tasarımların günümüz teknolojik aksamları içerisinde sıklıkla görmeye başladığımız aksamlardır. Tez kapsamında OLED üretimlerinde gözlenen deformasyonların boyutunun tespiti amaçlı yaşlandırma analizleri kullanılmıştır. Bu hususta kızılötesi ve lüminesanslar üzerinde voltaj uygulanması teknikleriyle farklı karakterde OLED devreleri üzerinde yaşlandırma analizleri yapılmıştır. Bu analizlerin gerçekleştirilmesinde önemli pay sahibi olan Arçelik A.Ş.'ye ve bu tezin hazırlanmasında desteğini esirgemeyen Ceren GÜNALAN, Nail GÜZEL ve Merve ÖZENÇ GÜZEL'e çok teşekkür ederim.

Ayrıca tez çalışmamda planlanmasında, araştırılmasında, yürütülmesinde ve oluşumunda ilgi ve desteğini esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalışmamı bilimsel temeller ışığında şekillendiren sayın hocam Dr. Öğr. Üyesi Nihan KAHRAMAN' a da sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Eren Berk ERDOĞAN

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ vii
KISALTMA LİSTESİ viii
ŞEKİL LİSTESİ ix
TABLO LİSTESİ xi
ÖZET xii
ABSTRACT xiv
1 Giriş 1
1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 2
1.3 Hipotez 3
2 Genel Bilgiler 4
2.1 Organik Yarı İletken Malzemeler 4
2.2 Moleküler Orbital Enerji Seviyeleri ve Enerji Bantları 7
2.3 Kimyasal Bağlar 8
2.4 Singlet ve Triplet Enerji Durumları 9
2.5 Organik Moleküllerde Absorbsiyon ve Emisyon 10
2.6 Organik Yarı İletkenlerde Hoping Mekanizması 10
2.7 Yük Transferi 12
3 Organik Işık Yayan Diyot (OLED) 15
3.1 OLED Aygıtlarının Yapısı 16
3.2 OLED Aygıtının Çalışma Prensibi 17
3.3 OLED Aygıtlarının Kullanımına Yönelik Avantaj ve Dezavantajlar 18
3.4 Elektron Boşluk Rekombinasyonu ve Eksiton Oluşumu 20
3.5 Yük İnjeksiyonu ve Yük Transferi 20
3.6 Schottky Termiyonik Emisyonu 21
3.7 Fowler Nordheim Tunellemesi 22
3.8 Hız Tuzaklarına Sahip Şarjlanma Yaklaşımı 22
3.9 OLED Aygıtında Verim Hesabı 23
3.9.1 Kuantum verimi 23
3.9.2 Lüminans güç verimi (lm/W) 23
3.9.3 Lüminans verimi (Akım verimi) (cd/A) 24

4 OLED Materyalleri .25
4.1 Anot Materyalleri 25
4.2 Boşluk İletim Materyalleri 25
4.3 Elektron İletim ve Emisyon Materyalleri 26
4.4 Katot Materyalleri 27
4.5 Kendiliğinden Organize Tek Katman (KOT) 27
5 Deneysel Metotlar Ve Metotlara Yönelik Uygulamalar 29
5.1 OLED Hazırlama Basamakları 29
5.2 ITO'nun Yüzeyden Kaldırılması 29
5.3 ITO Camların Temizlenmesi 30
5.4 Materyal 31
5.5 Termal Buharlaştırma Yönetimi ile Organik ve Katot Katmanlarının Kaplanması 31
6 Deneysel Veriler ve Sonuçlar 34
6.1 Atomik Kuvvet Mikroskobu Sonuçları 34
6.2 ITO Yüzeyinin Kelvin Probe Mikroskobu (KPM) Sonuçları 35
6.3 Kullanılan Bileşiklerin Döngüsel Voltammetri (CV) Çalışmaları 36
6.4 Üretilen OLED Aygıtının Testleri 39
6.4.1 I-V Sonuçları 39
6.4.2 Lüminesans Sonuçları 42
6.4.3 Işık Şiddeti Dalga Boyu Grafiği 43
6.4.4. IVL Yaşlandırma Analizi 44
6.4.5 Kızılötesi Radyasyon (IR) Spektrometre Analizi 45
7 Sonuç ve Öneriler 49
Kaynakça 51
Tezden Üretilmiş Yayınlar 54

SİMGE LİSTESİ

eV	Elektron Volt
ε	Dielektrik Sabiti
εo	Boşluğun Dielektrik Sabiti
ħ	İndirgenmiş Planck sabiti
kB	Boltzman sabiti
Nm	Nanometre
mg	Miligram
M	Molar
m*	Etkin elektron yada h+ kütlesi
mA	Miliamper
mL	Mililitre
Ψ	Dalga fonksiyonu
Φp	Fotolüminesans kuantum verimi
Φb	Bariyer yüksekliği
V	Volt

KISALTMA LİSTESİ

ETL	Elektron iletim tabakası (Electron transport layer)
HTL	Boşluk iletim tabakası (Hole transport layer)
HIL	Boşluk injeksiyon tabakası (Hole injection layer)
ITO	İndiyum doplanmış kalay oksit (Indium tin oxide)
KOT	Kendiliğinden organize tekkatman
NPB	4,4'-Bis(N-1-naftil-N-fenilamino) bifenil
OFET	Organik alan etkili transistör (Organic field effect transistor)
OLED	Işık yayan organik diyot (Organic light emitting diode)
OSC	Organik güneş hücresi (Organic solar cell)
PEDOT: PSS	Poli(3,4-etilendioksitiyofen) poli(stirensülfonat)
TPD	4,4'-Bis(fenil-m-tolilamino) bifenil
UV	Ultraviyole

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1 OLED ekranların kullanımına ilişkin örnekler 1

Şekil 2.1 Eşlenek karbon atomları arasındaki π ve σ bağları 5

Şekil 2.2 Organik malzemelerde yer alan π ve σ bağları 6

Şekil 2.3 2s 2p x 2p y 2p z orbitallerinin gösterimi 6

Şekil 2.4 Organik moleküller içerisinde HOMO-LUMO seviyelerin oluşması 8

Şekil 2.5 Etilen karbon atomları σ ve π bağlarının gösterimi 9

Şekil 2.6 Yük transferi süreçleri 11

Şekil 2.7 Organik yarı iletkende HOMO LUMO seviyelerinin dağılımı 13

Şekil 2.8 A molekülünden B molekülüne hole transferinin şematik gösterimi 14

Şekil 3.1 OLED Yapısı 15

Şekil 3.2 Tek ve Çok Katmanlı OLED'lerin şematik gösterimi 17

Şekil 3.3 OLED Aygıtının çalışma prensibi 18

Şekil 3.4 Termiyonik Emisyon Taşıyıcı İnjeksiyonu 21

Şekil 4.1 Üretimlerde sıklıkla kullanılan küçük molekül HTL malzemelerinden TDP ve NPD dizilim örneği 26

Şekil 4.2 Alq_3 - Gaq_3 - Inq_3 - BCP ve FIrpic' e ait kimyasal yapılar. 26

Şekil 4.3 KOT molekülleriyle modifiye edilen ITO aksamına ait çalışma potansiyelinin arttırılmasına yönelik işlem farkı 28

Şekil 5.1 ITO camların aşındırılması işlem adımları 30

Şekil 5.2 ITO temizleme işleminde kullanılan UV aygıtı 31

Şekil 5.3 OLED aygıtının yapımında kullanılan cihazlar 32

Şekil 5.4 Üretilen OLED aygıtı 33

Şekil 6.1 ITO yüzey pürüzlülük testleri 35

Şekil 6.2 Basit bir OLED mekanizmasının voltamogramı 37

Şekil 6.3 ITO yüzeyine KOT oluşturmuş MY1 ve MY2 moleküllerinin döngüsel voltamogramı 38

Şekil 6.4 OLED'lerin Keithley 2400 ile test edilmesi 39

Şekil 6.5 3 saat sonunda Yalın, MY1 ve MY2 ile üretilmiş üretilmiş OLED aygıtlarının I-V grafiği 40

Şekil 6.6 12 saat sonunda Yalın, MY1 ve MY2 ile üretilmiş üretilmiş OLED aygıtlarının I-V grafiği 40

Şekil 6.7 Yalın ITO "Turn-On" voltaj değeri 41

Şekil 6.8 3 saatlik KOT molekülleri lüminesans sonuçları 42

Şekil 6.9 12 saatlik KOT molekülleri lüminesans sonuçları 43

Şekil 6.10 3 ve 12 saatlik modifiyeli OLED aygıtlarının EL şiddeti- Dalgaboyu grafiği....43
Şekil 6.11 Novaled AG deney seti....44
Şekil 6.12 Göreceli parlaklığın zaman içinde bozulma grafikleri....45
Şekil 6.13 IR spektrometre deneyinin kurulumuna yönelik kullanılan Thermo Fisher Nicolet iS10 IR-Spektoremetre....46
Şekil 6.14 Thermo Fisher Nicolet iS10 IR-Spektrometresi ile ölçülen MeO-TPD IR tayfının interferogramı....47
Şekil 6.15 Alq_3 tabakasının 600 ila 4000 cm^{-1} arasında IR tayfı....48

TABLO LİSTESİ

Tablo 5.1 Üretilen OLED aygıtlarının listesi.....33
Tablo 6.1 Yalın, MY1 ve MY2 örneklerinin ITO'larına ait RMS değerleri.....34
Tablo 6.2 ITO ve MY1, MY2 ile modifiye edilmiş ITO'ların yüzey potansiyelleri.....36
Tablo 6.3 KOT moleküllerinin HOMO Değerleri 38
Tablo 6.4 Üretilen OLED Aygıtlarının "Turn-On" voltaj değerleri.....41

ÖZET

Organik LED'LER İÇİN YAŞLANMA ANALİZİ

Eren Berk ERDOĞAN

Elektronik Haberleşme Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Nihan KAHRAMAN

Son yıllarda teknolojinin gelişmesi ile birlikte organik elektronik materyallerin çalışma alanları oldukça genişlemiştir. Organik moleküllerin fonksiyon kazandırılmasına yönelik işlevsellik kazandırılması ve farklı nitelikler göstermeleri elektronik devre tasarımında tercih edilmelerini sağlamaktadır. Bu cihazlardan bazıları organik ışık yayan diyot (OLED), organik güneş pilleri, elektrokromik cihazlar ve kapasitörler olarak örneklendirmek mümkündür. Bu cihazlar arasında mevcut elektronik devre tasarım ve üretim sektörlerinde OLED ve organik güneş pilleri mevcut payları içerisinde en çok rağbet gören elemanlardır. Özellikle yirmi yıldan beri geliştirilmekte olan OLED ekranlar günümüzde farklı modifikasyonlar içererek cep telefonlarında ve televizyonlarda kullanılmaktadır.

OLED'lerin temel niteliği ve işlevselliği konusunun işlendiği bu yüksek tez çalışmasının ilk kısmında OLED mekanizmalarına ait yüzeylerde optimum kullanım şartlarının tespiti amaçlı yer alan ve yüksek optik geçirgenliğe sahip indiyum katkılandırılmış kalay oksit (ITO) yüzeylerin yaşlandırılmasına yönelik deney setleri oluşturulmuş ve yorumlanmıştır. Bununla birlikte OLED mekanizmalarının farklı ortam koşullarında göstermiş olduğu yaşlanma eğilimlerinin bu tez kapsamında modellenmesi amacıyla ferrosen içerikli karboksilik asit ve boronik asit olmak üzere iki adet kendiliğinden organize tek katman birimi deneyler içerisinde kullanılarak farklı zaman aralıklarında gösterdiği performanslar yorumlanmıştır. Bu etkiler ve

etkişelimli döngüler, üretilen voltanogramlar vasıtasıyla farklı çalışma koşullarına ve içer dinamiklere sahip OLED mekanizmalarına ait akım-gerilim ve lüminesans-akım grafikleri üretilerek yorumlanmıştır.

Tezin ikinci kısmında ise OLED üretimlerinde gözlenen deformasyonların boyutunun tespiti amaçlı yaşlandırma analizleri kullanılmıştır. Bu hususta kızılötesi ve lüminanslar üzerinde voltaj uygulanması teknikleriyle farklı karakterde OLED devreleri üzerinde yaşlandırma analizleri yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: OLED, ITO, OLED yaşlandırma

ABSTRACT

AGING ANALYSIS OF ORGANIC LEDS

Eren Berk ERDOĞAN

Department of Electronics and Communication Engineering

M.Sc. Thesis

Advisor: Assist. Prof. Dr. Nihan KAHRAMAN

In recent years, with the development of technology, the working areas of organic electronic materials have expanded considerably. Functioning of organic molecules to gain functionality and showing different qualities makes them preferred in electronic circuit design. Some of these devices can be exemplified as organic light emitting diodes (OLED), organic solar cells, electrochromic devices and capacitors. Among these devices, OLED and organic solar cells are among the most popular components in the current electronic circuit design and manufacturing sectors. OLED displays, which have been developed for more than two decades, are now used in mobile phones and televisions with different modifications.

In the first part of this high thesis study on the basic nature and functionality of OLEDs, experimental sets for the aging of indium doped tin oxide (ITO) surfaces with high optical permeability for the determination of optimum usage conditions on the surfaces of OLED mechanisms were created and interpreted. However, in order to model the aging tendencies of OLED mechanisms under different environmental conditions, two self-organized monolayer units with ferrocene-containing carboxylic acid and boronic acid were used in the experiments and their performances were interpreted at different time intervals. These effects and interactive loops are interpreted by generating current-voltage and luminescence-

current graphs of OLED mechanisms with different operating conditions and internal dynamics through the generated voltanograms.

In the second part of the thesis, aging analysis is used to determine the size of the deformations observed in OLED productions. In this regard, voltage analysis techniques on infrared and lumens have been used for aging analysis on different OLED circuits.

Keywords: OLED, ITO, OLED aging

1
Giriş

1.1 Literatür Özeti

Organik LED (Organic Light Emitting Diode) ya da kısaca OLED teknolojisi, LED ve LCD ekranlardan farklı olarak herhangi bir arka aydınlatmaya ihtiyaç duymadan yarıiletkenlerden geçen akımın etkisiyle kendiliğinden ışıma yapar. Bununla birlikte parlaklık ve renk tonu da her bir piksel için ayrı ayrı kontrol edilip çok daha parlak ve gerçek tonlara yakın renkler ile daha iyi bir görüntü elde edilmektedir. Her pikselin parlaklığı ayrı olarak ayarlanıp siyah renkte pikseller tamamen kapatılabildiği bildiği için OLED ekranlar diğer ekran teknolojilerine göre çok daha az enerji tüketirler.

Günümüzde OLED'ler Şekil 1.1'de gösterildiği gibi dijital göstergeler, giyilebilir teknoloji ürünleri, cep telefonları ve televizyonlar gibi çok farklı alanlarda kullanılmaktadır ve kullanımı gün geçtikçe yaygınlaşmaktadır.

Şekil 1.1 OLED ekranların kullanımına ilişkin örnekler

OLED üretiminde kullanılan organik yarıiletken malzemeler, fiziksel özelliklerinden dolayı inorganik iletkenlere göre daha az ağırlık içermektedir ve elektron dizilimlerinden dolayı elektriksel özellikleri kontrol edilmektedir.

Yarıiletkenlerde yük iletimi ifade edilirken atomik orbitaller ve kimyasal bağ yapılarından bahsedilir. Orbitaller en düşük enerji düzeyinde yer alan ters spinli iki elektron tarafından doldurulmaktadır. En yüksek enerjiyle doldurulan moleküler orbital ve en düşük enerjiyle doldurulan moleküler orbital seviyelerinde moleküler etkileşimlerle oluşan farklılaşmalar, orbital ekseni çakışmalarına neden olup bir lüminans ekseni oluştururlar.

Yük taşıyıcılarının organik yarı iletken tabakalarına enjekte olabilmesi için, metal/organik arayüzün potansiyel bariyeri aşması gerekmektedir. Bariyer enerjisinin düşük olduğu veya sıcaklığın yüksek olduğu durumlarda çok miktarda yük taşıyıcıları ara bir bariyer yüksekliğinden daha fazla enerjiye sahip olması beklenmektedir. Yük taşıyıcıları, metalden boş düzeylere en düşük dolu (LUMO) ve en yüksek dolu (HOMO) moleküler orbitalde tünelleme işlemini yapmaktadır.

OLED aygıtlarında taşıyıcılarının mobilitelerini artırmak için ise tek katmanlı yapı yerine yüksek mobilitedeki taşıyıcıların rekombine olmalarını sağlayacak çok katmanlı bir yapı tasarlanması gereklidir.

1.2 Tezin Amacı

OLED teknolojisi, yeni ve halen gelişmekte olan bir yapıya sahip olduğu için beraberinde birçok zayıflığı barındırmaktadır. Işık parlaklığının zaman içerisinde azalması, yarılanma ömrünün hızlı olması, görüntü yapışması hassasiyeti gibi zayıf noktaları belirlemek ve geliştirebilmek için yaşlandırma testleri kullanılmaktadır.

Bu tez kapsamında, modifiye yüzeylerle üretilen ve farklı karakteristiklere sahip OLED'lerin, IVL ve IR deneyleriyle yaşlandırılması; gerilim-akım ve lüminesans değerlerindeki bozunmaların gözlemlenmesi amaçlanmıştır.

Ayrıca, bu yüksek lisans tezi kapsamında elde edilen yaşlandırma analizleri sonuçlarının, OLED endüstrisine fayda sağlayıp OLED teknolojisinin zayıf noktalarını geliştirmekte kullanılması ve bu sayede daha uzun ömür, daha güvenilir ve dayanıklı tasarımlar gerçekleştirilebilmesi amaçlanmıştır.

1.3 Hipotez

Altlık ve organik moleküle göre değişen anorganik/organik heteroeklemlerde güçlü kimyasal etkileşimler birçok organik elektronik uygulamalarında görülmektedir. OLED aygıtlarında, boşluk taşıyıcı verimi en kritik parametrelerden biridir ve elektrotun iş fonksiyonuna bağlıdır. Yüksek iş fonksiyonuna sahip olan elektrotlar, boşluk taşıyıcılarına engel olan organik/metal arasındaki enerji bariyerinin yüksekliğini azaltmaktadırlar. Bir çok optoelektronik uygulamalarında kullanılan ITO'nun iş fonksiyonu 4.2 - 4.4 eV arasında değişkenlik göstermektedir. ITO'nun iş fonksiyonu kimyasal işlemler aracılığıyla 3.9–5.1eV değerleri arasında değiştirilebilmektedir. ITO yüzeyinin farklı yöntemler aracılığıyla değiştirilmesi; bunun sonucunda ise ITO'nun iş fonksiyonunun istenilen değerlere getirilmesi üzerine çalışmalar yapılmaktadır.

Bununla birlikte ITO üzerine kaplanan KOT molekülleriyle kimyasal tepkimeye girmesi sonucunda ITO iş fonksiyonunun daha düşük değerlere kaydığı görülür. Bu özelliklerden ITO yüzeyinin KOT molekülleri ile modifiye edilmesi, metal/organik arayüzündeki yük transferinin azalmasına neden olacak tuzakların oluşumunu azalttığı ve bunun sonucunda da yük transferini arttığı tespit edilmiştir. KOT molekülleri kullanılarak ITO'nun iş fonksiyonu değeri 4.8-5.2 eV arasında değiştirilebilir.

Bu tez kapsamında OLED aygıtlarında kullanılan PEDOT:PSS yerine ITO yüzeyine kendiliğinden bağlanabilen yeni tür organobileşikler kullanılarak OLED aygıtlarının geliştirilmesi üzerinedir. Modifiye edilmiş yüzeylerin, yüzey pürüzlülüklerin iyileştirilerek bu kendiliğinden oluşan moleküller için anot elektrot (ITO) ile organik yarıiletken arasındaki yük taşıyıcı transferini geliştirilmesi mümkündür.

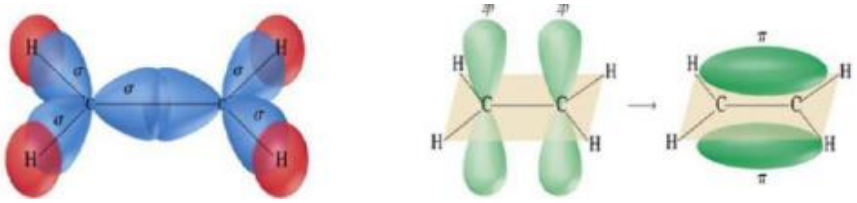
2
Genel Bilgiler

2.1 Organik Yarı İletken Malzemeler

İletken organik moleküller ve bu moleküllerin fiziksel özelliklerinin işlevsel biçimde çeşitli uygulamalarda kullanıldığı elektroniğin özelleştirilmiş bir çalışma mekaniğini oluşturan organik elektronik ya da bir diğer isimle plastik elektronik içerdiği organik ve inorganik malzemeler ile farklı klasmanlara özgü ürünlerde kullanılmaktadır. Bu hususta fiziksel özelliklerinden dolayı organik iletken malzemeler inorganik iletkenlere göre daha az ağırlık içermekte ve bünyesinde bulundurduğu elektron dizilim şemaları sayesinde elektriksel özellikleri kontrol edilmektedir. Bu farklılıklar ayrıca materyalin sahip olduğu ve sentez esnasında materyale kazandırılan esneklik, lüminesans ve iletkenlik gibi materyale özgü özelliklerin biçimlendirilmesine olanak sağlanmasından dolayı Organik Alan Etkili Transistörlerde (Organic Field Effect Transistor OFET) [1] Organik Işık Yayan Diyotlarda (Organic Light Emitting Diode - OLED) [2,3] ve fotovoltaik [4,5] hücrelerde de kullanılmaktadır.

Temelde karbon atomlarından oluşan organik birleşiklere ait karbon atomlarının kimyasal bağ yapısında yer alan elektron dağılımı; sp, sp^2, sp^3 gibi farklı hibrit orbitallerin oluşmasına olanak sağlamaktadır. Karbon atomunun sahip olduğu elektronik konfigürasyonunda 1s orbitalinde 2 atom, 2s ve 2p seviyelerinde ise dört değerlik elektronu bulunmaktadır. Doğada bulunan karbon atomu içeren farklı bileşiklerin bu elektron konfigürasyonunu açıklayabilmek için hibrit orbital kavramı hâlihazırda kullanılmakta, hibrit orbitallerin de mevcut kabullere dayanan atomik orbitallerin karışımı olarak kabul edilmektedir. Karbon atomu üzerinde yeni bir hibrit orbitalin oluşması için s ve p orbitallerine ait farklı dalga fonksiyonlarının birleşmesiyle yeni orbitaller atomik orbitallerin lineer kombinasyonunu oluşturmaktadır. 1s orbitali 3p orbitali ile birleşmesiyle her biri farklı uzunlukta iki lobu olan dört adet sp^3 hibrit orbitali meydana gelmekte bu şekilde ilgili bileşiğin toplam enerjisini minimize edilmektedir. Bu birleşime örnek olarak elmas

bileşiğinin sahip olduğu her bir karbon atomunun dört eşleneği olduğu durum doğa koşullarında gözlenmektedir. Bu koşullara örnek olarak Şekil 2.1'de belirtildiği şekilde iki farklı atom hibrit orbitali oluşturduğunda içerisinde sigma (σ) ve pi (π) bağları da oluşmaktadır.



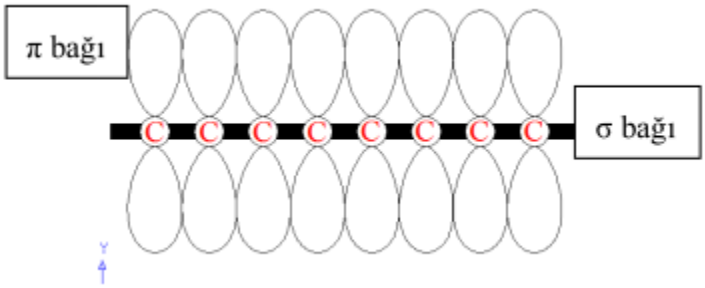
Şekil 2.1 Eşlenek karbon atomları arasındaki π ve σ bağları [6]. Eşlenek karbon atomlarına örnek olarak kömür ve elmas konfigüsrasyonları verilebilir.

Örnek üzerinden verilen bu iki bağın arasındaki temel fark, oluşturdukları bağın kuvvet değeri olmakla birlikte oluşturulan σ bağları her zaman π bağından daha kuvvetlidir. Bir molekül veya polimer oluştuğunda tek çift ya da üçlü bağların olması doğrudan hibritleşmeyle ilgilidir. Polimerler elektrik özelliklerini belirleyen sp^2 ve sp^3 hibritleşmesi yapabilmekte, karbon atomları arasında sp^3 hibritleşmesi olan polimerler büyük bant aralığına (>3eV) sahip olmaktadırlar. Bu da polimere optiksel geçirgenlik ve yalıtkanlık gibi özelliklere sahip olmasına neden olmaktadırlar. Bu klasmanda bir başka polimer sınıfı ise konjuge polimerler olarak da bilinen sp^2 hibritleşmesine sahip olan polimerlerdir. Şekil 2.2'de σ ve π bağlarının karbon atomundaki oluşma yönleri gösterilmiştir.

Karbon atomlarındaki içerdiği π bağları arasında gözlenen etkileşimden dolayı içerdiği elektronik dalga fonksiyonu polimer zincirlerinde delokalize olmakta, bu delokolizasyon işlemi mevcut yük taşıyıcılarının moleküler bazda çok daha hızlı hareket etmesini sağlamaktadır. Bu delokalizasyon özelliklerine göre farklı organik yarıiletkenleri küçük molekül ve polimerler olarak iki ayrı sınıfa ayrılmaktadır. Polimerler buharlaştırma ve süblimasyonla kaplanabilmekte [6] veya sadece solüsyon halinde döndürerek merkezkaç kaplama gibi metotlarla kaplanabilmektedir [7].

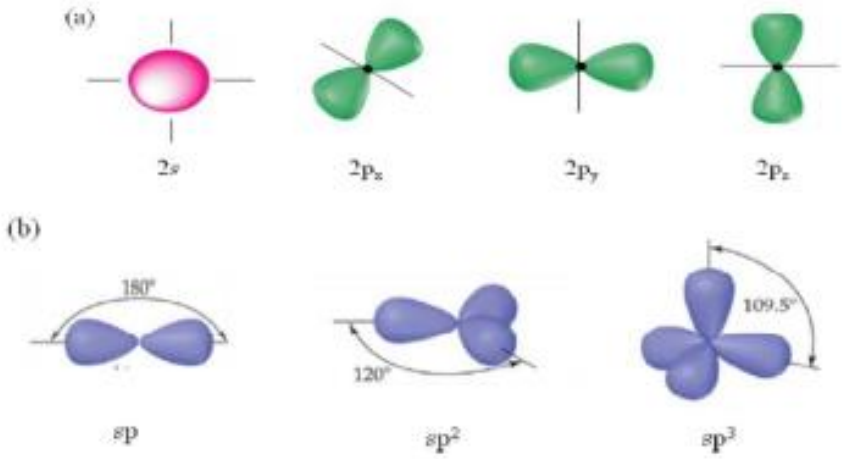
OLED ve OFED gibi organik veya yarı-organik yarıiletkelerde yük iletimini ifade edilmesi amacıyla öncelikle atomik orbitaller ve atomik orbitallerin kimyasal bağ oluşturma eğilimlerinden bahsedilmelidir. Bu hususta, Schrödinger denklemi olarak literatürde yer alan ve hidrojen atomunun çözülmesiyle gözlenen orbitallere ait

dalga fonksiyonlarının; atomda bir veya iki elektronun yer alabileceği bölgeleri tanımlamakta olup bu bölgelere atomlara ait orbital adı verilmektedir. Schrödinger denkleminde hidrojen atomunun sahip olduğu orbitaller içerisinde bozulmaya sebep olduğunu kabul edilmektedir.



Şekil 2.2 Organik malzemelerde yer alan π ve σ bağları.

Karbon atomlarında yer alan kovalent bağların oluşumundan sorumlu 2s, 2px, 2py ve 2pz olmak üzere dört adet değerlik orbitali; sahip olduğu kovalent bağlar içerisinde s ve p orbitallerinin lineer olarak birleşip hibrit orbitallerini oluşturmakta ve sp^1 , sp^2 , sp^3 olmak üzere üç farklı hibrit orbital yapısını oluşturmaktadır (Şekil 2.3).



Şekil 2.3 2s 2p x 2p y 2p z orbitallerinin gösterimi
a) hibrit orbitaller b) karbon atomu [9]

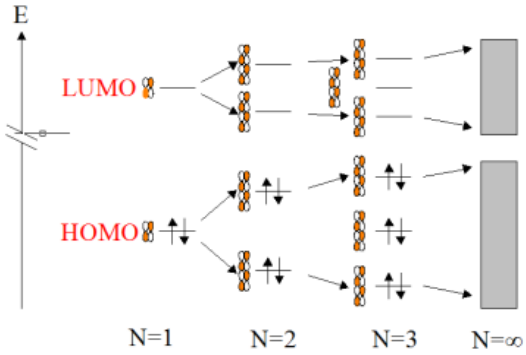
2.2 Moleküler Orbital Enerji Seviyeleri ve Enerji Bantları

Elektronların farklı orbitaller üzerinde yer değiştirmesi sebebiyle gözlenen dalga fonksiyon elemanları, elektronun yerini sadece bir atom veya moleküler bazda orbital için açıklamak yerine tüm molekül üzerinde açıklayacak şekilde tanımlanmalıdır. Bölüm 1.1.'de bahsedildiği şekilde Schrödinger eşitliği birçok atom ve elektronun bulunduğu bir sistemde sahip olduğu karmaşık yapısından dolayı, Hamiltonian tarafından sadeleştirilen/öznelleştirilen denklemler içerisinde moleküler orbitallerin dalga fonksiyonları; Φ_l açısal dalga fonksiyonuna sahip p-orbitallerinin farklı değerler alan kombinasyonları olarak tanımlanmaktadır.

Doğada yer alan atomlar içerisinde σ bağının sahip olduğu elektronları koparmak, π bağındaki elektronları koparmaktan daha fazla enerji gerektirdiğinden, σ bağının elektriksel iletkenliğe gösterdiği direnç göz ardı edilmektedir [10]. Bu tez kapsamında OLED yarı-organik iletkenlerinin sahip olduğu orbital zincirlerini temsil etmesinden dolayı sadece π-moleküler orbital üzerine odaklanılmıştır. π-moleküler orbitalinin sahip olduğu dalga fonksiyonu Denklem 1. İçerisinde Ψ_π ve Φ_l değerlerinin bir fonksiyonu olarak dalga fonksiyonlu atomik p-orbitallerinin lineer kombinasyonları olarak tanımlanmaktadır;

$$(\varphi_\pi) = \sum_{t=1}^{N} a_l \Phi_l \qquad (1)$$

Burada toplam ifadesinde yer alan N adet karbon atomu için, Hamiltonian hermitesini veren ortogonal N moleküleri atom sistemi içerisinde orbital olarak tanımlanmaktadır [10]. Orbitaller mevcut dizilimleri şekillendiren Pauli Prensibi'ne göre bir molekülü en düşük enerji düzeyinde yer alan ters spinli iki elektron tarafından doldurulmaktadır. Bu eşlenik elektronlar içerisinde en yüksek enerjiyle doldurulan moleküler orbital, sistem içerisinde en yüksek dolu moleküler orbital olarak adlandırılır (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO), ondan sonraki daha yüksek enerjili ancak elektron içermeyen moleküler orbital ise en düşük boş moleküler orbital (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) olarak sistemler içerisinde adlandırılmaktadır (Şekil 2.4).



Şekil 2.4 Organik moleküller içerisinde HOMO-LUMO seviyelerin oluşması [7]

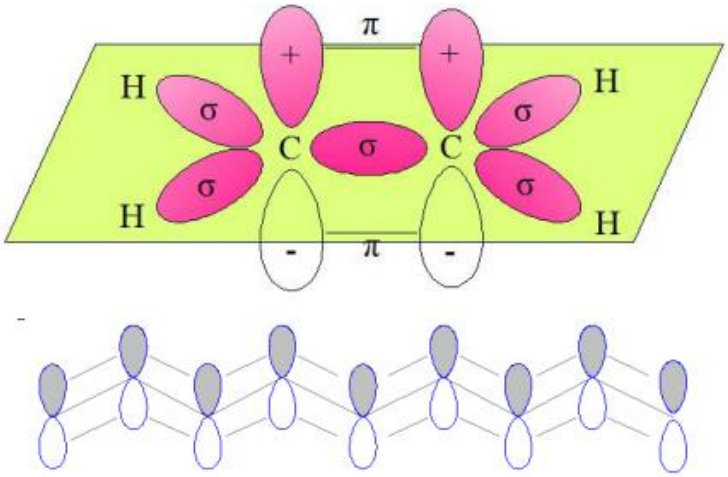
İki moleküllü bir sistem içerisinde moleküler orbitallerin enerjileri moleküller arası etkileşimler nedeniyle farklılaşma eğilimindedirler. Organik moleküllerin birbirlerine yakın oldukları moleküler katıları içerisinde farklı moleküllere ait orbital eksenleri çakışmaktadır. Bu çakışma içerisinde, birçok molekül etkileşime başlamasıyla enerjilerin ayrılması inorganik yarı iletkenlerdeki değerlik ve iletim bantlarıyla karşılaştırılabilen bir lüminans ekseni oluşmasına neden olmaktadır [11].

2.3 Kimyasal Bağlar

Moleküller içerisinde yer alan hibrid orbitallerin davramışları Bölüm 1.2 içerisinde açıklanmıştır. Bununla birlikte elementel düzeyde farklı moleküllerin kovalent bağların oluşumu; iki atomun hibrid orbitalleri sp^1, sp^2, ya da sp^3 yörüngelerinin üst üste getirerek, kovalent tek bağlar veya σ-bağları oluşturmasıyla bağlanma işlemini devam etmektedir. Buna rağmen, organik yarı iletkenlerde asıl önemli olan, bir σ-bağı ve bir ya da iki π-bağıyla oluşan ve sp^2 ve sp^1 hibritleşmesi sonucu ortaya çıkan ikili ve üçlü bağlardır. Bu tip sistemlerde, π-bağı, Şekil 2.5'te gösterildiği gibi saf p- karakteristikli atomik orbitallerin üst üstü gelmesiyle elde edilmektedir.

σ-bağlarındaki hibrid orbitaller arası örtüşme π-bağlarındaki p-orbitallerinin örtüşmesine kıyasla oldukça küçük olmasıyla birlikte buna bağlı olarak π-bağlardaki bağlanma enerjisi σ-bağlardaki bağlanma enerjisine kıyasla daha küçük değerler almaktadır [11]. Bununla birlikte p-orbitalleri arasındaki bağlantının kuvvet şiddetine göre; orbitaller içerisindeki elektronlar içerdiği boşluklarla delokalizasyona yönelimlidir. Bu sayede elektronlar içerisinde daha kuvvetli bir polarizasyon/kutuplaşma beklenmektedir. Tek ve ikili bağlı ya da ikili ve üçlü bağların birbirini izlediği moleküler sistemlerde, birleşik sistemler, iki atom

arasındaki mesafeden daha uzun olsa bile, p-orbitalleri zincir boyunca üst üste gelmeye devam ettiğinden, elektronların delokalizasyonu gerçekleştirmektedirler (Şekil 2.5).



Şekil 2.5 Etilen karbon atomları σ ve π bağlarının gösterimi [12]

2.4 Singlet ve Triplet Enerji Durumları

Molekül içerisinde yer alan bir elektronun farklı ortam elemanları tarafından uyarılarak arkasında bir enerji boşluğu bırakıp bir üst enerji katmanına geçmesi koşulu, farklı bir ifadeyle uyarılmış durum olarak ifade edilmekte ve kuantum mekanik konulu ifadelerle açıklanmaktadır. Bir boşluk kayıp bir elektronu temsil ettiğinden hem elektron hem de boşluk benzer dalga fonksiyonlarıyla temsil edilebilir. Hamiltonian'nın özdurumları olarak belirtilen bu durum, 1/2 spinli 2 parçacıklı bir sistemde parçacıkların değişimine bağlı olarak antisimetrik olmalıdır [12]. Dalga fonksiyonları uzay ve spin dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak yazıldığından, spin dalga fonksiyonu simetrik ya da antisimetrik olabilmektedir. Elektron ve boşluk için, dalga fonksiyonunun spin kısmı oklar spin yönlerini gösterecek şekilde;

Ψspin = |↑⟩ veya |↓⟩ ifadesiyle tanımlanabilir. Spinin dört muhtemel konbinasyonu bir antisimetrik (singlet)durum Sn :

$$\Psi_{spin(dönüş)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow> |\downarrow> - |\downarrow> |\uparrow) \quad (2)$$

ve 3 simetrik (triplet) durum Tn :

$$\Psi_{spin(dönüş)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow> |\downarrow> + |\downarrow> |\uparrow) \quad (3)$$

$$\Psi_{spin(dönüş)} = (1>\downarrow) \text{ ve } \Psi_{spin(dönüş)} = (1<\downarrow) \quad (4,5)$$

arasında farklılık göstermektedir.

2.5 Organik Moleküllerde Absorbsiyon ve Emisyon

Organik bileşikler içerisinde yer alan herhangi bit molekül komşu konumda yer alan moleküllerle dipol-dipol etkileşimleri aracılığıyla elektrik yükler enjekte edilerek, bir fotonu veya bir fononu soğurarak aksi yöne doğru uyarılabilir. Bir eksiton, net yükü sıfır olan bir elektron ve boşluğun birbirine bağlı olduğu durumu ifade etmekle birlikte eksitonlar moleküller içerisinde difüzyon yapabilen yarı-parçacık olarak düşünülebilir. Elektron ile boşluk arasındaki yarıçap eksitonun yarıçapı olarak kabul edilmektedir. Polimetrik sistemlerdeki küçük orbitaller üst üste gelmelerinden dolayı, eksitonlar (Frenkel Eksitonlar) ve yarıçapları moleküller arası mesafeler bazında (örneğin 5 Å değerinden) küçük olarak ölçeklenir [13]. Bir inorganik kristal içindeki eksitonlarının Wannier Eksiyonları prensibine göre yarıçapları 40 ile 100 Å arasında değer alması beklenmektedir [12]. Bir eksiton bir polimer zinciri üzerinde (zincir içi eksitonları) ya da iki polimer zinciri (zincirler arası eksiton) arasında konumlanabilir.

Bu kapsamda zincirler arası eksitonların fotolüminesans değerleri skaler bazda verimsiz olarak değerlendirilmektedir [14]. Polimerlerde emilim ve emisyon olgusu genellikle çok uzak bölgeler etkileşemediğinden tüm polimer zincirini kapsamamaktadır. Ek olarak, polimer zincirleri içerisindeki kıvrım gibi faktörler etkileşimleri göreceli olarak limitlemektedirler. Birleşmelere ait uzunluklar polimerdeki verimli etkileşim uzunluğunu tanımlamak için kullanılmaktadır. Sadece bu uzunluk içerisindeki kısımlar polimerin emilim ve emisyona dahil olmaktadır. Birçok durumda, polimerlerin birleşme uzunluğu 11 ile 20 monomer birim arasındadır [15-17]. Bu kapsamda emisyon değeri bir fotonun emilmesi sonucu oluşursa bu işleme fotoluminesans (PL); yük enjekte ederek oluşması durumuna ise elektroluminesans (EL) olarak isimlendirmek mümkündür.

2.6 Organik Yarı İletkenlerde Hoping Mekanizması

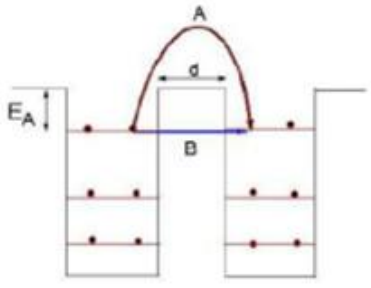
OLED mekanizmalarında mobilite; sistemler içerisinde yer alan yük taşıyıcılar tarafından farklı değerler alarak uygulanan elektrik alanlar altında gösterdiği hızlar olarak ifade etmek mümkündür. İnorganik yarı iletken materyallerde yük iletimi, iyi bilinen iletim ve değerlik bandlarında meydana gelmektedir. Bu tip yarı iletken

materyallerde, mobilite değeri 100 cm^2 /V.s gibi çok büyük değerlere ulaşabilir. Bununla birlikte organik yarı iletkenlerde, oluşturuluşmuş moleküller Van der Waals kuvvetleriyle birbirlerine çok zayıf olarak bağlıdır ve band formasyonunun klasik görünümü kabul görmemektedir. Bu materyallerde, band enerji değeri k_BT değerinden mutlaka küçük değer almaktadır [18]. Organik yarıiletkenlerde mobilite değeri 10 cm^2 /V.s mertebelerinde olmak durumunda olmakla birlikte [19, 20], eğer yük taşıyıcılarının saçılımı esnasında aldığı ortalama serbest yol mesafesi hesaplamak istenirse moleküller arası mesafeden küçük değerler elde edilmektedir. Bu durumun ışığında, organik yarı iletkenlerde yük iletim mekanizması, kristal malzemelerdeki mekanizmasıyla farklılık göstermelidir. Oransal eşitliğinde verilen mobilite ile, aktif enerji bariyerinin üstesinden gelmelidir:

$$\mu\alpha \exp\left(-E_A/k_BT\right) \tag{6}$$

Denklem 6'da yer alan eşitlikte aktif enerji bariyerinin aşılmasına yönelik E_A aktivasyon enerjisini, k_B ise Boltzmann sabitini ifade etmektedir. Belirli bir enerjiye sahip taşıyıcı sığ veya derin potansiyel kuyusu içerisine yerleştirilir ve yeterli derecede termal enerji aldıktan sonra, taşıyıcı potansiyel bariyeri aşarak komşu duruma atlayabilmekte, ilgili süreç detaylı bir şekilde Şekil 2.6'da gösterilmiştir.

Organik yarı iletken materyallerde belirtilen bu "Hoping" mekanizması iletimlerde baskın olan mekanizma zincirini oluşturmaktadır [21]. Bu sebeple, organik yarı iletkenlerin sahip olduğu mobilite değeri OLED materyallerinde de bulunan Si ya da Ge gibi kristal yarı-iletkenlerin iletkenliklerinin sıcaklıkla arasındaki ilişkiden farklı olarak sıcaklık ile exponansiyel olarak değişmektedir.



Şekil 2.6 OLED mekanizamaları dahil Hoping mekanizmasına sahip aksamların yük transferi süreçleri A ve B doğrultusuyla gösterilmiştir

İki lokalize olmuş durum arasında fonon-assisted hopping ya da doğrudan tünelleme gibi iki farklı süreç meydana gelebilir [22]. Tünelleme iki durumun

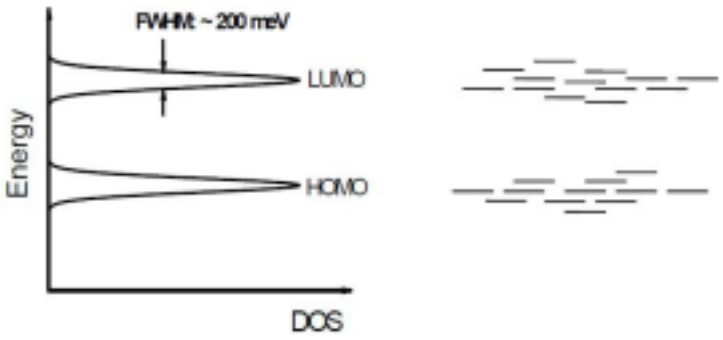
elektronik dalga fonsiyonunun efektif olarak üstü üste binmesi durumunda meydana gelebilmektedir. Hopping mekanizması ise taşıyıcılar lokalize olmuş durumlarda sıkışmışken bir fonon absorbe eder ve bir sonraki uygun duruma atlarsa oluşur.

2.7 Yük Transferi

Mekanizmalar içerisinde yer alan yük taşıyıcıları; organik yarı iletken tabakalarına tam kapasite bir şekilde enjekte olabilmesi için, metal/organik arayüzün potansiyel bariyerinin üstesinden gelmesi gerekmektedir. Düşük bariyer enerjisi veya yüksek sıcaklık durumlarında, çok miktarda yük taşıyıcıları ara bir bariyer yüksekliğinden daha çok enerjiye sahip olması beklenmektedir; bu durum termiyonik emisyon olarak isimlendirilmektedir.

Ancak tepkime sırasında sıcaklığın ani olarak düşmesi veya potansiyel bariyer yüksekliğin tepkime karakterizasyonu mevcut tepkimeye ait yüksek bir değere çıkması durumunda, enjeksiyon sadece potansiyel bariyer üzerinden kuantum mekaniksel tünelleme yöntemiyle gerçekleşir. Yük taşıyıcıları metalden boş düzeylere en düşük dolu (LUMO) ve en yüksek dolu (HOMO) moleküler orbitalde tünelleme işlemini yapmaktadır. Eğer organik katman; organik materyalin HOMO ve LUMO seviyeleri arasında yeni ulaşım durumları oluşturabilecek şekilde yüksek konsantrasyonlu safsızlık içerirse, tünelleme organik katmanda metalden boş lokalizasyonlu durumlara atlamalı tip süreciyle gerçekleşmektedir [23].

Bu aşamada her bir bariyer sahip olduğu arayüzde enjeksiyonu kontrol eden en düşük bariyer seviyesini göstermektedir [24]. Özellikle organik ince filmlerin amorf yüzeylerinde, durumların yoğunluğu (Density of States, DOS) Şekil 2.7'de ifade edildiği gibi moleküler orbitallerinin Gauss Alan dağılımıyla ifade edilmesine olanak sağlamaktadır. Çoğu OLED malzemenin sahip olduğu amorf şekilde bulunan bu katmanlardaki yük iletimi temel olarak fonon yardımlı süreç olan sağlam lokalizasyonlu durumlar arasında atlama süreçleri tarafından farklı değerlerce tasnif edilmektedir. Bu sebeplerle, amorf organik materyallerin yük taşıyıcılarının mobiliteleri mevcut deney veya çalışma ortamının sahip olduğu sıcaklığın artmasıyla artmaktadır [25].



Şekil 2.7 Organik yarı iletkende HOMO LUMO seviyelerinin dağılımı [25]

Fonon yardımcı süreç durumunda, yük taşıyıcılar tek molekülere yerleşir ve molekülden moleküle atlar. İki komşu molekül arasındaki yük atlama frekansı, tarafından ortaya konan yarı klasik Marcus teorisinin ilk yaklaşımıyla bulunabilir ve şu şekilde ifade edilmektedir [15];

$$k_{et} = (\frac{4\pi^2}{h}) \frac{t^2}{\sqrt{4}\pi\lambda kT} \exp\,(-\frac{\lambda}{4kT}) \qquad (7)$$

Denklem 7.'de yer alan k_{et} yük transfer oranı, t moleküller arası transfer integrali ve λ reorganizasyon enerjisini temsil etmektedir. Bu eşitlik içerisinde yük atlama oranının t moleküller arası transfer integrali, ve λ reorganizasyon enerjisi olarak iki ana parametreye bağlı olduğunu gösterir. Yüksek mobilite ve bunun sonucu olarak yüksek transfer oranı ifade içerisinde; t ifadesinin büyük, λ in ise küçük değerler almasını gerektirir. λ reorganizasyon enerjisi iki enerjik terimin toplamıyla oluşmakta olup bu enerjiler molekülün iç reorganizasyon enerjisi (λ_i) ve çevreleyen ortamın reorganizasyon enerjisi (λ_s) olarak adlandırmaktadır [26]. Bir yandan λi, nötr durumdan iyonize duruma geçerken ya da tam tersi durumda, moleküllerin içerisindeki geometrik değişiklikleri yansıtır; bu modifikasyonlar birleşik materyallerin güçlü elektron titreşim bağlanma karakteristiğinin sonucu olarak önemlidir. Λi, Şekil 2.8b de belirtildiği üzere iki enerji teriminin toplamıdır [20, 27]. Bu ifadeler;

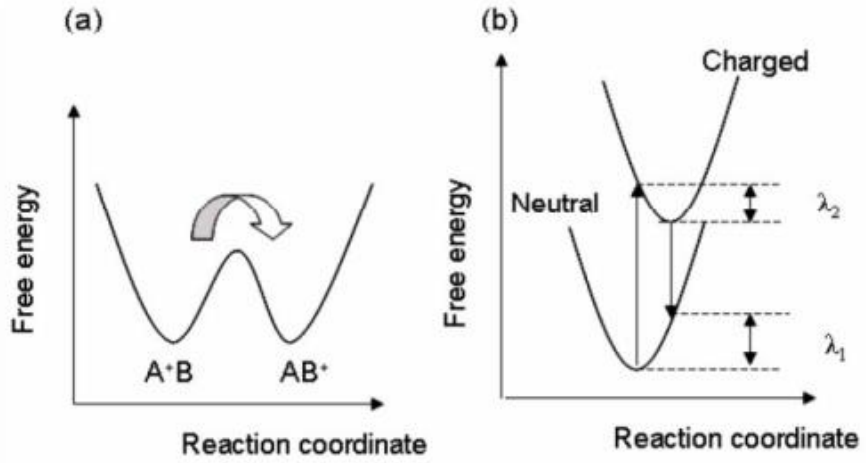
i) iyonun dinlenme ve denge geometrisi karakteristikleri içerisinde yer alan enerjilerin arasındaki fark;

ii) radikal iyonun denge geometrisi ve nötr geometrisindeki enerjileri arasındaki fark olarak ayrımlanır.

Diğer taraftan, λ_s çevreleyen moleküllerin elektronik polarizasyonlarındaki değişimini ve yük taşıyıcılar etrafındaki yeni yönelimlerini tanımlar; ikincisi katı durumlarda önemli ölçüde limitlenmiş olarak beklenir [23].

Moleküller arası transfer integrali iki molekül arasındaki elektronik bağlanma kuvvetiyle hesaplanır. Kesin değerler iki nötr molekülün yapılan dimerinde boşluklar için HOMO (LUMO) enerji seviyelerinin, üzerinde yer aldığı elektronik bölümün uzunluğunun yarısı olacak şekilde bir yaklaşım yapılarak oluşturulur [28, 29]. İki molekül arasındaki bütün yük-transfer oranı ve materyalin yüksek yük taşıyıcı mobiliteye sahip olabilmesi için, reorganizasyon enerjisi küçük ve moleküller arası transfer integrali büyük olmalıdır.

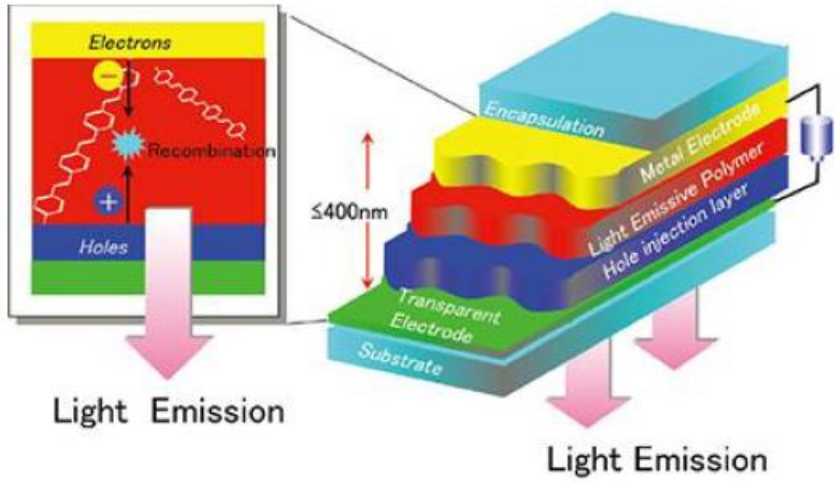
Küçük reorganizasyon enerjisi için, aromatik moleküllerin π-elektronu yüksek delokalizyonlu olmalıdır. Büyük moleküller arası transfer integrali için, moleküller optimize edilmiş orbital üst üste binmesine sahip olmalıdır, rotasyonel düzensizlik moleküller arası transfer integralini üzerinde önemli bir etkiye sahiptir.



Şekil 2.8 a) A molekülünden B molekülüne hole transferinin şematik gösterimi
b) Yeniden yapılanmadaki λ 1 ve λ 2'nin tanımlanması

3
Organik Işık Yayan Diyot (OLED)

Organik elektroluminesanslara ait ilkesel tasarım ve uygulamalar ilk olarak J. Pope tarafından antrasen kristali kullanılarak keşfedilmiştir [12]. Antrasen kristali ile yapılan çalışmada elde edilen OLED materyali deneysel olup, yüksek voltajlarda çalışan günümüz OLED materyallerinin temelini oluşturmaktadır. Ardından Tang ve VanSlyke tarafından üretilen tasarımlar ile yüksek verimli çift tabakalı bir OLED geliştirmiş olup teknik tabanlı modülasyonlar ile %1 olarak ifade edilen verimliliğe ulaşmıştır [29]. Çift tabakalı OLED'lerin keşfinden bu yana Tang ve VanSlyke farklı özellikte boşluk enjeksiyon tabakası (HIL), boşluk iletim tabakası (HTL), boşluk bloklama tabakası (HBL), ve elektron iletim tabakası (ETL) kulanmışlardır [29]. Çalışmalar sonucunda OLED'lerde bulunan elektroluminesans verimliliğinin çok katmanlı cihazlarda yüksek olduğu görülmüştür.



Şekil 3.1 OLED Yapısı

3.1 OLED Aygıtlarının Yapısı

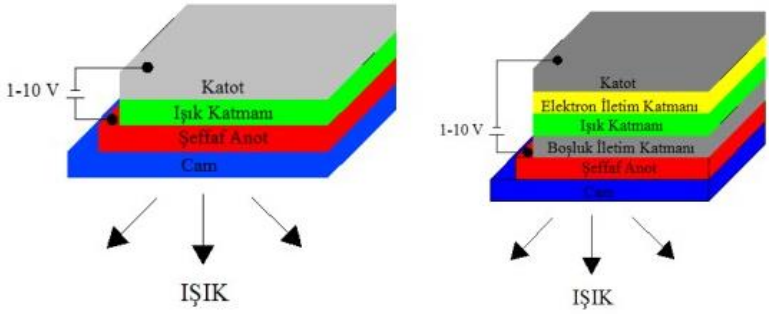
Günümüzde OLED aygıtları; kalınlığı yaklaşık 1 μm olacak şekilde iki elektrot arasına sıkıştırılmış tek veya çok katmanlı bir yapıya sahip olabilmektedir (Şekil 3.1). OLED yapıları genellikle cam yüzey üzerine anot olarak transparan oksit tabakasının kaplanması ve üzerine organik moleküllerin daha sonra da katot elektrotun eklenmesiyle oluşturulmaktadır. Bu organik tabakalar belirli bir açı ile döndürülmesi sonucu yerleştirilen kaplamalar ile organik katmaların mekanizma içerisine yerleştirilme işlemleri yapılmaktadır.

Bu kaplamalar bir veya birden fazla polimer ya da termal buharlaştırma yöntemiyle küçük moleküllerden oluşturulabilir. Organik katman tek veya çok katmanlı olarak üretilebilmektedir. Eğer tek bir katman kullanılırsa bu katmanın elektron boşluk ve elektronun iletimini ve ışığın yayılımını sağlamalıdır. Bütün bu özelliklerin tek bir organik molekülle toplanması ve iletimi sağlanabilmesi için çok katmanlı olarak tasarlanır. İlk kez 1987 yılında Tang ve grubu tarafından bir tasarım içerisinde küçük moleküller kullanılarak aksamın tamamlayarak günümüzde yer alan μm skalasında yer alan modellerin üretiminin önünü açmıştır [29].

Tang ve grubu iletken ve saydam özelliğe sahip ITO üzerine 1,1-bis-(4-bis(4-metilfenil)-aminofenil)-siklohekzan (TAPC) ve aluminyum tris-(8-hidroksikinolin) (Alq3) organik malzemeleri buharlaştırılarak ilk çift katmanlı OLED aygıtını üretmişlerdir [29]. Bu çift katmanlı yapıda TAPC boşluk iletim tabakası (HTL), Alq3 ise elektron taşıma tabakası (ETL) olarak kullanılmıştır. Gümüş magnezyum (AgMg) alaşımı, düşük çalışma fonksiyonuna sahip olmasından dolayı tepkimelerin yer aldığı aksamlar içerisinde katot olarak kullanılmıştır.

Mevcut tasarımlarda kullanılan malzemelerin sahip olduğu enerji düzeyleri dikkatli bir şekilde seçilmiştir. OLED mekanizmalar içerisinde yer alan katot bileşiğinin çalışma fonksiyonun enerjisi ile Alq3 bileşiğinin LUMO seviyeleri birbirine çok yakındır. Bundan dolayı, AgMg katotu ve Alq3 düşük enerji bariyeri sayesinde verimli bir enjeksiyon sağlanmıştır. Bu enjeksiyon ve sağladığı yüksek enerji polaritesi OLED aygıtları için ortalama 10 V mertebelerine denk gelen düşük bir gerilim enerjisine karşılık aygıtlar tarafından sağlanan yüksek bir parlaklık gözlemlenmiştir. Bu parlaklık aygıtın dış kuantum verimi, enjekte edilen elektron başına üretilen fotonların sayısı, (ηext), %1'e ulaşılabilmiştir. Günümüzde OLED

araştırmalarında ve mevcut üretimlerde bu aksam tasarımı üretimlerde standart olarak kullanılmaktadır.

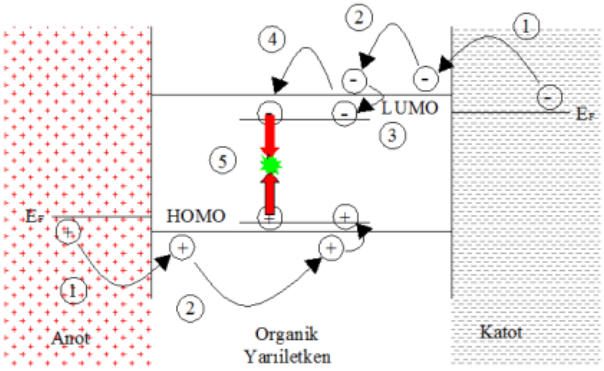


Şekil 3.2 Tek ve Çok Katmanlı OLED'lerin şematik gösterimi

3.2 OLED Aygıtının Çalışma Prensibi

Günümüzde OLED aygıtlarının çalışma prensibi bir diğer görüntüleme aksamı olarak işlev gören inorganik LED 'ler ile benzerlik göstermektedir. Aksamlar içerisinde yer alan anot ve katot elemanlarına farklı katsayılarla gerilim uygulandığında, yükler elektrotlardan organik yarıiletkene doğru akmaya başlamaktadır. Boşluklar ve elektronlar yarı iletken boyunca ters yönde hareket etmektedirler. Yükler yarıiletkende bir noktada buluştuklarında elektron-boşluk çifti (eksiton) oluşmaktadır [30]. Bu oluşan elektron-boşluk çiftinin rekombine olması sonucunda da OLED aygıtı ışık yaymaya başlar. Şekil 3.3 içerisinde ortalama bir aygıtın çalışma prensibi yer almaktadır. Bu şekil içerisinde;

1) Yük iletimi
2-3) Eksiton oluşumu ve taşınması
4-5) Uyarılmış bir durumdan radiyatif olarak rekombine olması ve metal elektrotların fermi seviyeleri gözlenmektedir.



Şekil 3.3 OLED Aygıtının çalışma prensibi [30].

3.3 OLED Aygıtlarının Kullanımına Yönelik Avantaj ve Dezavantajlar

1) *Kendinden aydınlatmalı olması:*

OLED aygıtların verimi aydınlatma, yayıcılar ve polarizeler kullanılmadan yapılan diğer görüntü üretmeye yarayan aygıtlardan daha yüksek performans sergilediği çeşitli klinik ve modeleme çalışmalarıyla gözlenmektedir [16].

2) *Düşük maliyetli ve kolay üretebilir olması:*

Polimer OLED aygıtların üretimi makaradan makaraya (Roll-to-Roll) yöntemiyle yapılabilmektedir. Bu üretim mekanizması günümüzde düşük üretim maliyetleriyle farklı marj üretim bantlarının oluşturulmasını sağlamaktadır.

3) *Renk skalasının yüksek çeşitliliğe sahip olması:*

Kırmızı ışıktan mavi ışığa kadar çeşitli renklerde görüntü elde edebilmek yüksek sayıda organik maddeler bulunmaktadır. Bu organik maddelere değişik fonksiyonel grupların kimyasal olarak bağlanmasıyla, malzemelerin Eg değerlerini değiştirmek mümkün hale geldiği için renk çeşitliğini kontrol edilebilmektedir.

4) *Hafif, kompakt ve ince bir yapıda olması;*

OLED aygıtlar genellikle çok ince yapılardan oluşmaktadır. Organik ve anorganik yapılardan oluşan OLED aygıtının toplam kalınlığı yaklaşık 200-300 nm civarındadır. Bu da OLED aygıtların hafif ve kompakt olmasını sağlamaktadır.

5) *Malzemelerin esnek bir yapıda olması:*

OLED aygıtların organik malzemelerden meydana gelmesi esnek elektronik aygıtlar üretmeyi olanaklı hale getirmiştir. Plastik altlık yüzeylerinde de bu organik malzemelerin uygulanması ayrıca birçok avantaj sağlamıştır.

6) *OLED Materyallerinin yüksek parlaklık ve çözünürlüklere sahip olmaları:*

OLED aygıtları düşük gerilimde çalışmalarına rağmen yüksek ışıma (yüksek parlaklık) yaparlar. (Beyaz OLED aygıtlar 150.000 cd/m^2 kadar ışık vermektedir).

7) *Geniş görüş açısına sahip olmaları:*

OLED ekranlara sahip televizyon/monitör gibi aksamlarda gözlenen ve ekran tarafından ~170 dereceye kadar olan açılarda bakıldığında dahi görüntüde önemli bir bozukluk göstermemektedirler. Bu açı değerleriyle sektörel bazda OLED ekranlar diğer muadil ürünler ile spesifik bir fark yaratmaktadır.

Öte yandan OLED aygıtının bazı dezavantajları da aşağıdaki gibi sıralanabilir;

1) *Dış etmenlere karşı duyarlı olması:*

Oksijen ve su molekülleri tarafından bozunmaya karşı son derece duyarlı olmaları,

2) *Düşük Tg değeri:*

Küçük moleküllerle yapılan cihazların genellikle düşük cam geniş sıcaklık (glass transition tempatures - Tg) değerine sahip olmaları,

3) *Düşük mobilite ve kısa ömürlü olması*

Organik moleküllerin amorf yapıları nedeniyle mobilitelerinin ve çalışma ömürlerinin düşük olması.

3.4 Elektron Boşluk Rekombinasyonu ve Eksiton Oluşumu

OLED aygıtının bütün katmanlarından yüksek akımlar geçebilir ancak, taşıyıcılar birleşip eksitonları ve oluşan ışık ürünü meydana getirmediği takdirde sahip olunan OLED aygıtından yüksek verim elde edilememektedir. Belirtilen bu çok ince katmandan (yaklaşık 100nm) verim elde edebilmek için; tek katmanlı OLED aygıtlarında taşıyıcılarının mobilitelerin aynı olması veya yüksek mobilitedeki taşıyıcıların rekombine olmalarını sağlayacak çok katmanlı bir yapı tasarlanması gereklidir. Rekombinasyon süreci Langevin teorisyle açıklanabilir. Bu modele göre elektron-boşluk oluşumu spin bağımsızdır [31, 32].

Eksitonun spin dalga fonksiyonu singlet (S=0) veya triplet (S=1) olabilir. Spin istatistiğine göre eksitonun singlet ve triplet oluşturması oranı 1:3 tür. Organik yarı iletkenlerde triplet eksitonların singlet eksitonlara göre daha kuvvetli bağ yapmasından dolayı kuantum veriminin %25 i aşamaz. Bu verim triplet eksitonlarının non-radiative olmasından kaynaklanmaktadır [23].

Taşıyıcı mekanizmasına göre, rekombinasyon düşük mobiliteli taşıyıcının olduğu tarafa daha yakın olacaktır. Tek katmanlı OLED aygıtlarında elektron-boşluk çifti elektrota yakın yerde meydana gelecektir. Blok katmanı kullanılarak, yüksek mobiliteli taşıyıcıları organik/organik ara yüzünde hapsedilebilmektedir. Böyle bir tasarım aygıtın veriminin, eksiton sayısını veya yoğunluğundaki artışa bağlı olarak arttıracaktır.

3.5 Yük İnjeksiyonu ve Yük Transferi

Organik aygıtlarda kullanılan moleküller düşük elektrik alan ($<10^4$ V/cm) altında yalıtkandırlar. Organik moleküllerin özdirenç değerleri 10^{15} Ω-cm mertebelerindedir. Bu da saf organik malzemelerin kimyasal olarak donor ve akseptör ile katkılanmadıkları sürece net bir yüklerinin olmadığını göstermektedir. Fakat OLED aygıtlarının çalışması sırasında 1A/cm^2 gibi akım yoğunluğu elde edilebilmektedir. Bu da organik yarıiletkenler için çelişkili bir durum oluşturmaktadır ve yüksek akım yoğunluğunun açıklanması için yeni mekanizmaların tanımlanmasını gerektirir.

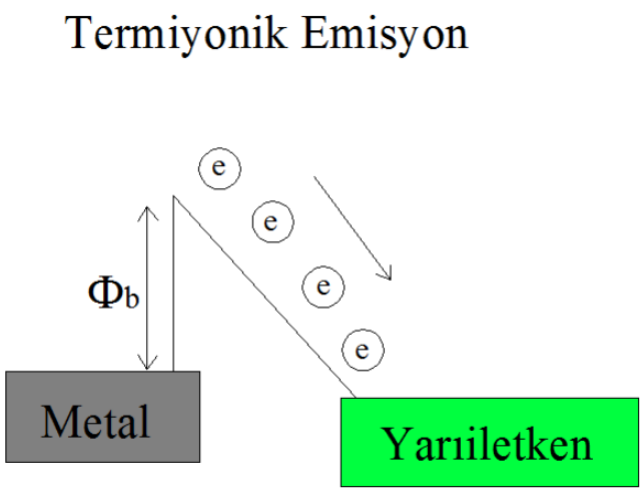
Bunlar; elektrot/organik arayüzündeki taşıyıcı enjeksiyonu, space charge limitted current (SCLC) yaklaşımı ve trap charge limit current (TCLC) yaklaşımıdır. Yüksek

akım yoğunluğu, elektrot/organik arayüzündeki taşıyıcı enjeksiyonu ve SCLC tarafından sağlanır [31].

Organik ince filmlerin elektronik yapısı her bir molekülün HOMO ve LUMO ile açıklanabilir. Her bir molekül Van der Waal's kuvvetlerinin etkisindedir bu da iletim ve değerlik bandının oluşmasını sağlar. Yapısal olarak organik yarıiletkenlerin taşıyıcı yoğunlukları düzensizliklere ve kirliliğe bağlı olarak inorganik yarı iletkenlerle (1-10^3 cm2/V.s) karşılaştırıldığında çok düşüktür (10^{-3}-10^{-7} cm^2/V.s). Taşıyıcılar organik katmanlara Schottky termal enjeksiyonu ve Fowler-Nordheim tünelleme enjeksiyonu ile enjekte olurlar.

3.6 Schottky Termiyonik Emisyonu

Malzemeler içerisinde yer alan metal-organik yarıiletken ara yüzünde yük taşıyıcıları yeterli termal enerjiye sahip olduklarında organik malzemenin LUMO seviyesine enjekte olabilirler. Herhangi bir elektrik alan uygulanmadığında ve termal dengede yük taşıyıcıları metalden yarıiletkene ve yarıiletkenden metale hareket ederler. Fakat denge durumu olmasından dolayı net akım sıfırdır.



Şekil 3.4 Termiyonik Emisyon Taşıyıcı İnjeksiyonu

Pozitif gerilim altında, bariyer boyunca elektrostatik potansiyel azalır. Böylece organik yarıiletkenden metal kontağa akan akım azalır. Yük-voltaj karakteristiği denklem 8 ve 9'a göre tanımlanır [34].

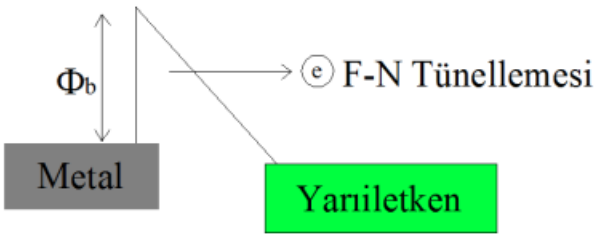
$$J = A * T^2 \exp\left(-{\phi_b}/{k_B T}\right) \quad (8)$$

$$A = \frac{4\pi q m * k_B}{h^3} \quad (9)$$

q elektronun yükü, m* efektif elektron ve boşluk kütlesi, kB Boltzman sabiti, T sıcaklık Φb bariyer yüksekliği A* Richardson sabitidir.

3.7 Fowler Nordheim Tunellemesi

Richardson-Schottky termoyonik yayınımının aksine, Fowler-Nordheim mekanizması kolombik efektleri göz ardı eder ve yüksek elektrik alan nedeniyle enerji bantlarının bükülmesi sonucu oluşan üçgensel potansiyel bariyerini Şekil 3.5'te görüldüğü gibi tünelleme mekanizmasıyla açıklar.



Şekil 3.5 Fowler-Nordheim mekanizması aşağıdaki denklem ile açıklanır [9].

3.8 Hız Tuzaklarına Sahip Şarjlanma (Trap Charge Limited Current) Yaklaşımı

Organik yarıiletkende yükler, arayüzlerin veya yapısal bozuklukların meydana getirdiği tuzaklarda birikebilir. Yük enjeksiyonunun fazla olması durumunda fermi seviyesi HOMO ve LUMO seviyelerindeki yüklerin immobilize olmalarına neden olur. Tuzakların varlığında gerilim giderek artırılırsa elektronun fermi seviyesi LUMO enerji düzeyine çıkar ve enjekte olmuş elektron yoğunluğu artar. Eğer tuzaklar enerjilere bölünmüşse elektrik alanın artmasıyla birlikte kademeli olarak bu tuzakları dolduracaklardır ve akım bütün tuzaklar dolana kadar alan limitli şarjanma bölgesi (Space Charge Limited Current - SCLC) özelliğine göre üstel olarak artar. Bu model yüksek gerilimler altında gözlenen trap charge limited akımı olarak tanımlanır. Enerji seviyesindeki tuzak yoğunluğu, denklem 10'da gösterilmiştir.

$$Nt(E) = \frac{Nt}{knt} \exp\left(\frac{E - Elumo}{kNt}\right) \quad (10)$$

Nt toplam tuzak yoğunluğu, k Boltzman sabiti, Tt eksponansiyel sıcaklı dağılımın sıcaklığıdır(Tt=Et/k, Et karakteristik tuzak enerjisidir). Bundan dolayı yüksek injeksiyon akımlarında ve düşük fermi seviyesinde, tuzakların dolmasıtuzakların yoğunluklarıyla ve tuzakların enerji dağılımlarıyla ilişkidir. Akım yoğunluğu 11 denklemiyle tanımlanır. m= Tt/T'dir.

$$J_{TCL} = \frac{V^{m+1}}{d^{2m+1}} \tag{11}$$

3.9 OLED Aygıtında Verim Hesabı

Verim üretilen aygıtın hem enerji tüketimi hem de dayanıklılığı açısından çok önemlidir. Herhangi bir lüminesans değerinde düşük I-V değeri güç tüketiminin az, omik ısınmanın daha düşük olduğunu ve buna bağlı olarak da aygıtın daha uzun bir yaşam ömrü anlamına gelmektedir. OLED aygıtının verimi; kuantum verimi, güç verimi (lm/W), lüminesans verimi (cd/A) değerlerine bakılarak karakterize edilebilir.

3.9.1 Kuantum verimi

OLED aygıtının kuantum verimini ηq iç kuantum verimi ve dış kuantum verimi olarak iki kısımda incelenebilir.

a. İç kuantum verimi (IQE): Aygıtın içinde oluşan foton sayısının enjekte edilen eksiton sayısına oranıdır.

b. Dış kuantum verimi (EQE): Aygıttan elde edilen foton sayısının aygıta enjekte edilen eksiton sayısı olarak tanımlanır. Bir başka deyişle aygıtın dış kuantum verimi iç kuantum veriminin foton oluşum verimi ile çarpımına eşittir [34].

3.9.2 Lüminans güç verimi (lm/W)

Güç verimi ηp; ışık akısının elektriksel olarak uygulanan güce oranıdır (lm/W). Güç verimi katı hal OLED aydınlatma uygulamalarında sıklıkla kullanılır. Bir armut ampulün güç verimi 15 lm/W iken florasan lambanın yaklaşık 60 lm/W'dır. En son yapılan araştırmalarda OLED aygıtında güç verimi 100 lm/W değerine ulaşılmıştır.

3.9.3 Lüminans verimi (Akım verimi) (cd/A)

Bir OLED aygıtının Lüminans verimi veya akım verimi lüminansın (cd/m^2) akım yoğunluğuna (A/m^2) oranıdır. Lüminesans verimi insan gözünün spektral hassasiyeti hakkında bilgi verir. Bundan dolayı aynı kuantum verimine sahip iki farklı aygıt yaydıkları ışığın spektrumuna bağlı olarak farklı lüminans verimine sahip olabilir. Lüminesans verimi OLED ekran endüstrisinden OLED aygıtın performansını karakterize etmekte kullanılır.

4
OLED Materyalleri

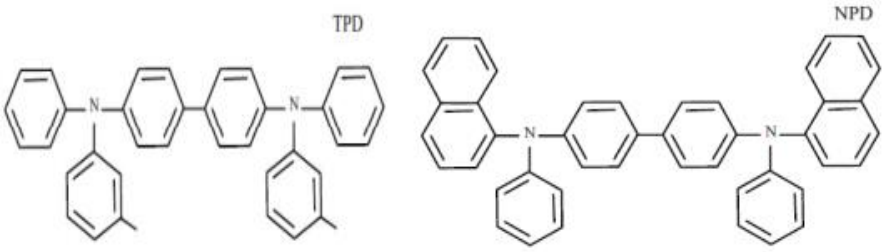
4.1 Anot Materyalleri

OLED malzemeleri içerisinde yer alan anot bölgesi içerisinde yer alan HTL katmanına, mekanizma içerisinde yer alan boşlukların mevcut düşük akım değerini verimli bir şekilde iletilebilmesi için cam yüzeyler üzerine ITO malzemesi kaplanmaktadır. Bu bağlamda uygulama alanının ve ITO katmanının yüzeyinin pürüzsüz olması polimer OLED aygıtlar için önemlidir. Genellikle yüzey pürüzlülüğünün 2nm den az olması gerekmektedir. ITO'nun yüksek iş fonksiyonuna sahip olması (φ> 4.1 eV) boşlukların verimli bir şekilde HTL katmanına iletilmesini sağlar.

OLED mekanizmaları içerisinde ITO tabakasının saydam olmasının nedeni ise bant aralığının ~4eV olmasıdır. Küçük molekül OLED aygıtlarında polimer OLED aygıtlarında karşılaşılmayan bazı sorunlarla karşılaşılabilmektedir. ITO tabakaları güncel uygulama koşullarında endeksli bir şekilde $2x10^{-4}$ Ω dirence sahiptir. Bu değer ile ITO tabakası, üzerinde akan akımı sınırlar ve anot iletkenleri üzerinde istenmeyen gerilim düşümlerine sebep olmaktadır. ITO polikristal yapısı nedeniyle pürüzlü bir yüzeye sahiptir. ITO'nun kimyasal olarak aktif bir yüzeye sahip olması indiyumun organik katmanlara geçmesine sebep olabilmektedir.

4.2 Boşluk İletim Materyalleri

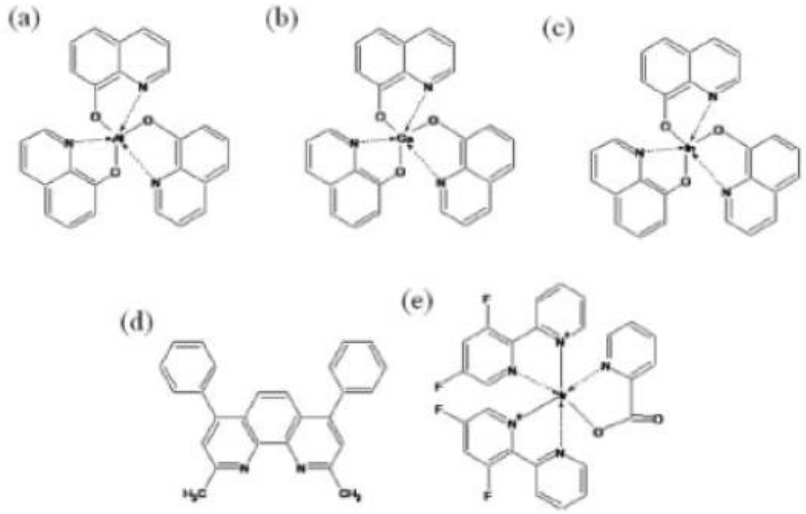
Temel olarak HTL materyallerinde istenilen iyi bir boşluk iletkenliğine sahip olmasıdır. TPD ve NPD en sık kullanılan küçük molekül boşluk materyalleridir. TPD ve NPB yüksek boşluk mobilitelerine (10^{-3}-10^{-4} $cm^2/V.s$) sahip olmalarında dolayı hem TPD hem NPB OLED aygıtlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. TPD ve NPB'nin kimyasal yapıları Şekil 4.1 de görülmektedir. Daha verimli bir OLED aygıtı için diğer bir önemli konu ise HIL ile HTL arayüzündeki enerji bariyerinin boyutudur. HIL ile HTL arasındaki enerji bariyeri küçük olması OLED aygıtının verimini artıracaktır.



Şekil 4.1 Üretimlerde sıklıkla kullanılan küçük molekül HTL malzemelerinden TDP ve NPD dizilim örneği [19].

4.3 Elektron İletim ve Emisyon Materyalleri

Organometalik bileşiklerin hem iletim hem de emisyon özelliklerine sahip olmaları, OLED aygıtlarında çok fazla kullanılmalarına sebep olmuştur. Örnek olarak tris (8hydroxyquinolinolato) gallium (Gaq_3), tris-(8-hydroxyquinoline) indium (Inq_3) ve tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq_3) materyalleri OLED aygıtlarında ETL ve EML tabakası olarak kullanılmışlardır (Şekil 4.2). Yüksek elektron ilgisi (3.0eV), yüksek iyonizasyon potansiyeli (5.95 eV) gibi elektronik özelliklerinden dolayı Alq_3 en yaygın olarak kullanılan yeşil renkli ETL ve EML materyalidir.



Şekil 4.2 a) Alq_3 b) Gaq_3 c) Inq_3 d) BCP ve e) FIrpic' e ait kimyasal yapılar.

ETL ve EML malzemeleri, elektronun iyi enjekte olabilmesi için ETL'nin LUMO seviyesi ve katot fermi seviyesi arasında uyum sağlamalıdır. Bunun yanı sıra organik materyallerde boşluk mobilitesinin elektron mobilitesinden büyük olmasından

dolayı kendisinden sonraki ve önceki katmanların enerji seviyeleriyle uyumlu olmaları gereklidir.

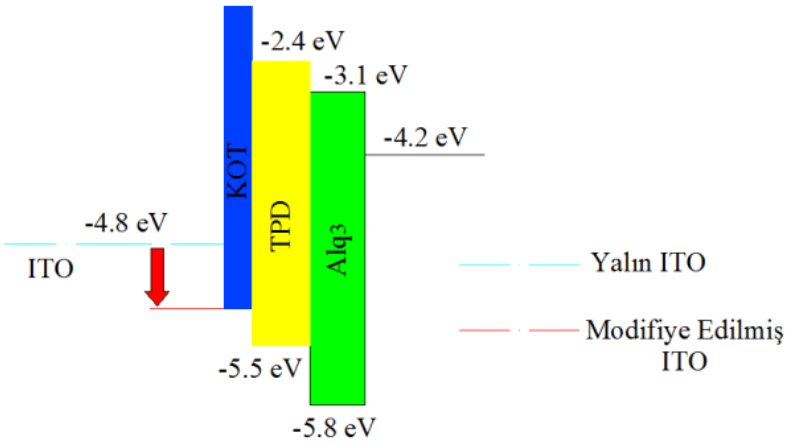
4.4 Katot Materyalleri

Anot materyallerinin tersine katot materyalleri saydam olmamaktadır. Yüksek iletkenlik düşük iş fonksiyonuna sahip olmalıdırlar. OLED aygıtlarında katot elektrot olarak kullanılan Ca (ϕ = 2,87 eV), Al (ϕ = 4,3 eV) ve Mg0.9:Ag0.1 (ϕ = 3,66 eV) gibi metallerin düşük çalışma potansiyel enerjisine sahip olmaları katot materyallerinin çok çabuk oksitlenmelerine sebep olmaktadır [17,18]. Bunun önüne geçebilmek için azot ortamında üretilmeli veya üretimden hemen sonra enkapsilasyon işlemi ile hava ile olan etkileşimi kesilmelidir.

4.5 Kendiliğinden Organize Tek Katman (KOT)

OLED mekanizmaları içerisinde yer alan İTO yüzeyinin çalışma fonksiyonunu geliştirmek için ultraviyolet (UV), oksijen plazma gibi teknikler kullanılmaktadır. Fakat bu teknikler ITO yüzeyinin çalışma fonksiyonunu yeterince arttırmamakta ve pahalı olması gibi dezavantajlara sahip olmaktadır. Yüzey modifikasyonu; yüzeyin kimyasal ve/veya fiziksel karakteristiğini arttırma tekniğidir. Yüzeyin sürtünme, aşınma gibi nedenlerden kaynaklanan direnç değişimi elektriksel, mekanik, biyolojik uygulamalarda önem taşımaktadır. Bundan dolayı yüzey modifikasyonu araştırılmakta ve geliştirilmektedir. [28]. Yüzey modifikasyonu için vakum işlemi ile kurulama metotları hidrojen pasivizasyon kullanılarak uygulanan ıslak metotlar, hidrojen bağlı florlanmış tek katman uygulamaları ve kovalent bağlı hidrokarbon kendiliğinden organize tek katman (KOT) gibi metotlar kullanılmaktadır.

KOT tekniği global bazda farklı sektörlere çözümler üretmek üzere yer alan yüzey iş fonksiyonunu geliştirmek için kullanılan yaygın metotlardan biridir. Hazırlanmasının kolay oluşu, geniş bir uygulama alanının olması nedeniyle yoğun olarak çalışılmaktadır. OLED uygulamalarında KOT molekülleri genellikle anot/organik arayüzünde taşıyıcı enjeksiyonunu ve OLED aygıtının kararlılığını arttırmak için kullanılmaktadır. Anot/organik arayüzündeki pin hollerin oluşumunu azaltması ve anodun iş fonksiyonunun artması, boşluk enjeksiyon bariyerinin yüksekliğini değiştirir; bu da OLED aygıtının elektrolüminesans karakteristiğinde bir artışa neden olmaktadır [35].



Şekil 4.3 KOT molekülleriyle modifiye edilen ITO aksamına ait çalışma potansiyelinin arttırılmasına yönelik işlem farkı

5
Deneysel Metotlar Ve Metotlara Yönelik Uygulamalar

5.1 OLED Hazırlama Basamakları

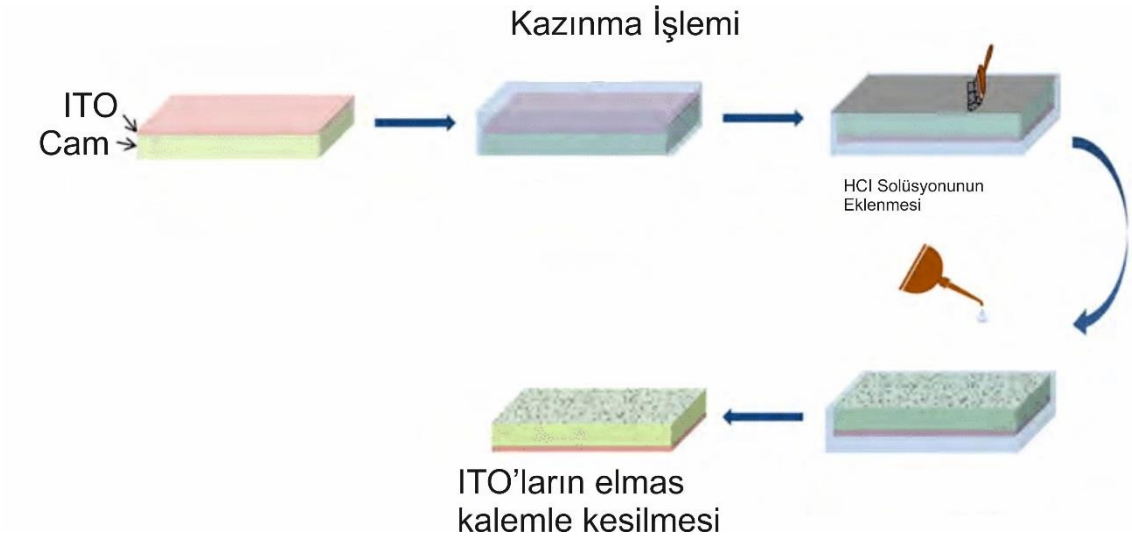
Bu kısımda OLED üretim basamaklarından bahsedilecektir. OLED aygıtının üretim basamaklarını aşağıdaki gibi sıralayabiliriz

- ITO'nun kesilmesi (1.5x1.5cm)
- ITO'nun HCL asit ile bir bölümünün kaldırılması
- UV Ozon işlemi
- KOT moleküllerinin ITO üzerinde oluşturulması
- Organik katmanların ısıl buharlaştırma işlemi ile kaplanması (Boşluk iletim, ışık ve elektron iletim katmanları)
- Isıl buharlaştırma işlemi ile katot materyalinin (Alüminyum) kaplanması

şeklindedir.

5.2 ITO'nun Yüzeyden Kaldırılması

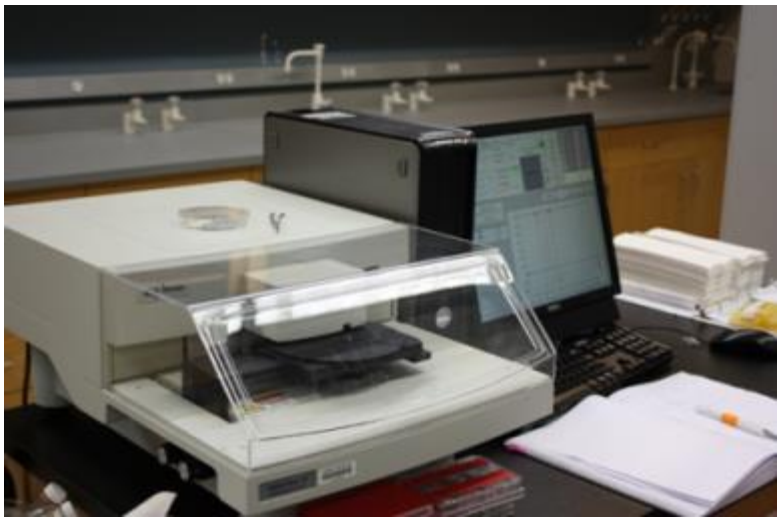
OLED üretiminin ilk basamağı ITO'nun yüzeyden kaldırılması işlemidir. ITO camların 1,5x1,5 cm olarak elmas kalem kullanılarak kesilmesinden sonra ITO camların yüzeyinin 0.3cm'lik bir kısmı HCL çözeltisi kullanılarak kaldırılmıştır. ITO yüzeyinin 0.3cm'lik bir kısmının kaldırılmasındaki amaç OLED aygıtının kısa devresini olmasını engellemektir. Şekil 5.1 substratın kazındıktan sonraki görüntüsü göstermektedir.



Şekil 5.1 ITO camların aşındırılması işlem adımları

5.3 ITO Camların Temizlenmesi

ITO yüzeyinin temizlenmesi OLED cihazının üretilmesinde çok önemli bir yere sahiptir. Organik moleküller direkt olarak ısıl buharlaştırma tekniğiyle ITO üzerine kaplanmasından dolayı küçücük bir toz bile cihazın kısa devre veya karasız I-V karakteristiğine sahip olmasına neden olabilir. Bundan dolayı ITO yüzeyi kaplanmadan önce olabildiğince temizlenmelidir. Substatlar ultrasonik banyoda sırasıyla 30 dakika saf su, aseton, izopropanol, etanol ve tekrar saf su ile temizlenmiştir. Bu ultrasonik banyoda temizleme işleminden sonra ITO yüzeyinde kalmış olabilecek olan toz parçalarını uzaklaştırmak amacıyla azot gazı püskürtülmüştür. Kimyasal temizlik aşamasından sonra ITO yüzeyine UV-Ozon işlemi uygulanmıştır. Şekil 5.2 ITO'nun temizlenme basamakları ve UV Ozon aygıtı görülmektedir.



Şekil 5.2 ITO temizleme işleminde kullanılan UV aygıtı

5.4 Materyal

ITO camlar (668559 Aldrich), KOT molekülü olarak kullanılan Ferrosen karboksilik asit (106887 Aldrich) ve Ferrosen boronik asit (643750 Aldrich) Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir. Çözgen olarak ise kullanılan Dimetil sülfoksit Merck (Merck: 317275) firmasından satın alınmıştır.

5.5 Termal Buharlaştırma Yönetimi ile Organik ve Katot Katmanlarının Kaplanması

Bu çalışmada organik küçük moleküller ve katot katmanları iki farklı ısıl buharlaştırma sistemiyle kaplanmıştır. Bu sistemler Şekil 5.3'te görülmektedir.

Yüksek kalitede bir film üretebilmek için buharlaştırma sisteminin basıncının yaklaşık 10^{-6} torr olması gereklidir. Yüksek vakum değeri sadece buharın ve atmosferle reaksiyona girmesini engellediği için değil aynı zamanda buharlaştırılan atomların ortalama çarpışma süresini arttırdığı için gereklidir. Yüksek vakuma ulaşabilmek için turbo moleküler pompa kullanılmıştır.

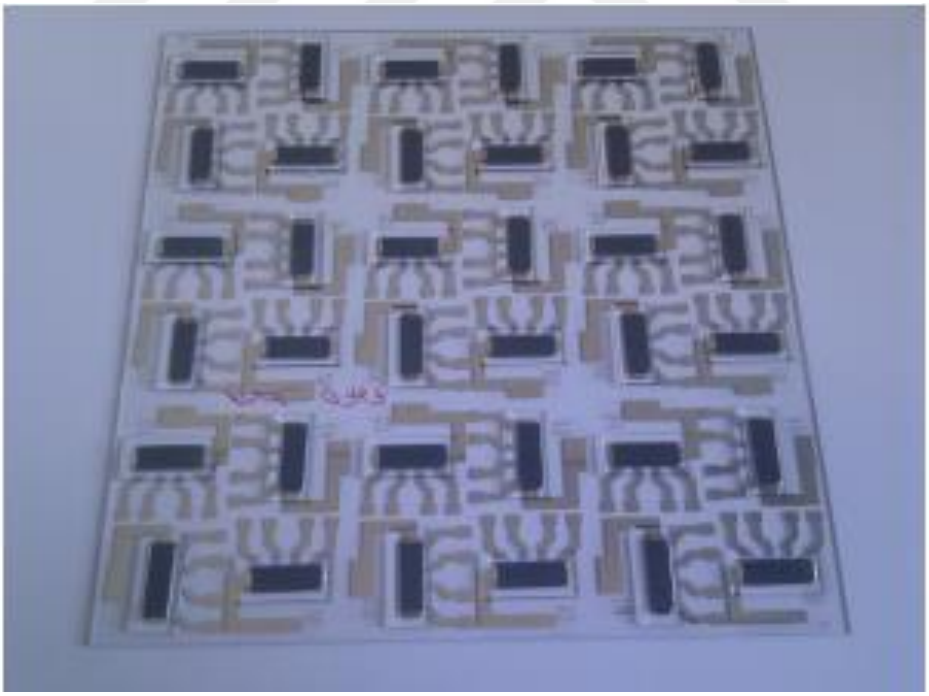
Şekil 5.3 OLED aygıtının yapımında kullanılan cihazlar

Kaplanan filmlerin kalınlığı kuartz kristal mikrobalans tekniği ile gözlemlenmiştir. Organik buharlaştırma sistemi içerisine yerleştirilen temizlenmiş ve KOT molekülleri ile kaplanmış ITO'lar potalarda yerleştirilmiş olan HTL olarak TPD, ETL ve Işık katmanı olarak kullanılan Alq_3 ile kaplanmıştır. Organik molekülleri kaplandıktan hemen sonra ITO'lar azot ortamına alınmış ve katot katmanı (Alüminyum) azot ortamındaki buharlaştırma sistemiyle kaplanmıştır. Elektriksel ve optik karakterizasyonu azot ortamında yapılmıştır. Üretimi yapılmış olan OLED aygıtları Tablo 4.1'de görülmektedir.

Tablo 5.1 Üretilen OLED aygıtlarının listesi

	TRANSPARAN ANOT	**Boşluk enjeksiyon Katmanı**	**Boşluk Taşıyıcı Katmanı**	**Emisyon ve Elektron İletim katmanı**	**Katot Katmanı**
Cihaz 1	ITO	*******	TPD (60 nm)	Alq3 (40 nm)	Al (125 nm)
Cihaz 2	ITO	MY1 (~1nm)	TPD (60 nm)	Alq3 (40 nm)	Al (125 nm)
Cihaz 3	ITO	MY2 (~1nm)	TPD (60 nm)	Alq3 (40 nm)	Al (125 nm)

Her bir cihaz için aktif alanı 0.04 cm^2'dir. Üretilen OLED cihazlarının son hali Şekil 5.4'te görülmektedir.



Şekil 5.4 Üretilen OLED aygıtı

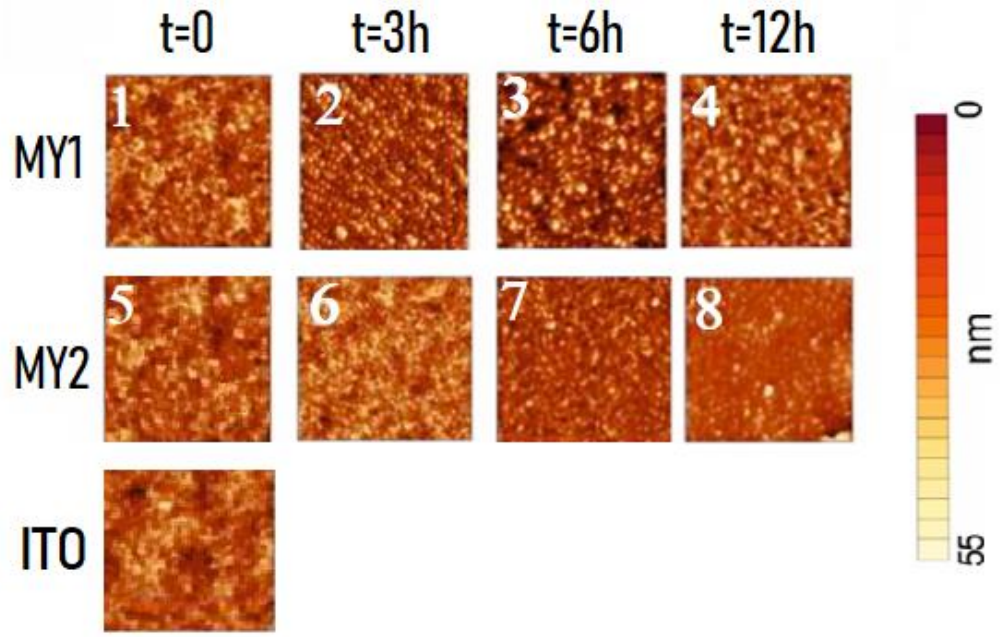
6
Deneysel Veriler ve Sonuçlar

6.1 Atomik Kuvvet Mikroskobu Sonuçları

KOT moleküllerinin yüzey özelliklerinin belirlenmesinde NT-MDT atomik kuvvet mikroskobu (AFM) kullanılmıştır. AFM nanoboyuttaki bir probun yüzey etkileşimi sonucunda oluşan kuvvetin izlendiği bir sistemdir. Binnig, Quate ve Gerber 1986'da ilk atomik kuvvet mikroskobunu geliştirmişlerdir. İlk ticari AFM 1989'da piyasaya sürülmüş ve bu tarihten itibaren özellikle tıp, kimya, biyoloji, fizik ve daha birçok alanda sıkça kullanılmaya başlanmıştır [6]. AFM, nano boyutta görüntüleme, ölçme ve malzeme işleme konusunda en gelişmiş araçlardan biri haline gelmiştir. AFM'lerin genel kullanım amaçları arasında, üç boyutlu yüzey görüntüsü elde etme, nanolitografi, yüzey pürüzlülüğünün tespiti, nano boyutta kalınlık ölçümü olarak sayılabilir. Şekil 6.1'de farklı sürelerde KOT molekülleri içinde bekletilen ITO camların AFM görüntüleri görülmektedir. Tablo 6.1'de ise modifiye edilmiş ve edilmemiş ITO'ların AFM verilerinden elde edilen yüzey pürüzlülüğü değerleri gösterilmiştir. t=0 anında MY1, MY2 ve Yalın ITO malzemeleri aynı pürüzlülük değerine sahiptir.

Tablo 6.1 Yalın, MY1 ve MY2 örneklerinin ITO'larına ait RMS değerleri

	ITO	MY1			MY2		
	t=0	**3 saat**	**6 saat**	**12 saat**	**3 saat**	**6 saat**	**12 saat**
Pürüzlülük (RMS)	0.463 nm	0.278 nm	0.370 nm	0.398 nm	0.360 nm	0.382 nm	0.404 nm



Şekil 6.1 Yalın ITO'nun deney başlangıç anındaki (t=0); MY1 ve MY2 çözeltisinde bekletilmiş ITO'ların ise t=0, 3, 6 ve 12 saat sonrasında gözlemlenen yüzey pürüzlülük değerleri

AFM sonuçlarına baktığımızda ITO'lar üzerinde KOT moleküllerinin yüzey pürüzlülüğü azalttığı ve moleküler arası etkileşim nedeniyle zaman uzadıkça ITO yüzeyinde KOT moleküllerinin daha fazla biriktiği söylenilebilir. Bununla birlikte yüzey pürüzlüğünün değişimi ile yüzeye ait potansiyelin pozitif korelasyon gösterdiği gözlenmektedir. Bu kapsamda uygulanan Probe Mikroskobu deneyine ait sonuçlar Bölüm 6.2'de ve modifiye edilmiş ITO'lara ait yüzey potansiyelleri Tablo 6.2'de yer almaktadır.

6.2 ITO Yüzeyinin Kelvin Probe Mikroskobu (KPM) Sonuçları

ITO yüzeyinin KOT molekülleriyle modifiye olup olmadığı hakkında bilgi sahibi olabilmek amacıyla KPM yöntemi kullanılmıştır. KPFM ölçümleri için NT-MDT marka AFM cihazı kullanılmıştır. Örnek ve iğne arasında elektriksel bir kuvvet oluşturabilmek amacıyla TiN kaplı AFM iğnesi kullanılmıştır. KPM yöntemiyle, modifiye edilen ve modifiye edilmemiş olan ITO camların iş fonksiyonlarının ve yüzey potansiyellerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Ölçümler sırasında çift tarama tekniği kullanılmıştır. İlk geçişte yüzey topografyası için yarı temas modda görüntü alınmıştır. İkinci geçişte ise iğne yüzeyden z ekseni boyunca 10nm geri çekilmiştir.

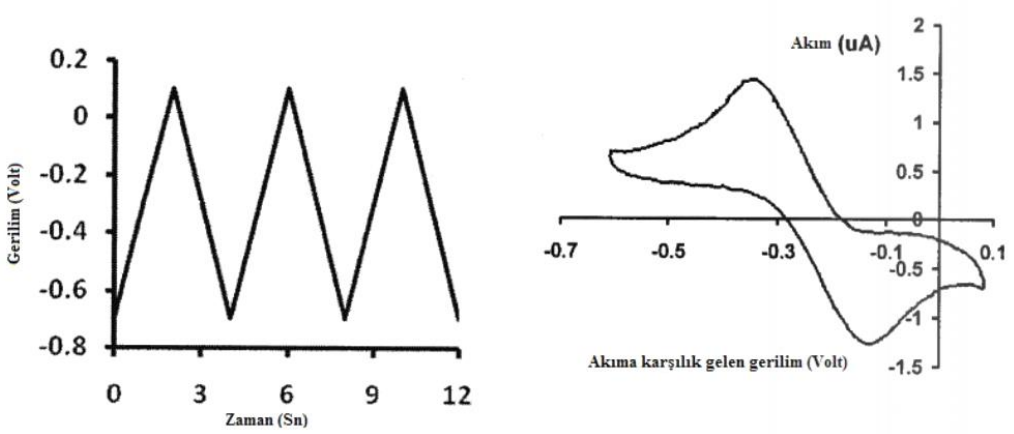
Tablo 6.2 Yalın, MY1 ve MY2 ile modifiye edilmiş ITO'ların yüzey potansiyelleri

	Yalın ITO, MY1 ve MY2 ye ait değerler			Literatürden Alınan Değerler		
	Yalın ITO	**MY1**	**MY2**	**Yalın ITO**	**HKCN**	**HKCN2**
Yüzey Potansiyeli (mV)	-0.87	-0.41	-0.28	-0.76	-0.56	-0.49

Tablo 6.2'den de görüldüğü üzere KOT molekülleriyle modifiye edilmiş olan ITO camların yüzey potansiyellerinde artış gözlemlenmiştir. Bu artış ITO yüzeyinin KOT molekülleriyle kaplandığını göstermektedir. Buna ek olarak yüzey potansiyelindeki artış ITO'nun iş fonksiyonunda da bir artışa neden olmuştur çünkü yüzey potansiyeli yüzeyin iş fonksiyonuyla orantılı olarak değişmektedir. Sonuç olarak ITO yüzeyinin fermi seviyesi organik katmanın HOMO seviyesi ile uyumlu hale getirilmiştir. Böylelikle taşıyıcı enjeksiyonu çalışma voltajı düşmesi sağlanmıştır. İletken polimer sentezine yönelik elektrokromik özelliklerin tespit edildiği çeşitli çalışmalarda da benzer şekilde modifikasyon işlemleri sağlanan yüzeyler üzerinde %45 pürüz giderimi ve aynı oranda potansiyel değerlerinde de düşüş gözlenmiştir [37].

6.3 Kullanılan Bileşiklerin Döngüsel Voltammetri (CV) Çalışmaları

Döngüsel veya dönüşümlü voltametri bütün elektrokimyasal metotlar arasında en çok kullanılan metot olmakla birlikte ölçülen potansiyel; ilk olarak ileri yönde taranan, istenen potansiyelde duran ve akabinde ters yönde taranan üçgensel bir dalga şeklinde uygulanır. Filmlerdeki elektroaktif türlerin indirgenme ve yükseltgenme potansiyellerini belirlemek için voltagramların potansiyel aralığı seçilir. Potansiyele karşı akım grafiğindeki pik elektrodun altında ve filmdeki elektroaktif örnek arasındaki elektronların akışını göstermektedir. İdeal tersinir bir voltagram biçimsel bir şekilde yüzey redoks reaksiyonunda simetrik indirgenme ve yükseltgenme piklerinin aynı pik potansiyelleriyle eşit yükseklikte olduğunu göstermektedir.



Şekil 6.2 Basit bir OLED mekanizmasının farklı gerilimlere karşı akıma ait dönüşümlü voltamogramına karşılık gelen gerilim-zaman grafiği

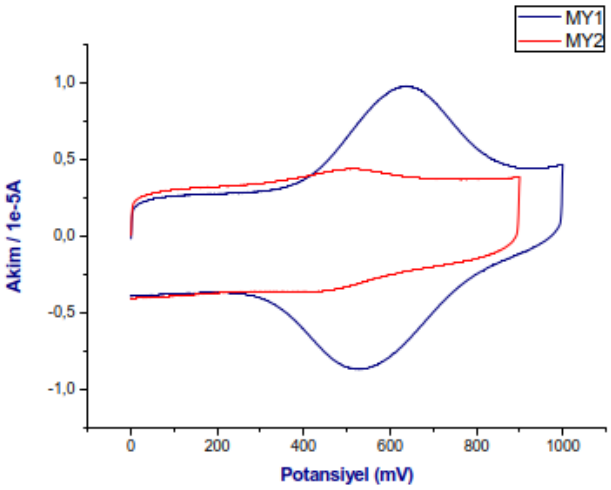
Bu yöntemle zamanla artan potansiyel istenilen gerilim değerine ulaşınca uygulanan gerilimi zamanla doğrusal olarak azaltacak şekilde ters çevrilir. Kütle aktarımı sadece difüzyon ile aktarıldığından pik şeklinde eğriler elde edilir ve bu eğrilere döngüsel voltamogram adı verilmektedir.

Elektrokimyasal ölçümler BAS Instruments firmasının Epsilon voltammetri cihazı kullanılmış ve toluen çözeltileri içerisinde yapılmıştır. Yardımcı elektrot olarak platin tel, referans elektrodu olarak Ag tel, çalışma elektrodu olarak camsı karbon ve destek elektroliti olarak asetonitril çözeltisi içerisindeki 0,1M TBAPF6 (tetrabütilamonyum hekzaflorofosfat) kullanılmıştır.

Eşitlik 12 ve 13'den yararlanılarak KOT moleküllerinin EHOMO ve ELUMO değerleri belirlenebilmektedir. Değerler hesaplanırken ilk yükseltgenme ile ilk indirgenme pikinin alınması çok önemlidir çünkü ilk indirgenme veya yükseltgenme piki nötr haldeki bileşiğin pikidir. Şekil 6.3'te ITO yüzeyine KOT oluşturmuş MY1 ve MY2 moleküllerinin döngüsel voltamogramı gösterilmiştir. Bu ölçümler sonucunda hesaplananan HOMO değerleri Tablo 6.3'te görülmektedir.

$$E_{LUMO} = -e(V_{1/2(ind.)} + 4.4) \quad (12)$$

$$E_{HOMO} = -e(V_{1/2(yüks.)} + 4.4) \quad (13)$$



Şekil 6.3 ITO yüzeyine KOT oluşturmuş MY1 ve MY2 moleküllerinin döngüsel voltamogramı

Tablo 6.3 KOT moleküllerinin HOMO Değerleri

Materyal	**E_{HOMO} Çözelti eV**	**E_{HOMO} ITO eV**	**Fark eV**
MY1	5.20	4.92	0.28
MY2	4.97	4.85	0.12
Yalın ITO	3.27	3.12	0.15
Literatürdeki Sonuçlar [41]	7.58	7.49	0.09

Homo enerji seviyesinin yüksek olması, fermi seviyesini yükselttiği için bariyerin daha kolay atlanıp daha kolay ışıma yapılması anlamına gelmektedir.

MY1 moleküllerinde ITO yüzeyindeki ve çözelti ortamındaki yükseltgenme pikleri görece uzak potansiyellerde gerçekleşmiş olup E_{HOMO} değerlerinde de bu farkın 0,28eV mertebesinde olduğu gözlemlenmiştir. Bu metodoloji üzerine farklı karakteristik öğelere sahip OLED materyalleri üzerinde yapılan deneyler [39], potansiyel değişim değerlerinin mevcut çalışma koşullarına bağlı olduğunu ve özellikle çevre iletken yapıların OLED potansiyel değerlerini ve dolayısıyla ve E_{HOMO} değerlerini daha düşük çıkmasına yol açmıştır. Bu hususta özellikle OLED tasarımlarında bu hususun dikkat edilmesi gerektiği sonucu çıkmaktadır.

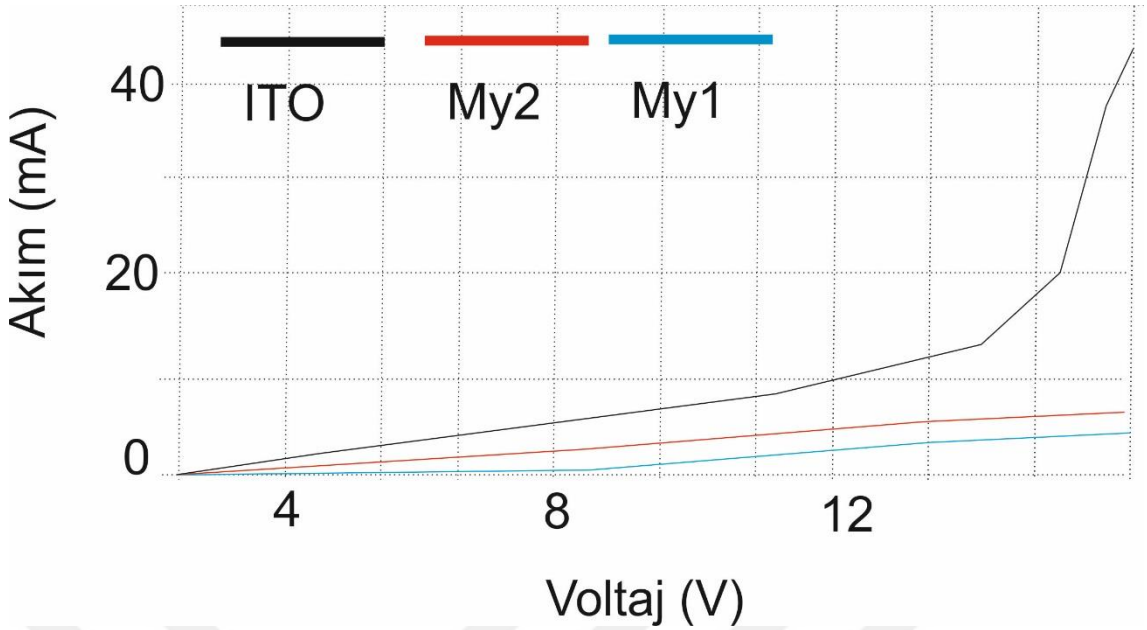
6.4 Üretilen OLED Aygıtının Testleri

6.4.1 I-V Sonuçları

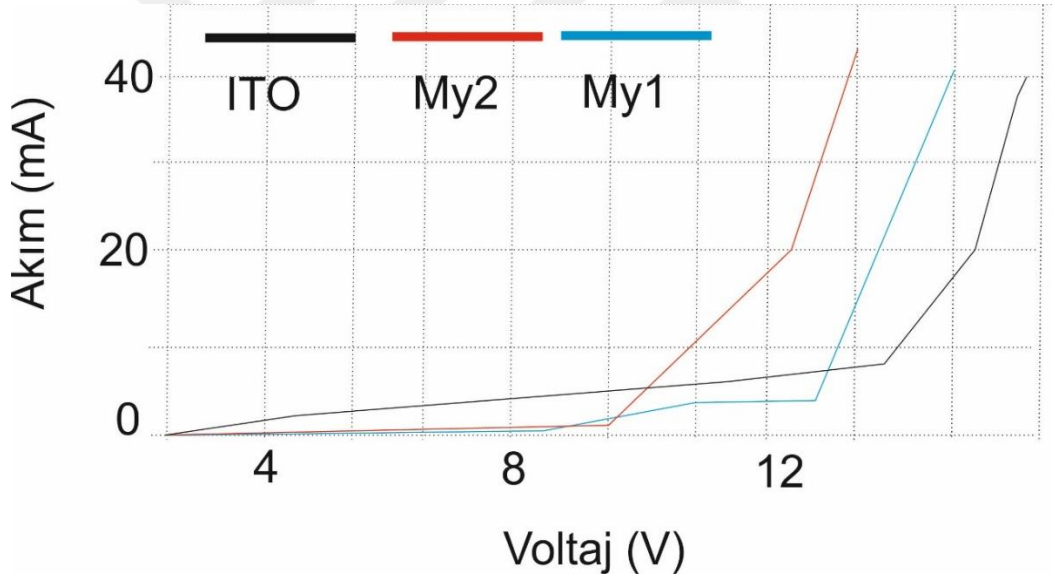
Üretimi yapılan 3 saat ve 12 saatlik çözeltilerinde bekletilen OLED aygıtlarının I-V karakteristiğini incelemek için Şekil 6.4'te gösterilen Keithley 2400 cihazı kullanılmıştır. Keithley cihazı LabViewTM programı ile yazılan arayüz programı ile kontrol edilmiştir.

Şekil 6.4 OLED'lerin Keithley 2400 ile test edilmesi

Şekil 6.5 ve 6.6'da üretilmiş olan OLED aygıtlarının akım-gerilim grafikleri görülmektedir. Şekil 6.5'te 3 saatlik KOT moleküllerinin I-V grafiğinden de görüleceği üzere 3 saatlik KOT molekülleriyle modifiye edilmiş ITO camlarla üretilen OLED aygıtları yüksek akım değerlerine ulaşmadan OLED aygıtları bozulmaktadır.

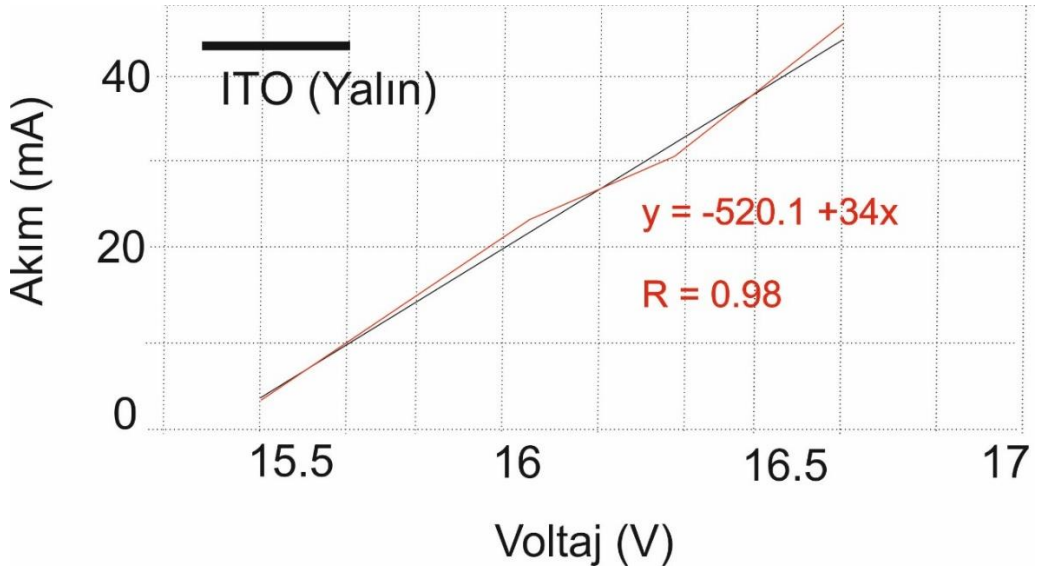


Şekil 6.5 3 saat sonunda Yalın, MY1 ve MY2 ile üretilmiş üretilmiş OLED aygıtlarının I-V grafiği.



Şekil 6.6 12 saat sonunda Yalın, MY1 ve MY2 ile üretilmiş üretilmiş OLED aygıtlarının I-V grafiği

Şekil 6.7'de ise Yalın OLED aygıtının (ITO/TPD/Alq_3/Al konfigürasyonlu) I-V grafiğinin doğrusal bölgesindeki doğru denklemi KaleidaGraph TM programı kullanılarak bulunmuştur. Doğrunun x eksenini kestiği nokta ise OLED aygıtnın turn on voltajını vermektedir.



Şekil 6.7 Yalın ITO "Turn-On" voltaj değeri

Tablo 6.4. Üretilen OLED Aygıtlarının "Turn-On" voltaj değerleri

OLED Aygıtı	Yalın ITO	MY1	MY2
Turn On Voltaj Değeri t=0	15.30 V	14.72 V	14.93 V
Turn On Voltaj Değeri t=3h	15.30 V	14.64 V	14.51 V
Turn On Voltaj Değeri t=12h	15.30 V	14.33 V	13.44 V

Tablo 6.4'te modifiye edilmemiş ve modifiye edilmiş ITO'larla üretilmiş olan OLED aygıtlarının t=0, t=3h ve t=12h zamanındaki turn on voltajları gösterilmiştir. Bu tabloya göre MY1 ve MY2 molekülleri modifiye edilmiş ITO'larla üretilen OLED aygıtlarının modifiye edilmemiş OLED aygıtlarına göre turn on voltajının daha düşük olduğunu söyleyebiliriz. 12 saat kürlenmenin sonunda, MY2 ile modifiye edilmiş OLED aygıtının da MY1 ile modifiye edilmiş ITO'lara göre daha düşük turn on voltajına sahip olduğu gözlemlenmiştir.

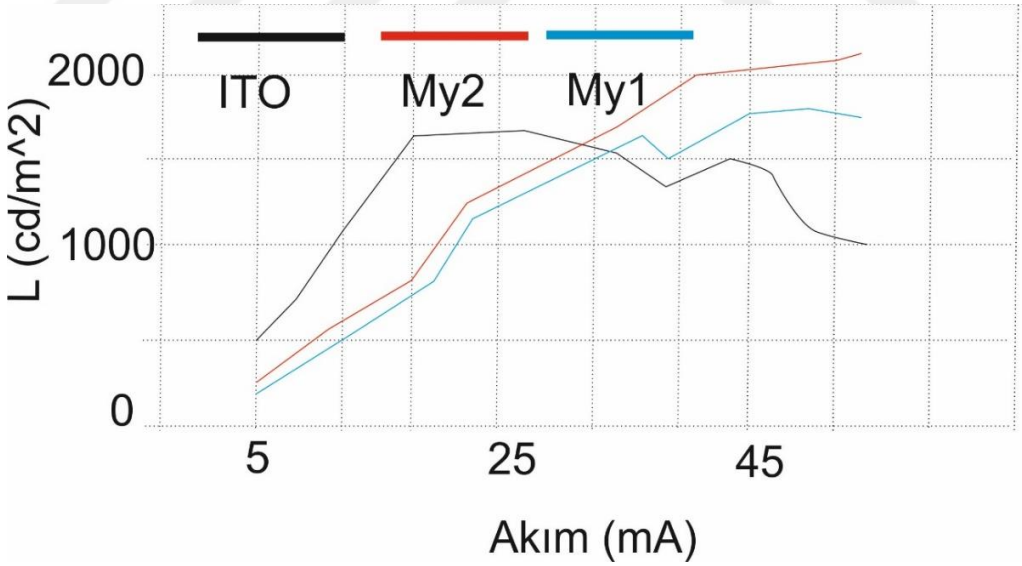
Bir önceki deneyde MY1 homo enerjisi MY2'den yüksek çıkmıştı yani MY1'in daha kolay ışıma yapması beklenmekteydi fakat bu deney sonucunda ise MY2'nin turn on voltajının daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Burada yer alan çelişkinin sebebi ise yaşlandırma ve kimyasal bozunma faktörüdür.

6.4.2 Lüminesans Sonuçları

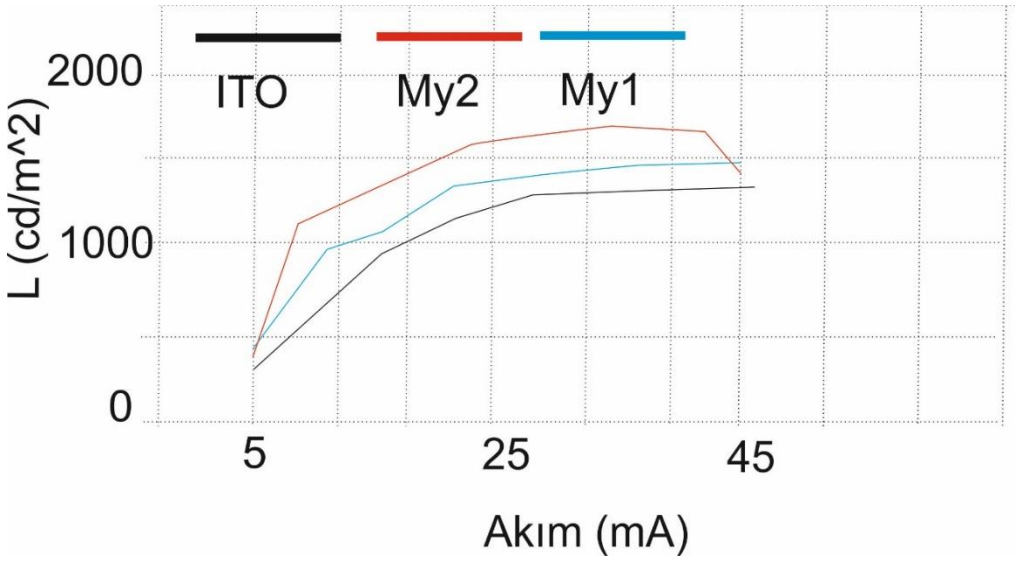
İki farklı KOT moleküleriyle hazırlanan çözeltilerde 3 ve 12 saatlik bekletilen ITO'ların OLED aygıtına etkisi araştırılmıştır. Temel olarak OLED aygıtının ITO yüzeyinden HTM materyaline yük iletimini artırması ve ITO'nun Fermi enerji seviyesinin organik materyallin HOMO seviyelerini uyumlu hale getirilmesi amaçlanmıştır. Yapılan OLED aygıtlarının optiksel özellikleri incelendiğinde KOT molekülleri kullanıldığında lüminesans değerlerinin yalın ITO ya göre daha iyi sonuç verdiği belirlenmiştir. Bunun nedenin ise kullanılan KOT moleküllerinin ITO'nun iş fonksiyonunu düşürerek daha fazla yük aktarımına neden olup aktif bölgede oluşan eksiton miktarının artması ile doğrudan ilişkilidir.

Şekil 6.8'de görüldüğü gibi düşük akım değerlerinde MY1 konfigürasyona sahip moleküllerinin yalın ITO ile hemen hemen aynı lüminesans değerlerine sahip olduğu ve akım değerinin artmasıyla yalın ITO'dan giderek uzaklaştığı görülmektedir.

Şekil 6.9'da ise 12 saat KOT çözeltilerinde bekletilen ITO'lar ile yapılan OLED aygıtlarının yalın ITO'larla üretilenlere göre daha iyi lüminesans değerlerine sahip olduğu görülmektedir.



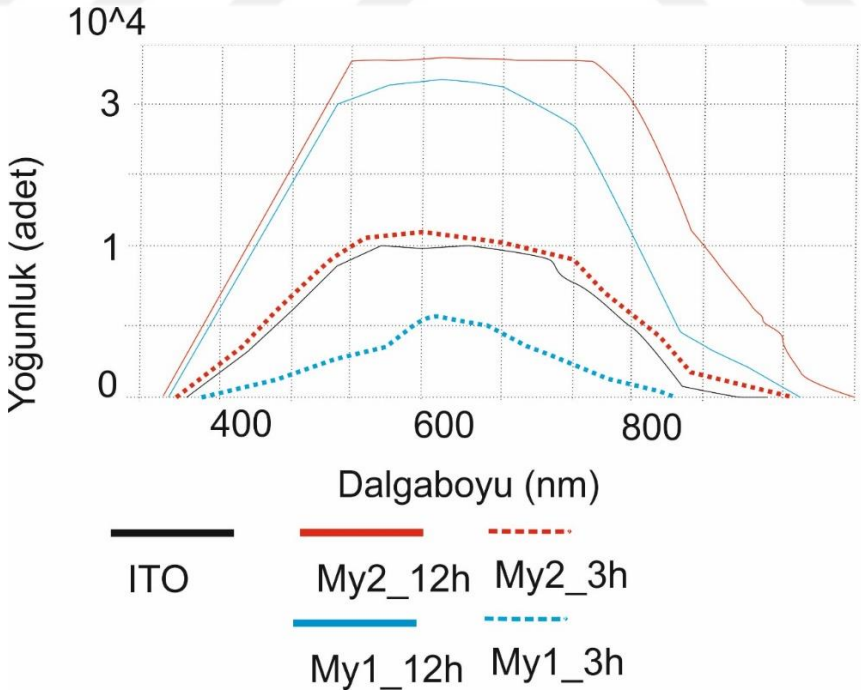
Şekil 6.8 3 saatlik KOT molekülleri lüminesans sonuçları



Şekil 6.9 12 saatlik KOT molekülleri lüminesans sonuçları

6.4.3 Işık Şiddeti Dalga Boyu Grafiği

Işık şiddetinin dalga boyu grafiğine göre üretim yapılan bütün aygıtların yaklaşık olarak aynı dalga boyunda ışıma yaptıkları görülmektedir (Şekil 6.10). Bu da elektron-boşluk emisyonunun EML katmanı içerisinde gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 6.10 3 ve 12 saatlik modifiyeli OLED aygıtlarının EL şiddeti- Dalgaboyu grafiği

6.4.4. IVL Yaşlandırma Analizi

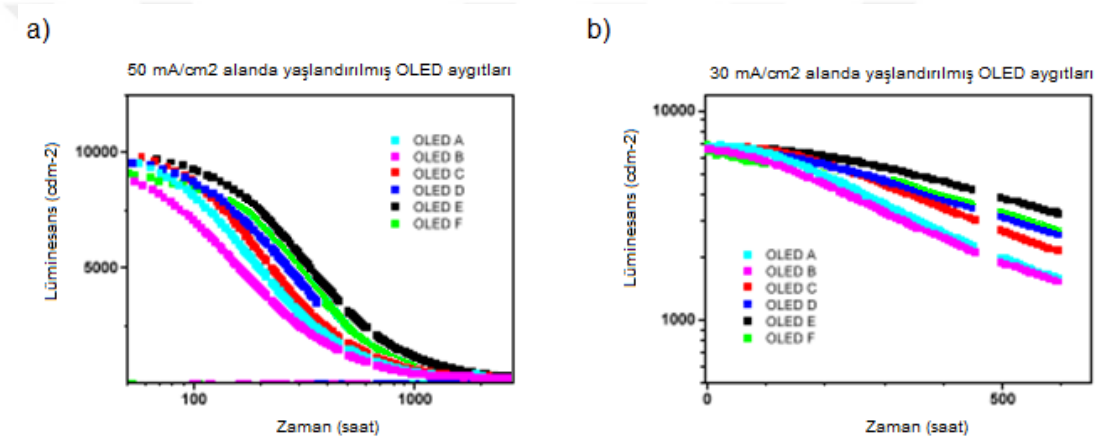
OLED devrelerinin yaşlandırılmasına yönelik zaman ortamında gözlem sağlamak amacıyla Novaled AG (Şekil 6.11a) Akım-Gerilim Parlaklığı (Current-Voltage-Luminance, IVL) cihazı yaşlandırma analizlerinde kullanılmıştır. Cihazın otomasyonu ile 64 farklı varyasyona ve her bir varyasyona ait dört pikselin yer aldığı yaşlandırma analizleri, aynı OLED devresi üzerinde gerçekleşebilmektedir (Şekil 6.11b). Bu dört piksele ait anotlar dağınık bir şekilde bağlanmış olup, örneğe ait her bir piksel farklı voltaj değeri ile örneklendirilmektedir. Bu kapsamda hazırlanan deney ortamında Yalın ITO (OLED A, OLED B), MY1 (OLED C, OLED D), ve MY2 (OLED E, OLED F) örneklerinden ikişer adet olmak üzere toplam altı adet OLED diyot takımına ait (OLED A – OLED F) ait akım yoğunluk değerleri 30 $^{mA}/_{cm^2}$ ve 50 $^{mA}/_{cm^2}$ değerlerine sabitlenmiş bir şekilde ve deney süresince limitlenen voltaj değeri ise 15 V şeklinde sabit bir akım altında gerçekleştirilirmiştir.

Şekil 6.11 Novaled AG cihazı ve (b) OLED yaşlandırma analizi deneyine ait 64 farklı akım kontrol durumunu işleyen deney seti.

Yayılan ışığın tespiti, elektromanyetik spektrumun kırmızı, yeşil ve mavi bölümlerinde radyasyon için üç foto diyot tarafından yapılmaktadır. Böylece yayılan ışığın kolorimetrik CIE değerindeki değişiklikler tespit edilebilir. Veriler, "OLED Ömür Testi" adı verilen özel olarak tasarlanmış bir program vasıtasıyla işlenir ve depolanır. Ölçüm verilerinin alındığı örnekleme aralığı 10 dakika olarak belirlemiştir. OLED diyotlar elde edilen mutlak parlaklık, foto diyotlar tarafından

tespit edilememektedir. Bu nedenle, IVL ölçüm robotu tarafından bozulmadan önce ölçülen parlaklık değerleri başlangıç referansı olarak kullanılmaktadır. IVL ile yıkım ölçümünün başlangıcı arasında herhangi bir bozulma olmadığı varsayılırsa, ayarlanan akıma karşılık gelen IVL ölçümünün parlaklık değeri, başlangıç parlaklık değeri olarak kullanılabilir.

Zaman içinde sabit bir akım altında parlaklık azalması, Şekil 6.12 (a) ve Şekil 6.12 (b) 'de gösterilmiştir. İki şekil içerisinden ortalama alınan veriler eşliğinde OLED E ve OLED F (MY2) daha uzun yarı ömrü gösterirken, OLED A ve OLED B (Yalın ITO) diğer OLED'lere göre daha kısa yarı ömür gösterir.



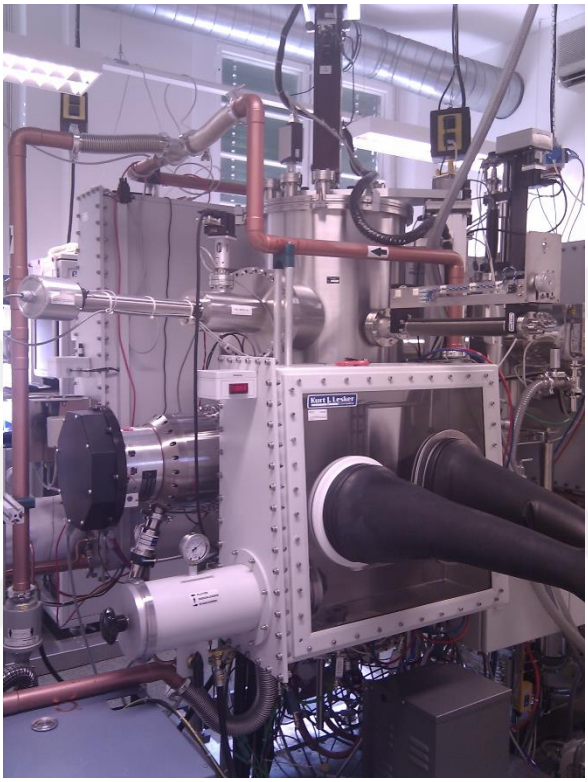
Şekil 6.12 Göreceli parlaklığın zaman içinde bozulma grafikleri içerisinde (a) 50 $^{mA}/_{cm^2}$ akım yoğunluğu değerlerine ve (b) 30 $^{mA}/_{cm^2}$ akım yoğunluğu değerlerinde gösterdiği parlaklığın azalımını ifade etmektedir.

Tüp tabanlı bir vakumlu süblimasyon sisteminde üç kez süblime edilen MY2 içeren OLED A ve OLED B, en uzun ömrünü göstermekte olup, Yalın ITO içeren OLED E ve F ise deney koşullarına istinaden en kısa kullanım ömrünü göstermektedir. Bu deney çıktıları; teorik olarak desteklenen OLED direnç mekanizmalarına ek olarak uyumlu bir şekilde ilerlemiştir.

6.4.5 Kızılötesi Radyasyon (IR) Spektrometre Analizi

Kızılötesi radyasyon (Infrared Radiation, IR), görünen ve mikrodalga bölge arasındaki elektromanyetik spektrumun bir bölümünü kapsar. Organik kimyada yer alan formülasyonlarda, 400 ile 4.000 cm^{-1} arasındaki spektral bölge geniş bir yer

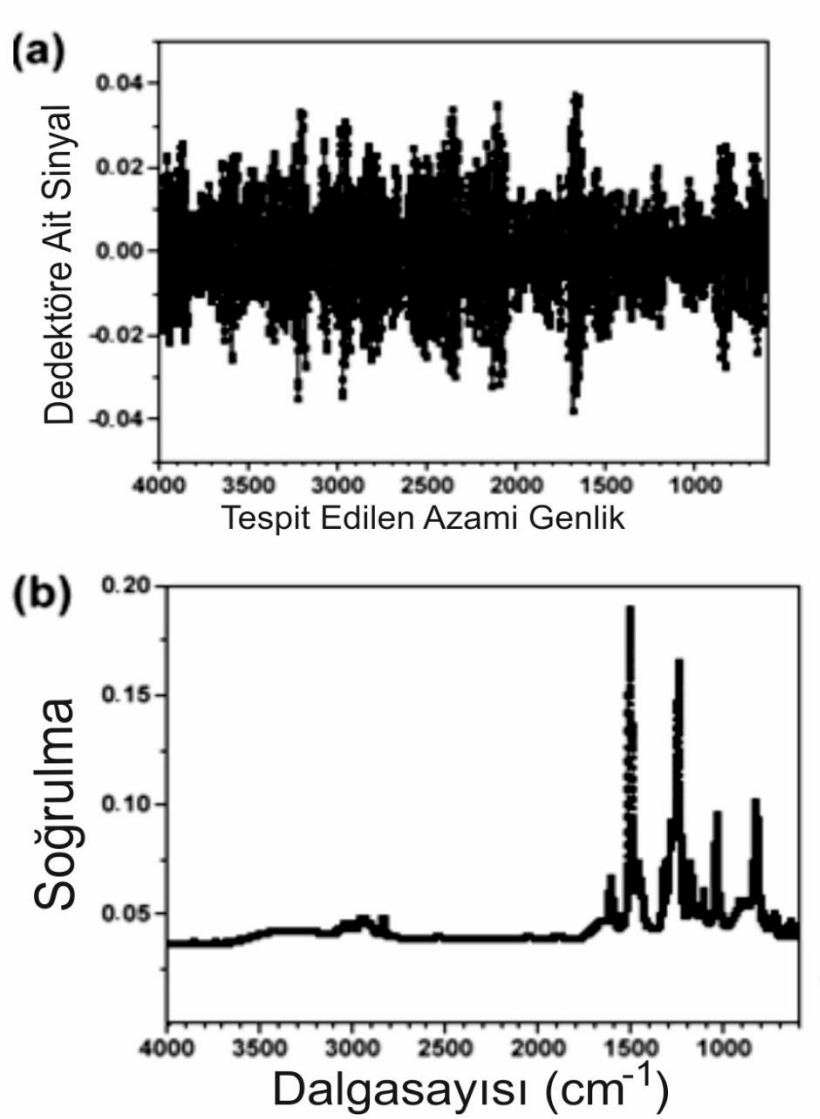
kaplamakta, özellikle fonksiyonel grupların soğrulma (absortion) bantlarının çoğu bu bölgede yer almaktadır. Kızılötesi radyasyonun enerjisi, bir molekülün dönme ve titreşim hareketinin enerji aralığında olmakta ve molekülün dönme durumundaki bir değişiklikten kaynaklanan IR emilimi, öncelikle uzak kızılötesi bölgede meydana gelmektedir. Bu deney kapsamında ilgili spektrometreye ait ölçümler Thermo Fisher Nicolet iS10 IR-Spektoremetre tarafından kaydedilmiştir (Şekil 6.13).



Şekil 6.13 IR spektrometre deneyinin kurulumuna yönelik kullanılan ve deney anında kaydedilen Thermo Fisher Nicolet iS10 IR-Spektoremetreye ait görüntü.

Bu spektral ortamın değerleri dalga sayısı ile ifade edildiğinden dolayı elde edilen değerlere MATLAB ortamında Fourier Dönüşümü uygulanarak birim alan başına düşen dalga sayısına ait grafik elde edilmiştir (Şekil 6.14 a ve b). Bu dönüşüme FTIR (Fourier Transformed Infrared Radiation) adı verilmektedir.

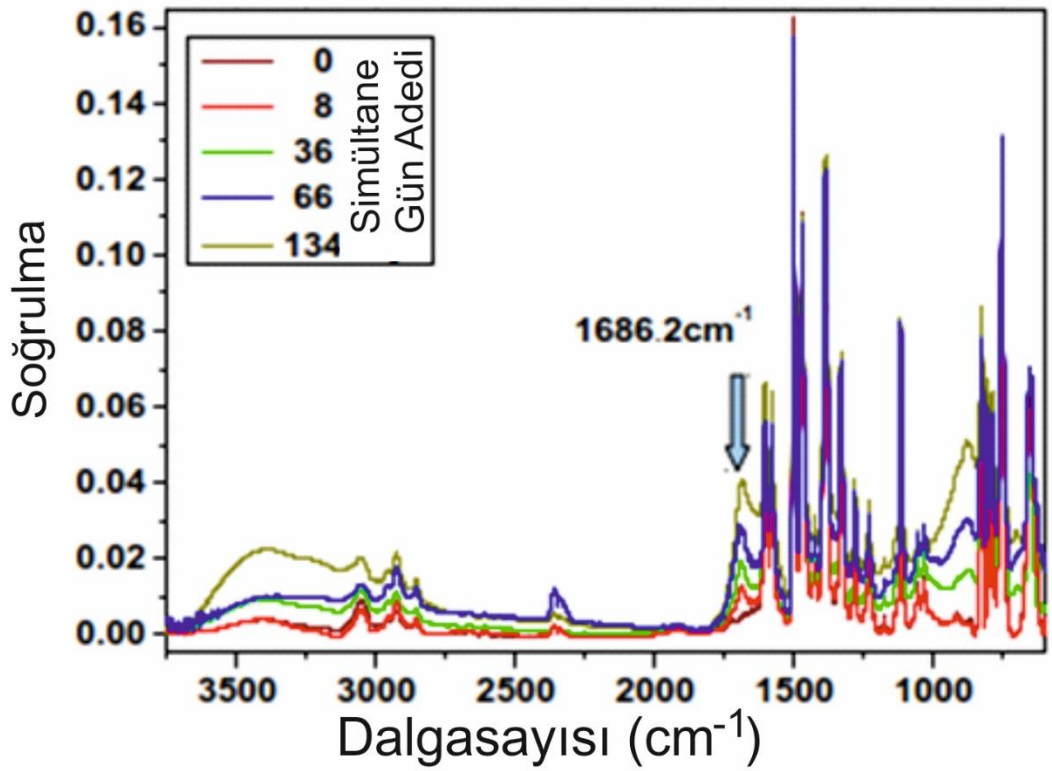
FTIR spektroskopisinin önemli avantajları vardır. Tüm dalga boylarının aynı anda ölçülmesinden dolayı, kısa sürede bütün ışıma periyotlarına ait spektrum elde edilir. Bu periyot Tablosi aynı zamanda ikincil bir etkiye de sahiptir. Tam spektrum aralığı detektörde gözlenemeyecek kadar yüksek sayıda olduğundan dolayı, monokromatör vasıtasıyla spektrumu ölçen spektrometrelere kıyasla sinyale ait dalga sayısı ve bu dalgalara ait genlik değeri elde edilmektedir.



Şekil 6.14 (a) Bir ince filmin Thermo Fisher Nicolet iS10 IR-Spektrometresi ile ölçülen MeO-TPD IR tayfının interferogramı. (b) MeO-TPD tayfuna ait IR spektrumunn, Fourier dönüşümü uygulanarak dalga sayısı ortamına indirgenmesi.

Bu değer bize ışımaya ait net sonuç belirtmekle birlikte edilen birim zaman başına sinyal / gürültü oranı, izlenen çözünürlük elemanlarının genlik değerlerinin karekökü ile orantılıdır.

Şekil 6.15'te gösterilen 0, 8, 36, 66 ve 134 gün boyunca havaya maruz kalan 15 nm altın üzerinde 20 nm kalınlığında bir Alq^3 tabakası spekturumunda gün geçtikçe soğrulma miktarının ve bozunmanın arttığı; bu nedenle de ışık geçirgenliğinin düştüğü anlaşılmaktadır.



Şekil 6.15 0, 8, 36, 66 ve 134 gün boyunca havaya maruz kalan 15 nm altın üzerinde 20 nm kalınlığında bir Alq_3 tabakasının 600 ila 4000 cm^{-1} arasında IR tayfı. Havaya maruz kalma artışı olan karbon-oksijen germe bağı A, 1686.2 cm^{-1}'de görünmektedir.

7
Sonuç ve Öneriler

Tezin başlangıç bölümüne organik yarıiletken malzemelerin tanımı ve inorganik yarıiletken malzemeler arasındaki farklar ile başlanmıştır. Daha sonra ise organik yarıiletken malzemelerin fiziği yük taşıma mekanizmalarına değinilmiştir. Tezin ikinci bölümünde OLED aygıtlarının avantajları, dezavantajları, çalışma prensibi, OLED aygıtında verim hesabı, yük transfer modelleri ele alınmıştır.

Üçüncü bölümde elektron emisyon ve iletim materyalleri, anot, katot materyalleri, boşluk iletim materyalleri üzerinde durulmuştur. Ayrıca KOT moleküllerinin elektronikte tarihçesi ve kullanımı anlatılmıştır. Bölümün sonunda ise KOT moleküllerinin OLED aygıtlarındaki avantajları açıklanmıştır. Dördüncü bölümde OLED aygıtının hazırlanış basamakları olan ITO'nun kaldırılması, temizlenmesi ve modifiye edilen ITO üzerine organik moleküllerin kaplanması ve en sonunda ise katot materyali olan alüminyum kaplanması anlatılmıştır. Beşinci bölümde ise deneysel veriler ve sonuçları verilmiştir. AFM ile elde edilmiş ITO yüzeyi morfolojisi incelenmiş. I-V ölçümleri yapılmış ve QE65000 ile optiksel ölçümleri yapılmıştır. Beşinci bölümün son kısmında ise IVL ve IR yaşlandırma metotları uygulanarak tayfların yorumlanması sağlanmıştır.

Sonuç olarak ITO/KOT/TPD/Alq_3/Al konfigürasyonuna sahip MY1 ve MY2 OLED aygıtları üretilip analiz edilmiştir. KOT moleküllerinin yüzeyi üzerindeki kimyasal bozunmanın etkisiyle yüzey potansiyelleri zamanla düşmüştür. I-V grafiklerine bakıldığında KOT molekülleri, OLED aygıtının çalışma voltajını da düşürmüştür. Bu düşüşe ITO ve TPD arasındaki enerji bariyerindeki düşüşünün neden olduğu söylenir.

Lüminesans grafikleri göz önünde bulundurulduğunda 3 saatlik MY1 ile modifiye edilmiş OLED aygıtlarının MY2 ile kullanılan EML tabakasının aynı olmasından dolayı aynı dalga boyunda ışıma yaptığını fakat ışık şiddetinin daha düşük olduğu gözlemlenmiştir.

IVL yaşlandırma analizi sonuçlarına göre MY2 çözeltisi kullanılan OLED E ve OLED F'nin en uzun ömrünü göstermekte olduğu, Yalın ITO kullanılan OLED A ve OLED B'nin ise deney koşullarına istinaden en kısa kullanım ömrünü gösterdiği görülmüştür. Ayrıca düşük akım yoğunluğunda maruz kalan OLED örneklerinde ise yarılanma ömrünün artığı gözlemlenmiştir.

IR grafiklerine baktığımızda Alq_3 tabakasının tek başına soğrulmasının düşük olduğu ve ışık geçirgenliğinin yüksek olduğu; fakat gerek havaya maruz bırakılması gerekse UV altında kalması sonucu zaman içerisinde bozunmasının arttığı, buna bağlı olarak soğrulmasının arttığı ve ışık geçirgenliğinin düştüğünü söyleyebiliriz.

Kaynakça

[1] T B. Someya, J. Huang Pal, and H. E. Katz, "Organic semiconductor devices with enhanced field and enviromental responses for novel applications", MRS Bull., pp. 690, 2008.

[2] S. Suppiah, S. M. Mohamad and N. Juhari, "Fabrication of MEH-PPV Based Organic Light Emitting Diode and Transistor, Micro and Nanoelectronics (RSM)," EEE Regional Symposium, pp. 391-395, 2011.

[3] L. Shiyong, L. Feng, G. Cheng, and J. Feng, "Highly efficient organic emitting devices," Optoelectronics, pp. 266-268, 2003.

[4] M.F. Lo, S. L. Lai, F.L. Wong, M.K. Fung, S. T. Lee, and C. S. Lee, "a Operation stability enhancement in organic photovoltaic device by a metal doped organic exciton blocking layer," Applied Physics Letters, vol. 97, no. 14, id. 143304, 2010.

[5] P. Peumans, V. Bulovic, and S.R. Forrest, "Efficient photon harvesting at high optical intensities in ultrathin organic double-heterostructure photovoltaic diodes," Applied Physics Letters, vol. 76, pp. 2650, 2000.

[6] T.G. Andersson, "Evaporation of small-molecule nanolayers-growth, structure, electronic levels and devices, High Density Microsystem Design and Packaging and Component Failure Analysis," 2005.

[7] Christopher T. DeRose, Y. Enami, and R.A. Norwood, "Pockel's coefficient enhancement of poled electro-optic polymers with a hybrid organic-inorganic sol-gel cladding layer," Applied Physics Letters, vol. 89, id. 131102, 2006.

[8] D. W. Oxtoby, "Crystal nucleation in simple and complex fluids." Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, pp. 419-428, 2003.

[9] A.K. Havvare, "Kendiliğinden Organize Tek Katman Tekniği (KOT) Kullanilarak Organik LED (OLED) Veriminin Artirilmasi ve Karekterizasyonu," Ege Üniversitesi, Doktora Tezi, pp. 173, 2011,

[10] M. Pope, H. Kallmann, and P. Magnante, "Electroluminescence in organic crystals," Journal of Chemical Physics, vol. 38, pp. 2042-2044, 1963.

[11] J. L. Bredas, J. P. Calbert, D. A. Silva, and J. Cornil, "Organic semiconductors: A theoretical characterization of the basic parameters governing charge transport," Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, vol. 99, pp. 5809, 2002.

[12] D. J. Griffiths, "Introduction to Quantum Mechanics," 2nd ed. Upper Saddle River, NJ: Pearson Prentice Hall, 2005.

[13] X. Qiao, Y. Tao, Q. Wang, and D. Ma, "Controlling charge balance and exciton recombination by bipolar host in single-layer organic light-emitting diodes," Journal of Applied Physics, vol. 108, id. 034508, 2010.

[14] S. Tretiak, A. Saxena, R. L. Martin, and A. R. Bishop, “Interchain electronic excitation in Poly(phenylenevinylene) (PPV) Aggregates,” J. Phys. Chem. B, vol. 104, pp. 7029, 2000.

[15] P. Argyrakis, M. V. Kobryanskii, M. I. Sluch, and A. G. Vitukhnovsky, “Influence of conjugated polymer chain length on luminescence properties of ordered polymer films,” Synthetic Metals, vol. 91, pp. 159, 1997.

[16] H. Kuzmany, and J. Kurti, “The physical meaning of the conjugation length in polymers,” Synthetic Metals, pp. 95-96, 1987.

[17] L. Bredas, “Relationship between band gap and bond length alternation in organic conjugated polymers,” Journal of Chemical Physics, vol. 82, pp. 3808, 1985.

[18] F. Gutmann, and L. E. Lyons, “Organic Semiconductors,” John Wiley & Sons Inc, pp. 858-860, 1967.

[16] A. Alkış, M. Isdale, ve H. Sarbanoğlu, “Landinformationssystem in Türkei am Beispiel der Staadt Istanbul”, Proceedings of 16th Urban Data Management Symposium, Wien, pp. 159–167, 6–10 September 1993.

[17] L. Brandsma, H. D. Verkruijsse, “An alternative synthysis of thieno[3,4-b]thiophene.” Synthetic Communications. pp. 2275-2277, 1990.

[18] U.H. Yildiz, “A new soluble conducting polymer and its electrochromic devices.” Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. vol. 44(7): pp. 2215-2225, 2006.

[19] Z.B. Wang, M.G. Helander, M.T. Greiner, and J. Qiu, “Carrier mobility of organic semiconductors based on current-voltage characteristics,” Journal of Applied Physics, vol. 107, id. 034506, 2010.

[20] X. Feng, “Development of 8-Hydroxyquinoline Metal Based Organic Light-Emitting Diodes,” Phd Thesis, Department of Materials Science and Engineering University of Toronto, pp. 129-130, 2008.

[21] A. Haldi, “Patternable electrophosphorescent organic light-emitting diodes with solution-processed organic layers,” Ph.D. Thesis, Georgia Institute of Technology, pp. 130, 2008.

[22] P. Jongwoon, and Y. Kawakami, “Temperature-dependent dynamic behaviorsorganic light-emitting diode,” Display Technology, vol. 2, pp. 333, 2006.

[23] M. Koehler, and I. A. Hümmelgen, “Appl. Phys. Lett.,” pp. 3254-3256, 1997.

[24] A. J. Champbell, D. D. C. Bradley, and D. G. Lidzey, “Space-charge limited conduction with traps in poly(phenylene vinylene) light emitting diodes,” J. Appl. Phys., vol. 82, pp. 6326-6330, 1997.

[25] Y. A. Berlin, G. R. Hutchinson, P. Rempala, M. A. Ratner, and J. J. Michl, “Phys. Chem.,” pp. 3970, 2003.

[26] J. L. Brédas, and G. A. Street, “Acc. Chem. Res.,” vol. 18, pp. 309-310, 1985.

[27] V. Coropceanu, M. Malagoli, D. A. da Silva Filho, N. E. Gruhn, T. G. Bill, V. Lemaur, V. Coropceanu, M. Lehmann, Y. Geerts, J. Piris, M. G. Debije, A. M. van de Craats, K. Senthilkumar, L. D. A. Siebbeles, and J. Cornil, "Charge transport properties in discotic liquid crystals: a quantum-chemical insight into structure-property relationships," J. Am. Chem. Soc., vol. 126, pp. 3271-3272, 2004.

[28] X. Y. Li, X. S. Tang, and F. C. He, "Electron transfer in poly(p-phenylene) oligomers: effect of external electric field and application of Koopmans theorem Chem. Phys.," vol. 248, pp. 137-138, 1999.

[29] J. Cornil, D. Beljonne, J. P. Calbert, and J. L. Brédas, "Small Bandgap Polymers for Organic Solar Cells," Adv. Mater., vol. 13, pp. 1053, 2001.

[30] J. Godlewski and M. Obarowska, "Organic light emitting devices," Opto-Electronıcs Revıew, vol. 15, pp. 179-180, 2007.

[31] P.S. Davids, I.H. Campbell and D.L. Smith, "Device model for single carrier organic diodes," Journal of Applied Physics, vol. 82, pp. 6319, 1997.

[32] J.C. Scott and S.A. Karg, "Bipolar charge and current distrubutions in organic light emitting diodes," J. Appl. Phys., pp. 1454-1455, 1997.

[33] N. Koch and A. Vollmer, "Electrode-molecular semiconductor contacts: Work-function-dependent hole injection barriers versus Fermi-level pinning," Appl. Phys. Lett., vol. 89, id. 162107, 2006.

[34] P. Peumans, V. Bulovic, and S.R. Forrest, "Efficient photon harvesting at high optical intensities in ultrathin organic double-heterostructure photovoltaic diodes," Applied Physics Letters, vol. 76, pp. 2650, 2000.

[35] D. Yu, Y. Yang, M. Durstock, J. B. Baek and L. Dai, "Soluble P3HT-Grafted Graphene for Efficient Bilayer Heterojunction Photovoltaic Devices," ACS Nano, pp. 5633-5635, 2010.

[36] W. Brütting, "Physics of Organic Semiconductors," Wiley, pp 58, 2005.

[37] M. Ak, T. Soğancı, O. Gümüşay, & S. Çukurluoğlu, "Yeşil kimya ile iletken polimer sentezi ve elektrokromik özellikleri," Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, pp. 753-758, 2017.

Tezden Üretilmiş Yayınlar

İletişim Bilgisi: erenberk1991@gmail.com

Konferans Bildirileri

1. E. B. Erdogan, N. Kahraman, "Aging Analysis on Organic Lighting Diode (OLED) Production for Passive Matrix Screens," Proceedings of ISSRD International Conference Istanbul Turkey 04th June 2019, pp. 54-57, 2019.