

**T.C.  
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**METAL VE YARIİLETKEN NANOPARÇACIKLARIN  
KONJÜGE POLİMER BAZLI ORGANİK IŞIK YAYAN  
DİYOTLARIN PERFORMANSINA ETKİSİ**

**SELİN PIRAVADILI MUCUR  
DOKTORA TEZİ  
FİZİK ANABİLİM DALI**

**GEBZE  
2015**

**T.C.  
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**METAL VE YARIİLETKEN  
NANOPARÇACIKLARIN KONJÜGE  
POLİMER BAZLI ORGANİK IŞIK YAYAN  
DİYOTLARIN PERFORMANSINA ETKİSİ**

**SELİN PIRAVADILI MUCUR  
DOKTORA TEZİ  
FİZİK ANABİLİM DALI**

**DANIŞMANI  
PROF. DR. SAİT EREN SAN**

**GEBZE  
2015**

**T.R.**  
**GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY**  
**GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES**

**EFFECT OF METAL AND  
SEMICONDUCTOR NANOPARTICLES ON  
THE PERFORMANCE OF ORGANIC LIGHT  
EMITTING DIODES BASED ON  
CONJUGATED POLYMERS**

**SELİN PIRAVADILI MUCUR**  
**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF  
DOCTOR OF PHILOSOPHY  
DEPARTMENT OF PHYSICS**

**THESIS SUPERVISOR  
PROF. DR. SAİT EREN SAN**

**GEBZE  
2015**

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 20/05/2015 tarih ve 2015/30 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 09/06/2015 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Selin PIRAVADILI MUCUR'un tez çalışması Fizik Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

**JÜRİ**

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Sait Eren SAN

ÜYE

: Prof. Dr. Faik MİKAİLZADE

ÜYE

: Prof. Dr. Ayşe Gül GÜREK

ÜYE

: Doç.Dr. Mustafa OKUTAN

ÜYE

: Doç. Dr. Fikret YILDIZ

**ONAY**

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve ...../..... sayılı kararı.

**İMZA/MÜHÜR**

## ÖZET

Tang ve Van Slyke'nin 1987 yılında alüminyum hidroksi kinolin ( $Alq_3$ ) kullanarak yeşil ışığı veren aygıt üretmesi ve ardından 1990 yılında Friend ve çalışma grubunun indiyum kalay oksit (ITO) ve alüminyum (Al) elektrotlar arasına kaplanan poli(p-fenilen vinilen) filminden elektrolüminans elde etmeleri organik ışık yayıcı diyotların (OLED) gelişmesine yol açmıştır. OLED'lerin çalışma prensibi üzerine akademik ve ticari alanda çalışmalar giderek yoğunlaşmış ve OLED teknolojisinin geliştirilmesi için araştırmalara başlanmıştır.

OLED'lerden yüksek verim eldesi, düşük gerilimde parlaklığının artırılmasına dayanmaktadır. OLED'lerin düşük gerilim değerlerinde çalışıyor olması bu sistemin önemli avantajlarından birisi olup aydınlatma uygulamalarında da ışık kaynağı olarak öncelikli alan olmasını sağlayacaktır. Özellikle OLED ekranlar, kaliteli görüntü eldesi, enerji verimliliği, hafif ve bükülebilir olmaları gibi birçok özelliğiyle ön plana çıkarak marketlerde yerlerini almaya başlamışlardır. Son yıllarda, üstün optik ve elektriksel özelliklere sahip olmalarıyla bilinen nanoparçacıklar (NP'ler) da organik elektronik teknolojisine katkı sağlamaktadır.

Bu kapsamda aygıt imalatında NP kullanımının OLED'lerin hem kararlılığına hem de performansına iyileştirici etkileri olduğu bilinmektedir. Bu hibrid yapılarda NP'lerin etki mekanizmalarının fiziksel olarak anlaşılması önemli bir araştırma konusudur. Bu nedenle, bu tez çalışmasında  $TiO_2$  (~21 nm), Ag (~5 nm), ZnO (~5-6 nm), Au (~10 nm) NP'leri ve CdSe/ZnS (~5nm) kuantum noktacığ (QD) gibi nano yapılar kullanılmıştır. NP'lerin aygıt performansına etkileri; parlaklık, akım verimi, elektrolüminesans spektrumları ve akım-gerilim eğrileri incelenmiştir. Ayrıca, ITO alternatifi olabilecek Nikel, cam alttaş üzerine anot olarak kullanılmak üzere nanometre kalınlığında kaplanarak elektrot olma özellikleri incelenmiştir.

Tezin amacı metal, metal oksit ve yarıiletken NP'lerin OLED'lerin performansına etkilerinin araştırılmasıdır. Hangi nanoparçacığın hangi katmanda nasıl bir etkiye yol açtığı sorusu cevaplanmıştır.

**Anahtar Kelimeler: Organik ışık yayan diyot (OLED); Elektrolüminesans; Rezonans etkisi; Polimer filmler; Nanoparçacık; İnce film karakterizasyon.**

## SUMMARY

In 1987, Tang and Van Slyke produced a green light emitting device by using aluminum hydroxyquinoline and in 1990 Friend obtained electroluminescence by coating pure poly (p-phenylene vinylene) film between the electrodes indium tin oxide and aluminum. In this way, organic light emitting diodes (OLEDs) have led to the development. Academic searches and commercial field trials have intensified the research about the physics behind OLEDs and so OLEDs technology development have been initiated as well.

High efficiency OLEDs are based on enhancing the light output at low current. Operation at low voltages is one of the major advantages of this system, therefore OLEDs in lighting applications, as the light sources will also ensure the priority areas. It is now developing technology, open to researches and promising future with the features of cheaper and more eco-friendly with high-quality images. Especially the OLED displays with the forefront of many features, like high quality image acquisition, energy efficiency, lightweight and flexibility; they begin to take their place on the markets. In recent years, nanoparticles (NPs) with their well-known superior optical and electrical properties have contributed to the development of opto-electronic technology.

The use of NPs in OLED fabrication is known to be therapeutic effects on both performance and stability of the devices. The understanding of the physical mechanisms of NPs in this hybrid structure is an important research topic. Therefore, TiO<sub>2</sub> (~25 nm), Ag (~5 nm), ZnO (~5-6 nm), Au (~10 nm) NPs and CdSe/ZnS (~5nm) quantum dots were used as nanostructures. Effects of embedding NPs on the device performance, the electroluminescence and current-voltage characteristics were investigated. Also, Nickel as an alternative for ITO was deposited in nanometer thicknesses on substrates to investigate as the anode electrode for the OLEDs.

The aim of this thesis is to investigate the effects of NPs on the performance of OLEDs. The question of which nanoparticles how leads to an impact in different layers of the devices were answered.

**Key Words: Organic Light Emitting Diodes (OLEDs); Electroluminescence; Resonance effect; Polymer films; Nanoparticle, Thin film characterization.**

## TEŞEKKÜR

Doktoraya başladığımdan bu yana danışmanlığımı üstlenen, anlayışı, tezimin planlanması ve yazılması konusundaki desteğiyle her zaman yanımda olan, çalışmalarımın bilgisini ve tecrübesini esirgmeden paylaştan değerli hocam Prof.Dr. Sait Eren SAN'a;

Tez çalışmalarımın ilk günden bu güne kadar bilgilerini ve manevi desteğini esirgemeyen, her zaman arkamda olan, öğrettiği akademik bilgilerin yanı sıra hayatımda önemi büyük, çok sevgili ve değerli hocam Dr. Emine TEKİN'e;

Tez çalışmamda kullandığım nanoparçacıkları sentezleyen, titiz çalışmasını ve işine olan saygısını hep örnek alacağım, çok sevgili Dr.Tülay Aslı TUMAY'a;

Çalışmalarım boyunca desteğini benden esirgemeyen, keyifli sohbetler ettiğimiz sevgi dolu, güleryüzlü ve neşeli ofis arkadaşlarım Nesrin TÖRE, Pelin KAVAK ve Dr. Elif PARLAK'a;

Laboratuvara adım atmamı sağlayan, ilgisini ve yardımlarını hep hissettiğim, yüksek mühendislik bilgisinden yararlandığım Doç.Dr. Alp Osman KODOLBAŞ'a;

Deneyisel çalışmalarımı sürdürdüğüm sırada laboratuvarında karşılaştığım tüm sorunları kolaylıkla çözüm üretebilen, MAM ME Fotonik Teknolojiler Grubu yöneticisi Dr. Salih DABAK'a;

Varlığıyla beni neşelendiren, sohbetiyle zamanı su gibi geçirebildiğim, dertleştiğim, her zaman yanımda olacağını bildiğim biricik arkadaşım Neslihan BABAYİĞİT'e;

Ayrıca çalışmalarımı bilgileri ve yardımlarıyla destekledikleri için Doç.Dr. Fikret YILDIZ, Dr.Aziz Akın DENİZCİ, Dr.Güldem UTKAN, Betül CANIMKURBEY, Nihal KARABULGU, Ömür AKYÜZLÜ, Ayşen ASLIHAK'a

Benimle her türlü zorluğu paylaşan, umutsuzluğumda destek veren her anımda yanımda olan, hayattaki ışıklarım eşim, oğlum ve aileme;

Tüm içtenliğimle teşekkür ediyorum...

# İÇİNDEKİLER

	<b><u>Sayfa</u></b>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
TABLolar DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
1.1.Organik Lüminesansın Tarihçesi	1
1.2.Nanoparçacıklar ve Nanoparçacıkların Mühendisliği	3
1.3.Tezin Amacı, Katkısı Ve İçeriği	9
2.ORGANİK IŞIK YAYAN DİYOTLAR	11
2.1.Giriş	11
2.2. OLED’lerin Temel Yapısı	13
2.3. OLED’lerin Çalışma Prensibi	13
2.4. OLED’lerde Terminoloji	14
2.5.OLED’lerin Avantaj/Dezavantaj ve Uygulama Alanları	15
2.6.OLED Yapıları ve Türleri	17
2.7. $\pi$ Konjüge Malzemelerin Temel Elektronik Yapısı ve Dinamiği	23
2.8. OLED İmalatında Kullanılan Malzemeler	38
2.9. OLED Fabrikasyonu ve Fabrikasyon Teknikleri	42
2.10. OLED’lerde Verim Tanımları	45
2.11.OLED’lerin bozunması	49
2.12. ITO Alttaş Temizliği	50
2.13. Hibrid (Organik/NP) OLED’ler	50
3.DENEYSEL ÇALIŞMALAR	67
3.1.Giriş	67
3.2. Birinci çalışma: Ag ve TiO <sub>2</sub> Nanoparçacıklarının Polimer-OLED	74



Performanslarına İyileştirici Etkileri	
3.3. İkinci çalışma: Mavi Işık Yayan Kopolimere CdSe/ZnS Kuantum Noktaları katılmasıyla Aygıt Performansının Artırılması	82
3.4. Üçüncü Çalışma: Çinko Oksit (ZnO) Nanoparçacıkların Şekil Farklılığının Tersine Çevrilmiş OLED Aygıt Performansına Etkisi	90
3.5. Dördüncü Çalışma: Biyolojik olarak Sentezlenen Altın Nanoparçacıklar ve Ultra İnce Gümüş Tabakası İçeren Özgün PLED mimarisi	105
3.6. Beşinci Çalışma: OLED’lerde anot elektrot ITO’nun alternatifi olarak Nikel kullanımı	122
4.SONUÇLAR VE YORUMLAR	126
KAYNAKLAR	129
ÖZGEÇMİŞ	161

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve Kısaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
A	: Amper
a-Si	: Amorf Silisyum
AC	: Alternating Current (Alternatif akım)
Al	: Alüminyum
Alq <sub>3</sub>	: Tris(8hydroxyquinolinato)aluminum (hidroksi kinolin)
Almq <sub>3</sub>	: Tris(4-methyl-8-quinolinolato)Al
Ag	: Gümüş
AMOLED	: Aktif Matris OLED
BPAPF	: 9,9-bis[4-(N,N-bis-biphenyl-4-yl-amino)phenyl]-9H-fluorene
Ba	: Baryum
BCP	: 2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline
Ca	: Kalsiyum
CBP	: 4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl
CdS	: Kadmiyum Sülfür
CGL	: Charge Generation Layer (Yük üretim tabakası)
CsF	: Sezyum Florür
Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	: Sezyum karbonat
CIE	: The Commission Internationale de l'Eclairage (Uluslararası Aydınlatma Komisyonu)
CuPc	: Bakır ftalosiyenin
DET	: Dexter Enerji Transferi
DC	: Direct Current (Doğru akım)
DCM2	: 4-dicyanomethylene-2-methyl-6-[2-(2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H-benzo-[i,j]quinolizin-8-yl)vinyl]-4H-pyran
DOS	: Density of states (durum yoğunluğu)
dpi	: Dots per inch (inç başına nokta)
EL	: Electroluminescence (Elektrolüminans)
EBL	: Electron Blocking Layer (Elektron engelleyici tabaka)

EIL	:	Electron Injection Layer (Elektron enjekte eden tabaka)
EML	:	Emissive Layer (Işık yayan tabaka)
ETL	:	Electron Transport Layer (Elektron taşıyıcı tabaka)
EQE	:	External Quantum Efficiency (Dış kuantum verimi)
Fir6	:	iridium bis(4',6',-difluorophenylpyridineato)tetrakis (1-pyrazolyl)borate
FRET	:	Förster Rezonans Enerji Transferi
Ga	:	Galyum
HIL	:	Hole Injection Layer (Boşluk enjekte eden tabaka)
HTL	:	Hole Transport Layer (Boşluk taşıyıcı tabaka)
HOMO	:	Highest Occupied Molecular Orbital (En yüksek dolu moleküler orbital)
ICG	:	Indocyanine green (indosiyanin yeşili)
IBOLED	:	Inverted Bottom-Emission Organic Light Emitting Diodes (Tersine çevrilmiş alttan ışık yayan OLED)
In	:	İndiyum
IQE	:	Internal Quantum Efficiency (İç kuantum verimi)
IPA	:	İzopropanol
ITO	:	Indium Tin Oxide (indiyum kalay oksit)
ITOLED	:	Inverted Top Emission OLED (Tersine çevrilmiş üstten ışıma yapan OLED)
Ir(DPF)	:	tris(9,9-dihexyl-2-(pyridinyl-2') fluorene iridium
Ir(ppy) <sub>3</sub>	:	Tris[2-phenylpyridinato-C <sub>2</sub> ,N]iridium(III)
ISC	:	Intersystem crossing (sistem içi geçiş)
J	:	Akım yoğunluğu
KOH	:	Potasyum Hidroksit
L	:	Lüminans
LCD	:	Liquid Crystal Display (Sıvı kristal ekran)
LED	:	Light Emitting Diode (Işık yayan diyot)
LiF	:	Lityum Florür
Liq	:	Lityum kinolin
LTPS	:	Low Temperature Polycrystalline Silicone (Düşük sıcaklık polikristal silisyum)

MBE	:	Molecular Beam Epitaxy (Sırayla Moleküler Dizme)
MEF	:	Metalle arttırılmış floresans (metal enhanced fluorescence)
OLED	:	Organic Light Emitting Diode (Organik ışık yayan diyot)
PANI	:	Polianilin
PBD	:	(4-biphenyl)(4-tert butyl)oxadiazole
PEDOT:PSS	:	Poly(ethylenedioxythiophene): Poly : (styrin sulfonate)
PLED	:	Polymer Light Emitting Diode (Polimer ışık yayan diyot)
PMOLED	:	Pasif Matris OLED
PPV	:	Poly(phenylenevinylene) (Polifenilen vinilen)
Pt	:	Platinyum
PVK	:	Polivinilkarbazol
RP	:	Radiating Plasmons (Işıma yapan Plazmonlar)
rpm	:	Revolution per minute (dakikadaki dönü sayısı)
SCLC	:	Space Charge Limited Current (uzay yükü sınırlı akım)
Sn	:	Kalay
TAPC	:	4,4'-Cyclohexylidenebis[N,N-bis(4-methylphenyl)benzenamine]
TAZ	:	3,4,5-trifenil-1,2,4-triazol
TEM	:	Transmission Electron Microscopy (Geçirimli Elektron mikroskobu).
TPD	:	N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenylbenzidine
TPBI	:	1,3,5-tris(N-phenylbenzimidazole-2-yl)benzene
TE	:	Triplet Exciton (Üçlü eksiton)
TFT	:	Thin Film Transistor (İnce film transistör)
T <sub>g</sub>	:	Glass Transition Temperature (Camsı geçiş sıcaklığı)
TIR	:	Total Internal Reflection (Toplam iç yansıma)
TPBi	:	1,3,5-tris(N-phenylbenzimidazole-2-yl)benzene
TPYMB	:	Tris(2,4,6-triMethyl-3-(pyridin-3-yl)phenyl)borane
V	:	Voltage (Gerilim)
W <sub>F</sub>	:	Work function (İş fonksiyonu)

# ŞEKİLLER DİZİNİ

<b><u>Sekil No:</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
1.1: Verimli ve düşük çalışma gerilimine sahip ilk organik ışık yayan diyot teknolojisi.	2
1.2: Farklı şekillerdeki metal NP'ler.	5
1.3: Kuantum noktacığı tarafından yayımlanan fotonun dalgaboyu, kuantum noktacığının boyutu ile değıştirilebilmektedir.	6
2.1: OLED'lerde yaygın şekilde kullanılan bazı küçük moleküllerin kimyasal yapıları.	11
2.2: OLED'lerde yaygın şekilde kullanılan bazı $\pi$ -Konjüge polimerlerin kimyasal yapıları.	12
2.3: Temel OLED Yapısı.	13
2.4: Elektronlar ve Boşluklar HTL/ETL arayüzünde eksiton oluşturmak üzere birleşmektedirler.	14
2.5: a) Sony, b) LG ve c) Samsung tarafından üretilen OLED ekranlar.	16
2.6: a) Polimer OLED'in (PLED) genel yapısı, b) küçük moleköl OLED'in (SMOLED) genel yapısı.	18
2.7: a)Basit bir dendrimer yapısı, b) OLED'de kullanılan fosforesan bir dendrimer yapısı, c) Dendrimerle üretilmiş bir OLED.	19
2.8: a) Üstten ışık yayan OLED (ITOLED) ve b) tandem OLED yapısı.	20
2.9: a) Geleneksel OLED için ve IBOLED aygıt yapıları.	22
2.10: Konjüge polimerlerde $\pi$ ve $\sigma$ bağları.	25
2.11: a)Yüksek elektrik alan ile FN tünelleme enjeksiyonu, b) Safsızlıklar (katkılar) veya yapısal bozukluklar aracılığıyla Schottky Termal enjeksiyonu.	27
2.12: Organik/metal arayüzündeki görüntü yüklerinin enerji bariyerini azaltmasının şematik gösterimi.	28
2.13: ITO/MEH-PPV diyodu için $\ln(I/V^2) - 1/V$ grafiğı.	29
2.14: İki tabakalı OLED'in enerji seviyeleri.	30
2.15: OLED'lerde fonon ve alan etkili taşıyıcı atlama mekanizması.	31
2.16: Organik molekölün farklı enerji seviyelerini ve birbirleri arasında olası izinli geçişleri Jablonski diyagramı göstermektedir.	34

2.17: Förster Enerji Transferi ve Dexter Enerji Transferi şematik gösterimi.	36
2.18: a) Termal buharlaştırma ve b) organik buhar fazlı kaplama.	43
2.19: Çeşitli metotların uygulanması.	44
2.20: Farklı kaplama yöntemleri.	45
2.21: OLED sistemlerinde enerji transferinin şematik görünümü.	46
2.22: a) Bir OLED yapısında dış, alttaş, ITO/organik modlarının şematik görünümü, b) yarıiletken TIR sonucu ışığın uzaklanması.	47
2.23: Elektronlarla ışığın koherent ilişkisi sonunda yüzey plazmon oluşumu.	51
2.24: İzole Gümüş Parçacıklarının Elektrik Alanının Bölgesel Dağılımı.	54
2.25: 40 nm yarıçaplı birbirine dokunan iki dairesel boru geometrili gümüş parçacıklarının elektrik alan dağılımının aralarındaki mesafeye bağlılığı.	55
2.26: Gümüş Parçacık Zincirine Ait Alan Şiddeti Artışının Haritası.	56
2.27: Metalsiz (Üst) ve metal ile birlikte (alt) kompozit Jablonski diyagramı.	56
2.28: Floresans sönümünü engellemek için yöntemler	58
2.29: Çalışmada bulunan sonuçlar.	60
2.30: Çalışmada bulunan sonuçlar.	61
2.31: Deneysel çalışmanın bir özeti.	64
2.32: a) Kırmızı, yeşil ve mavi QD-OLED'lerin aygıt mimarisi ve EQE-J grafiği, b) normalize EL spektrumları.	66
3.1: Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kopolimer.	68
3.2: a) Modellenmiş ITO kaplı 1x1 inç kare alttaş, b) Organik Katman ve metal kaplanmış aygıt.	69
3.3: OLED yapımında kullanılan eldivenli kutu.	70
3.4: Işık Karakterizasyon Sistemi	72
3.5: İğneli Profilometre (Kla Tencor P-6).	73
3.6: Atomik Kuvvet Mikroskobu (Park Systems Xe-150).	74
3.7: Deneysel çalışmada kullanılan NP'lerin SEM görüntüleri.	75
3.8: Deneysel çalışmadaki aygıt yapıları.	75
3.9: Aygıtın HTL'sine farklı konsantrasyonlarda katılan TiO <sub>2</sub> NP'lerin	77

etkisi.	
3.10: Aygıtın ışık yayıcı aktif tabakasına farklı konsantrasyonlarda katılan TiO <sub>2</sub> NP'lerin etkisi.	78
3.11: Boşluk ileten tabakasına (PEDOT:PSS) katılan Ag NP'lerin etkisi.	79
3.12: Nano-kompozitleri içeren OLED'lerin normalize elektrolüminesans spektrumları.	80
3.13: AKM topoğrafi görüntüleri.	81
3.14: PEDOT:PSS'e ait % geçirgenlik-dalgaboyu grafikleri.	82
3.15: Bu bölümdeki deneylerde kullanılan genel aygıt yapısı ve aygıtların yapısı.	84
3.16: Aktif tabakası farklı konsantrasyonlarda Cdse/Zns QD içeren aygıtların karakteristikleri.	85
3.17: ETL'li ve aktif tabakası farklı konsantrasyonlarda CdSe/ZnS QD içeren aygıtın karakteristikleri.	86
3.18: QD-OLED'lerin Enerji Diyagramı, tabakaların LUMO ve HOMO Düzeyleri.	87
3.19: ETL'li ve ETL'siz aygıtların EL şiddeti.	88
3.20: AKM topoğrafi görüntüleri.	89
3.21: İmal edilen IBOLED aygıt tabakaları ve ZnO NP tabakasının AKM topoğrafi ve SEM görüntüleri.	91
3.22: a) IBOLED aygıt yapısının kesit görüntüsü, b) imal edilen IBOLED katmanlarının enerji seviyeleri.	94
3.23: ZnO NP'leri içeren OLED'lerin parlıltı-gerilim ve parlıltı verimi-akım yoğunluğu karakteristikleri.	95
3.24: Boşlukların arayüzde tuzaklanmasıyla oluşan elektrik alan ZnO'dan polimere olan elektron enjeksiyonunu desteklemesi.	96
3.25: IPA içinde farklı konsantrasyonlardaki ZnO NP'lerin mikroskopik görüntüleri.	97
3.26: IPA içinde ve farklı konsantrasyonlardaki ZnO NP'lerin AKM görüntüleri.	98
3.27: Sentezlenmiş ZnO NP'lerin TEM görüntüleri.	99
3.28: Farklı çözücülerde hazırlanmış ZnO tabakalı IBOLED'lerin karakteristikleri.	100

3.29:	Sentezlenen ZnO NP'lerin AKM topoğrafi görüntüleri.	101
3.30:	IBOLED aygıt mimarisi ve ışık yayıcı tabakada kullanılan AnE-PVstat polimerinin kimyasal yapısı.	103
3.31:	İmal edilen IBOLED katmanlarının enerji seviyeleri.	103
3.32:	25 mg/ml'de farklı çözücülerde hazırlanmış ZnO NP içeren OLED aygıtların karakteristikleri.	104
3.33:	Biyolojik olarak sentezlenen altın NP'lerin TEM görüntüsü.	109
3.34:	a) 1 mM HAuCl <sub>4</sub> içinde <i>Bacillus subtilis</i> 'un fermentasyonula hazırlanmış biyo-GNP çözeltilerinin UV spektrumu, b) biyo-GNP boyut dağılımı.	110
3.35:	Çalışmada hazırlanan OLED aygıtların Şematik Yapısı.	110
3.36:	Çeşitli Biyo-GNP konsantrasyonu ile hazırlanmış OLED'lerin karakteristikleri.	111
3.37:	a) %0.125 biyo-GNP ve 0.5 nm UTSL içeren OLED'in 7V altındaki fotoğrafi, b) biyo-GNP ve UTSL içeren aygıtın şematik görüntüsü.	113
3.38:	HTL'de % 0.125 GNP konsantrasyonu ile hazırlanmış aygıtlara farklı kalınlıklarda gümüş tabaka uygulanması ile elde edilen karakteristikler.	114
3.39:	Biyo-GNP konsantrasyonu ile hazırlanmış OLED'lerde Ultra ince gümüş katman kalınlığının ve TPBi'nin aygıt performansına etkisi.	115
3.40:	a) Biyo-GNP içeren, gümüş tabaka içermeyen, b) biyo-GNP, Gümüş tabaka ve c) farklı katot malzemeleri içeren aygıtlar için enerji diyagramı.	116
3.41:	Ağırlıkça %0.125 Biyo-GNP ve 1.0 nm Ultra İnce Gümüş Tabaka içeren aygıtlarda katot malzemesinin aygıt performanslarına etkisi.	117
3.42:	PEDOT:PSS, %0.125 Biyo-GNP ve %0.25 Biyo-GNP'lerin AKM Topoğrafi Görüntüleri.	119
3.43:	AKM topoğrafi görüntüleri.	120
3.45:	Deneysel çalışmada kaplama yapılan Gebze Teknik Üniversitesi Nanoteknoloji Araştırma Merkezi'ndeki (NAM) MBE Sistemi.	123
3.45:	Çalışmada imal edilen aygıtların mimarisi ve 5V altında ışması.	123
3.46:	İmal edilen OLED'lerin karakteristikleri.	124



# TABLolar DİZİNİ

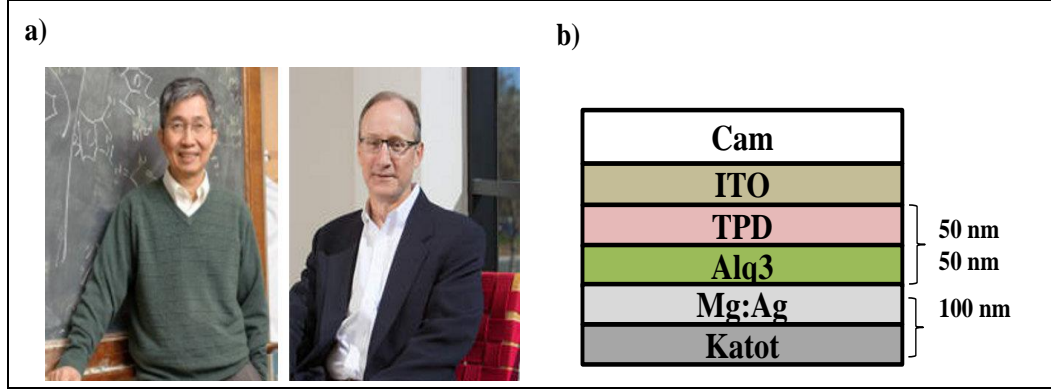
<b><u>Tablo No:</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
1.1: Organik boyalar ile QD arasında karşılaştırma.	7
1.2: QD olarak kullanılan hacimli yarıiletkenlerin önemli özellikleri.	8
3.1: Farklı NP konsantrasyonlarıyla hazırlanmış OLED aygıtların karakteristikleri.	76
3.2: Çeşitli QD konsantrasyonlarına sahip ETL'li ve ETL'siz OLED'lerin karakteristikleri.	83
3.3: Çeşitli koşullarda (NP konsantrasyonu, tavlama süresi ( $t_A$ ), tavlama sıcaklığı ( $T_A$ ) ve çözücü farkı) hazırlanan ZnO NP içeren aygıt performansları: çalışma gerilimi ( $V_{ON}$ ), maksimum parlıltı ( $L_{max}$ ) ve maksimum parlıltı verimi ( $L_E$ ).	93
3.4: Üretilen aygıtların performansları.	108

# 1.GİRİŞ

## 1.1.Organik Lüminesansın Tarihçesi

Antrasen kristali içinde boşluk akımı ilk kez Martin Pope ve çalışma grubu tarafından 1960 yılında gözlenmiştir. Yeni ufuklar açan bu keşifte, elektron ve boşluk enjekte eden kontak malzemelerinin enerji seviyelerinden de bahsedilmiştir [1]. Üç yıl sonra aynı grup, doğru akım (DC) uygulayarak tek kristal ve safsızlık içeren antrasenden elektrolüminansı (EL) ilk olarak gözlediğini bildirmiştir [2]. Ancak, aygıtlar 10-20 mikron kalınlığında olmakla birlikte sadece 400 V üzerinde görünür bölgede ışımaya başlamışlardır. Bunu takiben, Helfrich ve Schneider tek kristal antrasende boşluk ve elektron enjekte eden elektrotlar kullanarak EL üretmeyi başarmışlardır. Görünür bölgede ışımaya için uygulanan gerilim önemli ölçüde (~60 V) düşürülmüştür. Elektron mobilitesi ( $\mu_e$ ) Child's kanununa [3] göre  $\sim 0.4 \text{ cm}^2/\text{V.s}$  olarak tahmin edilmiştir. Bununla birlikte, aygıt 1-5 mm kalınlıkta olduğundan 100 V değerinde bile  $10^{-10}$  A gibi zayıf bir akım elde edilmiştir [4]. 1982 yılında, Vincentt ve çalışma grubu EL elde etmek için organik ince filmi (0.6  $\mu\text{m}$ ) vakum ortamında termal buharlaştırma yöntemiyle kaplamışlardır [5]. Çalışma gerilimi 100 V'nin altına düşürülmüş ancak, dış kuantum verimi (EQE) hala çok düşük kalmıştır (~% 0.05).

Şekil 1.1'de görüldüğü gibi 1980'lerde Tang ve Van Slyke çığır açan çalışmasında, boşluk ve elektron iletiminden sorumlu iki ince organik film katmanlarıyla (toplam kalınlığı ~135 nm) özgün bir aygıt yapısı ile EL üretilmişlerdir (Şekil 1.1b). Yüksek EQE (%1), güç verimi (1.5 lm/W) ve parlaklık (>1000 cd/m<sup>2</sup>) 10V altındaki bir çalışma geriliminde elde edilmiştir. Ayrıca, aygıt terimi organik ışık yayan diyoda (OLED) sebebiyet veren, doğrultucu davranış göstermiştir [6]. Bu keşif, bu alandaki gelişmelerin hızlanmasını teşvik etmiştir.



Şekil 1.1: Verimli ve düşük çalışma gerilimine sahip ilk organik ışık yayan diyot teknolojisi a) Ching Tang ve Steven van Slyke; Eastman Kodak ve b) aygıt mimarisi.

1970'lerin ortasına gelindiğinde, kristal ve amorf organik bazlı EL aygıtların gelişmelerine paralel olarak, çözültiden ve ucuz yöntemlerle işlenebilirlikleri nedeniyle polimerler araştırılmaya başlanmıştır. İlk polimer OLED çalışmaları, poli(vinilkarbazol) (PVCz) filmi kullanarak İngiltere ulusal laboratuvarında gerçekleşmiştir [7].

1990 yılında Friend ve çalışma grubu polifenilen-vinilen'i (PPV, 100 nm) dönele kaplama yöntemiyle kaplayarak yüksek verimli yeşil ışık yayan aygıt elde etmişlerdir. Enjekte olan elektronların ve boşlukların oluşturduğu tekil eksitonların (singlet) ışınımsal olarak bozunmasıyla EL elde edilmiştir. Aygıtın 14V'daki EQE değeri %0.05 olmuştur [8].

Baldo'nun 1998'de yaptığı çalışmada fosforesans katkılı platinyum oktaetilporfin (PtOEP) kullanılarak üçlü eksitonların (triplet) sayesinde %25 olan iç verim sınır değeri aşılmıştır. Maksimum EQE değerinde ise %4'e ulaşılmıştır. Bunlar, Tang'ın buluşundan sonraki en önemli çalışmalardır. Daha sonra Adachi ve çalışma arkadaşları geniş band aralıklı malzemeye fosforesans katkılayarak EQE değerinde ~%22'ye ve iç kuantum veriminde ise %100'lere yaklaşmışlardır [9].

Yaklaşık 15 yıldan beri, küçük moleküllere ve polimerlere ek olarak, üçüncü kuşak OLED malzemeleri olan dendrimerler büyük ilgi çekmektedir. Bir dendrimer çekirdek, dendron (ağaç) ve yüzey gruplarından oluşmaktadır. Yüzey grupları ile çekirdeğin işleme ve elektronik özellikleri birbirinden bağımsız olarak iyileştirilebilmektedir. Dendron sayısı, aygıt performansı için önemli olan moleküller arası etkileşimler üzerinde moleküler kontrol sağlamaktadır. Dahası, çekirdekler aracılığıyla floresans ve fosforesans elde edilebilmektedir. 2002 yılında Lo ve çalışma arkadaşları fosforesans konjüge dendrimerler kullanarak küçük molekül ve

polimer ile yapılan aygıtlardan beş kat daha iyi performans gösteren aygıt üretmişlerdir [10].

## 1.2.Nanoparçacıklar ve Nanoparçacıkların Mühendisliği

Nano malzeme 1 ile 100 nm arasında çaplara sahip parçacıkları tanımlamak için kullanılmaktadır ve kendi hacimli malzemesinden özellikleri bakımından değişiklik gösteren fiziksel bir nesnedir. Midget, “çok küçük” anlamına gelen Yunanca bir kelimedenden türeyen nano bir ölçü birimi ön ekidir ve milyarda bir parçayı göstermektedir. Ancak genel olarak, nanoteknoloji maddeyi dolaylı olarak atom boyutuna yani “nano-boyutuna” indirgeme işidir. Boyutlarına ek olarak nanoparçacığın (NP) şeklinde de değişim olabilmektedir. NP’ler küresel, hegzagonal veya zincir şeklinde daha az kapalı formda olabilmektedir. Dahası NP’lerin iç yapısı, yani atomların dağılımı farklılık gösterebilmektedir. Bazıları amorf yapıda iken bazıları kristal yapıda olabilmektedir. NP’ler tanecik büyüklüğü ve morfoloji ile doğrudan ilgili olan yüksek bir yüzey hacim oranına (S/V) sahip olduğundan dolayı, üstün kimyasal ve fiziksel özellikler göstermektedir. Özellikle NP’lerin boyutu 5 nm’nin altında olduğunda, S/V belirgin şekilde yükselmektedir.

Amerikalı fizikçi Richard Feynman, nanoteknoloji alanında ilham kaynağı olması için 29 Aralık 1959 tarihinde düzenlenen bir Amerikan Fizik Derneği toplantısında

*"There is plenty of room at the bottom"*

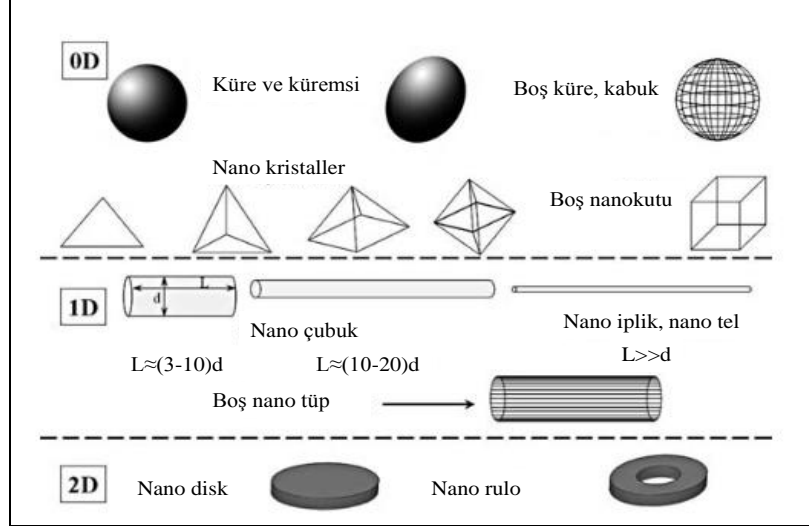
[11] dersleri vermiştir. Feynman, atomları ve molekülleri orantılı şekilde işleyerek daha küçük bir set inşa etmek ve dolayısıyla ölçekleme yapılabileceğini söylemiştir. 1974 yılında Tokyo Üniversitesinde Norio Taniguchi tarafından nanoteknoloji terimi türetilmiştir. Bu mevcut teknolojilerin daha ileri düzeyde duyarlılık ve küçültülmesine dayalı olarak hızla ortaya çıkan bir teknoloji olmuştur. 1986 yılında K. Eric Drexler kitabında nanoboyutlu motorlardan ve robotlardan bahsederek Feynman’ın teorisini genişletmiş ve farklı bir bakış açısı kazandırmıştır [12]. 1981 yılında taramalı tünelleme mikroskobunun icadı, 1985 yılında fullerene’nin bulunuşu ve 1986 yılında atomik kuvvet mikroskobunun (AKM) keşfi nanoteknolojinin

gelişiminin önemli parçalarıdır. Günümüzde NP mühendisliği ile ilgili pek çok uygulama bulunmaktadır [13]. Optoelektronik alanında, NP'lere dayalı ışık yayan diyotlar [14] ve gaz sensörleri [15], [16] öne çıkan örneklerdir. Diğer iyi bilinen uygulamalar ise güneş kremleri gibi kozmetik ürünler [17], [18], boyalar [19] ve hatta yeni nesil kumaşlarda kullanımlarıdır [20]. Yeni başlayan bir diğer uygulama ise NP'ler yardımıyla eski duvar resimlerinin (fresk) restorasyonudur [21]. Ek olarak NP'ler yemek endüstrisinde paketlenen malzemelerde [21], [22] ve buzdolaplarında (yemeklerin saklandığı bölümde) antibakteriyel amaçlı kullanılmaktadır [21]. Tıpta [23] ve biyolojide, klinik uygulamalara geniş ölçüde rastlanmaktadır. NP'lere dayalı biyomedikal uygulamalar doku mühendisliği, ilaçların vücuda iletimi, floresan biyolojik işaretleme ve magnetik rezonans görüntüleme iyileştirilmesi (MRI) [24], [25] olarak özetlenebilmektedir.

Günlük yaşamda herkes NP'lere maruz kalmaktadır. NP'ler farkında olarak veya olmadan çeşitli mekanizmalarla üretilebilmektedir, hatta doğa (ormanlar, okyanuslar ve çöller) kendi kendine üretebilmekte veya antropojenik kaynaklardan (yanmalı motorlarda, araba lastiği, kömür ateşi, pişirme ve inşaat vb.) meydana gelebilmektedir. NP'lerin iklim [26] üzerinde de önemli etkisi olduğu çok iyi bilinmektedir. Atmosferde bulunan NP'ler güneşten gelen kısa dalgaboylu radyasyonu doğrudan saçılmaya uğratarak, bulut oluşumu ve dolayısıyla iklim üzerinde önemli bir etmendir. Havadaki NP'lerin bulut oluşumundaki rolüyle, küresel ısınmanın azalmasına neden olmasına rağmen insan sağlığı üzerinde önemli olumsuz etkileri bulunduğu inanılmaktadır [27]. Havadaki NP'lere uzun süreli maruz kalma ile akciğer kanseri ve ani kalp durmalarına bağlı olarak ölümler önemli bir risk faktörüdür [28].

NP'ler doğal yaşamın, modern bilimin ve yeni teknolojilerin önemli bir parçasıdır. NP'ler sözkonusu olduğunda, NP boyutu ile, kendi hacimli yapısından magnetik ve elektriksel özellikleri büyük bir oranda boyutla değişmektedir. Nano malzemeler daha kuvvetli, daha hafif veya daha farklı şekilde ısı ve elektrik iletme özelliklerine sahiptir. Küçük parçacıkların magnetik özellikleri neredeyse 60 yıldır çalışılmış olmasına rağmen, konunun büyük bir bölümü henüz anlaşılmayı beklemektedir. Teori ve deneysel çalışmalarda anlamlı ilerleme son 20 yılda gerçekleşmiştir. Tek tek magnetik NP'lerin magnetik özellikleri ile bütün malzemenin magnetik özellikleri uyumluluk sağlaması teorik yaklaşımları kolaylaştırmıştır ve dolayısıyla tek düzelik atfedilebilmiştir. Bu yüzden boyutları

kendi hacimli malzemesinin magnetik domainleriyle kıyaslanabilir (veya daha küçük) olan parçacıklar magnetizmayla ilgilenen bilim adamlarının araştırma konusu olmuştur.



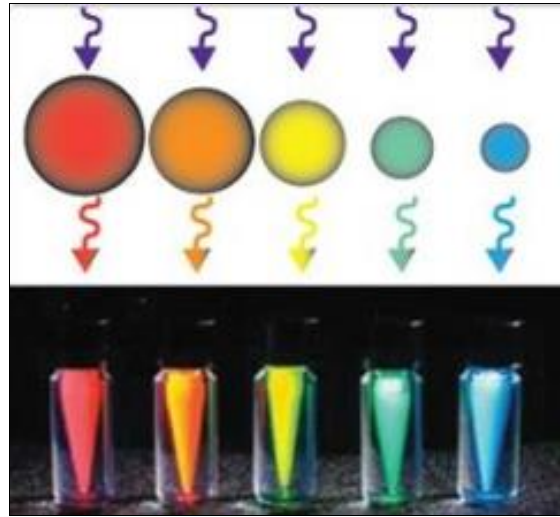
Şekil 1.2: Farklı şekillerdeki metal NP'ler.

Nanomalzemelelerin fiziksel özelliklerini asıl belirleyen içerdikleri NP'lerin yapısıdır. NP'lerin atomları (veya iyonları) açık bir şekilde sıralı bir düzen içindeyse nanokristal adını alır. NP'leri oluşturan atomlar enerji band aralığına sahip yarıiletken ise çoğu zaman kuantum noktacığı (QD) olarak adlandırılır. Magnetik NP'lerin çoğu aynı seviyede elektronik düzenlenime sahiptir. NP'ler hacimli malzemelerle moleküller arasında atomik seviyede bir köprü olduğundan bilimsel olarak büyük ilgi çekmektedir. Nanoçubuk ve nanoteller Şekil 1.2'de görüldüğü gibi 1 boyutlu (1D) nano malzemelerdir. Bu sistemlerde, nanometre ölçeğinde olan bir boyut diğer iki boyuttan daha büyüktür. İki boyutlu (2D) nesnelere grubu, iki boyutu üçüncü boyuttan daha büyük olan düzlemsel yapıları (nanodisk, ince film yapılar, vb.) kapsamaktadır. NP'ler bazen çekirdek, kabuk ve fonksiyonel gruba sahip olan dev moleküller olarak düşünülebilmektedir.

Farklı NP uygulamaları onların farklı türde ve özellikte imal edilmesini gerektirmektedir. Organik polimerlerden sentezlenen NP'ler genellikle biyomedikal uygulamalar için (ilacın vücuda iletimi) kullanılırken; yarıiletken NP'ler optoelektronik uygulamalarda kullanılmaktadır. Metal oksit NP'ler boyalarda, kozmetikte ve güneş kremlerinde kullanılırken; metal NP'lerin uygulama alanları çok daha geniştir. Gümüş NP'ler antibakteriyel özelliğinden dolayı, altın NP'ler

etkileşime girmemesi (kararlı olması) ve katalitik özelliğinden; diğer geçiş metallerinin NP'leri de yine (palladyum, platin ve rodyum) katalitik özelliklerinden dolayı kullanılmaktadır.

Kuantum noktacıkları (QD) ise çok küçük kristal yarıiletken malzemelerdir. Boyutları 100-2000 atom boyutundadır ve çapları ise 2-10 nm arasında değişmektedir. Hacimli yarıiletkenlerde enerji aralığı valans ve iletkenlik bandları arasındaki bölgedir ve bu değer malzemenin karakteristik bir özelliğidir. QD'larda diğer malzemelerden farklı olarak band aralığı boyutla belirlenebilmektedir. Boyut küçüldükçe yayımlanan fotonun enerjisi artmaktadır ve bu da görünür bölgedeki fotonun dalgaboyunu QD boyutuyla değiştirebilme imkanı sağlamaktadır. Şekil 1.3'te görüldüğü gibi küçük boyutlu QD mavi renkli, daha büyük boyutlu QD kırmızı renkli ışınım yapmaktadır.



Şekil 1.3: Kuantum noktacığın tarafından yayımlanan fotonun dalgaboyu kuantum noktacığının boyutu ile değiştirilebilmektedir.

Tablo 1.1'de QD ile organik boyaların özellikleri karşılaştırılmıştır. QD'ler genellikle Tablo 1.2'de görüldüğü gibi III-V ve II-VI (CdSe, CdS, InP, ZnS) yarıiletkenlerinden üretilmektedir. QD'lerin band aralığı QD'lerin elektronik özelliklerini ekilediğinden ihtiyaç duyulan uygulamalar için farklı özellikler band aralığına bakılarak kullanılabilir. İlk QD'ler II-VI yarıiletkenlerinden üretilmişlerdir.

Tablo 1.1: Organik boyalar ile QD arasında karşılaştırma.

	<b>Organik Boya</b>	<b>QD</b>
Soğurum spektrumu	Ayrıktır, FWHM 35-100 nm	UV dalgaboyuna doğru düzgün bir artış
Yayınım spektrumu	Asimetrik,FWHM 35-100 nm	Simetrik Gaussian, FWHM 30-90 nm
Kuantum verimi	%50-%100	%10-%80
Floresans ömrü	1-10 ns	10-100 ns
Boyutlar	~0.5 nm	6-60 nm
Fotokimyasal kararlılık	Çoğu uygulama için yeterli	Çok yüksek
Toksik etki	Çok düşük	Ağır metal sızıntısı nedeniyle potansiyel nanotoksik

QD'ler organik güneş pilleri (OPV), aydınlatma (LED, OLED) ve biyolojik görüntüleme gibi uygulama alanlarında kullanılmaktadır [29]-[32].



Tablo 1.2: QD olarak kullanılan hacimli yarıiletkenlerin önemli özellikleri.

Malzeme	Yapı 300K'da	Tip	$E_{gap}$ [eV]	Örgü Parametresi [ $\text{\AA}$ ]	Yoğunluk [ $\text{kg m}^{-3}$ ]
ZnS	Çinko alaşım	II-VI	3.61	5.41	4090
ZnSe	Çinko alaşım	II-VI	2.69	5.668	5266
ZnTe	Çinko alaşım	II-VI	2.39	6.104	5636
CdS	Hekzagonal	II-VI	2.49	4.136/6.714	4820
CdSe	Hekzagonal	II-VI	1.74	4.3/7.01	5810
CdTe	Çinko alaşım	II-VI	1.43	6.482	5870
GaN	Hekzagonal	III-V	3.44	3.188/5.185	6095
GaP	Çinko alaşım	III-V	2.27	5.45	4138
GaAs	Çinko alaşım	III-V	1.42	5.653	5318
GaSb	Çinko alaşım	III-V	0.75	6.096	5614
InN	Hekzagonal	III-V	0.8	3.545/5.703	6810
InP	Çinko alaşım	III-V	1.35	5.869	4787
InAs	Çinko alaşım	III-V	0.35	6.058	5667
InSb	Çinko alaşım	III-V	0.23	6.479	5774
PbS	Kayatuza	IV-VI	0.41	5.936	7597
PbSe	Kayatuza	IV-VI	0.28	6.117	8260
PbTe	Kayatuza	IV-VI	0.31	6.462	8219

NP üretimi için farklı malzemelerden yararlanarak çeşitli teknikler kullanılmaktadır. Bu teknikler genellikle kimyasal işleme, mekaniksel öğütme, biyolojik üretim ve fiziksel işleme olarak sınıflandırılmaktadır. Kimyasal işlemede, NP oluşturmak için kimyasal öncü maddeleri ve çözücüler, sıvı ve gaz formunda kullanılır. Bu metodun dezavantajları, pahalı kimyasallar içermekte, kısmen kirli parçacıklar üretmekte ve önemli miktarda kimyasal atık oluşturmaktadır. Mekanik öğütme tekniği büyük malzemeleri küçük parçalara ufalama yöntemidir. Küçük boyutlu NP üretmek için çok yüksek miktarda enerji gereklidir. Düzgün boyut ve şekilde NP üretmek oldukça zordur. NP üretimi soygaz ortamında püskürtme ve buharlaştırma fiziksel yöntemleri içermektedir. Fiziksel yöntemlerle NP üretimi yüksek enerji gerektirmesine rağmen karmaşık olmaması, kimyasal atık olmaması, parçacık boyutunun hassas olarak kontrol edilmesi ve yüksek saflıkta parçacıklar elde edilmesi gibi avantajlara sahiptir. Ancak, bu yöntemler yüksek enerji tüketimi, tehlikeli toksik çözücülerin kullanımı ve üretimi de dahil olmak üzere pek çok sorun ile doludur. Bu duruma göre, metal NP'lerin sentezi için, çevreye zararsız yöntemlerin geliştirilmesine önemli bir ihtiyaç vardır. Bu hedefe ulaşmak için umut verici bir yaklaşım ise doğadaki biyolojik kaynakları kullanmaktır. Gerçekten de son

birkaç yıldır, bitkiler, algler, mantar, bakteri ve virüsler düşük maliyetli, enerji açısından verimli ve toksik olmayan metal NP üretimi için kullanılmıştır. Bu tez de kullanılan NP'ler kimyasal ve biyolojik yöntemlerle elde edilmiştir.

### **1.3. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği**

Bu tez çalışmasında, NP'lerin OLED'lerin performansına etkilerini belirlemeyi amaçlamıştır. Hangi nanoparçacıkların hangi katmanda nasıl bir etkiye yol açtığı sorusu cevaplanmaya çalışılmıştır.

Bu tez çalışmasında üretilen aygıtların parlıltı-gerilim, parlıltı verimi-akım yoğunluğu, EQE-gerilim ve elektrolüminesans (EL) spektrumu gibi verileri ölçülmüş ve elde edilen grafikler yorumlanmıştır. Bu verilerin seçilmesinde OLED'lerin çalışma prensibi ve amacı dikkate alınmıştır. Düşük gerilimde yüksek parlıltı ve yüksek verim elde etmeyi amaçlamıştır. Yapılan çalışmalar uluslararası dergilerde makale olarak yayınlanmıştır [33]-[36]

Yapılan çalışmalarda yarıiletken ve metal NP'ler farklı konsantrasyonlarda ışık yayıcı ve boşluk ileten tabakaya katılmıştır veya tek bir katman olarak OLED aygıt yapısında kullanılmıştır. NP ve NP/polimer kompozitlerini içeren çözeltiler dönel kaplama ile alttaş üzerine uygun hızlarda kaplanarak parlaklık, ışımaya verimi ve çalışma gerilimi iyileştirilmeye çalışılmıştır. Elde edilen yapılar ile farklı ölçümler alınarak aygıtın elektriksel ve optiksel özelliklerini araştırmak için çalışılmıştır. Bu ölçümler şu şekilde sıralanabilir:

- Verimliliğin üzerinde NP etkisini belirlemek için parlaklık ölçümü yapılmıştır.
- Emisyon dalgaboyunu ve renk kromatiklik koordinatlarını belirlemek için spektroskopik ölçümler yapılmıştır.
- Çalışma gerilimini belirlemek için akım-gerilim ölçümü yapılmıştır. Çünkü düşük çalışma geriliminin anlamı katmanlar arası enerji bariyerlerinin az olduğunun göstergesidir.
- Yük taşıyıcıların dengeli bir şekilde ışık yayıcı tabakada birleşmesine etkisi olduğundan film kalınlığı ölçümü iğneli profilometre kullanılarak yapılmıştır.

- Atomik kuvvet mikroskobu ölçümleri ile yüzey topoğrafisi ve ortalama yüzey pürüzlülüğü araştırılmıştır ve yüzey morfolojisinin aygıt performansına etkileri tartışılmıştır.

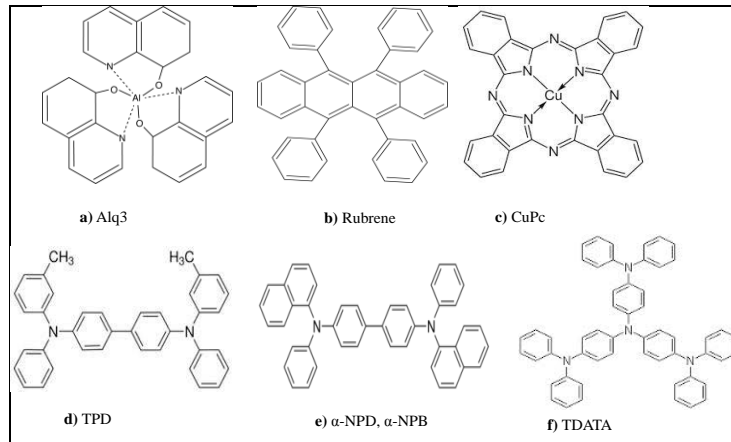
Elektrolüminesans, parlıltı, dış kuantum verimi, akım verimi, akım-gerilim ilişkisi ve renk koordinatları Işıık Karakterizasyon Sistemi (Hamamatsu, C9920-11) ile ölçülmüştür.

Bu çalışma gelişmekte olan yeni bir teknoloji olan OLED'lerin veriminin arttırılması bakımından literatüre önemli bir katkı yapacaktır, şöyle ki düşük gerilimde ve az akımla daha yüksek parlıltı değerleri eldesi daha düşük maliyet ve daha az enerji tüketimi açısından çevresel etkiye sahip olduğundan, oldukça önemlidir. Ayrıca ITO'nun yerini alabilecek bir malzeme olarak Nikel ultra yüksek vakum şartlarında nanometre kalınlığında kaplanarak aygıtta anot elektrot olarak kullanılmıştır ve aygıt performansına etkileri incelenmiştir. OLED'lerin en büyük dezavantajlarından biri olan kararlılığın nanoparçacıklar yardımıyla arttırılması, LED ve LCD gibi ekran ve aydınlatma uygulamalarında OLED'lerin piyasadaki yerini sağlamlaştıracaktır. Nanoparçacık kullanılarak verimliliğin ve kararlılığın arttırılması ise gelecekteki OLED teknolojisinde büyük bir ilerleme sağlayacaktır.

## 2.ORGANİK IŞIK YAYAN DİYOTLAR

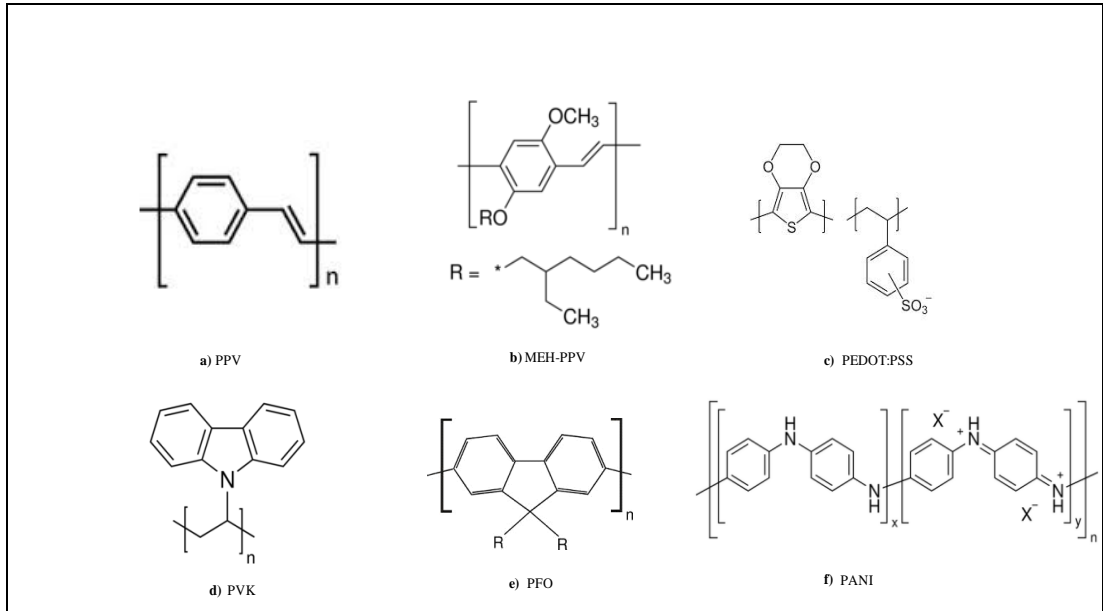
### 2.1.Giriş

Organik malzemelerin çeşitliliği, kimyasal yollarla özelliklerinin ayarlanabilirliği, kompozisyonunun kontrolü ve inorganik malzemelere göre basit işlenebilirliğinin olması gibi özellikleriyle ışık yayan aygıtlar (LED) için cezbedici olmuştur. 1953'te Bernanose ve çalışma grubu tarafından AC modda ve 1963'te Pope ve çalışma grubu tarafından DC modda çalışan ilk organik elektrolüminesans hücresi imal edilmiştir [2]. Daha sonra, ışık yayan polimer kullanılarak AC modda çalışan aygıt yapılmıştır [37]. Parlak bir EL, toz grafit elektrotlu antrasen kristalinin kullanılmasıyla elde edilmiştir. Bu çalışmada enjekte olan elektron (veya boşluk başına aygıttan yayılan foton sayısı olarak verilen EQE) ( $\eta_{ex}$ ) %4-6 aralığındadır [38]. Fakat tek kristal antrasen bazlı bu OLED yapısının film kalınlığı fazla olduğu için ve sadece yüksek gerilime ihtiyaç duymaktadır. Parlaklığı yüksek ilk OLED ( $\eta_{ex} \sim 1\%$ ) Alq3'e dayalı çok katmanlı ince film aygıtların üretimiyle elde edilmiştir. Bu OLED parlak yeşil EL vermektedir [5]. Bu hem küçük molekül OLED'ler (SMOLED) ve hem de polimer LED'ler (PLED) için halen hızlı bir oranda büyümeye devam eden yoğun araştırma ve geliştirme alanı yaratmıştır [39]-[41]. Şekil 2.1 ve 2.2'de sırasıyla OLED'lerde yaygın bir şekilde kullanılan bazı küçük moleküllerin ve  $\pi$ -konjüge polimerlerin kimyasal yapıları verilmektedir.



Şekil 2.1: OLED'lerde yaygın bir şekilde kullanılan bazı küçük moleküllerin kimyasal yapıları.

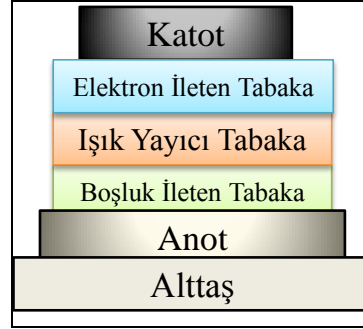
Alq3 ve diğer küçük  $\pi$ -konjüge moleküller üzerine yapılan çalışmaların ardından çok katmanlı OLED çalışmaları, moleküllerin termal buharlaştırılmasıyla yapılan çalışmalar ile devam etmiştir [13], [14]. 1990 yılında Friend ve çalışma grubu ITO üzerine ışık yayan PPV'yi dönele kaplama ile kaplayarak ilk PLED'i geliştirmiştir [15]. Hem SMOLED'deki hem de PLED'deki bu gelişmeler Tang'ın ve Friend'in çığır açıcı makalelerinden bu zamana muhteşem sonuçlar doğurmuştur; öyle ki atmosfer ortamındaki ömrü 1 dakikadan az olan çok sönük olan aygıttan 20.000 saatin (833 gün) üzerinde 50-100 cd/m<sup>2</sup> parlaklığında [16] sürekli çalışan yeşil renk OLED'e, parlaklığı 10<sup>6</sup> cd/m<sup>2</sup>'den yüksek parlaklıktaki aygıt [17] ve daha sonra 2000 saatin üzerinde ömürlere sahip mavi, beyaz ve kırmızı aygıtlara kadar teknoloji ilerlemiştir. Dahası akkor ve floresan ampuller yerine genel aydınlatma uygulamaları için birincil kaynak olarak OLED'in kullanılmaya başlanması gibi hali hazırdaki uygulamalar için ciddi gayretler sarfedilmiştir. Yine de, şimdi teknoloji pazarına girerken, OLED'in verimliliği ve uzun vadeli bozunma süreçlerindeki olağanüstü zorluklar tam anlamıyla çözülememiştir [18], [19]. Bunlar aygıtlarda kullanılan malzemelerdeki temel eksiton dinamiğine kısacası OLED'lerdeki elektrotlardan organik tabakaya enjekte olan elektron ve boşlukların tekli, üçlü eksiton ve p- ve p+ polaron oluşturabilmesine bağlıdır.



Şekil 2.2: OLED'lerde yaygın bir şekilde kullanılan bazı  $\pi$ -konjüge polimerlerin kimyasal yapıları.

## 2.2.OLED'lerin Temel Yapısı

OLED'lerin temel yapısı Şekil 2.3'te görüldüğü gibi organik katmanların iki elektrot arasına yerleştirilmesiyle oluşmaktadır.



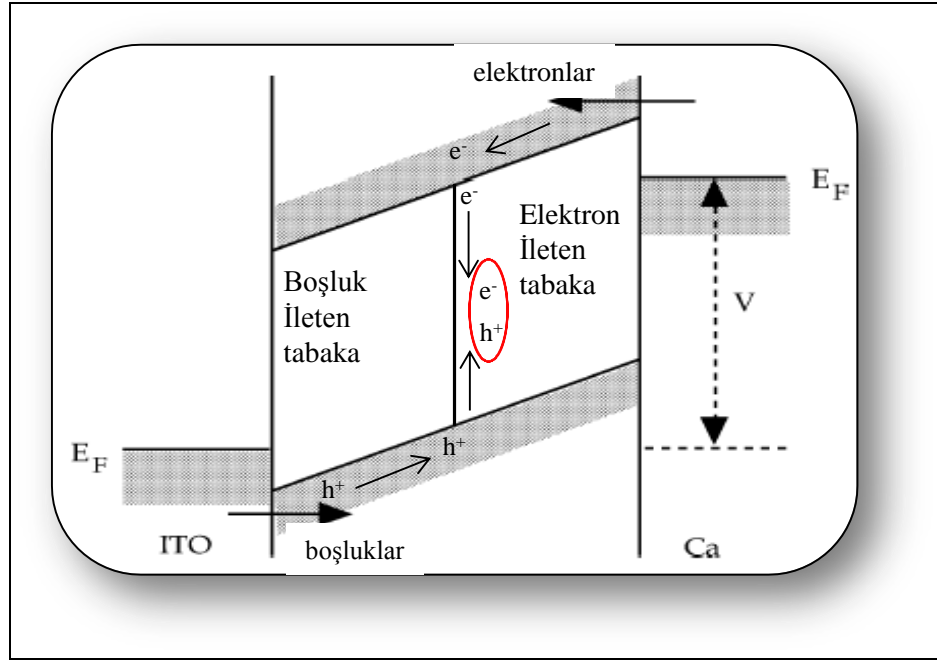
Şekil 2.3: Temel OLED yapısı.

Burada, ITO ve metal sırasıyla anot ve katot olarak rol oynamaktadır. Anot katot arasına elektrik alan uygulandığında organik katmanlardan oluşan boşluk taşıyıcı tabaka (HTL) ve elektron taşıyıcı tabaka (ETL) arayüzünde kontak oluştururlar. Böylece, bu bölgede etkili elektron-boşluk birleşmesi meydana gelerek ışınım elde edilmektedir. Ayrıca ışık yayan organik bir katman HTL ve ETL arasına yerleştirilerek boşluk-elektron için birleşme bölgesi yaratılabilmektedir. Boşluk ve elektron iletimi birbirinden bağımsız olarak iyileştirilebilmektedir, böylece boşluk ve elektron akımı dengelenebilmektedir. Yayınlanan ışığın rengi ise farklı ışık yayan organik malzemelerin kullanılmasıyla elde edilmektedir.

## 2.3.OLED'lerin Çalışma Prensibi

Anot ve katot arasına elektrik alan uygulandığında, boşluklar anottan HTL'nin dolu en yüksek moleküler orbitaline (HOMO) enjekte olurlarken elektronlar da katottan ETL'nin doldurulmamış en düşük moleküler orbitaline (LUMO) enjekte olmaktadır. Uygulanan elektrik alan etkisiyle boşluklar ve elektronlar sırasıyla HTL ve ETL'ye sürüklenmektedirler. Böylelikle elektron ve boşluklar HTL/ETL arayüzünde ya da ışık yayıcı tabakada eksiton oluşturmak üzere birleşmektedirler

(Şekil 2.4). Eksitonların bozunmasıyla yaratılan ışık anot ve alttaş boyunca dışarı çıkmaktadır.



Şekil 2.4: Elektron ve boşlukların HTL/ETL arayüzünde eksiton oluşturmak üzere birleşmesi.

## 2.4.OLED’lerde Terminoloji

- Lüminans: Işığın hareket doğrultusundaki birim alandaki ışık şiddetidir. Birimi  $\text{cd/m}^2$ ’dir. Lümen ile kandela arasındaki ilişki  $1 \text{ lm} = \pi \text{ cd}$ ’dir. Lüminans OLED’lerde parlıltı değerini göstermektedir.
- Eşik değer voltajı: Lüminans değerinin  $1 \text{ cd/m}^2$  deki gerilim değeridir. Birimi volt’tur.
- Akım verimi: Ortalama lüminansın akım yoğunluğuna oranıdır. Akım verimi veya parlıltı verimi de denilmektedir. Birimi  $\text{cd/A}$ ’dır.

$$r = \bar{L} / J \quad (2.1)$$

- Lüminans Verimi: Kaynaktan yayılan lüminans akısının kaynağın harcadığı güce oranıdır. Birimi  $\text{lm/W}$ ’dır.

$$\eta = \phi v / P \quad (2.2)$$

- İç kuantum verimi (IQE): Enjekte olan elektron sayısına yaratılan foton miktarının oranıdır.  $\gamma$ =oluşan eksitonların aynı periyotta enjekte olan elektronlara oranı;  $\eta_{st}=0.25$  veya 1 (tekli-floresans üçlü-fosforesans);

$$\eta_{IQE} = \gamma * \eta_{st} * \eta_{rad\text{eff}} * 100 (\%) \quad (2.3)$$

- Dış kuantum verimi: Belli bir zaman aralığında çıkan fotonların enjekte olan elektronlara oranı. % olarak verilir.

$$\eta_{EQE} = (\eta_{foton} / \eta_{elektron}) * 100 \quad (2.4)$$

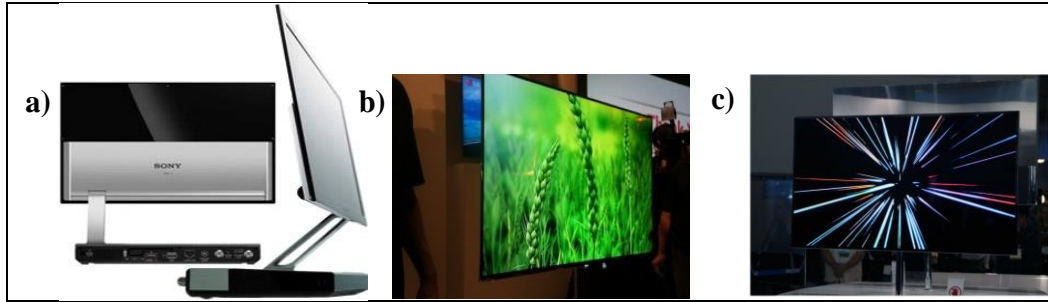
## 2.5.OLED'lerin Avantaj/Dezavantaj ve Uygulama Alanları

Dünyada birçok araştırma grubunun OLED'ler üzerine yoğun bir şekilde Ar-Ge çalışması yapmasının nedeni, OLED'lerin sıvı kristal ekranlara (LCD), inorganik LED'lere ve floresan lambalara göre geniş bir yelpazede üstün özelliklere sahip olmasıdır. OLED'ler oldukça incedir (<400 nm) ve basit alttaşlarla (cam, plastik) ve mikro akışkan yapılarla uyumludur. Çözeltiden işleme kolaylığı ve düşük maliyetleri OLED'leri cazip kılmaktadır. Organik malzemelerin fonksiyonel grupları ya da ligandları değiştirilerek özellikleri kolayca değiştirilebildiğinden renk seçiciliği ve işlevselliği olan aygıtlar yapılabilmektedir. OLED'lerden yapılan ekranlar arka aydınlatma ve kutuplayıcıya ihtiyaç duymadan kendinden ışığa yapabildiklerinden geniş görüş açısı, yüksek kontrast oranı ve düşük güç tüketimi sağlamaktadırlar. Bu avantajlar sayesinde OLED'ler ile daha performanslı ve uygun maliyetli ekran üretimi yapılabilmektedir.

OLED'ler ışık şiddetinin ayarlanabilir olması nedeniyle aydınlatma uygulamalarında benzersizdir. Bu iki özellik ne LED'de ne de floresan lambalarda aynı anda elde edilebilir. Daha da önemlisi, OLED'ler esnek ve şeffaf üretilmektedir. Esneklik ve şeffaflık özellikleri e-bildiri, akıllı bandaj [42] ve Star Wars filminde uygulanan interaktif ekranlar [43] gibi yenilikçi ve farklı uygulamalar için birçok olanaklar sağlamaktadır.



Yukarıda sıralanan bu avantajlarına rağmen, OLED'lerin seri üretimini sınırlayan birkaç engel vardır. OLED'lerin dezavantajları temelde kararlılık sorunlarından ileri gelmektedir. UV ışığının, oksijenin ve nemin varlığı organik malzemelerin bozulmasına ve aktif tabaka ile metal elektrotlar arasının tabakalar halinde ayrılmasına yol açmaktadır. Band aralığı geniş olan malzemeler daha hızlı bozunmakla birlikte, OLED'lerin mavi pikselleri yeşil ve kırmızı piksellerin yaşam ömründen çok daha az yaşam ömrüne sahip olduklarından OLED ekranlarda kararlı bir renk dengesi sağlamak oldukça zordur. Aygıt ömrünü uzatmak için enkapsülasyon tekniklerinde, aygıt yapılarında ve malzeme sentezinde kapsamlı çalışmalar yapılmıştır [44]-[47]. Yeşil ışık veren OLED için hızlandırılmış ömür ölçümleriyle bir pikselin bir milyon saat yaşam ömrü olabileceği öngörülmektedir [48]. Yine de, pikselle aynı performansa sahip farklı renklerdeki panellerin yaşam ömürlerini artırma çalışmaları gerekmektedir.



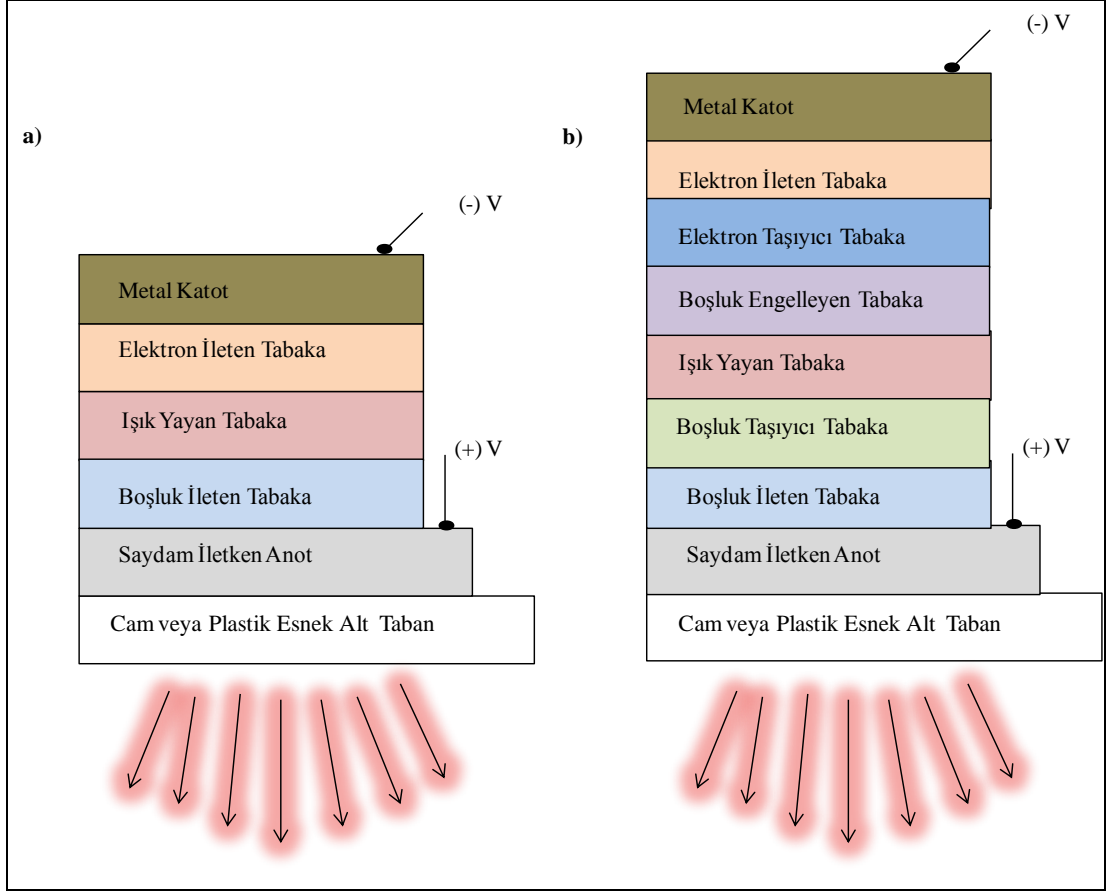
Şekil 2.5: a) Sony, b) LG ve c) Samsung tarafından üretilen OLED ekranlar.

Geniş alan düz panel ekranlarda ve katı hal aydınlatmada OLED'lerin ticarileşmesi süreci bir maratonsa, markette yerini alan ürünlere bakıldığında bitiş çizgisine çok yakın olduğumuzu görmekteyiz. Cep telefonu ekranıyla ve kamerasıyla Nokia 6215i, Samsung Galaxy ve Nikon Coolpix gibi birçok ürün hali hazırda bulunmaktadır. Televizyon ekranlarında ise Şekil 2.5a'da görüldüğü gibi 2007 yılında ilk kez Sony 11 inç, 45 W güç harcayan ve 1 000 000:1 kontrast oranına sahip OLED TV (XEL-1) üretmiştir. Daha sonra 2012 yılının ortalarında LG OLED TV (Şekil 2.5b) ve Samsung 55 inç OLED TV (Şekil 2.5c) satışlarına başlamıştır. LG'nin ürünü sadece 7.5 kg ve 4 mm kalınlığındadır ve maliyeti azaltmak için renkli filtreli beyaz OLED piksellerine sahiptir. Samsung'un ürünü daha etkili yayınımla için gerçek kırmızı-yeşil-mavi (RGB) piksellerine dayalıdır. Ayrıca, LG Chem, OSRAM, Philips, GE, Konica Minolta, Lumiotec ve Novaled gibi birçok firma OLED

aydınlatma ürünlerinin üretimine ve satışına başlamışlardır. Bu ürünler ~40-60 lm/W bir güç verimliliği ile son derece hafif ve incedir. Bazı ürünlerin panel başına 100\$ gibi düşük fiyatlarda olması seri üretimin arttıkça fiyatın azalacağına bir göstergesidir [49]. Uygulamalar arttıkça, aygıt performansını daha fazla artırmak ve çalışma mekanizmalarının daha iyi anlaşılması için OLED üzerinde Ar-Ge çalışmaları gerekli ve önemli olmaya devam etmektedir.

## **2.6.OLED Yapıları ve Türleri**

Son teknoloji ürünü OLED çok katmanlı ince film yapılarıyla plastik veya cam alttaş üzerinde üretilmektedirler. Aygıt yaklaşık olarak ~100 nm kalınlıktaki organik katmanların iki elektrot arasına sıkıştırılmasıyla imal edilmektedir. Bu katmanlarda küçük moleküller (molekül ağırlığı düşük organik malzemeler) veya polimer bazlı materyaller kullanılabilir (Şekil 2.6). Küçük molekül ile polimerler arasında hem elektriksel hem de optiksel olarak pek fazla bir fark olmamasına rağmen aygıt üretiminde ikisi arasında çok önemli bir fark vardır. Küçük moleküller için buharlaştırma yöntemiyle kaplama ve polimerler için çözümlü kaplama uygulanmaktadır. Polimerler daha az kararlı olmalarına rağmen çözümlü kaplama yöntemiyle işleme kolaylığı avantajına sahiptir. Çünkü küçük moleküller için kullanılan buharlaştırma yöntemi vakum gerektirdiğinden çok daha pahalı ve zahmetli bir uygulamadır. Küçük molekül uygulamalarını daha ucuza mal etmek için çeşitli çalışmalar bulunmaktadır [50], ancak konjüge polimerler, OLED'lerin ticari uygulamaları için daha idealdir.



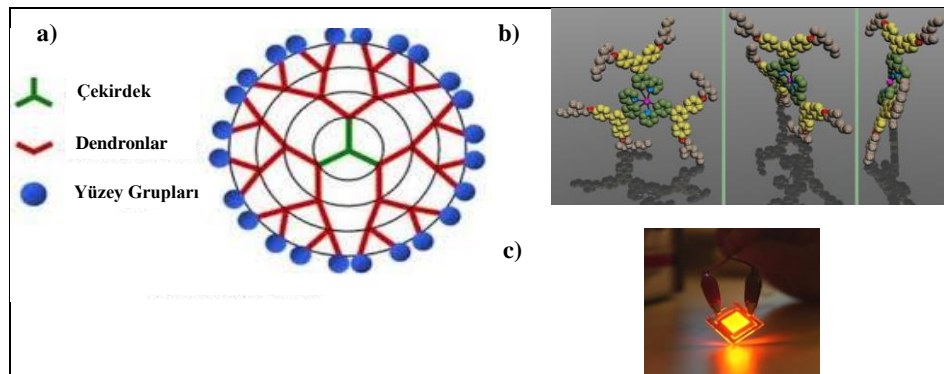
Şekil 2.6: a) Polimer OLED'in (PLED), b) küçük molekül OLED'in (SMOLED) genel yapısı.

Aygıtta oluşan ışığın kayba uğramadan çıkması için elektrotlardan birinin şeffaf olması gerekmektedir. Çoğu aygıtta indiyum kalay oksit (ITO) yüksek iş fonksiyonu ( $W_F$ ) nedeniyle anot olarak kullanılmaktadır. ITO'nun  $W_F$  değeri, farklı oksijen boşluğu durumları ve yüzey temizleme işlemlerine bağlı olarak 4.1-4.7 eV arasında değişmektedir [51]-[54]. Son zamanlarda Helander ve çalışma grubu yaptıkları çalışmada klorlanmış ITO'nun  $W_F$  değerini, yüzey pürüzlülüğünü, saydamlığını ve iletkenliğini değiştirmeden 5.1 eV'den daha büyük olabileceğini göstermişlerdir [55]. Poli (3,4-etilendioksi-tiyofen):poli (strensülfonat) (PEDOT:PSS) düşük iletkenliğine (<10 S/cm) [56] rağmen 4.7-5.4 eV arasında [57]-[60] bir  $W_F$  ile polimer anot olarak da kullanılmaktadır. Fakat PEDOT:PSS genellikle HIL olarak daha yaygın şekilde kullanılmaktadır. Yüksek kaynama noktasına sahip çözücüler kullanılarak çok katmanlı kaplamayla çözücüden işlenen PLED'lerin iletkenliği artırılmaktadır [61], [62]. Katot olarak Baryum (Ba;  $W_F$  ~2.70 eV), Kalsiyum (Ca;  $W_F$  ~2.87 eV), Magnezyum (Mg;  $W_F$  ~3.66 eV) ve

Alüminyum (Al;  $W_F \sim 4.26$  eV) [63] gibi düşük  $W_F$ 'ye sahip metaller elektron enjeksiyonunda enerji bariyerini düşürmek için kullanılmaktadır. Birçok düşük  $W_F$ 'ye sahip Lityum Florür (LiF) [64], Sezyum Florür (CsF) [65], Lityum kinolin (Liq) [66] ve Sezyum Karbonat ( $Cs_2CO_3$ ) [67] gibi metaller ortam koşullarına duyarlı olduklarından katot/organik arayüzüne uygulanmaktadır.

Şekil 2.6b'de SMOLED yapısı görülmektedir. SMOLED'in organik kısmı genellikle herbiri kendi işlevselliğine sahip çoklu katmanlardan oluşmaktadır. HIL, HTL, ışık yayan tabaka (EML), boşluk engelleyen tabaka (HBL), ETL ve elektron ileten tabaka (EIL) gibi organik katmanlardan oluşmaktadır. Şekil 2.6a'da görüldüğü gibi PLED'de EML olarak kaplanan polimer ETL görevi de yapabildiğinden tabaka sayıları daha azdır ve genellikle daha basit yapıdadırlar. Ancak PLED'ler SMOLED'e kıyasla daha az verimlidirler.

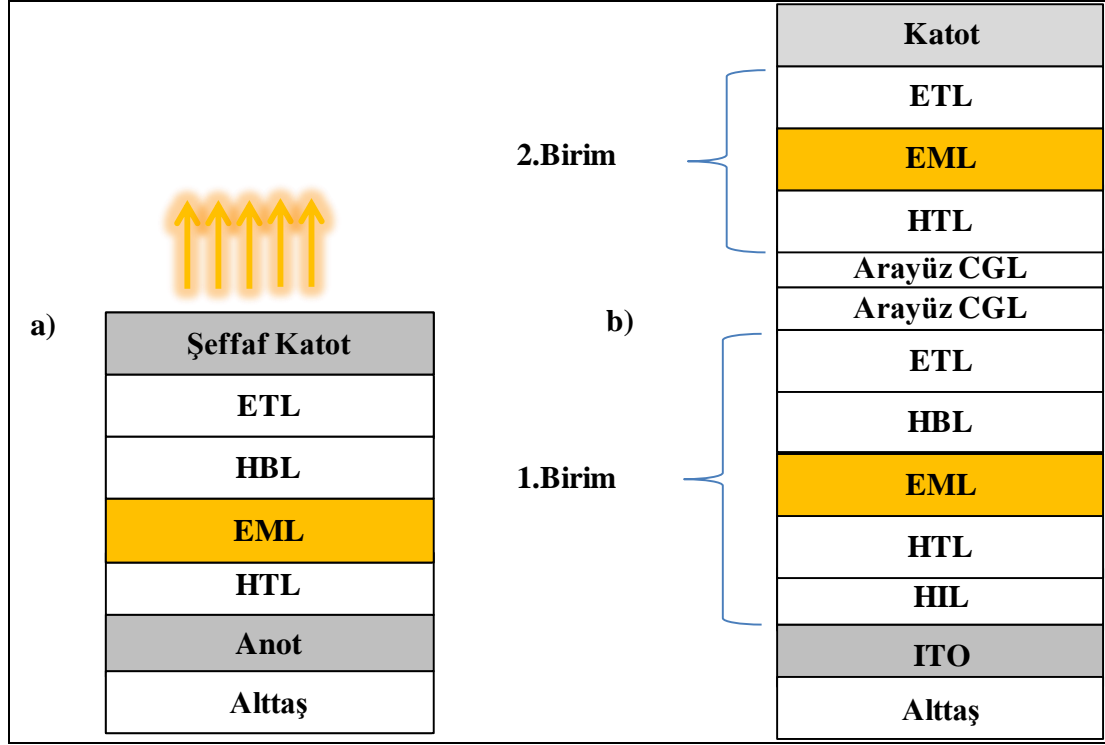
Üçüncü kuşak OLED'ler dendrimerlere (Şekil 2.7) dayanmaktadır [68]. Tipik bir dendrimer bir çekirdek, dendronlar ve yüzey gruplarını içermektedir. Yüzey grupları, çekirdeğin işlenmesi, ışık verme özelliği ve elektronik özellikleri bağımsız olarak iyileştirilebilmektedir. Dendron sayısı aygıt performansı için önem taşıyan moleküller arası etkileşimlerin kontrolünü sağlamaktadır. Şekil 2.7c'de dendrimerle yapılmış bir OLED görülmektedir. Çözeltiden işlenerek dendrimerlerle üretilen OLED'lerin verimleri SMOLED'lerle karşılaştırılabilir niteliktedir.



Şekil 2.7: a)Basit bir dendrimer yapısı, b) OLED'de kullanılan fosforesan bir dendrimer yapısı, c) Dendrimerle üretilmiş bir OLED.

Geleneksel alttan ışık yayan mimarileri dışında, tersine çevrilmiş alttan (IBOLED) veya üstten (ITOLED) ışık yayan OLED mimarileri mevcuttur. Şekil 2.8a'da ITOLED görülmektedir ve ITOLED'ler şeffaf üst elektrot aracılığıyla da yapılandırılabilir. Bu yapılar özellikle etki alanını ve dolayısıyla OLED

ekranların çözünürlüğünü de arttıran aktif matris OLED (AMOLED) tasarımlarında ve saydam olmayan alttaşlı OLED'ler için uygundur [69]. Bu tez çalışmasında konulardan biri olan IBOLED'ler Bölüm 3.4'te ayrıntılı olarak anlatılacaktır.



Şekil 2.8: a) Üstten ışık yayan OLED (ITOLED), b) tandem OLED yapısı.

Yeni geliştirilen tandem OLED yakın zamanda (Şekil 2.8b) tanıtılmıştır. Bu aygıtlar çoklu ışık yayan birimlerin seri halde istiflenmesiyle oluşturulmaktadır. Yüksek parlaklığa ve akım verimine [70], [71] sahip olduklarından katı hal aydınlatma alanında kullanımı uygundur. Tandem OLED'in farklı birimlerini birbirine bağlayan en önemli elemanı yük üretim tabakasıdır (CGL). Tandem OLED için genellikle elektriksel olarak katılanmış ya da enerji düzeyleri farkı büyük olan iki tabaka birleşimine sahip elektron-boşluk ayrılması için elverişli çift katmanlı kavşak, verimli CGL olarak seçilmektedir [66]-[72].

Şeffaf OLED olarak tanımlanan aygıtın tüm katmanları ışığı geçirebilme özelliğine sahiptir. Şeffaf OLED'lerde ışınım her iki taraftan yani hem anot tarafından hem de katot tarafından gözlemlenebilmektedir. Bu tarz OLED'lerin pikselleri aktif veya pasif matris şeklinde olabilmektedir. Bu tip OLED'ler genellikle savaş uçaklarındaki görüntüleyicilerde kullanılmaktadır.

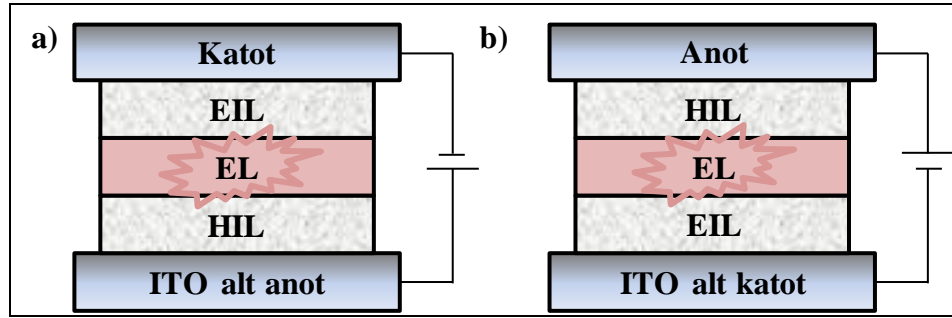
Kıvrılabilen yani esnek tabanlı OLED’lerde alttaş, esnek metal veya cam yapraklardan veya şeffaf plastiklerden elde edilmektedirler. Çok hafif ve dayanıklı olmalarının yanı sıra uygulama alanları da çok geniş bir yelpazededir. Örneğin cep telefonu ekranlarında, diz üstü bilgisayarlarda kullanılabilecekleri gibi, tekstil gibi alanlarda da uygulanma potansiyelleri mevcuttur.

Beyaz OLED’ler LCD tabanlı ekranlar gibi kağıt inceliğinde beyaz ışık kaynakları gibi uygulamalarda kullanılabilirler. Şu anki en iyi yeşil renkte ışımaya yapan OLED’in yaklaşık 30 lm/W verimlilikte ve 20 000 saat ömür ile çalıştığı düşünülecek olursa ve standart akkor lambanın 2 katı verimlilik ve 20 kat daha uzun ömürlü olduğu hesaba alındığında, OLED’lerin ampul yerine kullanılması ön görülmelidir. Ayrıca enerjideki tasarruf da göz önüne alınmalıdır. Dolayısıyla beyaz OLED’ler aydınlatma alanındaki uygulamaları için çok yoğun bir şekilde araştırılıp geliştirilmektedirler.

PMOLED’ler metal katot şeritler, organik ara katmanlar ve anot şeritlerden meydana gelmektedir [73]. Katot ve anot şeritlerinin kesiştikleri noktalar piksel adını almaktadır. Bu piksellerin her biri ışınım yapmaktadır. Herhangi bir pikselin ışık vermesini sağlamak için, o pikseli oluşturan anot ve katot şeritlerine gerilim uygulanması gerekmektedir. Her pikselin parlaklığı, o piksele uygulanan akım veya gerilim ile orantılı olarak artmaktadır. Bu tip OLED’lerde üretim kolaydır fakat ekran teknolojileri söz konusu olduğunda LCD’lere kıyasla daha az güç tüketimleri vardır. Çünkü PMOLED’leri sürmek için harici bir devreye ihtiyaç duyulmaktadır. PMOLED’ler küçük ekranlarda, telefonlarda, MP3 çalarlarda kullanılmaktadırlar.

AMOLED’lerde anot ve katot şeritleri yerine organik filmin üstünü tamamen örten metal katman vardır. Fakat burada anot tabakasının altında yukarıda da bahsedildiği gibi ince film transistör yapısı mevcuttur ve her bir transistör, matris yapısını oluşturmaktadır. AMOLED’lerde her bir pikselin kontrolünü yapan bir transistör vardır. AMOLED’ler, PMOLED’lere göre daha az güç tüketirler. Çünkü ince film transistör, dışarıdan sürülen harici devreye göre daha az güç tüketmektedir. Bu yüzden de büyük ekranlarda AMOLED’ler tercih edilmektedir. PMOLED ile karşılaştırıldığında, AMOLED’ler mükemmel performansları nedeniyle geleceğin geniş alanda düz panel ekranlardan biri haline gelmesi mümkündür. Ancak, arka plan teknoloji büyük boyutlu AMOLED’lerin performanslarının iyileştirilmesi kritik sorunlardan biridir. Düşük sıcaklık polikristal silisyum (LTPS) ve amorf silisyum (a-Si) ince film transistör (TFT) arka teknolojileri zaten AMOLED’lerde kullanılmıştır.

Geniş paneller için a-Si TFT arka panel LTPS-TFT arka paneli ile kıyaslandığında, iyi homojenliğe sahip olması ve düşük üretim maliyeti açısından daha fazla avantaja sahiptir. Bu nedenle, a-Si TFT'lerin AMOLED'lerin arka paneline adapte edilmesi uygulamaları hızla artmaktadır [74], [75]. Sadece n-kanal TFT, a-Si arka yüzde kullanıldığı ve geleneksel OLED'ler a-Si-TFT'nin sürücüsünü kaynak ucunda bağlandığı için (Şekil 2.9a) kaynak geriliminin kararlılığını etkilemektedir [76], [77]. Şeffaf ITO, ITOLED'lerde saçırma tekniğiyle organik katmanlar üzerine kaplanmaktadır [78]-[82]. Fakat saçırma ile kaplama yöntemiyle ITO'nun kaplanması organik tabakalara zarar verebilmektedir [83]. Şekil 2.9b'de görüldüğü gibi n-kanallı TFT'lere entegre edilen IBOLED tüm bu sorunlarla başa çıkmak için idealdir. IBOLED'ler a-Si-TFT'nin son tahliye (drain) ucundan TFT'ye doğrudan bağlanan alt katota sahiptir. a-Si-TFT sürücüsünün girişe yönelmiş giriş (gate) ve kaynak gerilimleri geçitten yönlendirilmektedir ve bu da sürücü gerilimini azaltabilmektedir.



Şekil 2.9: a) Geleneksel OLED, b) IBOLED aygıt yapıları.

Etkili elektron enjeksiyonu IBOLED'lerin performansı için çok önemli bir konudur, ancak aygıt yapıları için uygun olan yalnızca birkaç katot malzemesi vardır. Genel olarak, ITO şeffaflığı nedeniyle IBOLED'lerde katot olarak kullanılır. Fakat, ITO'nun yüksek iş fonksiyonuna sahip olması elektronların enjeksiyonunu sınırlayabilmektedir. Elektron enjeksiyonunu geliştirmek için düşük iş fonksiyonlu ince metal ara katmanların kullanımı, Lityum (Li) veya Sezyum (Cs) ile katkılanmış ETL kullanımı gibi çeşitli yöntemler geliştirilmiştir [84]-[88]. Bununla birlikte, bu yöntemler, metal oksidasyonuna veya metal katkılı malzemelerin difüzyonuna neden olabildiğinden kararlı bir işlem olmamaktadır [89],[90]. Diğer taraftan, verimli yük enjeksiyonu, yüksek şeffaflığı, kolay üretimi, düşük direnç, havaya karşı kararlılığı, dayanıklılığı ve özellikleri nedeniyle CuO, NiO, ZnO ve TiO<sub>2</sub> gibi metal oksitler

umut verici adaylardır.  $\text{TiO}_2$  [91] ve  $\text{ZnO}$  [92],[93] gibi metal oksitler OLED'lerde ve OPV'lerde EIL ve katot elektrot olarak uygulanmaktadır. Bunların uygulama alanları aygıtların ultra-ince tabakalarından (anot tarafında) nano-yapılı tabakalara (katot tarafında) kadar değişmektedir. Metal oksit NP'ler anot tarafında HBL olarak kullanıldığında aygıt içinde yük dengesini ayarlayarak aygıt verimini olumlu bir şekilde değiştirmektedir [94]-[96]. Örneğin, 5 nm boyutundaki parçacıklar için, atomların %50'si NP'nin yüzeyindedir ve yüzey atomlarının koordinasyon miktarı azaldıkça yüzey enerjisi arttığından NP'ler kendi hacimli malzemelerinden kimyasal tepkimeye daha fazla açıktırlar [97]. OLED'in elektronik yapısı üzerinde, NP'lerin özellikle QD'lerin boyut etkileri kuantum sınırlama etkisine (quantum confinement effect) de atfedilen, azalan parçacık boyutları ile artan band aralığı ile temsil edilmektedir.  $\text{ZnO}$ , özellikle de 8 nm'den daha küçük bir parçacık boyutu için bu etkiyi göstermektedir [98]-[100]. Bu tezdeki çalışmalardan biri  $\text{ZnO}$  NP'lerin IBOLED'lerde kullanılmasıdır.  $\text{ZnO}$  NP'ler geniş band aralığına ( $E_g \sim 3.5$  eV), iyi elektron iletim özelliğine [101], [102], oda sıcaklığında çözültiden işlenebilme ve düşük iş fonksiyonuna [103], [104] sahip olduklarından OLED'ler için verimli ve şeffaf EIL olarak kullanılabilir. Bu katkıların sonucu olarak, tez çalışmasında IBOLED'ler için  $\text{ZnO}$  NP'nin EIL olarak etkili bir alt katot yapısı kullanımı bildirilmiştir. Literatürde, OLED'lerde  $\text{ZnO}$  NP içeren farklı kalınlıklardaki elektron enjekte katmanlarının etkisi [105], karbon nanotüple katılanmış  $\text{ZnO}$  etkisi ve farklı boyutlarda  $\text{ZnO}$  NP etkisi [106] içeren çalışmalar yapılmıştır.

## **2.7. $\pi$ Konjüge Malzemelerin Temel Elektronik Yapısı ve Dinamiği**

Çoğu ışık veren organik moleküller  $\pi$ -konjüge bileşiklerdir; başka bir deyişle, molekül veya polimer omurgası boyunca değişen tek ve çift veya tek ve üçlü bağlara sahip malzemelerdir.

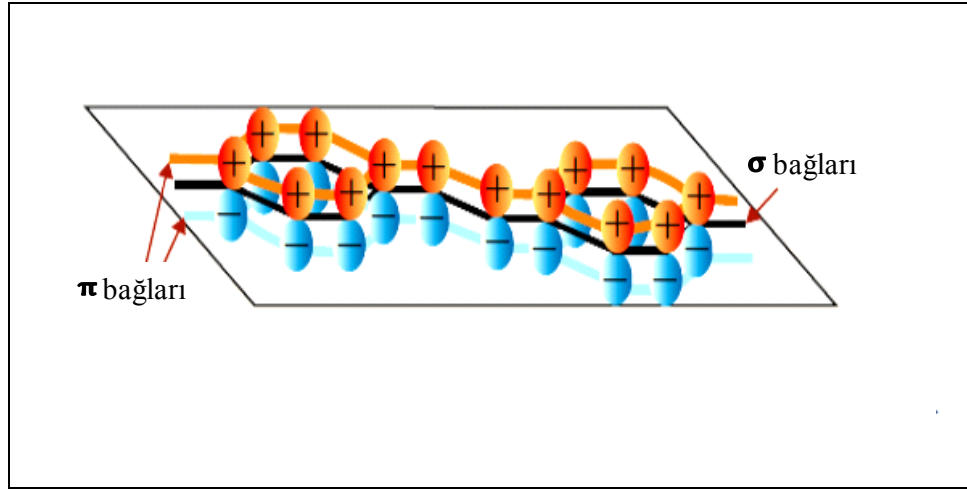
Polimerin yarıiletken olabilmesi için moleküler orbitallerin üst üste binmesi gerekmektedir. Moleküler orbitaller yerleşik olmayan moleküler dalga fonksiyonlarının oluşumuna izin vermektedir. Kısacası molekülün omurgası veya polimer x eksenini boyunca  $\pi$  bağlarına ait orbitallerin atomik  $p_z$  veya  $p_x$  orbitallerinin örtüşmesiyle oluşmaktadır.  $\pi$  orbitallerindeki elektronların enerjisi,  $\sigma$  orbitallerindeki ( $sp^3$ ,  $sp^2$  veya  $sp$  hibrit orbitallerin meydana getirdiği orbitaller)



elektronların enerjisinden daha fazla olduğu için HOMO ile LUMO arasındaki fark tipik olarak 1.0-5.0 eV aralığındadır. Diğer bir deyişle bu malzemeler yarıiletkenlerdir [107]. Şekil 2.10'da görüldüğü gibi karbon atomları  $sp^2$  hibrit orbitalleriyle çift bağ oluşturuyorsa bir düzlem içinde üç tane  $\sigma$  bağı üretir ve düzlemdeki  $\pi$  orbitallerini dışarıda bırakır. Komşu karbon atomlarının  $\pi$  orbitalleri üstüste çakışabilmektedir. Polimer zinciri boyunca yerleşik olmayan elektronlar oluşmakta ve bu elektronlar yük iletimini sağlamaktadır (makroskopik için gerekli olan zincirler arası atlama ince filmlerde zincirin durumuna bağlıdır). Polimer zincirinde yerleşik olmayan elektronlar nedeniyle dolu  $\pi$  orbitalleri valans bandını (HOMO), boş  $\pi$  orbitalleri ise iletkenlik bandını (LUMO) oluşturur.  $\sigma$  bağları  $\pi$  bağlarından daha güçlü olduklarından elektron, boşluk ve eksitonun varlığında bile polimer, atomlarını sağlam bir şekilde bir arada tutabilmektedir. Konjüge polimerlerin iletkenliğini arttırmak için katkılama yapılabildiğinden bunlar “iletken polimerler” adını alır. Elektron alıcı bir malzemeyle katkılандığında p-tipi, elektron verici bir malzemeyle katkılандığında n-tipi iletken olmaktadır. Silikon ve benzeri elektronik malzemelerden tek farkı katkı atomları polimer zinciri boyunca karbon atomlarının yerine geçmez, fakat polimer zincirleri arasına yerleşirler ve serbest yükler oluşturularak polimer zincirinin tahribatına sebep olmaktadır. Yük ve tahribatın birleşmesine polaron adı verilir. Polaronlar birleşerek güçlü hale gelir ve bipolaronu oluşturur. Polaron ve bipolaron enerji durumları yasak bant aralığında olduğundan yeni bir soğurum karakteristiği meydana gelmektedir.

Konjüge polimerler düşük sıcaklıkta ve basit işleme kolaylığına sahip olduğundan ilgi uyandırmaktadır. Esnek kenar zincirleri konjüge iskelete eklendiğinde çözünürlük artmakta ve film oluşumu kolaylaşmaktadır. Konjüge polimerler, dönel kaplama, sprej boyama ve ekran baskı gibi çözümlenmiş işleme tekniğiyle ince film halinde alttaş üzerine kaplanabilmektedir. Çözücü buharıyla veya belirli bir sıcaklıkta tavlama film morfolojisinin kontrolünde ve kaliteli filmler elde etmede uygulanan yöntemlerdir. İletken alttaş üzerine elektrokimyasal olarak film büyütme tekniği sensör çalışmalarında kullanılmaktadır. Polimerlerin başka bir özelliği ise kimyasal sentez yoluyla kimyasal ve elektronik özelliklerinin (elektron çekiciliği, iyonizasyon potansiyeli ve band aralığı) kenar veya iskelet zincirinin değiştirilmesi ve uygun gruplar kullanılarak ayarlanabilir olmasıdır. Bu ayarlanabilir özelliği birçok organik elektronik uygulamalarında işe yaramaktadır. Polimerler açık yapılardır, başka bir deyişle molekülleri film içine difüz edebilmekte

ve hem yüzeyle hem de hacimli yapıyla etkileşebilmektedir. Bu özellikleri inorganik kristallere göre özellikle gaz sensörü uygulamaları için üstünlük sağlamaktadır.



Şekil 2.10: Konjüğe polimerlerde  $\pi$  ve  $\sigma$  bağları.

$\pi$  elektron bulutu çiftli (C=C) bağında tekli (C-C) bağından daha yoğundur ve bu nedenle iki karbon atomu arası mesafesi daha kısadır. Bu mesafeler arası fark veya başka bir deyişle çift ve tek bağlardaki  $\pi$  elektron bulutu yoğunluğu farkı değişim parametresinin bir ölçütüdür ve polimer veya molekülün elektronik yapısını güçlü bir şekilde etkilemektedir [108], [109].

$\pi$ -konjügasyonuna bağlı olarak kusursuz bir izole polimer zincirinde yerleşik olmayan  $\pi$  elektron bulutu tüm zincir uzunluğu boyunca uzanmaktadır. Gerçekte dışardan gelen safsızlıklar (H, O, Cl, veya F atomları çift bağı bozar) veya iç kusurlar gibi çeşitli etmenler (dolaşma, burulma, komşu zincirle çapraz bağ) konjügasyonu bozmaktadır. Tipik bir polimer filmde, bir konjügasyon segmentinin uzunluğu, kendini tekrar eden yaklaşık 5 birimden yaklaşık 15 birime kadar değişiklik gösterebilmektedir. Asimtotik bir değere (kendini tekrar eden yaklaşık 10 birim değerine kadar) artan konjügasyon uzunluğuyla HOMO-LUMO aralığı azalmaktadır [105].

Polimer ve küçük molekül filmlerinin önemli bir özelliği düzensiz olmasıdır. Polimer zincirlerinin uzun olabilmesine rağmen, tipik  $\pi$  konjügasyonu topolojik kusurlar nedeniyle kesintiye uğrar. Bundan dolayı konjüğe polimerler konjüğe segmentler kümesi olarak düşünülebilir. Segmentlerin uzunluğu, enerji yüklü düzensizliklerin ana kaynağı olan rastgele değişimlere maruz kalır. Enerji yüklü

düzensizlikler, hem soğurma spektrumunun homojen olmayan bir şekilde genişlemesi hem de nötral ve yüklü uyarımlar için nispeten geniş bir durum yoğunluğu (DOS) enerji dağılımı anlamına gelmektedir. Küçük  $\pi$ -konjüge moleküllerin amorf filmlerindeki yapısal düzensizlik de DOS'un genişlemesine neden olmaktadır. Çoğalan yük taşıma kapasitesi durum yoğunluğunun genişlemesi anlamına gelmektedir ve malzemenin yük taşıma özelliklerini belirlemektedir.

Plastiğin elektriksel olarak iletken yapılabilmesinin keşfiyle çok hafif kablolardan akıllı pencerelere kadar birçok uygulama hayata geçmeye başlamıştır ve bu alanda olağanüstü gelişmeler sağlanmıştır. Konjüge polimer tabanlı ışık yayan diyotlar Philips tarafından küçük ekranlarda ticarileşmişlerdir. Yakın zamanda Konarka firmasının ürettiği büyük alanlı düşük maliyetli güneş panelleri ve Plastic Logic firmasının ekran arka yüzünde kullanılan transistörleri ticarileşmiştir.

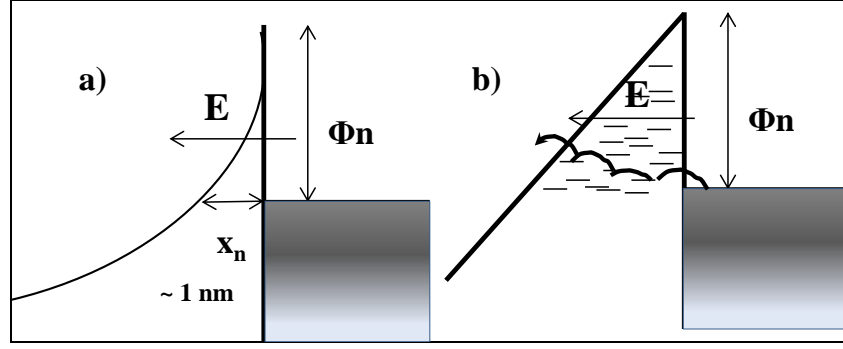
### 2.7.1. $\pi$ -Konjüge Malzemelerde Yük Enjeksiyonu

Genel olarak, organik malzeme içine taşıyıcı enjeksiyonu termiyonik emisyon (Şekil 2.11b), Fowler-Nordheim (FN) tünelleme (Şekil 2.11a) ve hoplama mekanizmasıyla gerçekleşmektedir. Elektron enjeksiyonunu örnek olarak alırsak, ETL ile katot arasında kontak kurulduğunda, bazı elektronlar organik malzemenin tuzak enerji durumlarına enjekte olmaktadır. Bunun sonucunda bu elektronlarla metalde kalan boşluklar arasında Coloumb çekimine bağlı olarak görüntü yük potansiyeli meydana gelmektedir. İleri yönde bir elektrik alan oluşturulduğunda, elektron tarafından hissedilen etkili potansiyel eşitlik (2.5) ile verilir:

$$\Phi_B = \Phi_m - qE_x - q^2/16\pi\epsilon x \quad (2.5)$$

Burada  $x$  elektronlar ve organik/katot arayüzü arasındaki mesafe,  $E$  elektrik alan ve  $\Phi_m$  katodun iş fonksiyonudur.

Eşitlik (2.5)'de ikinci ve üçüncü terimler sırasıyla uygulanan alanın ve görüntü yüklerinin etkisidir.



Şekil 2.11: a)Yüksek elektrik alan ile FN tünelleme enjeksiyonu, b) Safsızlıklar (katkılar) veya yapısal bozukluklar aracılığıyla Schottky Termal enjeksiyonu.

Metalden enjekte edilebilebilen bir elektronun Şekil 2.11'deki maksimum potansiyel engelini aşmak için yeterli termal enerjiye sahip olduğunu varsayalım, termiyonik enjeksiyon akımı eşitlik (2.6)'daki gibi yazılabilir [110];

$$J_{th} = A^* T^2 e^{-q\Phi_B / kT} \quad (2.6)$$

Richardson sabiti  $A^*$  eşitlik (2.7) ile verilebilir;

$$A^* = 4\pi q m^* k^2 / h^3 \quad (2.7)$$

$m^*$  etkin taşıyıcı kütlesi ve  $k$  Boltzmann sabitidir.

Eşitlik (2.5)'i eşitlik (2.6)'nın içine yazarsak, eşitlik (2.8)'deki doğrusal ilişki elde edilebilir;

$$J_{th} \propto e^{qv/kT} \quad (2.8)$$

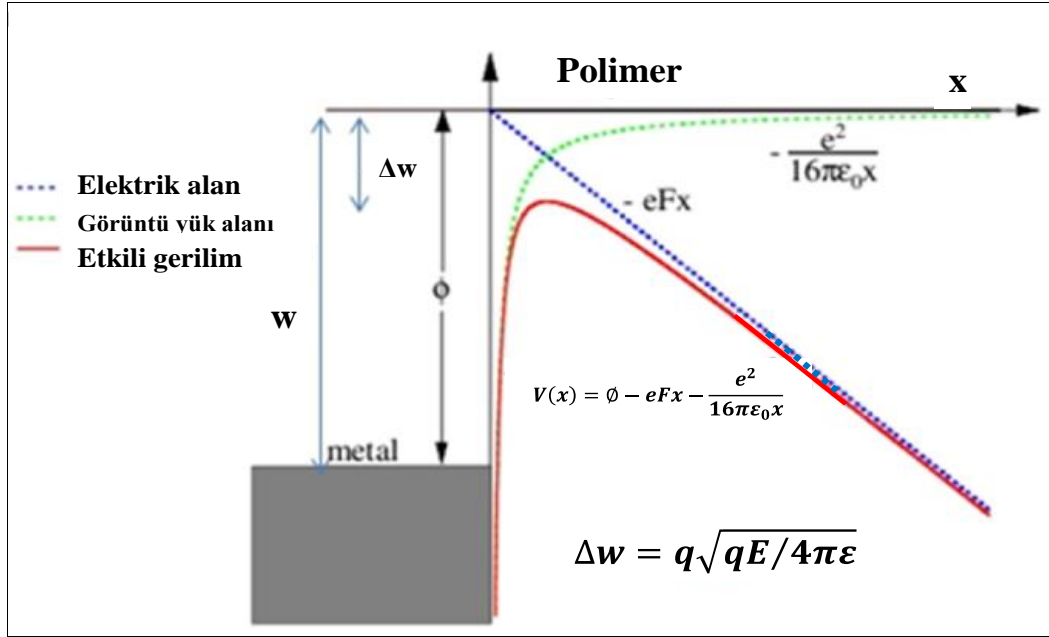
Eşitlik (2.6)'da dikkat edilmesi gereken husus, saçılma olmadığında arayüzler boyunca maksimum akım geçebileceğidir. Yine de hem çıkartılan yüklerin mobiliteleri hem de uygulanan alanın değeri düşük olduğunda, taşıyıcılar elektroda geri gidebilmektedir.

Düşük sıcaklıkta ve yüksek elektrik alanlarda, alan destekli tünelleme önemli olabilmektedir. FN (Şekil 2.11a) tünelleme modeli elektronların metalden yüksek alanla genişliği azalan üçgen bariyeri tünellemesidir. Bu tür bir enjeksiyon akımı eşitlik (2.9)'daki gibi yazılabilir; [107], [111]

$$J_{FN} = \frac{q^3}{4h\Phi} E^2 e^{-\frac{3\pi\sqrt{2m^*}\Phi^{3/2}}{3qhE}} \quad (2.9)$$

$\Phi$  metal/organik potansiyel engeldir. Bu denklem eşitlik (2.10)'daki gibi basitleştirilebilir;

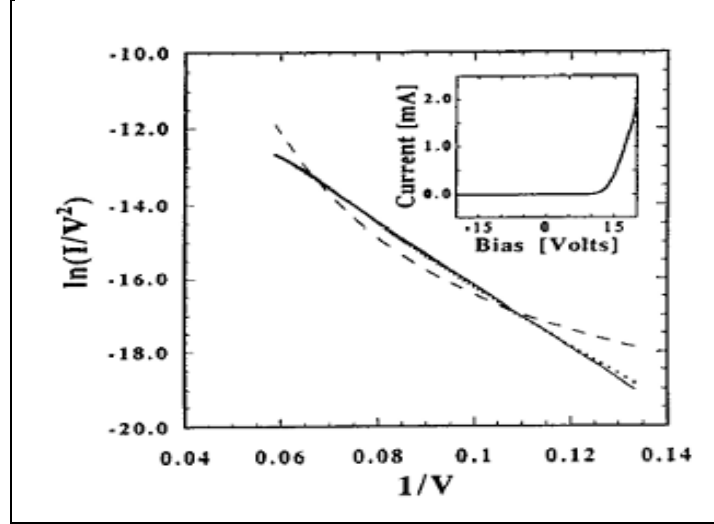
$$J_{FN} \propto V^2 e^{-\frac{b}{V}} \quad (2.10)$$



Şekil 2.12: Organik/metal arayüzündeki görüntü yüklerinin enerji bariyerini azaltmasının şematik gösterimi.

Şekil 2.12'de görüldüğü gibi, hem uygulanan alan hem de görüntü yük potansiyeli arayüzdeki enerji bariyerini düşürmekte ve elektron enjeksiyonuna uygun hale getirmektedir.

1991 yılında Braun ve Heeger poly[(2-ethylhexyl)oxy]methoxy-1,4-phenylene]-1,2-ethenediyl] (MEH-PPV) kullanarak yaptıkları OLED aygıtta FN tünelleme tabanlı iletimi açıklamışlardır [112]. Termiyonik yayıma ve FN tünellemesine dayanan (Şekil 2.13) I-V modellemeyi deneysel değerlerle karşılaştırmışlardır.  $7 \times 10^5$  V/cm'den  $3 \times 10^6$  V/cm'ye kadar olan yüksek elektrik alan değerlerinde ~100 nm kalınlığındaki aygıt için, tünelleme modeli ile deneysel veriler tam uyum göstermiştir.



Şekil 2.13: ITO/MEH-PPV diyodu için  $\ln(I/V^2)$ - $1/V$  grafiği. Noktalı çizgi eşitlik (2.4)'e en iyi fit edilmiş eğri ve düz çizgi eşitlik (2.6)'ya en iyi fit edilmiş eğri. İçteki grafik diyodun akım-gerilim karakteristiğini göstermektedir.

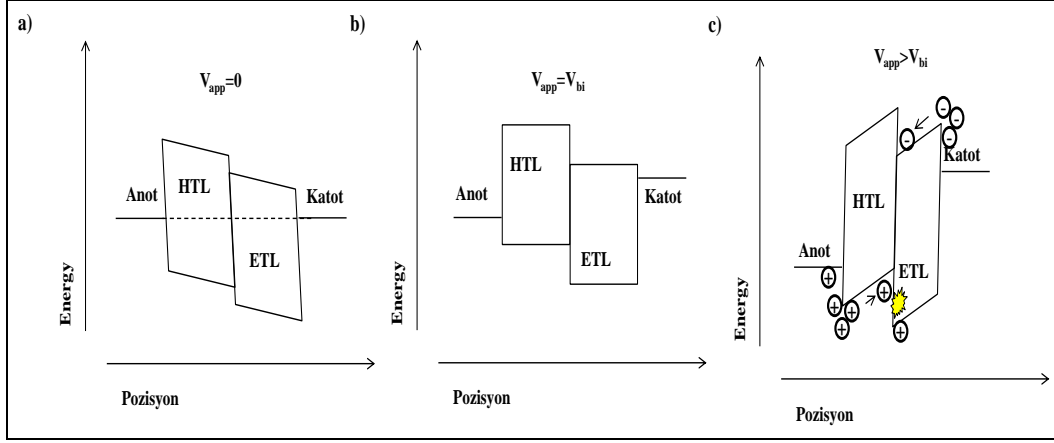
### 2.7.2.π-Konjüge Malzemelerde Yük Taşınması

Organik yarıiletken tabakalar genellikle amorf yapıdadır. Moleküller birbirleriyle kovalent bağdan çok daha zayıf olan Van der Waals bağlarıyla bağlıdır. Bunun sonucunda taşıyıcılar bağlar arası taşımadan çok moleküler bölümler boyunca atlama yoluyla taşınmaktadır. Nihayetinde, inorganik benzerlerinden daha düşük mobilitelere sahip olmaktadır. Tipik mobilite değeri  $\sim 10^{-6}$ - $10^{-3}$   $\text{cm}^2/(\text{V.s})$  [113], [114] arasında iken inorganik yarıiletkenlerde bu değer  $10^2$   $\text{cm}^2/(\text{V.s})$ 'den büyüktür.

OLED'lerde alana bağlı taşıyıcı mobilitesi eşitlik (2.11)'deki gibi verilir [115];

$$\mu = \mu_0 e^{-\Delta/kT} e^{\beta\sqrt{E}} \quad (2.11)$$

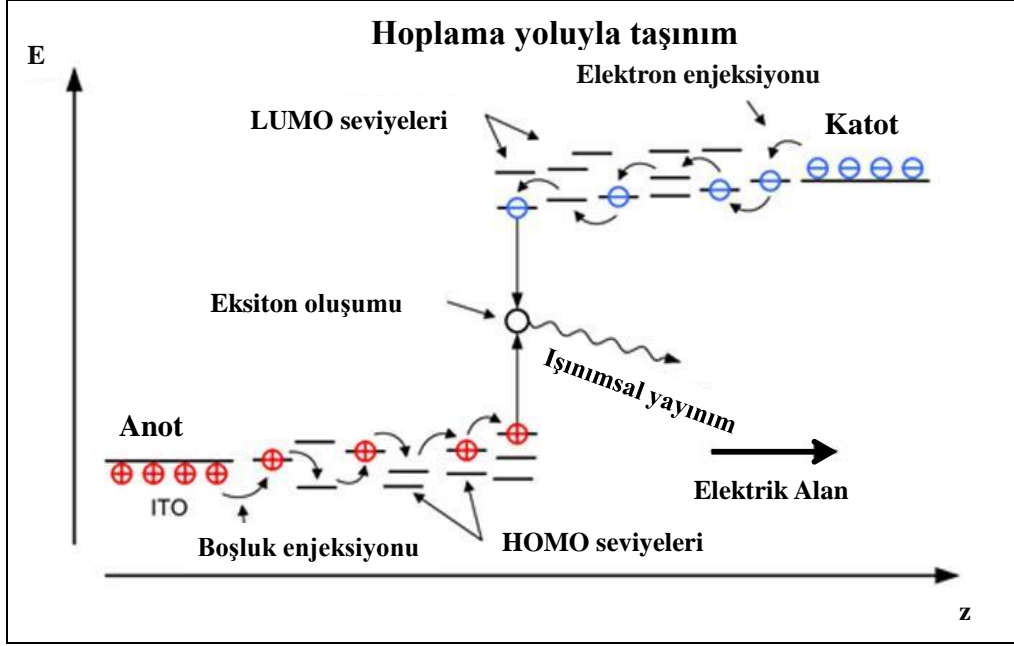
$\mu_0$  alan yokken ki mobilite,  $\Delta$  aktivasyon enerjisi,  $E$  elektrik alan ve  $\beta$  alana bağlı parametre değeridir.



Şekil 2.14: İki tabakalı OLED'in enerji seviyeleri a) gerilim uygulanmadığında, b) çalışma geriliminde ve c) ileri besleme geriliminde.

Şekil 2.14'te çift katmanlı OLED'in farklı operasyon koşullarındaki enerji seviyelerini göstermektedir. Şekil 2.14a'da gerilim uygulanmamışken ( $V_{app}=0$ ) anodun ve katodun Fermi enerji seviyelerinin birbirine göre durumlarını göstermektedir. Bükülmüş HTL ve ETL bandlarının durumu yük enjeksiyonu için uygun değildir. Şekil 2.14b'de görüldüğü gibi uygulanan gerilim yapısal gerilime (built in potential;  $V_{bi}$ , bir yarıiletkende yapısal gerilim termal denge durumunda deplasyon bölgesindeki gerilime eşittir, yarıiletkenden metale geçecek olan yüklerin (elektron veya boşluk) gördüğü potansiyel engel yüksekliği) eşit olduğunda HTL ve ETL enerji seviyeleri düz band halini almaktadır. Organik malzemelerde yasak enerji aralığına bağlı olan  $V_{bi}$  değerleri  $\sim 1.5-3V$  arasındadır. Bu OLED'in eşik değer durumunu bildirmektedir. Artan ileri besleme gerilimi aygıtta yük enjeksiyonunu başlatmaktadır (Şekil 2.14c). Boşluklar ve elektronlar dış elektrik alanın etkisiyle sürüklenmektedir. Organik tabakalara taşınan ve enjekte olan zıt yüklü parçacıklar eksiton oluşturmak için birleşmektedir. Işınımsal gevşeme sonucunda foton yaratılmaktadır.

Şekil 2.15'te görüldüğü gibi, yerleşik enerji seviyelerine tuzaklanan taşıyıcılar fonon ve alan destekli enerji ile farklı durumlara atlayarak taşınmaktadır. Örgüdeki bozukluktan gelen termal enerjiyle taşıyıcılar yerleşik durumlardan kurtulup LUMO boyunca taşınabilmekte ve belki başka bir seviyeye de tuzaklanmaktadır. Uygulanan elektrik alanla, enerji düzeyleri asimetrik olarak değişmektedir, böylece taşıyıcıların kaçması için engel azalmış olmaktadır.



Şekil 2.15: OLED’lerde fonon ve alan etkili taşıyıcı hoplama mekanizması.

Organik yarıiletkenlerde taşıyıcı mobilitesi inorganik yarıiletkenlere göre daha düşük olduğundan, OLED’e gerilim uygulandığında, düşük mobiliteli malzemelere uygulanan güçlü bir akım enjeksiyonu organik tabakalarda yük birikimine yol açmaktadır. Bu, yük oluşumuyla yeniden düzenlenen elektrik alanı kısmen perdelemektedir. Böylelikle, diyodun J-V karakteristiği düşük gerilim değerlerinde omik ve enjeksiyon sınırlı davranış göstermektedir ve yüksek gerilim değerlerinde ise aşırı enjeksiyona bağlı olarak uzay yükü sınırlı akım (SCLC) ilişkisi vardır. Tabakalarda ayrık tuzak durumlarının varlığı düşünüldüğünde uyarlanmış SCLC ilişkisi eşitlik (2.12)’deki gibi verilmektedir;

$$J_{SCLC} = 9\epsilon\epsilon_0(\theta\mu)V^2/8d^3 \quad (2.12)$$

Burada  $\mu$  mobilite,  $\epsilon$  dielektrik sabiti,  $V$  uygulanan gerilim,  $d$  film kalınlığı ve  $\theta$  serbest ve tuzaklanmış yük konsantrasyonları oranıdır [116], [117].

Bununla birlikte, güçlü enjeksiyona bağlı olarak Fermi enerji seviyelerindeki yerel artışa ve HOMO-LUMO seviyelerinin düzensiz dağılımı derin enerji seviyelerinde yük hareketsizliğine sebep olabilmektedir [111]. 1996 yılında Burrows ve çalışma grubunun Alq3 tabanlı ve diğer OLED çalışmalarında J-V karakteristiği eşitlik (2.13)’deki gibi verilebilmektedir [118];



$$J \propto V^{m+1} \quad (2.13)$$

Burada m tuzak yoğunluğuna ve dağılımına bağlı bir parametredir.

Düşük gerilim değerlerinde, en ince filmler için J-V davranışı, SCLC ( $J \sim V^2/d^3$ ) davranışına ve kalın filmler için omik davranışa ( $J \sim V/d$ ) uyar. Yüksek gerilim değerlerinde ise, eşitlik (2.13)'deki m değeri farklı aygıt yapısına ve malzemelerine bağlı olarak 6-8 arasında değişen değer alarak J-V sınırlı tuzak yük (TCL) davranışına uyar. Böyle bir metod, birçok yaygın tipteki OLED'ler için doğru akım (DC) J-V eğrilerini açıklamakta kullanılmaktadır.

### 2.7.3.π Konjüğe Malzemelerde Birleşme

Organik yarıiletkenleri inorganiklerden ayıran diğer ayırıcı özellik dielektrik sabiti  $\epsilon$ 'dur. Organik yarıiletkenlerin ( $\epsilon \sim 3-5$ ) inorganiklere ( $\epsilon > 10$ ) kıyasla daha düşük dielektrik sabitlerine sahip olması, organik yarıiletkenlerin dielektrik perdeleme seviyelerine sahip olmasına neden olmaktadır. Bu yüzden, OLED'lerde bağlanma enerjisi 0.3~1 eV ve bağlanma çapı ~1 nm olan Frenkel eksitonları oluşmaktayken, inorganik LED'lerde ise çoğunlukla bağlanma enerjisi ~10 meV ve bağlanma çapı ~10 nm olan Mott-Wannier eksitonları oluşmaktadır [119].

Elektron ve boşluk çifti arasındaki Coulombik çekim termal enerjiyi yenerek onları bağlı konumda tutar ve eksiton oluşumunu sağlar. Onsager çapı eşitlik (2.14) ile verilir;

$$r_c = e^2 / 4\pi\epsilon\epsilon_0 kT \quad (2.14)$$

Burada  $r_c$  elektron-boşluk çiftinin maksimum uzaklığıdır ve bu değer organik malzemeler için oda sıcaklığında ~19 nm'dir. Yüksek enjeksiyon değerlerinde yüksek taşıyıcı konsantrasyonu farkı arayüz oluşturabilmekte, bu da elektrik alanın artmasına sebep olmaktadır. Birleşme bölgelerine yakın yerlerde oluşan bu alan artışları, alan destekli eksiton ayrışmasına sebep olarak yayılım veriminde belirgin düşüşe yol açmaktadır. Verimdeki bu düşüş yüksek enjeksiyon değerlerinde "roll-off" (azalma) adını alır ve hemen hemen tüm çok katmanlı OLED'lerde gözlenir [120]. Açıkçası, taşıyıcı enjeksiyonunu ve taşınımını dengelemek, yüksek parlaklık seviyelerinde kararlı hal verimliliğini oldukça artırabilmektedir.

#### 2.7.4.Floresans ve Fosforesans

Taban enerji durumundaki organik moleküllerin HOMO seviyesinde Pauli dışarlama prensibine göre zıt spine sahip iki elektron bulunmaktadır. HOMO seviyesindeki elektronlar transferde veya optik geçişlerde yer alır. Kalan elektronlar dolu orbitallere sıkıca bağlıdır. Bu yüzden, sistem toplam spini 0 veya 1 olan iki elektron düzenlenişiyle tanımlanır. Dejenere durumlara bağlı olarak S=0 tekli durum ve S=1 üçlü durumu tanımlar. Eşitlik (2.15) ve (2.16)'da bu durumlara ait dalga fonksiyonları verilmektedir:

$$\text{Tekli durum} \quad |0, 0\rangle = 1/\sqrt{2} [\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow] \quad (2.15)$$

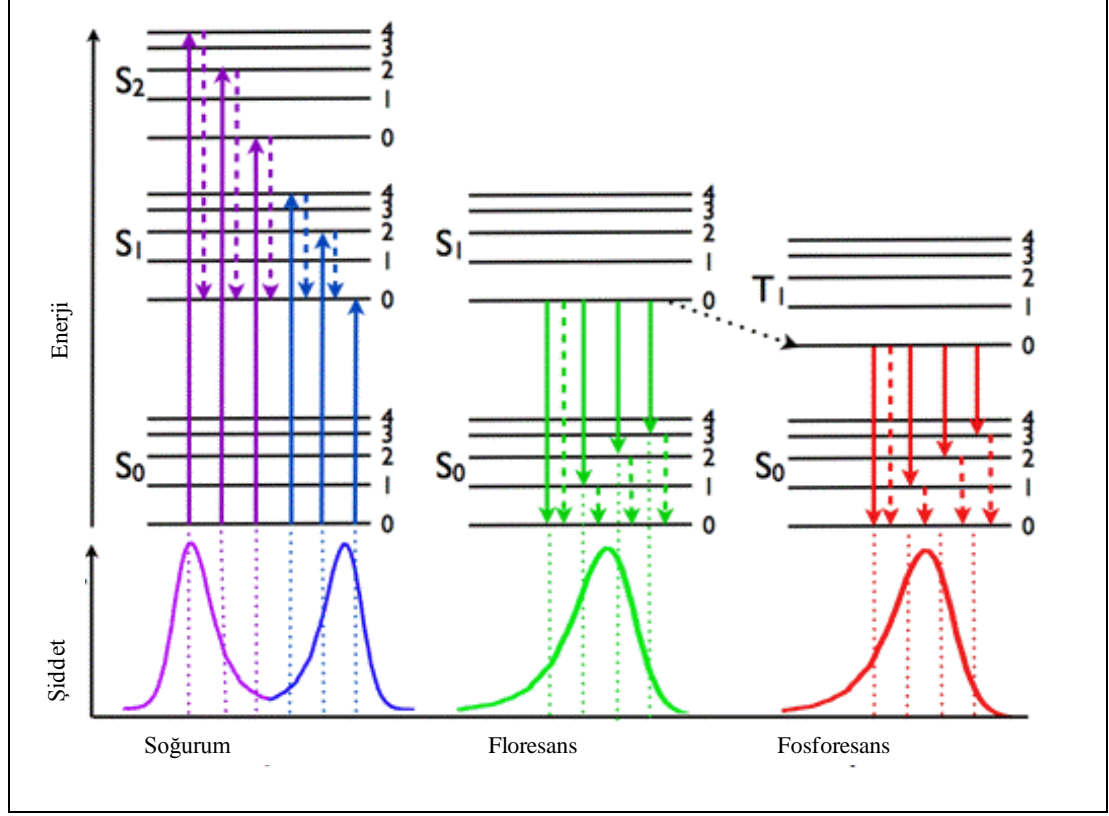
$$\text{Üçlü durum} \quad \left\{ \begin{array}{l} |1, 0\rangle = 1/\sqrt{2} [\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow] \\ |1, 1\rangle = \uparrow\uparrow \\ |1, -1\rangle = \downarrow\downarrow \end{array} \right. \quad (2.16)$$

Langevin modelinde, elektron ve boşluk birleşme (eksiton oluşturma) tesir kesitinin spinden bağımsız olduğuna inanılmaktadır. İstatistiksel olarak, elektrik alan uygulanmış bir OLED'de eksitonların %25'i tekil ve geri kalanı eşitlik (2.15)'e ve (2.16)'ya göre üçlü durumdadır. Bu da floresans OLED'lerde maksimum IQE değerini sınırlamaktadır. Bununla birlikte, tekli eksiton oluşturma tesir kesiti üçlü eksiton oluşturma tesir kesitinden daha büyüktür [121], [122].

IQE değerinin %25'i aştığı floresan SMOLED örnekleri gözlenmiştir. 1998 yılında Kido ve çalışma arkadaşları, tris(4-methyl-8-quinolinolato)Al (Almq<sub>3</sub>) kullanarak floresans SMOLED'in EQE değerini ~%7.1'e ulaştırmışlardır [123]. Bu IQE değerine çevrildiğinde floresans OLED limiti %25'i aşmaktadır. Böyle bir fiziksel olay yoğun bir şekilde araştırılmış ve eşitlik (2.17)'de verilen üçlü-üçlü yokolmanın tekli eksiton durumuna dönüşmesi sonucu gerçekleştiği bulunmuştur [120], [124].



Örneğin bir üçlü eksiton diğer bir üçlü eksitonla yokolma reaksiyonuna girerek tekli eksiton oluşturmakta ve taban duruma dönmektedir. Bu süreç yüksek gerilimde çok sayıda molekülün uyarılmasıyla kolaylaşmaktadır.



Şekil 2.16: Organik bir molekülün farklı enerji seviyelerini ve birbirleri arasında olası izinli geçişleri Jablonski diyagramı göstermektedir.

Şekil 2.16 OLED'lerin farklı enerji durumları arasındaki olası geçişlerini göstermektedir. Floresans sistemlerde, üçlü durumun ışınımsal gevşemesi spin simetri farkından dolayı yasaktır. Bununla birlikte, tekli ve üçlü durumların spin-yörünge bağlaşımıyla birleşmesi söz konusu olabilmektedir. Organik moleküle ağır metal atomu katıldığında, metal atomu spin-yörünge etkileşimi artmakta ve fosforerans ömrü önemli ölçüde azalmaktadır. Bu da Şekil 2.16'da görüldüğü gibi ilk tekli durumdan üçlü duruma sistem içi geçiş (ISC) olasılığını artırarak üçlü duruma tekil özellik kazandırmış olur. OLED'lerde hem üçlü hem de tekli eksitonların kullanılması floresans OLED'lerde %25 olan IQE teorik limitin (fosforesans sistemlerde %100'dür) artmasına neden olmaktadır.

Yang ve Tsutsi, polivinilkarbazol (PVK) : tris [2- phenylpyridinato -C<sub>2</sub>,N] iridium(III) (Ir(ppy)<sub>3</sub>) bazlı ilk fosforesan OLED'i üretmişlerdir [125]. Aygıt

mimarisinde PVK:Ir(ppy)<sub>3</sub> tabakası ışık yayan tabaka ve ETL görevini yerine getirmektedir. Bu aygıtların EQE değeri ETL'ye bağlıdır ve ETL olarak 2,2'-(1,3-Phenylene)bis[5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole] (OXD-7) kullanıldığında verim %7.5 olarak ölçülmüştür. Kısa bir süre sonra Lee ve çalışma arkadaşları benzer bir aygıt mimarisinde fakat daha düşük verimli fosforesans OLED üretmiştir. Bu aygıtlarda PVK'nın düşük elektron mobilitesine sahip olmasından dolayı, ek olarak küçük molekül ETL tabakası kullanılmıştır [126]. Lamanski ve çalışma arkadaşları ilk olarak elektron iletimini arttırmak için PVK'ya (4-biphenyl) (4-tert butyl) oxadiazole (PBD) ekleyerek tek katmanlı polimer elektro-fosforesans aygıt üretmişlerdir [127]. Sonuç olarak, ağırlıkça %67 PVK, %30 PBD ve %3 Ir(ppy)<sub>3</sub>'e sahip 130 nm kalınlığındaki ışık yayıcı katman ITO ve Mg:Ag elektrotları arasında kullanılmış, EQE değeri %3 ve çalışma gerilimi 8V olarak bulunmuştur. Vaeth ve çalışma arkadaşları Lamanski'nin aygıtını 5 nm HBL ve 30 nm ETL (Alq<sub>3</sub>) ekleyerek iyileştirmiştir [128]. Aynı yılda Gong ve çalışma arkadaşları tek katmanlı fosforesans OLED'in EQE değerini %10'a ve parlıltı verimini 36 cd/A'ya ulaştırmışlardır [129]. Verimlerdeki bu artışların nedeni Mg:Ag yerine daha düşük W<sub>F</sub>'ye sahip Ca kullanılması ve Ir(ppy)<sub>3</sub>'den elektronca daha zengin olan yeşil ışık yayan tris(9,9-dihexyl-2-(pyridinyl-2')) fluorene iridium Ir(DPF) kullanılması olarak belirtilmektedir.

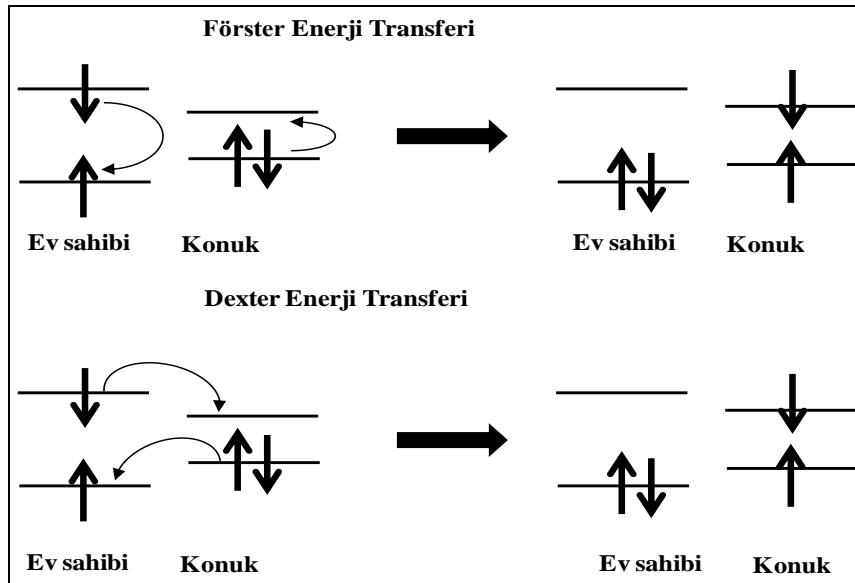
PHOLED'lerin iyileştirme çalışmaları farklı bakış açılarına göre yapılmıştır. Işık yayan tabakasında floresan ve fosforesan malzeme kullanılan aygıtlara ait önceki çalışmalarında, ince bir CsF tabakasının Ca, Al ve Mg:Ag elektrotlarıyla birlikte kullanıldığında elektron enjeksiyonunun arttığını göstermiştir [130], [131]. Diğer taraftan, etkili boşluk enjeksiyonu için enerji engelini azaltmaya yönelik çalışma Neher ve çalışma arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada boşluk ileten tabaka olarak N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenylbenzidine (TPD) küçük molekülü kullanılmıştır [132].

Bunu takiben Adachi'nin çalışması ikinci nesil iridyum tabanlı fosforesans boya kullanarak gerçekleşmiştir ve yaklaşık %100 IQE elde edilmiştir [8],[133]. Floresan OLED'lerde ışık yayını için yakın zamanda yapılan çalışmalarda ise ışınımsız üçlü eksiton ve ışınımlı tekli eksiton arasında %86.5 gibi çok yüksek bir ters sistem içi geçişe sahip elektron veren ve alan molekülleri (üçlü eksitonu) kullanarak IQE'yi arttırmak hedeflenmiştir [134].

## 2.7.5.π-Konjüge Malzemelerde Enerji Transferi ve Yük Tuzaklanması

Organik malzemelerin camsı geçiş sıcaklığı (T<sub>g</sub>) oldukça düşüktür. Bu bileşiklerin kristallenmesi OLED’lerde ana bozunma sebebidir [110], [111]. Bu bileşiklerin katkılanması kristalizasyon sürecini engelleyerek ve ev sahibi veya konuk moleküllerin uyarım enerjisini sınırlayarak kararlılığını artırmaktadır. Dahası, organik (floresan ve fosforesan) moleküller birbirleriyle fiziksel olarak birleşme (aggregation) eğilimindedirler. Moleküller arası etkileşimler ya ışınımsız bozunma yoluyla eksiton sönmelenmesine ya da daha uzun dalga boyunda ve düşük verimlilikte yayılım ile eksimer oluşumuna neden olmaktadır [135]. Bu malzemeler ev sahibi-konuk sistemlerinde katkı amaçlı kullanıldığında bir araya gelmeyi sağlamak ve verimdeki düşüşü engellemektedirler.

Ev sahibi-konuk sistemlerinde bir eksiton enerjisini diğer moleküle ışınımlı enerji transferi, Förster Rezonans Enerji Transferi (FRET) veya Dexter Enerji Transferi (DET) yollarıyla aktarabilmektedir. Işınımlı enerji transferinde, katkı molekülü tarafından verilen fotonun alıcı molekül tarafından soğurumunu takip etmektedir. Bu olay sadece, katkı molekülünün ışınım spektrumu ile alıcı molekülün soğurum spektrumunun üstüste çakışmasıyla meydana gelebilmektedir.



Şekil 2.17: Förster enerji transferi ve Dexter enerji transferi şematik gösterimi.

Şekil 2.17’de ışınımsız FRET ve DET süreçleri görülmektedir. J.Perrin ve Förster tarafından ilk olarak kuantum mekaniksel olarak açıklanmıştır. FRET dipol-dipol etkileşimi yoluyla verici ve alıcı moleküllerin bağlanmasına aracılık etmektedir. FRET sürecinde ev sahibi moleküldeki bir eksiton konuk moleküldeki bir dipol indükler ve katkı molekülü alan yaratarak indüklenen alıcı dipol ile etkileşime geçer. FRET genellikle 10 nm uzaklıklarda ve nano saniyeler mertebesinde gerçekleşir. Enerji transferi  $(1/R)^6$  ile orantılıdır ve eşitlik (2.18) ile verilir [136];

$$K_{FRET}(R) = \frac{1}{\tau_H} \left(\frac{R_0}{R}\right)^6 \quad (2.18)$$

R ev sahibi ve konuk molekülleri arasındaki mesafe,  $R_0$  Förster yarıçapı,  $\tau_H$  enerji transferi olmadığında ev sahibi molekülün eksiton yaşam ömrüdür.

FRET’ten farklı olarak DET süreci kısa mesafelerde geçerlidir ( $\sim 1$  nm) ve süreçte yük değiş tokuşu vardır. Sonuçta, FRET sürecinde katkı ve alıcı molekül için  $\Delta S = 0$  kuralı gerekirken, DET sürecinde katkı-alıcı sistemi tümünün toplam spinin korunması gerekmektedir. Bu yüzden üçlü-üçlü ve üçlü-tekli enerji transferleri izinlidir. Elektron değiş tokuşu kısa mesafeli işlemdir ve R mesafesine bağlıdır. Çok yakın mesafelerde ( $< 10 \text{Å}$ ) iki tarafın dalga fonksiyonları örtüşmesiyle elektron alışverişi başlamaktadır, bu da Dexter enerji iletimidir [137]. Transfer hızı eşitlik (2.19) ile verilir;

$$K_{DET}(R) \propto \exp\left(-\frac{2R}{L}\right) \quad (2.19)$$

L ev sahibi ve konuk molüllerinin Van der Waals yarıçapı toplamıdır.

Floresans ev sahibi-konuk sistemlerinde en uygun katkı konsantrasyonu yaklaşık olarak %1’dir ve katkılama arttıkça konuk molekülün ışınımı sönmülenebilmektedir. Bununla birlikte, fosforesans OLED’ler üçlü sistemler ile enerji transferi yapmaktadır. DET kısa mesafeli etkileşim gerektiren bir süreç olduğundan floresans OLED’lere göre fosforesans OLED’lerin ev sahibi-konuk sistemlerinde daha fazla katkı konsantrasyon değerleri (%6-8) kullanılmaktadır [8], [110], [117].

Yukarıda anlatıldığı gibi ev sahibi-konuk sistemlerinde konuk molekülün ya HOMO ya da LUMO seviyesi ev sahibi molekülün HOMO-LUMO aralığında yer alır. Ev sahibi ve konuk moleküllerin sırasıyla soğurum ve ışınım spektrumları arasında Stokes kayması çok fazla değil ise, bu durum spektrumların üst üste çakışmasını garantilemektedir. Bununla birlikte, aynı nedenden ötürü, ev sahibi-konuk sistemlerinde enerji seviyelerinin uyumsuzluğu taşıyıcı tuzakları yaratmaktadır, bu da konuk molekül üzerinde doğrudan yük tuzaklanması sonucu bir başka emisyon mekanizması sağlamaktadır.

Aslında, belirli bir ev sahibi-konuk sistemindeki ışınımın enerji transferine veya yük tuzaklanmasına dayalı olduğu genellikle tartışmalıdır. Örneğin, 4-dicyanometilen – 2–metil–6-[ 2-(2, 3, 6, 7–tetrahidro-1H, 5H-benzo-[i,j] kinolizin-8yl)vinyl]-4H-piran (DCM2):Alq3 sisteminin ışınımı hem enerji transferine [133] hem de yük tuzaklanmasına [138], [139] bağlı olduğu gözlenmiştir. Diğer bir örnek ise, her iki mekanizmanın da geçerli olduğunun doğrulandığı iridyum bis (4',6',-difluorophenylpyridineato)tetrakis(1-pyrazolyl)borat(FIr6)'a 4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl (CBP) katkılı sistemidir [140].

## **2.8.OLED İmalatında Kullanılan Malzemeler**

### **2.8.1.Anot ve Katot Malzemeleri**

Katot olarak kullanılacak malzemenin iş fonksiyonunun değeri düşük olmalıdır. Çünkü etkili elektron enjeksiyonu elde etmek için eşikdeğer geriliminin küçük olması gerekmektedir. Örneğin, Mg'nin  $W_F$  değeri 3.5 eV olduğundan aygıtlarda 10:1 Mg:Ag alaşımı kullanılmaktadır [141], [142]. Dahası Al ile kapatılan LiF düşük  $W_F$ 'ye sahip olduğundan yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [143], [144]. Anot olarak kullanılacak malzemenin yüksek  $W_F$  değerine sahip olması ve şeffaf olması gerekmektedir. Bu yüzden yüksek iş fonksiyonuna, görünür bölgede şeffaf özelliğe, kolay temizlenebilirliğe, büyük alanlarda rahat işleme özelliğine, iyi bir elektriksel iletkenliğe ve kimyasal kararlılığa sahip ITO anot olarak sıkça kullanılmaktadır [145]-[147]. Elektron demeti buharlaştırma, termal vakum buharlaştırma, RF ve DC püskürtmeli kaplama gibi tekniklerle ITO büyütülebilmektedir. ITO'nun  $W_F$  değeri ~4.8-5.0 eV değeri  $O_2$  plazma kullanarak artırılabilir. Yine de ITO çeşitli dezavantajlara sahip olduğundan alternatif

anot malzemesi arayışına gidilmektedir. ITO'nun  $W_F$  değerini organik katmanların HOMO seviyesine uygun olmaması, ayrıca esnek yüzeyler üzerine ITO'nun kaplanmasıyla yaşanan kırılma sorunları, aygıtta kısa ömür süresi ve bozunmasıyla sonuçlanmaktadır. Bu tez çalışmasında ITO yerine Nikel anot kullanılmasına yönelik çalışmalar yapılmış ve sonuçlar tartışılmıştır.

### **2.8.2.Boşluk Enjekte Eden Tabakada (HIL) Kullanılan Malzemeler**

Uygun HIL malzemeleri ITO üzerine kaplanarak aygıtta boşluk enjeksiyonunu sağlamak için enerji bariyeri daha da azaltılabilmektedir. CuPc [148] OLED'lerde HIL olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Buna ek olarak, PEDOT:PSS [149] aygıtın elektriksel olarak kısa devre olmasını ITO yüzeyini pürüzsüzleştirerek engellediği için sıklıkla ITO üzerine kaplanmaktadır. Yakın zamanda ise, ITO ile uyumlu HOMO seviyesine (5.0 eV) sahip olan m-MTDATA [150],[151] kullanılmaktadır.

### **2.8.3.Boşluk İleten Tabakada (HTL) Kullanılan Malzemeler**

Boşluk ileten malzemelerin çoğu yüksek elektrik alan altında yüksek boşluk mobilitesine sahip olan triarilamin organik malzemeleridir. Bu malzemelerin mobiliteleri yaklaşık  $10^{-3}$  cm<sup>2</sup>/V.s mertebesindedir. Boşluk ileten malzemelerin OLED'lerde kullanılması sadece yüksek mobilite gerekliliğinden değil aynı zamanda gözeneksiz filmler oluşturmak için gereklidir. Boşluk ileten malzemelerin ince filmlerinin yeniden kristallenmesi aygıt performansını olumsuz yönde etkilediği gözlenmiştir. Örneğin, yüksek vakum altında kaplanan TPD filmlerinin oda sıcaklığında birkaç saat sonra kristallenmesi gözlemlenmiştir. Triarilamin boşluk ileten malzemelerin kristallenme sorunları nedeniyle silanamin malzemeleri geliştirilmiştir. Silanamin malzemelerinde kristallenme problemleri daha azdır ve HOMO seviyesi TPD'ye benzerdir (5.5~5.7 eV). TPD'de iki fenil, iki triphenylsilyl (Ph<sub>3</sub>Si-) ile yer değiştirerek boşluk mobilitesini etkilemeden yeniden kristallenme problemleri çözülmektedir.

HTL'lerin;

- Termal ve elektrokimyasal kararlılığı arttırmaya,



- Mobilitiyi arttırmaya,
- Camsı geçiş sıcaklığını (T<sub>g</sub>) arttırmaya,
- Anot (ITO) ve ETL arasında enerji engelini azaltmaya,
- Kristalleşme davranışını azaltmaya

yönelik geliştirme çalışmaları devam etmektedir.

Yeni HTL malzemesi 9,9-bis[4-(N,N-bis-biphenyl-4-yl-amino)phenyl]-9H-fluorene (BPAPF) Tao tarafından 2002 yılında bildirilmiştir [152] ve kırmızı fosforesans OLED’lerde HTL olarak kullanılmıştır. T<sub>g</sub> değeri yaklaşık 167 °C’dir. Ayrıca, NPB yüksek boşluk mobilitesiyle OLED’lerde HTL olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Buna ek olarak 1,1-bis[(di-4-tolylamino)phenyl] cyclohexane (TAPC) yüksek mobilitesi ve düşük LUMO seviyesine sahip olmasıyla hem HTL hem de ETL olarak kullanılmaktadır.

#### **2.8.4.Boşluk Engelleyici Tabakada (HBL) Kullanılan Malzemeler**

Tercihen ışık yayıcı tabakada birleşme sağlamak için HTL ve ETL’nin mobilitesi aynı olmalıdır, fakat organik malzemelerde çoğu ETL malzemesinin mobilitesi HTL’den daha küçüktür. Bu yüzden, boşluk engelleyici tabakanın işlevi OLED’lerde boşlukların ETL’ye gitmesini engellemektir [153], [154]. Bazı ETL malzemeleri yüksek HOMO seviyesine sahip olmaları dolayısıyla HBL olarak da kullanılmaktadır. Örneğin, 2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (BCP) [155], 1,3,5-tris(N-phenylbenzimidazole-2-yl) benzene (TPBi) [156] ve tris(2,4,6-trimethyl-3-(pyridin-3-yl)phenyl)borane (TPYMB) [157] hem ETL hem de HBL olarak kullanılmaktadır. TPBi ve TPYMB’nin HOMO seviyeleri sırasıyla 6.2 eV ve 6.77 eV’dur. HBL boşlukları engelleme yeteneği, HOMO seviyesinin ne kadar yüksek olduğuna bağlıdır.

#### **2.8.5.İşık Yayan Tabakada Kullanılan Malzemeler**

OLED’lerde ışık yayan tabaka hem ev sahibi molekülü hem de katkılayıcı molekülü içermektedir. Ev sahibi malzemeler yükü iletmeli, eksitonların oluşmasına izin vermeli ve ışınımlı birleşimi gerçekleştirmelidir. İkili buharlaştırma yaparak konuk (katkı) molekülleri ev sahibi tabakada dağılmaktadır. Kodak firması ev sahibi-

konuk sistemini bildirmiştir [5]. Bu çalışmada yüksek floresans organik boya katkı molekülü olarak kullanılmış ve ev sahibi molekülden katkı molekülüne enerji transferi sağlanmıştır. Bununla birlikte, sistemdeki en büyük problem katkı molekül konsantrasyonu çok yüksek olduğunda sistemin kendisi sönümlenme göstermektedir. Rutenyum ve Platinyum içeren bazı organometalik ışık yayan diyot malzemeleri hem katkılayıcı hem ev sahibi molekül olarak da kullanılmaktadır. Üçlü enerjisi yüksek olan ev sahibi bir malzeme ev sahibi-konuk OLED sistemlerinde önemlidir çünkü katkılayıcı molekülden ev sahibi moleküle enerji iletiminin geri dönmesini engellemektedir. 4,4'-bis(9-carbazolyl)-2,2'-dimethyl-biphenyl (CDBP) ve N, N'-dicarbazolyl-3,5-benzene (MCP) kullanıldığında OLED'lerin EQE değerinin arttığı bildirilmiştir [158], [159].

### **2.8.6. Elektron İleten Tabakada (ETL) Kullanılan Malzemeler**

Elektron ileten malzemeler elektron iletimini arttırmak için kullanılmaktadır. Yaygın kullanılan ETL malzemeleri Alq<sub>3</sub> [160] (Şekil 2.1), BeBq<sub>2</sub> [161], 1,2,4-trazoles TAZ ve türevleri [162], 1,3,4-oxadiazole (OXD) [163]-[165], thiopyran sulfones (TPS) [166] ve TPBi'dir [167]. Bu bileşiklerin ortak özelliği elektronları ileten konjüge sistemler olmasıdır. ETL malzemesinin seçimi aygıt tasarımına bağlıdır. Örneğin, ince film halindeki Alq<sub>3</sub> düşük kuantum verimiyle (~%10) ve düşük elektron mobilitesiyle (10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup>/Vs) düşük performanslı bir ETL malzemesidir fakat akademik araştırmalarda ve endüstriyel uygulamalarda yaygın şekilde kullanılmaktadır. Kimyasal açıdan bakıldığında Alq<sub>3</sub> metal bazlı floresan malzeme olduğundan ve metal bazlı floresans malzemeler de organik boyalardan daha kararlı olduğundan Alq<sub>3</sub> kararlı bir organik bileşik olarak düşünülebilir. Alq<sub>3</sub> metal elektrot ve organik malzeme arasına konulduğunda organik/inorganik arayüz kusurlarının etkilerini azaltır. Son zamanlarda TPYMB yüksek elektron mobilitesine ve boşlukları engelleyen yüksek HOMO seviyesine sahip olması nedeniyle iyi bir ETL malzemesi olarak kullanılmaktadır.

### **2.8.7. Elektron Engelleyici Tabakada (EBL) Kullanılan Malzemeler**

Elektron engelleyici tabaka (EBL) elektronların HTL'ye girmesini engellemektedir ve onları ışık yayıcı tabakada tutmaktadır. EBL'nin LUMO seviyesi EML'den düşük olmalıdır. EBL ile EML arasındaki LUMO seviye farkı büyükse

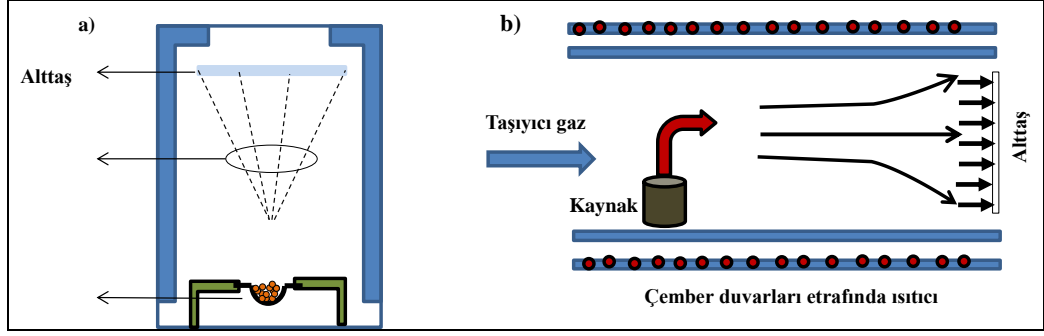
arayüz engeli iyi bir elektron bloklama işlevi görecektir. Örneğin 4,4'-Cyclohexylidenebis [N,N-bis(4-methylphenyl)benzenamine] (TAPC) ve NPB hem iyi bir HTL hem de iyi bir EBL malzemeleridir.

## **2.9.OLED Fabrikasyonu ve Fabrikasyon Teknikleri**

### **2.9.1.Vakum Altında Kaplama**

Küçük moleküllerin vakum altında termal olarak buharlaştırılması genellikle  $10^{-6}$  torr veya daha yüksek vakum şartlarında yapılır. Buharlaştırma hızı genellikle  $0.1\sim 3 \text{ \AA/s}$  aralığındadır. Termal buharlaştırmanın önemli bir avantajı, çok katmanlı aygıtların fabrikasyonunda her bir katmanın kalınlığının kolaylıkla ve doğru bir şekilde kontrol edilebilmesidir. Bu yöntemde, uygun maskeleri ile pikseli modellemek nispeten kolaydır. Yarıiletken endüstrisinde şu an hali hazırda kullanılan vakum altında kaplama tekniğindeki vakum ekipmanları OLED'lerin üretiminde de kolaylıkla kullanılabilir. Dahası, OLED'lerin tümleşik çalışmalarında çeşitli parametreler (tabakaların kalınlıkları veya kompozisyonu) sistematik şekilde tek bir kaplama işlemiyle kolaylıkla değiştirilebilmektedir [111]. Bu tümleşik fabrikasyon çeşitli parametreleri iyileştirerek, sistematik olarak aygıt fabrikasyonu verimini artırmaktadır.

Vakum altında kaplamanın (Şekil 2.18a) dezavantajı her zaman ileri teknoloji, pahalı vakum sistemlerine sahip olma gerekliliğidir ve basınç, altta sıcaklığı, vakum çemberinin temizliği ve vakum çemberinden gaz kaçıışı gibi buharlaştırma şartlarına çok duyarlı olmasıdır. Organik tabakaların bütünlüğünü ve iyi bir vakumu muhafaza etmek amacıyla vakum çemberi boyutu sınırlandırılır ve bu da panel boyutunu sınırlar. Dahası, fabrikasyon boyunca çemberin yan duvarlarında büyük miktarda organik madde birikimleri meydana gelmesi malzeme kirliliğine, israfına ve maliyet artışına sebep olmaktadır.

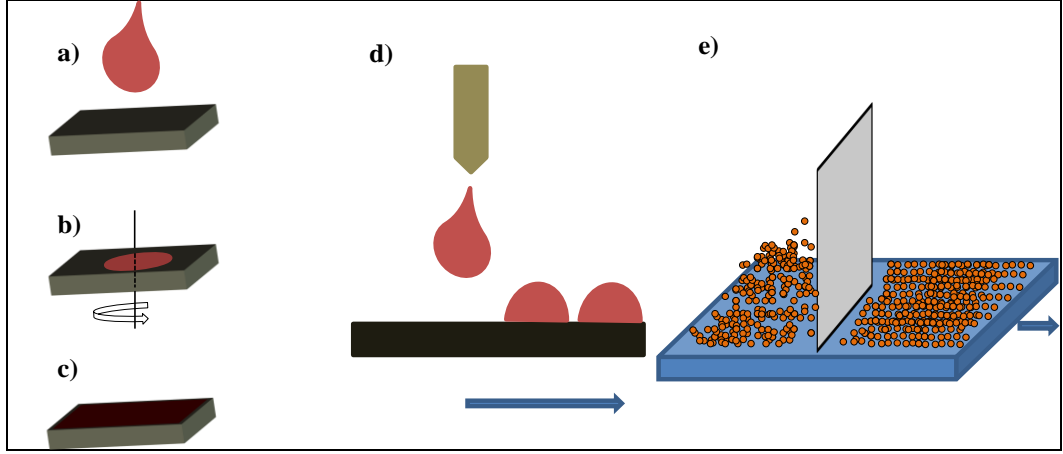


Şekil 2.18: a) Termal buharlaştırma, b) Organik Buhar Fazlı Kaplama.

Organik buhar fazlı kaplama (OVPD) vakum altında termal buharlaştırmanın sınırlamalarını aşmak için geliştirilmiştir (Şekil 2.18b) [167]. Bu kaplamada, kaynaktan alttaşa malzeme transferi için aracı olarak taşıyıcı bir gaz kullanılarak buharlaştırma ve kaplama süreçleri birbirinden ayrılır. Bu sayede kaplama işlemi daha kontrollü şekilde yapılabilmektedir. Bazı imalatçılar buharlaştırma kaynağı doğrultusuna dik alttaşa transferi sağlayabilen doğrusal buharlaştırma kaynakları geliştirmişlerdir [168]. Böyle bir geometri, kaynak ve alttaşa arasında fazla mesafe olmadan filmlerin düzgün bir şekilde kaplanmasını sağlamakta ve malzeme sarfiyatını azaltmaktadır.

## 2.9.2.Çözültiden İşleme

Polimerler ısıtmaya bağlı olarak çapraz bağlı hale gelir veya bozunurlar, bu yüzden vakum çemberi içinde buharlaştırılmazlar. Bu malzemeler, Şekil 2.19'da görüldüğü gibi genellikle çözültiden işleme yöntemi olan dönele kaplama ve yazıcı ile kaplama yöntemleriyle kaplanırlar. Dönele kaplama yarıiletken incefilm sürecinde gelenekselleşmiş bir yöntemdir [111]. Şekil 2.19a-c'de görüldüğü gibi, yüksek hızda dönebilen alt tabaka üzerine dökülen polimer çözültisinin yüzeye yayılma işlemidir.



Şekil 2.19: Çeşitli metotların uygulanması, a) Dönel kaplamada alttaşa polimer damlatılır, b) polimer dönel kaplamanın hızına bağlı olarak alttaş yüzeyine dönerek kaplanır, c) alttaşa üzerine kaplanmış ince film polimer. d)Yazıcı ile kaplama yönteminde alttaş üzerine enjektörden polimerin kaplanması. e) Doktor blade yöntemiyle kaplama.

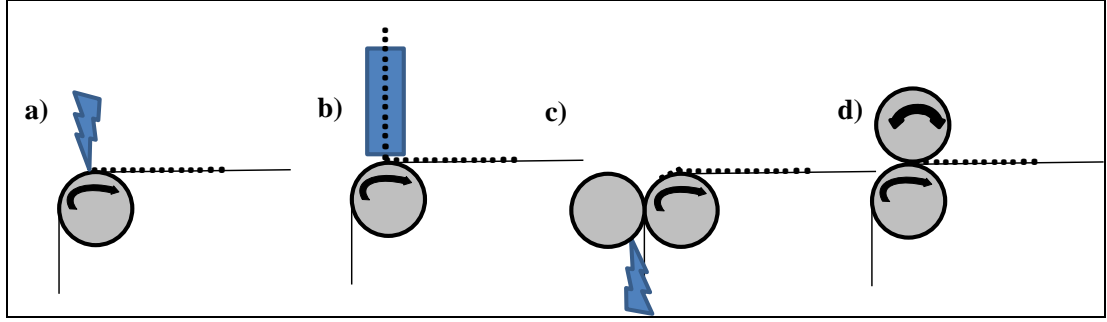
PLED ve SMOLED fabrikasyonunda büyük ölçekli üretim ve malzeme kullanımı tercih edildiğinden çözümlü kaplama yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Katkılama işlemi, termal buharlaştırmada birlikte kaplama gibi çok karmaşık ve zor bir tekniğin yanında çözümlü kaplama yönteminde birkaç organik malzemenin karıştırılmasıyla kolaylıkla yapılabilmektedir.

Yazıcı ile kaplama maliyeti düşük püskürtmeli yazıcılarla yapılmaktadır. Yazıcı başlığı organik çözümlü ve kimyasallara dayanıklı malzemedir. Malzemenin çözünürlüğüne göre bir mürekkep formülasyonu temin edilmelidir. Damlanın oluşumu mürekkebin enjektör boyunca mekanik olarak sıkıştırılması (piezoelektrik) veya mürekkebin ısıtılması yoluyla gerçekleştirilmektedir. Bu tekniğin avantajı ~1200 dpi'ye (dots per inch-inç başına nokta) kadar yüksek bir çözünürlük elde edilebilmesidir ve ekran imalatına çok uygundur [169]. Tekniğin dezavantajı ise baskılama hızındaki sınırlamadır.

Şekil 2.19e'de görülen doktor blade tekniğinde ise, çözümlü polimeri içeren çözelti keskin bıçak benzeri bir araçla alt tabaka üzerine eşit kalınlıkta olacak şekilde sıvanmaktadır. Döndürerek kaplamanın aksine bu teknik, kalın film üretiminde daha kullanışlıdır, fakat OLED'lerde genellikle kullanılan <100 nm kalınlıkta filmler için bu yöntem çok uygun değildir [170].

Hızlı ve uygun maliyetli OLED fabrikasyonu ihtiyacı göz önünde tutulduğunda, rulodan ruloya kaplama metodu seri OLED imalatında, özellikle

aydınlatma paneli üretimi için çok daha avantajlıdır. Şekil 2.20’de OLED fabrikasyonunda kullanılan birçok rulodan ruloya kaplama sistemi görülmektedir.



Şekil 2.20: Farklı kaplama yöntemleri, a) Bıçak kenarında kaplama, b) oluklu kaplama, c) gravür baskı kaplama ve d) menisküs kaplama.

## 2.10.OLED’lerde Verim Tanımları

OLED’lerin Ar-Ge çalışmalarında verim hem enerji tüketimi hem de aygıt ömrü bakımından önemli bir role sahiptir. OLED’lerin çalışabilirliği verilen lüminans değerinde, aygıtları daha düşük güçle çalıştırmak Joule ısını azaltmakta ve bozunma hızını azaltarak aygıt ömrünü uzatmaktadır. OLED’lerin verimi iki gruba ayrılmaktadır;

- Akım (Parıltı) verimi (cd/A),
- Güç verimi (lm/W).

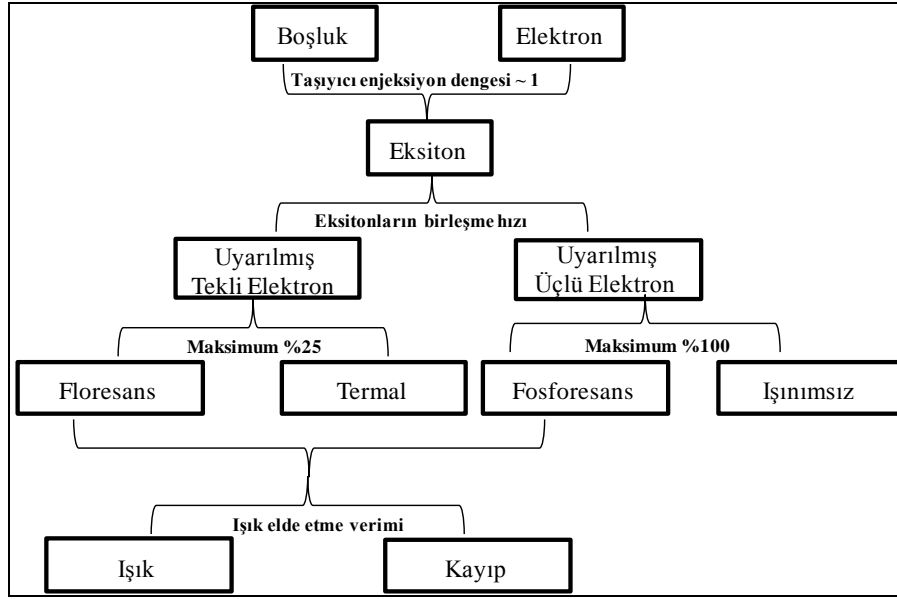
Parıltı verimi, belli bir akımda ne kadar ışık gücünün yayıldığını tanımlar. Güç verimi ise belli bir çalışma gücünde ışığın yayılma doğrultusundaki toplam ışık akısını tanımlamaktadır. Ayrıca algılanan optik gücün (parıltı gücü) giren birim elektriksel güce oranı olarak da yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu şekilde kullanımı, farklı aydınlatma teknolojileri arasında karşılaştırma için doğrudan enerji bilgisini sağlamaktadır.

Bununla birlikte, OLED’in temel mekanizmasını anlamak için, aygıttan çıkan ışığın yayılma doğrultusunda çıkan fotonların sayısının dış sürüş devresi içinden

akan elektronların sayısına oranı olarak bilinen EQE ölçülmektedir. EQE eşitlik (2.20)'de verilen dört parametrenin çarpımından oluşmaktadır;

$$\eta_E = \xi \gamma r_{ST} \Phi_{PL} \quad (2.20)$$

$\Phi_{PL}$  ışığa yapan malzemenin fotoluminesans kuantum verimi,  $\gamma$  yük dengeleme faktörü (taşıyıcı enjeksiyon faktörü), ışığa yapan eksiton kesri ve  $\xi$  bağlaşım verimidir.  $\Phi_{PL}$  malzeme tasarımına ve sentezine bağlıdır. Birçok boyanın çözelti içindeki  $\Phi_{PL}$  değeri %100 iken boyanın konsantrasyonu film haline geldiğinde arttığından  $\Phi_{PL}$  değeri keskin şekilde düşmekte ve sonuçta PL sönümlenmesi gerçekleşmektedir. Buna konsantrasyona bağlı sönümlenme veya kendiliğinden sönümlenme adı verilmektedir. Ev sahibi-konuk sistemleri veya dendrimerler verimli ışınım sistemleri üretmek için büyük oranda kullanılmaktadır [8], [64], [117].



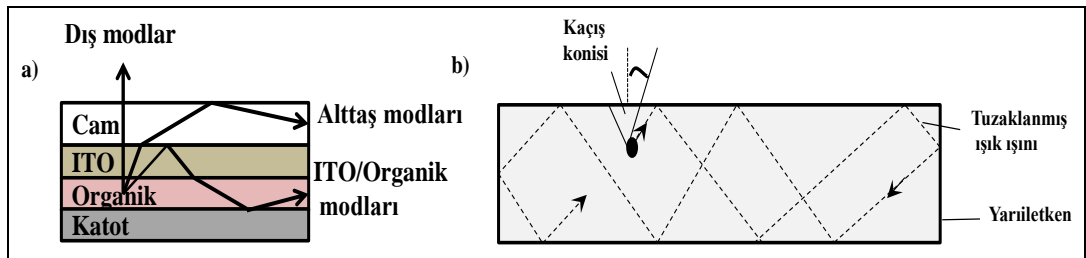
Şekil 2.21: OLED sistemlerinde enerji transferinin şematik görünümü.

Şekil 2.21'de OLED'lerin çalışma mekanizmasını özetleyen tablo görülmektedir. Elektron ve boşluk birleşerek organik tabakada kullanılan malzemeye göre üçlü ve tekli olarak eksiton oluşturmaktadır. Tekli eksiton floresans ışıklı ve termal, üçlü eksiton ise fosforesans ışıklı ve ışınımsız olarak uyarılmış

düzeyden alt düzeye inmektedir. Floresans ve fosforesans ışımalar da verimli ve verimsiz olarak bozunabilmektedir.

$\gamma \leq 1$  enjekte olan boşluk ve elektron arasındaki dengeyi kısacası birleşme olasılığının bir ölçüsüdür. Bu faktör bileşenleri, yük ileten tabakaların kalınlığının değişmesiyle ve L-J-V eğrilerine bakarak taşıyıcı enjeksiyonunun enerji bariyeri azaltılarak iyileştirilebilmektedir. Yük dengesi yüksek verim ve kararlı aygıt eldesi için çok önemlidir [171], [172]. İyileştirilmiş aygıt mimarisi dengeli taşıyıcı enjeksiyonları ve düşük çalışma gerilimi sağlamaktadır. Aşırı yük dengesiz enjeksiyona ve omik ısınmaya sebep olduğundan verimde düşme meydana getirmektedir, bu da aygıtın ömrünün kısılmasına yol açmaktadır.

Yukarıda da bahsedildiği gibi spin istatistiğine göre floresans OLED'ler için  $r_{ST}$  değeri %25'dir. Çalışmalar gerçek faktörün üçlü-üçlü yokolmasının tekli eksitona dönüşmesi nedeniyle daha yüksek olduğunu göstermiştir [118]-[121]. Bununla birlikte, izinli üçlü eksitonların ışıma bozunmasına bağlı olarak verimli elektro-fosforesans OLED'lerde eksiton kullanımıyla kıyaslanamamaktadır. Ağır metal çekirdeğine sahip olan katmanda üçlü durumlar tekli durumlarla spin-yörünge etkileşmesi sonucu karışmaktadır ve bu da üçlü eksitonların ışınımlı geçişine ve tekli eksiton durumundan üçlü eksiton durumuna sistemler arası geçişe olanak sağlamaktadır.



Şekil 2.22: a) Bir OLED yapısında dış, alttaş ve ITO/organik modların şematik görünümü b) Yarıiletkende TIR sonucu ışığın uzaklanması.

Aygıt içindeki ışık kayıpları ise tabakalardaki soğurulma, kırılma ve toplam iç yansıma (TIR) gibi fiziksel olaylardan meydana gelmektedir. Bu kayıpları en aza indirilmesi ışık eldesini arttırmaktadır. OLED'ler düzlemsel çok katmanlı yapılar olduğu için, aygıt içindeki fotonlar alttaştan çıkmadan önce farklı kırılma indislerine sahip tabakalarla karşılaşmaktadır. Şekil 2.22'den görüldüğü gibi arayüzlerde oluşan



TIR sonucu alttaş ve ITO/organik içinde tuzaklanan modlardan sadece küçük bir oranı aygıttan dışarıya ışık olarak çıkmaktadır.

Eşitlik 2.20'deki  $\xi$  bağlaşım verimi ise, aygıttan çıkan fotonun aygıt içinde oluşan fotona oranıdır. Klasik ışın optiği simülasyonlarıyla  $\xi$  bağlaşım verimini eşitlik (2.21)'deki gibi yüzey kaçış konisi üzerinden şiddeti integralleyerek ve yarı küresel ışınım oranını alarak elde edilmektedir;

$$\xi = \int_0^{\theta_c} \sin \theta d\theta = 1 - \cos \theta_c = 1 - \sqrt{1 - \frac{1}{n^2}} \approx \frac{1}{2n^2} \quad (2.21)$$

Burada  $n$  organik katmanın kırılma indisidir.

Yapılan çalışmalar, sadece içeride oluşan fotonların ~%20'sinin ön yüz doğrultusunda çıktığını göstermiştir [8]. Diğer çalışmalarda, ~%40-60'ının dalga kılavuzu ile ITO/organik katman arasına sıkıştığı ve ~%20-40'ının cam/hava arayüzündeki TIR'a bağlı olarak cam alttaş içinde tuzaklandığı gösterilmiştir [173], [174]. Bu durum OLED verimliliğini artıracak yöntemlerin uygulanmasını teşvik etmektedir.

Daha iyi ışık eldesi için uygulanan yöntemler üç ana kategoriye ayrılmaktadır.

- Işık yayan malzemede değişiklikler yapılabilir, (örneğin, ışık yayan yatay şekilde yönelimlenmiş dipollerin nüfusunu arttırmak [175]).
- ITO/alttaş yapısı veya arayüzünde değişiklikler yapılabilir [176]- [179].
- Hava/alttaş arayüzünde değişiklikler yapılabilir [180]-[183].

Yakın zamanda yapılan çalışmalar verimi etkilemek için yansıtıcı elektrotlarla kavite etkisinin ve plazmon modu bağlaşımını iyileştirmenin önemli olduğunu göstermektedir. ETL kalınlığını iyileştirmek, kaviteye bağlı kayıpları zararları hafifletmektedir ve dahası yüksek iletkenliğe sahip n-katkılı taşıma katmanı ile elde edilen J-V eğrisinden yararlanarak iyileştirilmiş aygıt verimliliği elde edilebilmektedir [184].

## 2.11.OLED'lerin Bozunması

OLED bozunma mekanizması iç ve dış kaynaklı olarak ikiye ayrılabilir. Atmosferdeki nem ve O<sub>2</sub> aygıtın bozunmasına sebep olan dış kaynaklı ana malzemeler olarak tanımlanabilmektedir. Burrows'un çalışması, N<sub>2</sub> atmosferinde yapılan basit cam enkapsülasyonunun OLED'lerin ömrünü iki kat uzattığı göstermektedir [185]. Schaer ise nemin oksijenden 1000 kat daha zarar verici olduğunu göstermiştir [186]. Deneysel olarak nem ve oksijene ayrı ayrı maruz kalan OLED'lerin yaşam ömrü ve mikroskopik ölçümleri yapıldığında, neme maruz kalan aygıtta oksijene maruz kalan aygıtta göre ışımaya yapmayan siyah nokta oluşumu 1000 kat daha fazladır. Oksijenin etkisi metal ve organik katmanların hacimsel olarak oksidasyonuna sebep olurken, nem elektrokimyasal reaksiyon ile H<sub>2</sub> yaratarak elektrodun yapraklanmasına sebep olmaktadır [188]. Nem ve oksijenden korumak için rulodan ruloya tekniği için bariyer filmleri geliştirilmiştir (Barix™). Bunlar, poliakrilat ve nem bariyeri sağlayan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> çoklu katmanlarından oluşmuş şeffaf ve esnek filmlerdir [187]. Enkapsülasyon tabakasının nem geçirgenliği 10<sup>-5</sup> g/m<sup>2</sup>/gün'den az olmalıdır. OLED'lerin oksijenden ve nemden en yüksek oranda korunabilmesi için güçlü bir enkapsülasyon yöntemi uygulanmalıdır. İyi bir enkapsülasyon ise ancak kullanılan enkapsülasyon yönteminin aygıtın performansına olumsuz yönde etkisi olmaması ve kullanılan enkapsülasyon malzemesinin nem ve diğer ortam koşullarından en az oranda etkilenmesi ile gerçekleşebilmektedir.

Enkapsülasyon uygulaması için çeşitli yöntemler mevcuttur. Organik tabaka üzerine atomik katman büyütme yöntemiyle; ince film halinde büyütülebilen inorganik materyaller (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), polimerler (poliakrilikler, PEN, poli(p-xylyene)) ya da bunların değişik kombinasyonları (organik/inorganik), UV-ışığı ile sertleşebilen polimerler veya reçineler ile enkapsülasyon yapılmaktadır [188]-[193].

OLED'lerde iç kaynaklı bozunma 1990'larda tanımlanmıştır. Organik ve metal atomlarının göçü [192], kimyasal reaksiyonlar sonucu yük tuzaklanması, parlıltı sönümlenmesi [193] ve termal etkileşimler sonucu morfoloji değişimi [194] iç kaynaklı bozunma mekanizmasına dahildir. OLED'lerde mevcut bozunma mekanizması tam olarak anlaşılmasına rağmen, OLED'lerin içsel bozulması, iyi malzeme kullanımı ve geliştirilmiş aygıt yapıları kullanılarak önlenmeye çalışılmaktadır.

## 2.12. ITO Alttaş Temizliği

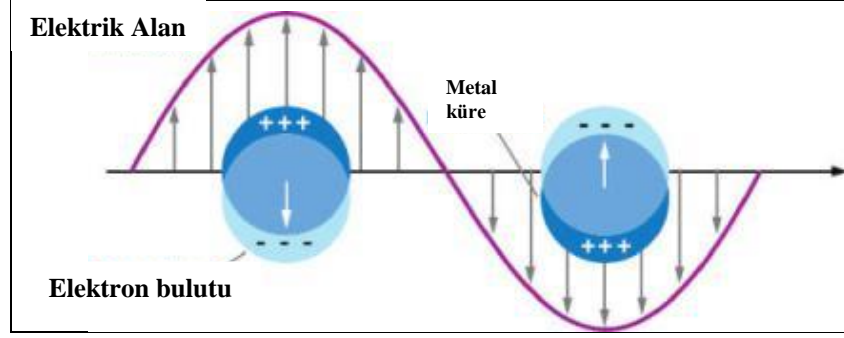
Yüksek elektriksel iletkenliği ve şeffaflığı nedeniyle ITO fotonik uygulamalarda sıklıkla kullanılmaktadır. ITO'nun yüzeyi ve yüzey özellikleri OLED'lerin veriminde ve EL karakteristiğinde oldukça önemlidir. Bu yüzden OLED'lerin daha yüksek performansla çalışabilmesi için ITO yüzeyinde bazı değişiklikler yapılması gerekmektedir [195]-[199]. ITO'nun iş fonksiyonu (~4.7 eV) HTL'nin HOMO seviyesiyle uyumlu olmalıdır ve böylelikle boşluklar verimli bir şekilde ışık yayıcı tabakaya enjekte edilebilmelidirler.

Oksijen plazma yöntemiyle ITO yüzeyinden hidrokarbon içeren bileşikler kaldırılarak ITO'nun iş fonksiyonu değiştirilebilmektedir [200]. Cacialli [201], bu yöntemle ITO'nun iş fonksiyonunu artırmıştır. Diğer gaz plazma yöntemleri ise yüzey iyileştirmede kullanılmaktadır [202]. Literatür çalışmalarında [144], [203], UV-Ozon kullanarak ITO'nun iş fonksiyonu 4.7 eV'den 5.0 eV'ye kadar yükseltilmiş ve HTL'nin enerji seviyesiyle daha uyumlu hale gelmiştir. Kimyasal işlem [204], mekanik parlatma, kendiliğinden oluşan tek katman kaplama [205], [206] ve tavlama süreçleri de [207]-[209] ITO yüzeyini iyileştirmek amaçlı kullanılmaktadır.

## 2.13. Hibrit (Organik/NP) OLED'ler

### 2.13.1. Yüzey Plazmonu

Yüzey plazmonu foton tarafından uyarılabilen, metal yüzeyinde oluşan elektronların toplu osilasyon hareketi olarak tanımlanmaktadır. Yüzey plazmonlarının varlığını ilk olarak 1957 yılında R.H. Ritchie öngörmüştür [210]. Daha sonra, takip eden yirmi yıl boyunca yüzey plazmonları kapsamlı bir şekilde çalışılmıştır. Şimdiye kadar yüzey plazmon olgusunun artırılmış yüzey Raman saçılması (SERS) ve Yüzey Plasmon Rezonans Spektroskopisi (SPRS) [211] gibi birçok uygulaması bulunmaktadır.



Şekil 2.23: Elektronlarla ışığın koherent ilişkisi sonunda yüzey plazmon oluşumu.

Metal NP'lerin yüzey plazmon rezonansı Şekil 2.23'te görülmektedir. Metaldeki serbest elektronlar malzeme boyunca rahatlıkla hareket edebilmektedirler. Metal NP boyutundan daha büyük dalga boylu foton ile etkileştiğinde ışığın frekansıyla aynı olacak şekilde elektronlar rezonans şartını sağlamakta ve duran dalga oluşmaktadır [212].

Genellikle bir malzemenin bağıl elektriksel geçirgenliği kompleks sayı olduğundan, sanal kısım yük taşıyıcıların malzeme içindeki hareketi sırasında enerji tüketen süreçlerini temsil etmektedir. Metal NP'nin ortalama serbest yolu elektronunkinden daha küçük ise (~50 nm altında ve gümüşte) enerji tüketme etkisi ve elektronun saçılma etkileri ihmal edilmektedir. Bu durumda eşitlik (2.22) ile verilen metalin frekansa bağlı bağıl elektriksel geçirgenliği Drude modeliyle açıklanmaktadır [213].

$$\varepsilon_m(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (2.22)$$

$$\omega_p^2 = \frac{ne^2}{\varepsilon_0 m} \quad (2.23)$$

Eşitlik 2.22 ve 2.23'te n elektron yoğunluğu, e elektrik yükü, m elektronun kütlesi ve  $\varepsilon_0$  boş uzayın bağıl elektriksel geçirgenliği,  $\omega_p$  metalin plazmon frekansıdır.

Elektron bulutunun çekirdekten uzaklaşmasıyla parçacık dipol moment sahibi olmaktadır. Artı-eksi yüklerin Colomb çekimi sonucunda geri çağırıcı kuvvetler oluşmaktadır. Küresel bir parçacığın kutuplanabilirliği için elektrostatiği kullanarak basit bir formül geliştirilebilir [214];

$$\alpha = 4\pi r^3 \frac{\varepsilon_m(\omega) - \varepsilon_d}{\varepsilon_m(\omega) + 2\varepsilon_d} \quad (2.24)$$

Burada  $\alpha$  kutuplanabilirlik,  $r$  küresel parçacığın yarıçapı,  $\varepsilon_d$  çevredeki dielektrik malzemenin bağıl elektriksel geçirgenliğidir. Eşitlik 2.24'te payda kısmı sıfır olduğunda kutuplanabilirlik parçacığın en güçlü optik cevabı olan maksimum değerini almaktadır (maksimum ışık söndürme etkisi). Bu, parçacığın farklı dalgaboylu monokromatik ışığa farklı optik cevabı olduğunu göstermektedir.

Camın kırılma indisi  $n=1.5$  ve  $\varepsilon_d=n^2=2.25$ 'dir. Altın NP'ler cam alttaşı içine yerleştirildiğinde yüzey plasmon rezonansı spektrumunda yeşil bölgeye denk gelen 520 nm ve  $\varepsilon_m=-4.5$  değerine sahip bölgede gerçekleşmektedir. Böylece altın koloit yeşil rengi soğurduğundan normalde yakut kırmızı renk vermektedir. Michael Faraday bu gözlemleyen ilk kişi olmuştur [215]. 1857 yılında ilk kararlı altın koloit süspansiyonunu hazırlamıştır ve orijinal örneklerinden bazıları hala Londra'da Faraday Müzesi'nde muhafaza edilmektedir [216]. Aslında 2000 yıl önce, Romalıların renklenme mekanizması hakkında hiçbir fikirleri yokken, renkli gözlük yapmak için metal NP'leri kullanmışlardır. Lycurgus kupası buna iyi bir örnektir, şöyle ki altın NP'lerin eşsiz saçılma ve soğurma özelliğinden dolayı kupa yeşil ışığı yansıtır ve yakut kırmızısını geçirir. Bir metal NP'nin yüzey plazmon rezonans spektrumu Maxwell denklemlerinden teorik olarak hesaplanabilmektedir. 1908 yılında Alman bilim insanı Gustav Mie ilk küresel partiküller için yüzey plazmon rezonans (SPR) spektrumlarını hesaplamıştır [217]. Daha sonra 1912 yılında Richard Gans, Mie teorisini geliştirerek küresel parçacıklar için hesaplama yapmıştır [218]. Şimdiye kadar, boyutu ne olursa olsun bir küresel parçacığın SPR spektrumlarının simulasyonu için Mie yöntemi kullanılmaktadır. Dahası, küresel, ortak merkezli küresel bir kabuk, küresel ve sonsuz silindir dışındaki geometrileri simüle etmek için, kesikli dipol yaklaşımı geliştirilmiştir. Prensip olarak, bu sayısal yaklaşım, rastgele bir geometriye sahip parçacıklara uygulanabilmektedir [219].

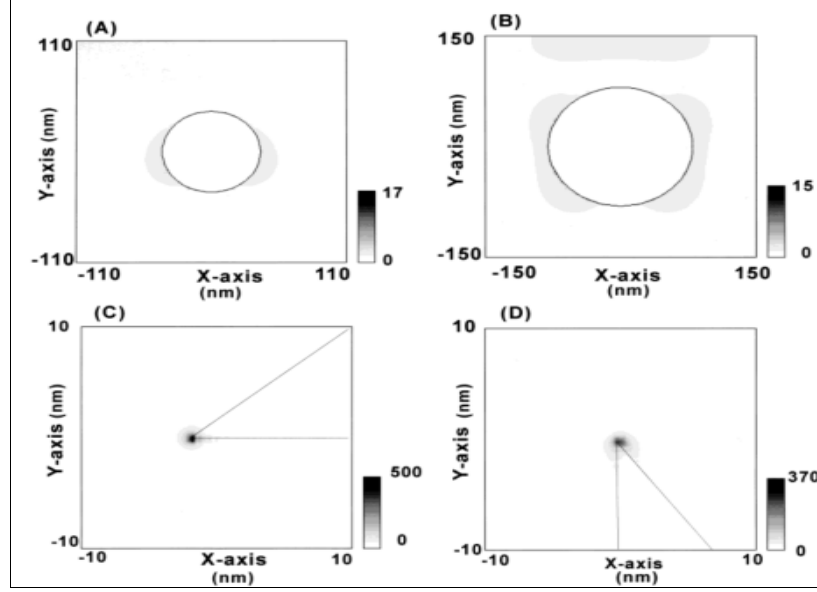
Yüzey plazmon rezonans teorisine dayanarak, metal NP'lerin SPR dalga boyu dielektrik ortamı çevreleyen parçacıkların kırılma indisini, geometrisini ve boyutunu değiştirerek kolayca ayarlanabilmektedir.

### **2.13.2. Metalle Arttırılmış Floresans**

Yüzey plazmon rezonansına ait çeşitli uygulamalar arasında, metalle arttırılmış floresans (MEF) olgusu, yüzey plazmon rezonansını kromofor lüminansının etki alanına eşleştirmesini sağlamaktadır. 1970'in ilk yıllarında, Drexhage ilk floresan yayılım yoğunluğunun ve bir kromofor ömrünün, ışık saçan merkezler ile metalik bir ayna arasındaki mesafeye bağlı olduğuna işaret etmiştir [220]. Daha sonra, 1980'lerin başında, Glass ve çalışma arkadaşları metal NP adalarının ve filmlerin yüzeyine tutunan boya moleküllerinin parlaklık yoğunluğu artışı gözlemlemiştir [221]. Pürüzlü metalik yüzeye tutunan boya moleküllerinin artan ışması, 2002 yılında Lakowicz ve çalışma grubu tarafından çalışılmıştır [222]. Biteen ve çalışma grubu, altın nano kürelerin SPR etkisinden dolayı kadmiyum sülfür (CdS) QD'ların optik soğurumunu arttırmışlardır [223]. Bu son on yıl içinde MEF uygulamalarıyla ilgili olarak, tıp ve biyolojik görüntüleme alanlarına da adım atılmıştır.

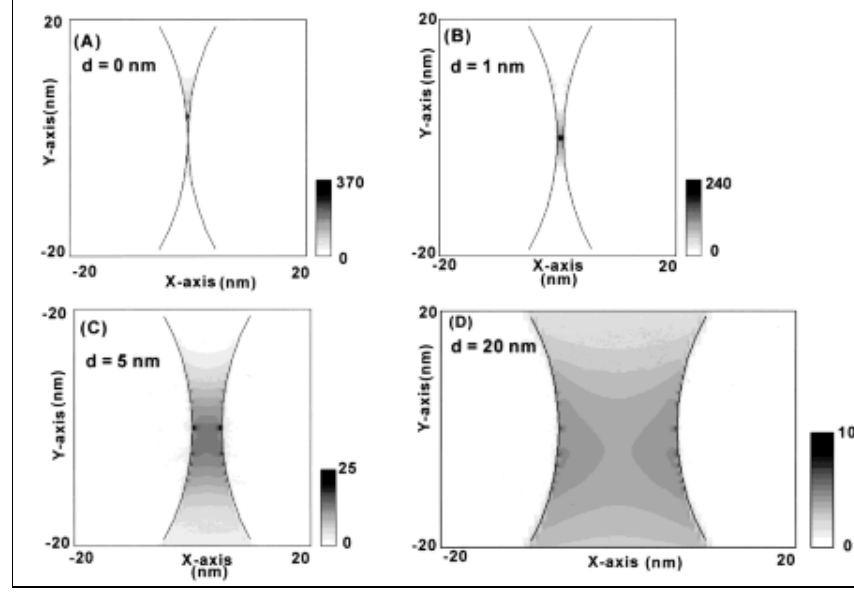
### **2.13.3. Yerel Elektrik Alanı Etkileyen Yüzey Plazmon Rezonansı**

Yerel elektrik alanı etkileyen yüzey plazmon rezonansı MEF olgusunu anlamak için önemli bir kavramdır. Futamata ve çalışma grubu SPR koşulunda gümüş NP'lerin yerel elektrik alan dağılımını "Sonlu Fark Zaman Bölgesi" yöntemi kullanarak simüle etmişlerdir. Bu yöntemle, verilen pozisyonlarda ve zamanda elektrik alanın sayısal çözümleri elde edilebilmektedir. Şekil 2.24'te farklı geometri ve boyuttaki gümüş parçacıklarının elektrik alanı simulasyonu görülmektedir [224]. İzole silindir gümüş yüzeyi üzerindeki yerel elektrik alan şiddeti 380 nm'de 15 kat artarken, 430 nm'de 500 kat artış gözlenmiştir. 430 nm, sağ açılı üçgen gümüş yüzeyi için yüzey plazmon rezonans dalgaboyudur.



Şekil 2.24: İzole gümüş parçacıklarının elektrik alanının bölgesel dağılımı a) silindir  $r=40$  nm, b) silindir  $r=80$  nm, c) simetrik sağ açılı üçgen  $80 \text{ nm} \times 40 \text{ nm}$ , d) sağ açılı üçgen  $80 \text{ nm} \times 40 \text{ nm}$ . Kutuplu ışık x eksenini ve y eksenini boyunca  $380 \text{ nm}$  kullanılmıştır.

Bu büyük artış etkisi üçgen parçacığın kenarlarıyla sınırlıdır. Şöyle ki; elektrik alan artışı uzak üçgen kenarından konum olarak uzaklaştıkça önemli ölçüde azalır. Elektrik alan artış etkisi üçgen parçacık için birkaç nm bir aralık içinde -ki bu aralığı silindir parçacık için  $10\text{-}20 \text{ nm}$  olarak genişletilebilir- ortadan kaybolmaktadır. Pratik uygulamalarda izole tek bir parçacıkla nadiren karşılaşıldığından daha karmaşık kümeleşmiş parçacık sistemi üzerinde teorik tahmin önem kazanmaktadır. Futamata ve çalışma arkadaşları, birbirine dokunan iki dairesel boru geometrili gümüş parçacıklar üzerinde bir simülasyon yaparak Şekil 2.25'te gösterildiği gibi elektrik alan artırma etkisi ile parçacıklar arasındaki boşluk genişliği arasındaki ilişkiyi incelemişlerdir. Birbirine dokunan parçacıkların maksimum elektrik alan artımı, bağlaşımlı yerel yüzey plazmon etkisi nedeniyle 370 kat olmuştur. Aradaki mesafe arttıkça, bağlaşımlı yerel yüzey plazmon etkisinin azalmasıyla artırma etkisi de azalmıştır. En büyük artış, mesafe  $1 \text{ nm}$ 'den az olduğunda gerçekleşmiştir. İki parçacık arası mesafe  $20 \text{ nm}$  olduğunda ise yerel elektrik alan artışı sadece 5 kat olmuştur.



Şekil 2.25: 40 nm yarıçaplı birbirine dokunan iki dairesel boru geometrili gümüş parçacıklarının elektrik alan dağılımının aralarındaki mesafeye bağlılığı a)  $d=0$  nm, b)  $d=1$  nm, c)  $d=5$  nm, ve d)  $d=20$  nm.

Forrest ve çalışma grubu Maxwell denklemlerini çözmek için iki boyutlu sonlu eleman çözümleri yoluyla, bir gümüş NP etrafındaki yerel elektrik alanı simule etmişlerdir [225]. Şekil 2.26 tek boyutlu silindir gümüş dizisi için alan dağılımını göstermektedir. Sınırlar elektrik alan yoğunluğunun artışı göstermektedir. Silindirler arasındaki boşlukta 12 kat alan yoğunluk artışı bulunmuştur. Sonuç olarak gümüş film üzerine büyütülen bakır ftalosiyanın (CuPc) soğurumu (dalga boyu 500 nm'den büyük) büyük ölçüde artmıştır.





Uyarma arttırımı: Metal yüzey plazmon rezonansı, yerel elektrik alanın artmasına neden olabilmektedir. Bir floresan molekölü bu güçlü elektrik alan bölgesine yerleştirilirse, ışığı soğurma katsayısı Fermi altın kuralına göre artmaktadır. Şöyle ki, molekölün bir seviyeden diğeri bir seviyeye geçiş olasılığı molekölün içinde bulunduğu elektrik alan kuvvetinin karesiyle orantılıdır. Bu nedenle, moleköl soğurumuna ek terim olarak  $E_m$  getirilir; bu da uyarım artışını sağlamaktadır. Floresan yayınımı ile ilgili olarak, bir metal NP varlığı iki ek terim getirmektedir. Bunlardan ilki  $\Gamma_m$  metal kaynaklı ışınımlı sönüm oranı ve ikincisi ise,  $k_m$  ışınmasız bozunma oranıdır.

Floresans sönümü: Metal kaynaklı ışınmasız bozunma oranı  $k_m$ , ışınımlı sönüm oranı  $\Gamma_m$ 'den baskın, yani  $k_m \gg \Gamma_m$  ise, metal ile olan kuantum verimi  $Q_m$  metalsiz kuantum verimi  $Q_0$ 'dan daha küçüktür. Bu da floresans sönümü olarak adlandırılır ve en sık görülen metal kromofor etkileşimidir.

Floresans arttırımı: Metal kaynaklı ışınmalı bozunma oranı  $\Gamma_m$ , ışınmasız sönüm oranı  $k_m$ 'den çok daha büyük, yani  $k_m \ll \Gamma_m$  ise, metal ile olan kuantum verimi  $Q_m$  metalsiz kuantum verimi  $Q_0$  ile kıyaslanabilir değere ulaşır. Bu da floresans arttırımı olarak adlandırılır.

Nitekim, bu etkiler metal kromofor etkileşimiyle bir arada olabilmektedir. Kromofor ile metal NP'lerin uyumuna bağılı olarak kromofor artırılmış ya da sönümlenmiş floresans sergileyebilmektedir. Burada kromofor ve metal NP arasındaki mesafe kromoforun floresansının kontrol edilmesinde çok önemli bir rol oynamaktadır.

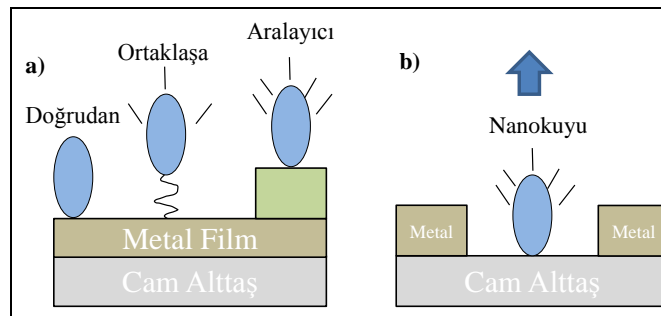
Bir floresans molekölü metal NP'lerin yakınında ise, NP'ler etrafında artırılmış yerel elektrik alan, uyarılmış haldeki kromofor elektronlarının alt seviyeye inmesiyle ışımaya yapmasını kolaylaştıracaktır. Böylece metal kaynaklı ışınmalı bozunmanın sebebini ve floresansın neden artırıldığı anlamak kolay olmaktadır. Bununla birlikte, kromofor metal NP'ye çok yakın mesafede ise, floresans büyük ölçüde sönümlenmektedir. Artırılmış yerel elektrik alan teorisine bakıldığında, bir moleköl metal NP'lere yakınlaştıkça, daha yüksek kuantum verimliliği ve ışımaya yoğunluğuna sahip olma eğilimindedir. Bu davranış deneysel gözlemler ile çelişmektedir.

Lakowicz uzaklığa bağılı ışımaya yorumlayarak ışımaya yapan plazmonlar (RP) kavramını geliştirdi [227]. RP modeline göre, metal ve dielektrik ortam arayüzünde eşleşen dalga vektörü ışığın soğurumundan ya da yansımından sorumludur. Kromofor metal NP'lere çok yakınsa, kromofor dipol tarafından uyarılan metal

yüzeyi üzerindeki elektron salınımları uzak alana yayılamamakta ve ısı olarak kaybolmaktadır. Çünkü dalga vektörü eşleşmesi artık mümkün olmamaktadır. Bu durumda, metal NP'ler kromofordan gelen ışığın enerjisini dağıtmaktadır ve ışımayı sönmülmendirmektedir. Ancak, şimdiye kadar ışıma sönmülmemesinden sorumlu ayrıntılı mekanizma hala tartışmalıdır. Jennings ve çalışma arkadaşları 1.5 nm çapında altın NP'den uzaklıktaki moleküler boyaların floresansının karakteristiğini mesafe ve enerjinin bir fonksiyonu olarak araştırmışlardır. Yapılan bu çalışmada, nanoyüzey enerji transferi olarak adlandırılan metal yüzeyine enerji transferinde, sönmü mekanizmasının baskın olduğu iddia edilmiştir [228]. Bununla birlikte, metal NP ile kromoforlar arasındaki uzaklık 7 nm'den daha az ise, ışımının sönmülmemesi makûldür. Bazı çalışmalarda 60 nm en büyük optimum bir mesafe olarak bildirilse de [229] kromoforlar metalik parçacıklardan ~10-30 nm uzaklığında iseler metalle artırılmış floresans oluşmaktadır [232],[230].

### 2.13.5.Bölgesel Ayrım ve Metalle Artırılmış Floresans

Kromofor ışımında metalik sönmüleme etkisi bilinen bir olaydır. Örneğin, mikroskopide 5 nm kalınlığında gümüş yüzeyler metal filmlerin yakın bölgelerinde ışığın yayınımmının sönmülmemesinde kullanılmıştır [231]. Metalle artırılmış floresans elde etmek amacıyla, metal NP'lerin elektrik alanında toplanmış bir kromoforu hareketsiz hale getirmek önemlidir ve böylelikle floresans yayınımmı uzak bölgelere iletilebilmektedir. Metalle artırılmış floresans ile ilgili Şekil 2.28'de görüldüğü gibi literatürde mevcut olan iki strateji bulunmaktadır.



Şekil 2.28: Floresans sönmülmemesini engellemek için yöntemler a) aralayıcı katman veya ortak katman yöntemi, b) nanokuyu yöntemi.

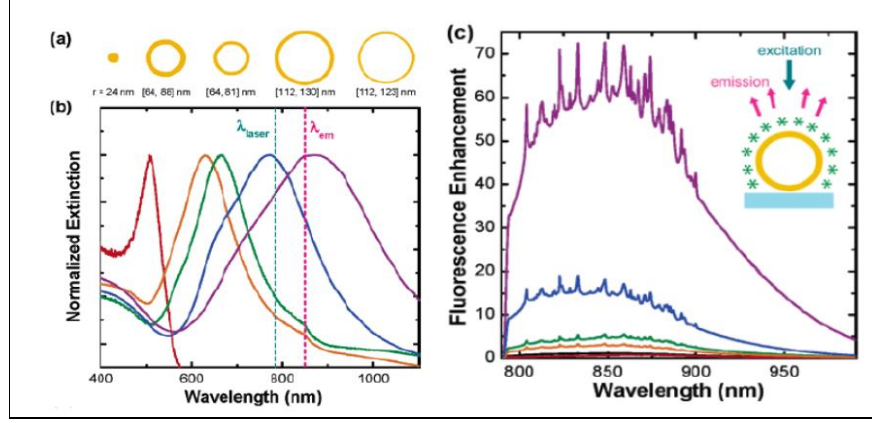
Bir aralayıcı parça kullanarak metal yüzeyden olan dikey mesafeyi güvence altına almak geleneksel bir yöntemdir. Çeşitli araştırma grupları bu yöntemi

kullanarak floresans sönümlenmesini engellemeyi başarmışlardır. Lakowicz ve çalışma arkadaşları bir gümüş adasından oluşan filmin üzerine siyanin boya türleri olan Cy3'ün ve Cy5'in mesafeye bağlı floresans artırma üzerine çalışmışlardır [236]. Yüzeyle olan mesafe biyotin ile işaretlenmiş sığır serum albümin (BSA) ve avidinin sırayla değişen tabakaları ile kontrol edilmiştir. İlk BSA-avidin tabakası uygulandığında Cy3 için floresans artırma faktörü 12 kata çıkmıştır ve Cy5 üzerine de benzer iyileştirme çalışmaları yapılmıştır ve bu çalışmalarda kromoforlar gümüş adası halindeki film yüzeyinden 9 nm uzaklıkta olduğunda optimum floresans artırma değerine ulaşmıştır.

Başka bir yöntem ise, nano boyutta yapılandırılmış metal bir film kullanarak yatay mesafeyi korumaktır. Shalaeve ve çalışma arkadaşları plazmonik antende artırılmış floresansı bildirmişlerdir [232]. Nanokuyu kalıbı elektron ışın litografisiyle kuvars alttaş üzerine yazılmış, ardından elektron ışını buharlaştırmacı ile altın büyütülmüş ve son olarak da rodamin 800, sol-jel işlemi ile nano anten sistemine dahil edilmiştir. Nano anten yapılarının çevresindeki yerleşik rodamin 800'den ölçülen şiddet, uzaktaki bir nano antenden gelen sinyallerle karşılaştırıldığında anlamlı bir artış göstermektedir; artış faktörü, dalga boyunun bir fonksiyonu olarak 20 ile 100 kat arasında değişmektedir.

### **2.13.6. Spektrumların Örtüşmesi ve Metalle Artırılmış Floresans**

Metal NP etrafındaki yerel elektrik alanın artırımı gelen ışığın uyardığı yüzey plazmonun dalga boyuna bağlı olduğundan, bir kromoforun floresans artırımı boya molekülü ve metal NP'nin yüzey plazmon rezonansı arasındaki spektral örtüşmeye bağlı olması beklenmektedir. Falicia ve çalışma arkadaşları floresans artırımını spektral örtüşmenin bir fonksiyonu olarak incelemiştir (Şekil 2.29) [233]. Altın nanokabuğun yüzey plazmon rezonans dalga boyu, iç ve dış çapı ifade eden  $[R1, R2]$  ile değiştirilerek ayarlanmış ve indosiyanın yeşili (ICG) boya ısıya dayanıklı polimer yardımıyla altın nanokabuğa bağlanmıştır.



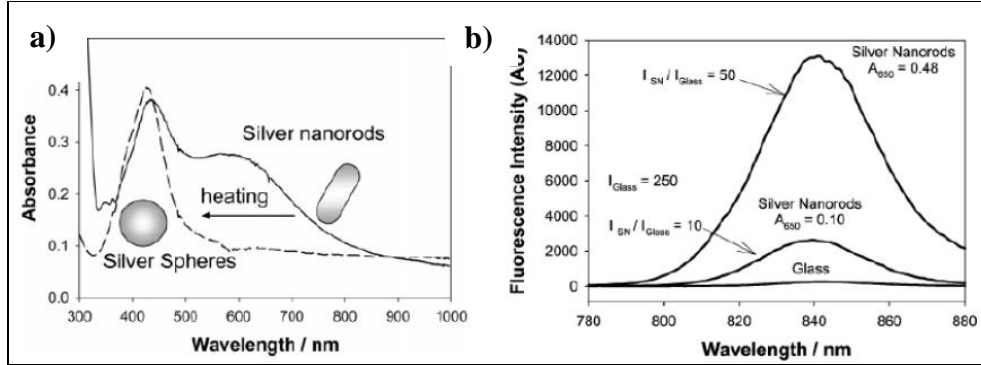
Şekil 2.29: Çalışmada bulunan sonuçlar, a) Farklı yapılarda altın koloit ve nanokabuk, b) a şikkında bulunan beş nano yapıların normalize sönümlenme spektrumu, c) ICG konjügasyonundan nanoyapılara olan floresans yayınıını.

24 nm çaplı bir nanoküre, ICG'nin floresansında hafif bir sönümlenme meydana getirmiştir. Nanokabuğun SPR'si ICG'nin sönümlenme dalgaboyuna ayarlanarak 15 kat alan şiddeti arttırımı elde edilmiştir. Nanokabuğun yüzey plazmon rezonansı ICG'nin maksimum yayını dalgaboyuna kaydırıldığında alan şiddeti 50 kat artmıştır. Yukarıdaki sonuçlar, metal NP'nin yüzey plazmon rezonansı kromoforun yayını spektrumuyla örtüşmesi maksimum olduğunda en iyi iyileştirmenin meydana geldiğini göstermektedir. Altın ve gümüş yüzey plazmon dalgaboyları görünür bölge aralığında olduğundan, metalle artırılmış floresans olayı yaygın olarak incelenmiştir [234],[235]. Sonuçlar görünür bölgedeki soğurum ve yayını ile kromoforlarla uyumludur. Ancak yaygın olarak kullanılan bazı floroforlar soğurur ve UV bölgede yayını yaparlar. Bu bağlamda, son zamanlarda Al ve Zn nano yapıli alttaşlar, kromofor floresansını, özellikle UV-mavi bölgesindeki, arttırmak üzere incelenmiştir. Ray ve çalışma arkadaşları 10 nm kalınlığında Al bir film üzerine 2-aminopürine ait 9 kat floresans artırımını bildirmiştir [236]. Aslan ve çalışma arkadaşları UV bölgesinde, yüzey plazmon rezonansı pikine sahip, çinko dokulu bir filmin özelliklerini incelemiştirlerdir. [237]. Sonuç olarak çinko filmi mavi renk aralığındaki yayını dalgaboyuyla kromoforların floresansının 8 kata kadar artmasına neden olmuştur.

### 2.13.7.Metalin Şekil Etkisi ve Metalle Artırılmış Floresans

Metal NP'lerin geometrisi yerel elektrik alanı güçlü şekilde etkilemekte ve parçacığın sahip olduğu keskin bir kenar, alanın aşırı şekilde artmasına neden

olabilmektedir. Böylece farklı parçacık geometrilerindeki metalle artırılmış floresans araştırmaları son on yılda hızlı bir şekilde artmıştır. Küre geometrisinin rezonans saçılmasına duyarlı olması nedeniyle, küresel olmayan NP'ler karanlık alan mikroskobu gibi biyomedikal tanı uygulamaları için daha uygundur [221].



şekil 2.30: Çalışmadan bulunan sonuçlar, a) Gümüş nano küre ve nano çubukların soğurum spektrumları, b) gümüş nano küre ve nano çubuklar tarafından artırılmış ICG floresansı.

Geddes ve çalışma arkadaşları şekil 2.30'da gösterildiği gibi gümüş nano küreler ve nano çubuklar tarafından ICG floresans artışı üzerine karşılaştırmalı bir deneysel çalışma bildirmiştir. Gümüş nano çubuklar cam alttaş üzerine dizildiğinde iki farklı yüzey plazmon rezonans piki göstermişlerdir. şekil 2.30'da görüldüğu üzere, 440 nm'deki pik enine rezonans ve 650 nm'deki boyuna rezonans pikidir. Yüzey üzerine nanoçubuklar düşük oranda ( $A_{650}=0.1$ ) dizildiğinde 10 kat floresans artışı gözlemlenmiştir. Dizilme yoğunluğu 0.48'e çıkarıldığında ICG floresans şiddetinde 50 kat artışa ulaşılmıştır. Yukarıdaki sonuçlara göre, geleneksel gümüş ada filme kıyasla düşük simetrik gümüş nano çubuklar ile kaplanmış bir yüzey metalle artırılmış floresans için daha umut verici olduğunu göstermektedir.

Corrigan ve çalışma arkadaşları Cy3, Cy5 ve floresin gibi çeşitli boya ların farklı hücre geometriye sahip gümüş parçacık dizileri kullanarak artırılmış floresans larını çalışmışlardır [238]. Gümüş parçacık dizileri elektron demeti buharlaştırma tekniği ile birlikte elektron demeti litografisi kullanılarak imal edilmiştir. İlk olarak, Silisyum üzerine (001) 25 nm  $Al_2O_3$ , yüzeye tutunmayı arttırmak ve yarıiletken alttaşlardan kaynaklanabilen floresans sönümlenmesini önlemek için büyütülmüştür. PMMA alttaşlar üzerine döne l kaplama ile kaplanmış ve elektron demeti litografisi farklı foto maskeler altında aşındırılmıştır ve gümüş

elektron demeti buharlaştırma yöntemiyle büyütülmüştür. Son olarak, istenmeyen gümüş kaldırma işlemi ile uzaklaştırılmıştır.

Yapılan çalışmada farklı şekillerdeki gümüş parçacık dizilerinin, boyaaların floresansına etkisini karşılaştırdığımızda üçgen şeklindeki tanecik dizisi kare diziyeye kıyasla düşük simetrisi nedeniyle daha yüksek bir geliştirme faktörü böylelikle büyük bir alan artırması sağlamıştır. Ayrıca, Cy3 floresan artırma etkisi Cy5'inkinden önemli ölçüde daha fazladır ve bunun da iki boyanın yayınım spektrum farklılığından kaynaklandığı bilinmektedir. Cy3'ün sarı ışık yaydığı bilinmektedir, ancak Cy5'in yakın kızılötesi bölgede yayınımı yoktur. Yapılan çalışmada üçgensel ve kare gümüş tanecik dizilerinin sönümlenme spektrumları yer almamasına rağmen ve normalde gümüş NP'lerin yüzey plazmon rezonans dalga boyu görünür bölgede yer aldığından Cy3'ün yayınım spektrumu ile daha iyi örtüştüğünden daha yüksek floresans artırımına neden olmaktadır.

### **2.13.8.Metal NP Civarındaki Moleküllerin Enerji Transferi**

Enerji iletimi her yerde ve her zaman olabilen bir fiziksel olaydır. Molekülün, atomun veya bir kuantum noktacığının foton tarafından indüklenerek elektronik olarak uyarılması sonucu enerjisini Bölüm 2.7.5'te anlatıldığı gibi foton yayarak ışımalı şekilde (ışımalı soğurum), dipolü indükleyerek ışımasız şekilde (FRET) veya elektron değişimi yaparak (DET) iletebilmektedir. Bir verici molekülün foton yayması ve bu fotonun alıcı molekül tarafından soğurulması ile enerji transferi oldukça açıktır. Ancak, bir enerji transferi mekanizması daha vardır [239]. Verici molekülün kuantum verimi çok düşük olduğu zaman bile, enerji iletim veriminin 1 olduğu gösterilmiştir. Bu gözlemlerin arkasındaki mekanizma Işımasız Rezonans Enerji Transferi, FRET (veya RET) olarak bilinmektedir. Bir yandan, FRET rolünü anlamak için bitkilerde ve bazı bakterilerde [240]-[242] yüksek verimli ışık hasat yetenekleriyle enerji depolamada aynı süreçleri taklit ederek yapay olarak etkili kaynaklar olabildiğini gösteren kapsamlı araştırmalar yürütülmüştür. Öte yandan, 'spektroskopik cetvel' [243], Langmuir-Blodgett'in (LB) ara tabaka yapıları inceleme [244], ultra duyarlı moleküler görüntüleme [245] vb. gibi uygulamalar vermiştir. RET mekanizması tam anlaşılmasına rağmen, plazmonların aracılık ettiği RET sayısız uygulamaları beraberinde getirmiştir. Plazmonlar bir metal/dielektrik arayüzünde pozitif yüklü iyon çekirdek üzerinde periyodik olarak

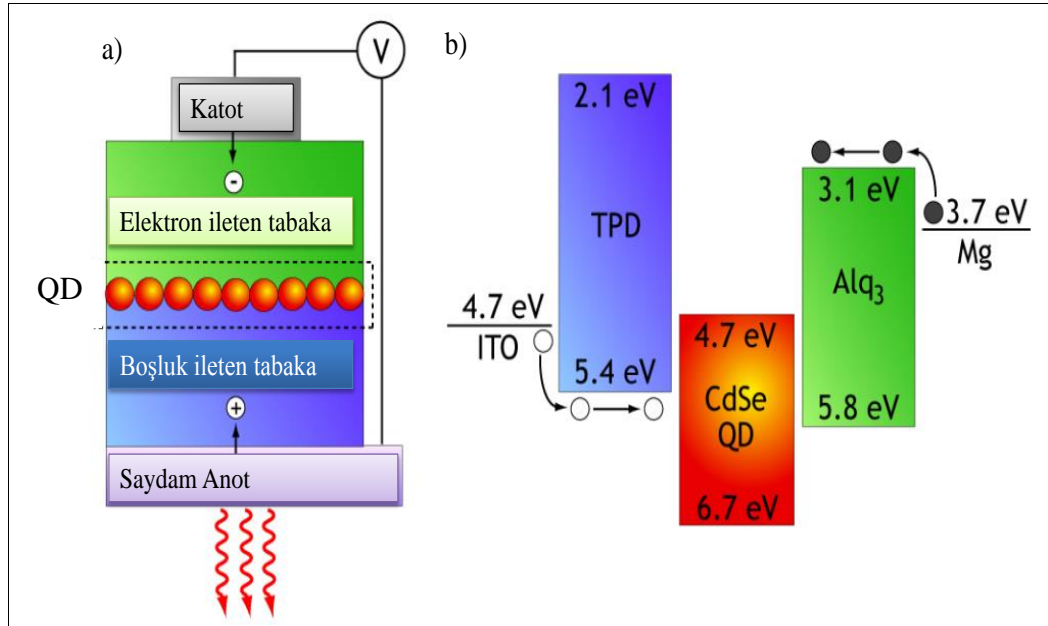
salınan elektronlardır. Nanoparçacıklarda oluşan plazmonlar yerleşik yüzey plazmonları (LSP) olarak bilinmektedir. LSP rezonansı (LSPR) parçacık yüzeyi yakınında elektromagnetik şiddet artışından sorumludur. LSPR gelişmiş yüzey Raman saçılması (SERS) [246], [247] ve yüzey/metal geliştirilmiş floresan spektroskopisi (SEF/MEF) [248] gibi yöntemler için avantajlı olduğunu kanıtlamıştır. Moleküller, parçacıkların biriktiği boşluklardaysa rezonans durumunda uyarılan NP ile Raman sinyali  $10^6$ - $10^{11}$  [249],[150] kat yükseltilebilmektedir [251]. Aslında antenin optik bir eşdeğeri gibi mod yoğunluğu birikim yapısını kontrol ederek değiştirilebilmektedir [252]. Bu antenler, OPV, LED ve OLED'ler için verimlerin artırımında kendilerini kanıtlamışlardır. Şu anda, OPV aktif malzemesi bakımından, güneş spektrumunun tamamını kapsayan geniş soğurum spektrumuna sahip olmadığından, ticari anlamda iyi bir başarı elde etmede dezavantaja sahiptir. Bu nedenle ince film OPV'ler için, LSPR ve yüzey plazmon polariton (SPP) ve metal nano yapıların saçınım özellikleri güneş hücrelerinde elektron-boşluk çifti oluşturmak için daha fazla ışık yakalanmasını geliştirmek için kullanılmaktadır [253]. Silikon gibidolaylı band aralığına sahip malzemede nano parçacığın yakınında oluşan yüksek momentumlu alanın uyarılmış elektron-boşluk çiftleri oluşmasına yardımcı olduğu bildirilmiştir [254]. OLED'lerdeki dezavantajı ise oluşan eksitonların dörtte üçü genellikle ışımasız olan üçlü durumdadır. Hücrelere NP eklenmesiyle tekli ve üçlü durumun ömrünü azaltmaktadır. Bu nedenle, üçlü durumdan kurtularak eksiton birleşmesi meydana gelmektedir. Böylece aygıtın verimi artmaktadır. OLED'lerde başka bir dezavantaj SPP aracılığıyla ışımanın elektrotlarla bağlaşımıdır. Gümüş nano adalar ile elektrot dokulandırarak SPP'nin uzak alan ışımasını yapması sağlanabilmektedir [255]. Bu alandaki diğer buluşlar, plazmonik dalga kılavuzlarını [256], plazmonik lazeri [257] ve plazmon odaklamayı [258] kapsamaktadır.

Nanoteknolojideki gelişmeler sayesinde, hali hazırda sinyal gürültü oranı yüksek olan dedektörler ve diğer yüksek hassasiyetli elektronik cihazlar mevcuttur. Tek bir metal NP'ye bağlı moleküller arasındaki enerji aktarım mekanizmasının incelenmesinin amacı moleküller arasındaki enerji göçünde metal parçacığın rolünü anlamaktır. Moleküler dipollerle enerji iletimi, polarize olmuş ışınım düzleminin değişmiş yönlendirmesi şeklinde uzanmaktadır. Aynı nedenle, bir parçacık/parçacıklar kümesine bağlı boya moleküllerinin zaman çözömlü ışınım yoğunluğu ve anizotropi çalışmaları yapılmıştır.



### 2.13.9. Kuantum noktalı hibrid OLED (QD-OLED)

Bir hibrid (inorganik/organik) QD-OLED hem organik molekülleri içeren hem de QD gibi inorganik parçacıkları veya katmanları içeren OLED yapısındadır. Hibrid OLED'ler (QD-OLED) ilk kez ışık yayıcı tabaka olarak polimer-QD karışımları, ITO anot ve metalik katot arasında kaplanarak gerçekleştirilmiştir [259]. Bunlar, elektrotlar arasında boşluk ileten tabakanın üzerine çok katmanlı QD büyütülmesiyle meydana gelen aygıtlardır. Bu aygıtlarda koloidal QD'ları çevreleyen organik bağlar QD'ları izole etmesi nedeniyle QD'lar arası yük taşınması zayıflamaktadır ve bu da aygıt verimini düşürmektedir [260]. Daha sonra Şekil 2.31'de gösterildiği gibi, sıkı olarak dizilmiş tek tabaka QD ışınması, TPD (HTL) ve Alq<sub>3</sub> (ETL) arasında kaplanarak gerçekleştirilmiştir [261]. Bu aygıt %0.5 EQE değerine ve EL spektrumunda dar bir QD emisyonuna sahiptir. Bu QD-OLED tasarımı, organik yarıiletken filmler aracılığıyla verimli yük taşınması sağlamaktadır ve QD'lar arası iletim katkısını en aza indirmektedir.

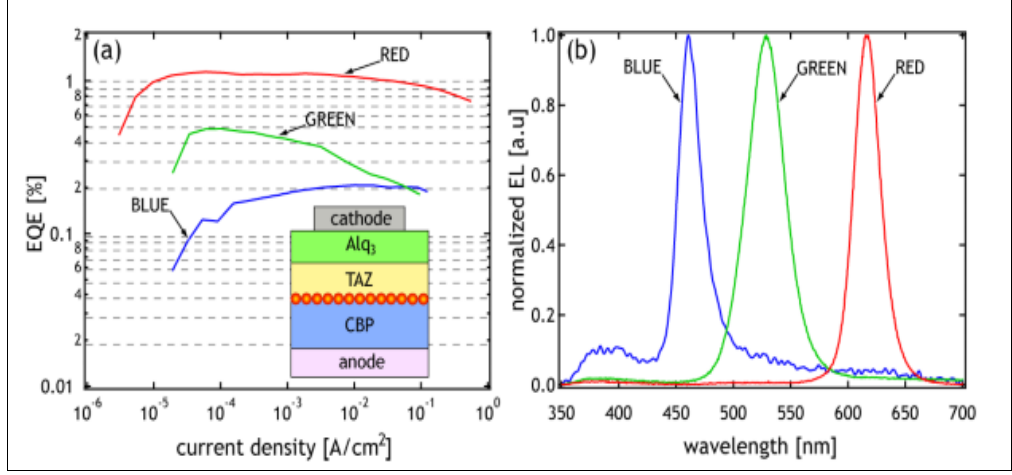


Şekil 2.31: Deneysel çalışmanın bir özeti, a) QD-OLED şematik aygıt yapısı, b) QD-OLED'e ait band diyagramı QD bandları Efros ve çalışma arkadaşlarının tanımladığı model kullanılarak belirlenmiştir.

Bu aygıtta boşluklar ITO'dan TPD'ye ve elektronlar Mg:Ag katottan Alq<sub>3</sub>'e enjekte olurlar. Elektron ve boşluklar QD'lerin olduğu TPD/Alq<sub>3</sub> arayüzüne gelirler. Tek katman QD civarında gerçekleşen muhtemel birkaç işlem: (1) elektronlar ve

boşluklar eksitonlar oluşturmak üzere dar QD ışınımı yaratmak için ışınımsal olarak tekrar birleşerek QD'a enjekte olabilirler; (2) elektron ve boşluklar TPD ve Alq3 filmlerinde karşılaşarak organik moleküllerde eksiton oluşturabilirler; (3) kırmızı QD'dan daha yüksek enerjilere sahip (Şekil 2.31) TPD ve Alq3'te oluşan eksitonlar QD'lara giderek orada tekrar birleşebilirler.

QD'ların dar EL spektrumları nedeniyle QD-OLED'ler elektrolüminesans veren ekran uygulamaları için ilgi çekici bir alternatif olmuştur. İlk QD-OLED'lerde kırmızı ve sarı ışık yayan CdSe/ZnS çekirdek-kabuk yapıları QD'lar kullanılıyorken, görüntüleme uygulamalarında gerçek kırmızı-yeşil-mavi renk çözünürlüğü gerekmektedir. Yeşil ve mavi QD-OLED'lerin aygıt tasarımı önemli bir bilimsel çalışma haline gelmiştir. Yüksek ışık yayma verimine sahip ZnSe/CdSe/ZnS çekirdek-çift kabuk yeşil QD'lar [262],[271] ve CdS/ZnS çekirdek-kabuk QD'lar [272] için yeni sentetik prosedürler geliştirilmesine rağmen (geleneksel CdSe/ZnS çekirdek-kabuk QD'lar 400-550 nm arasındaki aralıkta daha az verimlidirler), kırmızı QD-OLED için EQE değeri %2'ye ulaşırken [263],[264], yeşil QD-OLED'lerin EQE verimlilikleri maksimum %0.5'e [265] ve mavi QD-OLED'lerin EQE maksimum %0.2'ye [266] ulaşmaktadır. Ayrıca, Şekil 2.31'de aygıt yapısı görülen yeşil ve mavi QD-OLED'de baskın olan Alq3 emisyonunu önlemek için QD üzerine bir boşluk bloke tabakası olan 3,4,5-trifenil-1,2,4-triazol (TAZ) kaplanması gerekmektedir. Boşluk engelleyici tabaka eklenmesiyle mavi ve yeşil QD-LED'lerin renk saflığı artmış fakat kırmızı ve sarı için verimler %1'e düşmüştür [267],[268]. Bazı araştırmalarda QD-OLED'lerde çoklu QD tabakalarının kaplanmasıyla yeşil ve mavi ışığa için renk saflığı başarılmıştır [272], [269]. Bu çabalar sonucunda bazen yüksek parlaklıkta aygıtlar üretilirken, aygıtlar yüksek çalışma gerilimlerinin ve bunun sonucunda düşük güç verimliliğinin yanı sıra değerli olan QD malzemesinin kötü kullanımına neden olmaktadır. Özgün, çözücü içermeyen QD biriktirme teknikleri geliştirilmesi malzeme seçeneklerinde artan bir esneklik sağlamıştır [270], [276]. Geniş band aralığına sahip boşluk ileten CBP malzemesi mavi QD-OLED'lerin renk saflığını ve verimini arttırmıştır. Üretim tekniklerindeki ve aygıt tasarımındaki ilerlemelere rağmen, kırmızı, yeşil ve mavi QD-OLED'lerin EQE değerleri arasındaki fark QD-OLED literatüründe de devam etmiştir. Şekil 2.32'de kırmızı-yeşil-mavi QD-OLED'lerin EQE ve EL spektrumunu göstermektedir.



Şekil 2.32: a) Kırmızı, yeşil ve mavi QD-OLED’lerin aygıt mimarisi ve EQE-J grafiği, b) normalize EL spektrumları.

QD ışınımının fiziksel mekanizmalarını anlamak yüksek performans eldesi için QD-OLED tasarımı önemlidir. QD-OLED’ler için fabrikasyon yöntemleri yaygın olarak çalışılırken, QD-OLED’lerin temel çalışma mekanizmaları yeterince anlaşılammıştır [276]. Örneğin, farklı renlerdeki QD-OLED’lerin performanslarındaki büyük farkların kökenlerini bulmak gerekmektedir, çünkü bu teknolojinin kabulünden bu yana, görüntüleme uygulamaları için kırmızı, yeşil ve mavi piksel benzer verimliliğe sahip olmaları gerekmektedir. QD’ların emisyonunun dar EL spektrum özelliği aslında aygıtın içinde oluşan tüm eksitonların QD çevresinde birleştiğini göstermektedir. QD-OLED’lerde eksiton oluşma bölgelerinin konumu tartışmalıdır [276]. Dar QD-OLED spektrumlarını açıklamak için iki ana mekanizma ileri sürülmüştür. Bunlardan ilki, eksitonlar QD çevrelerinde organik yük taşıyıcı tabakalardan doğrudan yük enjeksiyonu yoluyla oluşturulmaktadır; ikincisi ise eksitonlar organik filmlerde oluşturulmakta ve daha sonra QD’lara ışınımsız olarak transfer edilmektedir.

## 3.DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 3.1.Giriş

Bu tez çalışmasında, konjuge polimerlerin ışık yayıcı katmanda kullanılması hedeflendiğinden, ilk çalışmada Bölüm 2, Şekil 2.2b'de kimyasal yapısı görülen MEH-PPV ( $M_n \sim 40.000-70.000$ ) polimeri ve Şekil 3.1.'de kimyasal yapısı görülen fluoren bazlı kopolimer aygıtlarda ışık yayıcı tabakada kullanılmıştır.

Yaygın kullanımı ve katı hal morfolojinin foto-fiziksel duyarlılığı nedeniyle ışık yayan tabakada MEH-PPV sıklıkla kullanılmıştır. Çoğu PPV türevlerine [271] benzer şekilde, polar olmayan MEH-PPV zincirleri batırarak-kaplama (dip coating), dönel kaplama ve yazıcı ile kaplama [272] gibi çözültiden işleme tekniklerinin kullanılmasına uygundur. Toluene, klorobenzen ve ksilen [273a,b] gibi aromatik çözücüler içinde kolaylıkla çözünebilmektedir.

Bu tez çalışmasında boşluk enjekte eden tabaka olarak Heraeus Clevis GmbH'den satın alınan PEDOT:PSS ve Sigma Aldrich'ten temin edilen MEH-PPV kullanılmıştır.

İlk çalışmada aygıtın boşluk ileten ve ışık yayan tabakasına farklı konsantrasyonlardaki metal ve yarı iletken NP'ler ( $TiO_2$  ve Ag NP) katılarak aygıt performansına etkileri araştırılmıştır.

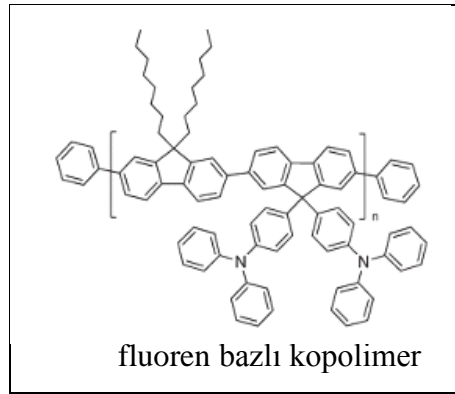
İkinci çalışmada ışık yayıcı tabaka olarak sentezlenen floren bazlı kopolimer CdSe/ZnS QD (~5.2 nm) ile çeşitli oranlarda katkılanarak aygıtın optiksel ve elektriksel özellikleri incelenmiştir.

Üçüncü çalışmada imal edilen IBOLED'lerde EIL olarak sol-jel yöntemiyle sentezlenen ZnO NP/alkol çözülteleri dönel kaplama yöntemiyle kaplanmıştır. Aygıt performansına bakılarak ZnO NP konsantrasyonunun, tavlama süresi ve sıcaklığının optimum değerleri belirlenmiştir. Ayrıca farklı çözücülerde hazırlanan ZnO NP'nin şekil etkisinin tersinir OLED yapısına etkileri tartışılmıştır.

Dördüncü çalışmada biyolojik olarak sentezlenen altın NP'ler HTL (PEDOT:PSS) içine katılarak hibrit yapı elde edilmiş ve aygıtın karakteristik özellikleri incelenmiştir. Ek olarak ultra ince gümüş tabaka ETL olarak kullanılarak aygıtın performansına etkileri incelenmiştir.

Beşinci çalışmada ise Nikel nanometre ölçeğinde cam alttaş üzerinde büyütülerek ITO yerine alternatif olarak kullanımı aygıtın performans değerlerine bakılarak tartışılmıştır.

Tüm çalışmalarda, dönel kaplama hız koşullarına bağlı olarak ve OLED'in emisyon rengi, EL verimliliği ve parlıltı değerini etkileyen katman kalınlıkları optimize edilmiştir. Ek katmanlara bağlı olarak aygıtın çalışma gerilimini azaltmak ve parlıltı değerini arttırmak için araştırmalar yapılmıştır. Tabakaların kalınlığını profilometre ile ölçülerek kalınlığın yük taşıyıcıların dengesini nasıl etkilediğini belirlenmiştir. AKM ölçümleri filmin morfolojisi incelemek, yüzey topoğrafya ve aritmetik ortalama yüzey pürüzlülüğü araştırmak için kullanılmıştır. Çünkü katmanlar arası pürüzlülük tabakalar arasındaki yük transferini etkilemektedir.



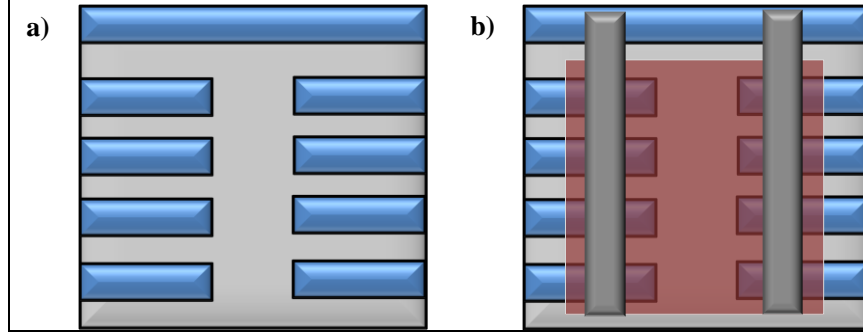
Şekil 3.1: Deneysel çalışmada kullanılan kopolimer.

Tezin amacı nanoparçacıkların OLED'lerin performansına etkilerinin araştırılması olduğundan nanoparçacıkların hangi katmanda nasıl bir etkiye yol açtığı sorusu cevaplanacaktır.

Bu tez çalışmasının ilk kısmında üretilen aygıtların parlıltı-gerilim, verim-akım yoğunluğu, EL spektrumu gibi veriler ölçülmüş ve elde edilen grafikler yorumlanmıştır. Bu verilerin incelenmesinde OLED'in çalışma prensibi ve amacı dikkate alınmıştır. Düşük gerilimde yüksek parlıltı ve yüksek verim elde etmek amaçlanan hedeftir. Yapılan bu çalışmalar uluslararası dergilerde yayınlanmıştır [33]-[36].

### 3.1.1. Alttaş Temizliği

İmal edilen aygıtların hepsinde, Visiontek Systems'den satın alınan, önceden modellenmiş ve Şekil 3.2a'da görülen ITO kaplı 1x1 inç kare büyüklüğündeki cam alttaşlar kullanılmıştır. ITO tabakası kalınlığı 120 nm, elektriksel direnci 12  $\Omega$ /sq, 550 nm'de optik geçirgenliği %89 ve sıcaklık dayanımı 450  $^{\circ}$ C'dir.



Şekil 3.2: a) Modellenmiş ITO kaplı 1x1 inç kare alttaş, b) organik katmanlar ve metal kaplanmış aygıt.

Organik katmanların kaplanmasından önce, ITO kaplı alttaşlar aseton, deterjan, deiyonize saf su, izopropil alkol ile 15'er dakikalık adımlarla ultrasonik banyoda temizlenmiştir. Daha sonra, alttaşlar nitrojen ( $N_2$ ) gazı ile kurutulup üretime hazır hale getirilmişlerdir. Yapılan alttaş temizliği ile ITO yüzeyinde kalan organik kirleticiler kaldırılabilmektedir.

### 3.1.2. Aygıt Katmanlarının Büyütülmesi

Bu tez çalışmasında boşluk enjekte eden tabaka olarak Heraeus Clevios GmbH'den satın alınan PEDOT:PSS ve Sigma Aldrich'ten temin edilen MEH-PPV kullanılmıştır.

İlk çalışmada PEDOT:PSS içerisine Sigma Aldrich'ten temin edilen  $TiO_2$  NP (~21 nm) ve sentezlenen Ag NP'ler katılarak aygıt performansına etkileri araştırılmıştır.

İkinci çalışmada ışık yayıcı tabaka olarak sentezlenen floren bazlı kopolimer kullanılmıştır ve Sigma Aldrich'ten temin edilen CdSe/ZnS QD (~5.2 nm) ile çeşitli oranlarda katkılanarak aygıtın optiksel ve elektriksel özellikleri incelenmiştir.

Üçüncü çalışmada imal edilen IBOLED’lerde EIL olarak ZnO NP/alkol çözeltileri Şekil 3.2b’de görüldüğü şekilde kaplanmıştır.

Dördüncü çalışmada ise biyolojik olarak sentezlenen altın NP, PEDOT:PSS içerisine katılarak hibrit yapı elde edilmiş ve ayrıca ETL katmanı olarak ultra ince gümüş katman eklenerek aygıtın karakteristik özellikleri incelenmiştir.

Deneyleerde kullanılan MEH-PPV polimeri ve floren bazlı kopolimer sırasıyla 8 mg/ml olacak şekilde toluen:1,2 diklorobenzen çözücüsü ile 1:3’lük olacak şekilde ve 5mg/ml olacak şekilde toluen çözücüsü ile hazırlanmıştır. Kaplama işlemleri öncesinde PEDOT:PSS 0.45 µm Millipore PVDF, MEH-PPV ve kopolimer 0.45 µm Millipore PTFE filtreleri ile süzölmüştür. Çözeltisi hazırlanan malzemelerle elde edilcek filmin kalınlığı, döndürme hızına, dönüş süresine ve çözelti konsantrasyonuna bağlıdır. Uygun döndürme hızı süresinin bulunması için bir dizi ön çalışma yapılmıştır ve aygıt performansına göre kaplama hızı ve süresi belirlenmiştir. PEDOT:PSS tabakası atmosfer ortamında kaplanmıştır. Bu işlemin ardından filmin yüzeyinin homojen ve pürüzsüz hale gelmesi için yaklaşık 120°C’de 15 dakika ısıl işlem uygulanmıştır. Bu işlem tabakanın direnci, yüzey pürüzlülüğü ve omik kontak kısacası aygıt performansı açısından önemlidir [274]. Daha sonra ışık yayan organik katmanın daha önceden belirlenen optimum şartlarda kaplanması, ince filmin oksijen ve nemden etkilenmesini engellemek amacıyla Şekil 3.3’te görölen eldivenli kutu içerisinde azot gazı ortamında yapılmıştır.



Şekil 3.3: OLED yapımında kullanılan eldivenli kutu.

Işık yayan katmanın da kaplanması ardından, filmin yapısının daha düzgün hale gelmesi ve organik katman içinde kalan çözücünün buharlaşması için yaklaşık 120°C'de 5 dakika boyunca tavlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Filmin yapısını etkileyen en önemli işlem tavlama sıcaklığı ve tavlama süresi olduğu için bu iki parametreye dikkat edilmesi gerekmektedir [275].

Küçük molekül kaplamak için vakum altında termal buharlaştırma yöntemi kullanılmıştır. Bu tezdeki ikinci ve dördüncü çalışmada kullanılan, iyi bir ETL olan TPBi küçük moleküllü LumTec firmasından alınmıştır. TPBi  $10^{-6}$  mbar vakum altında yaklaşık 350°C 'de 1.0 kÅ/s hızında ışık yayıcı katman üzerine kaplanmıştır. OLED'in yapım aşamasının son kısmı olan katot kaplama işlemi bir vakum altında bulunan termal buharlaştırma sistemi ile yapılmıştır. Bu kaplama işlemi sırasında en yüksek vakum düzeyi, kaplanacak malzemenin saflığı ve buharlaştırma sisteminin tasarımı önem taşımaktadır. Katot malzemesi olarak kullanılan Ca (% 99) 0.5 kÅ/s, Al (% 99.99) 3.0 kÅ/s, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (< % 99) 2.0 kÅ/s hızında kaplanmıştır. Ca, Ag (%99.99) ve Al Kurt J.Lesker firmasından, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (< % 99) Aldrich firmasından satın alınmıştır. Bu kaplama işlemi için, mekanik ve turbo moleküler pompa barındıran bir vakum sistemi kullanılmıştır. Termal buharlaştırma yönteminde film kalınlığı ve kaplama hızı sistemin içinde yer alan kuvars kristal sensörü ile belirlenmiştir.

### **3.1.3.Enkapsülasyon**

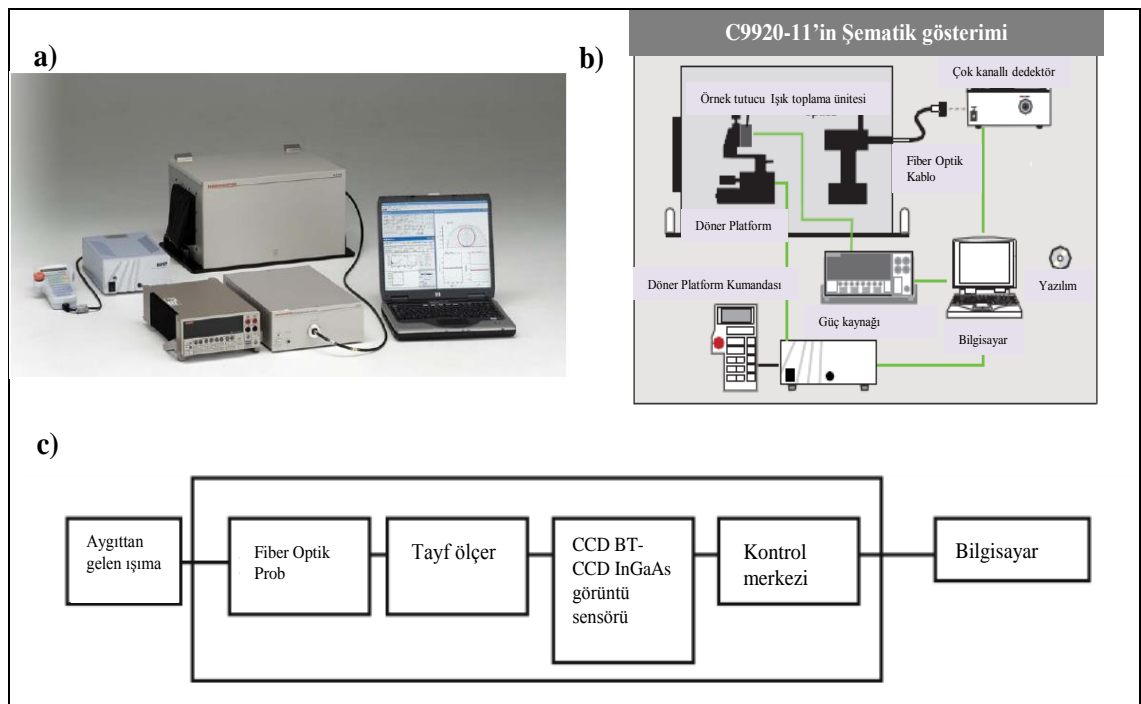
Yapımı tamamlanan aygıtın, metal ve organik katmanlarının oksijenden ve nemden etkilenmesini mümkün olduğunca en aza indirebilmek için, üretilen aygıtın enkapsülasyonu önemlidir. Bu tez çalışmasında epoksi reçine yüzeye damlatıldıktan sonra cam ile kapatılıp, UV ışınları ile reçinenin kemikleşmesi sağlanmıştır. Epoksi reçineleri temelde polieterlerdir. Başlangıç maddeleri ve içlerinde epoksi grubu taşıdıkları için bu isimle anılırlar. Epoksi reçinesi genel olarak epiklorohidrin ile bisfenol-A'nın yoğunlaşma reaksiyonu sonucu elde edilir. Isı altında yoğunlaşma reaksiyonu ile ya da UV altında katyonik polimerizasyon reaksiyonu ile tepkimeye girer ve çapraz bağlı (termoset) polimer oluştururlar. Bu polimerler, kritik bir sıcaklığın üzerinde kalıcı olarak, (polimer içerisinde çapraz bağların oluşması ile sertleşen ve tekrar ısıtıldığında yumuşamayan polimerlerdir [276]. Çalışmada kullanılan epoksi reçineler, 200-600 nm dalgaboyunda UV ışığı altında 2 dakika



boyunca krlenmişlerdir. Enkapsüle edilen aygıtlar, eldivenli kutudan çıkarılarak karakteristik ölçümler için hazır hale getirilmiştir.

### 3.1.4. Aygıt Karakterizasyonu

Fabrikasyonu yapılan OLED'lerin EL, parıltı, EQE, akım verimi, akım yoğunluğu–gerilim ilişkisi ve renk koordinatları Hamamatsu PMA-12 C10027 Işık Karakterizasyon Sistemi (C9920-11) ve 2427-C 3A Keithley ile llmştir. lm sistemimiz, Şekil 3.4a'da ve Şekil 3.4b'de de Şematik olarak gösterilmiştir [277].



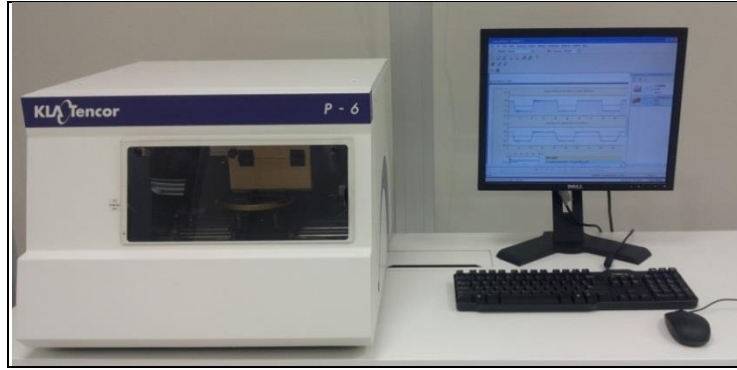
Şekil 3.4: Işık karakterizasyon sistemi a) Hamamatsu PMA-12 C10027, C9920-11, b) cihaz bileşenleri ve yapısı, c) ok kanallı fotonik analizörün çalışma prensibi.

Elde edilen yapıların aşağıda sıralanan ölçümleri ile aygıtın optiksel ve elektriksel özellikleri araştırılmıştır. Bu lmler şu Şekilde sıralanabilir:

- verimliliğin üzerinde NP veya ek katmanların etkisini belirlemek için parıltı ölçümü.
- işıma dalgaboyunu ve renk kromatiklik koordinatlarını belirlemek için spektroskopik ölçümler.

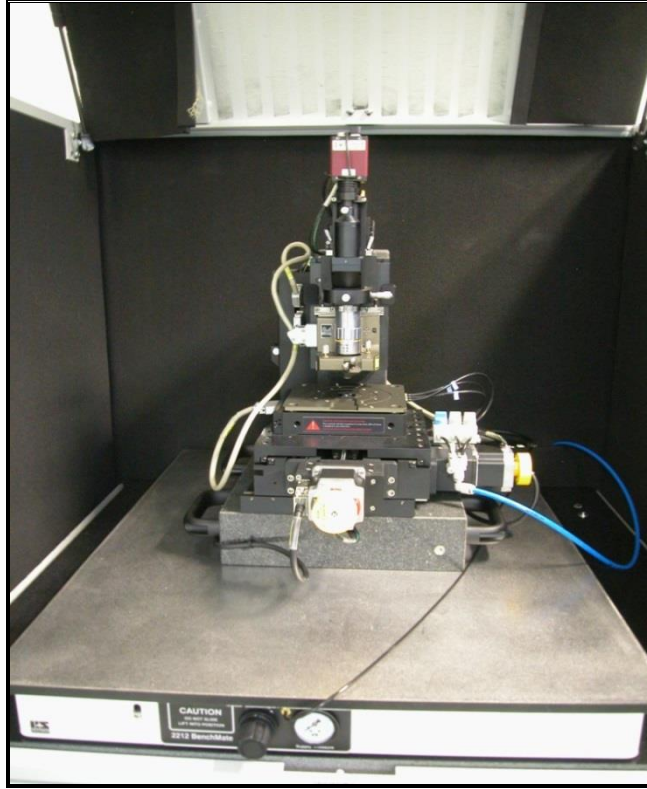
- çalışma gerilimini belirlemek için akım-gerilim ölçümü; bu ölçümü yapmamızın sebebi düşük çalışma geriliminin anlamı katmanlar arası enerji bariyerlerinin az olduğunun göstergesidir.

J-V, L-V ve verim ölçümleri 2-20V arası gerilim uygulanarak parıltı, renk koordinatları, akım yoğunluğu, dış kuantum verimi ve parıltı verimi (akım verimi) açısından karakterize edilmiştir.



Şekil 3.5: İğneli profilometre (KLA Tencor P-6).

- Yük taşıcılarının dengeli bir şekilde ışık yayıcı tabakada birleşmesine etkisi olduğundan film kalınlığı ölçümü Şekil 3.5'te gösterilen KLA Tencor, P-6 model profilometrede yapılmıştır.



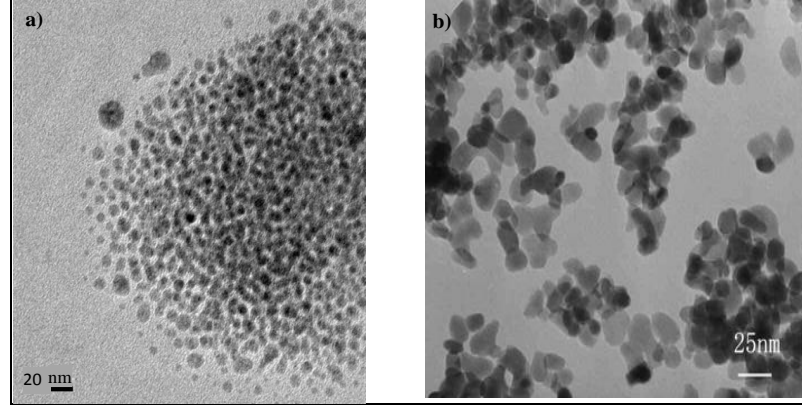
Şekil 3.6: Atomik kuvvet mikroskobu (Park Systems XE-150).

- AKM ölçümleri; Şekil 3.6'da verilen Park Systems XE-150 kullanılarak temazsız modda prob uç ile yüzey topoğrafisi ve ortalama yüzey pürüzlülüğü ölçülmüştür. Ayrıca yüzey morfolojisinin aygıt performansına etkileri incelenmiştir.

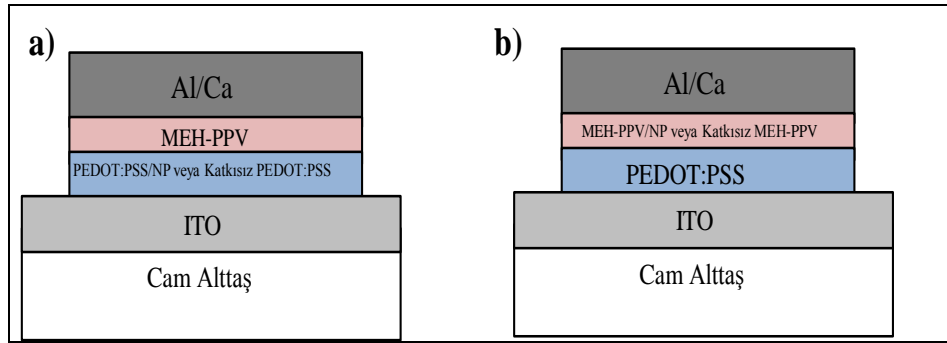
### **3.2. Birinci çalışma: Ag ve TiO<sub>2</sub> Nanoparçacıklarının Polimer-OLED Performanslarına Etkileri**

Bu çalışmada, ticari olarak alınan yarıiletken TiO<sub>2</sub> NP'ler (~21 nm) ve sol-jel yöntemiyle sentezlenen metal Ag NP'ler (~6 nm) kullanılmıştır (Şekil 3.7). Bu NP'ler PLED'lerde farklı katmanlarda kullanılarak aygıtın performansına etkileri tartışılmıştır. NP'lerin farklı konsantrasyonları ışık yayıcı tabaka olan MEH-PPV'e ve boşluk ileten tabakada kullanılan PEDOT:PSS'e katılmıştır (Şekil 3.8). Dönel kaplama ile alttaş üzerine uygun dönel hızında kaplanarak parlıltı, ışımaya verimi, çalışma gerilimi ve EL spektrumları dikkatli bir şekilde analiz edilmiş ve aygıt fiziğine etkileri açıklanmıştır. İmal edilen PLED'lerde gümüş NP ile Ag/PEDOT:PSS ve Ag/MEH-PPV nanokompozit tabakalar hazırlanmış ve aygıt veriminde %45 iyileşme gözlenmiştir. Dahası eşik değeri gerilimi ve çalışma gerilimi

de organik tabakalara TiO<sub>2</sub> NP ilave edilmesiyle azalmıştır. Diğer taraftan, EL spektrumu Ag NP katkısından etkilenmemiştir.



Şekil 3.7: Deneysel çalışmada kullanılan nanoparçacıkların SEM görüntüleri. a) Ag, b) TiO<sub>2</sub> NP.

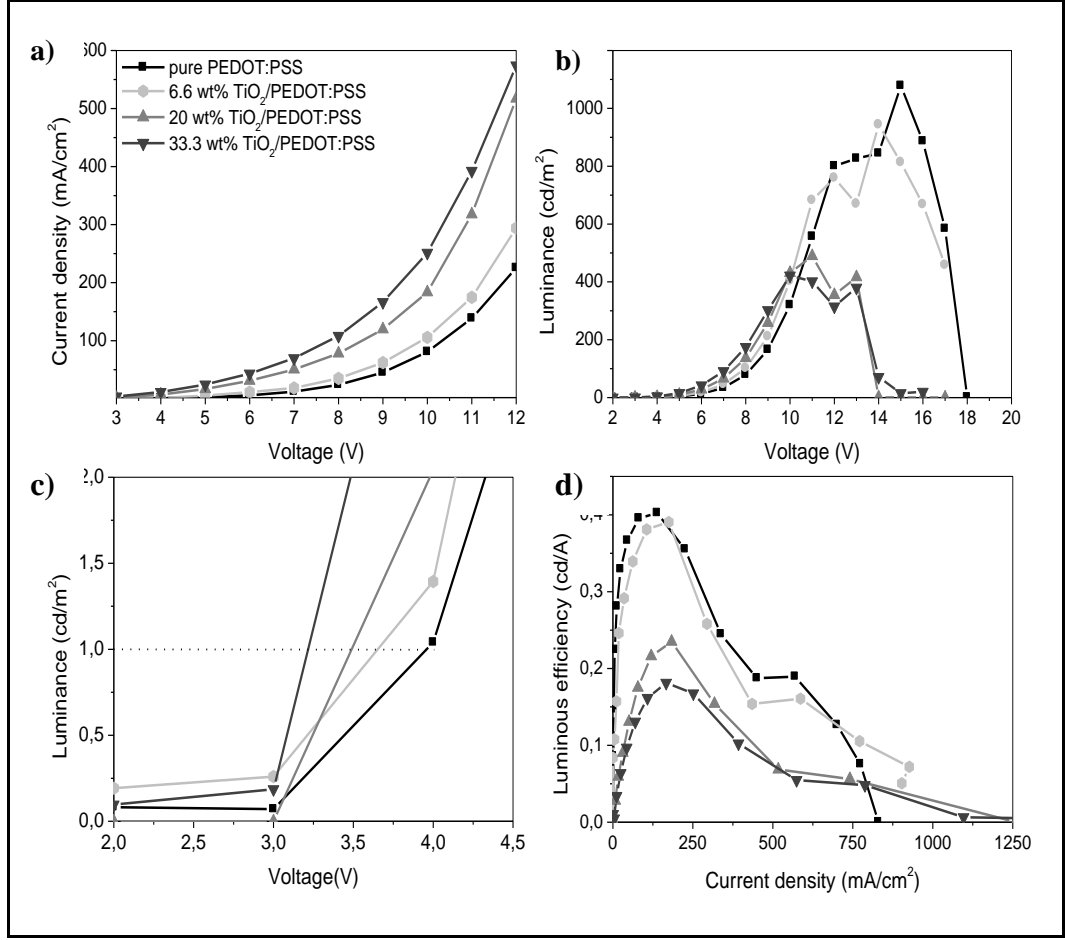


Şekil 3.8: Deneysel çalışmadaki aygıt yapıları a) boşluk ileten tabakaya b) ışık yayıcı tabakaya NP'lerin eklenmesi.

Tablo 3.1: Farklı NP konsantrasyonlarıyla hazırlanmış OLED aygıtların karakteristikleri.

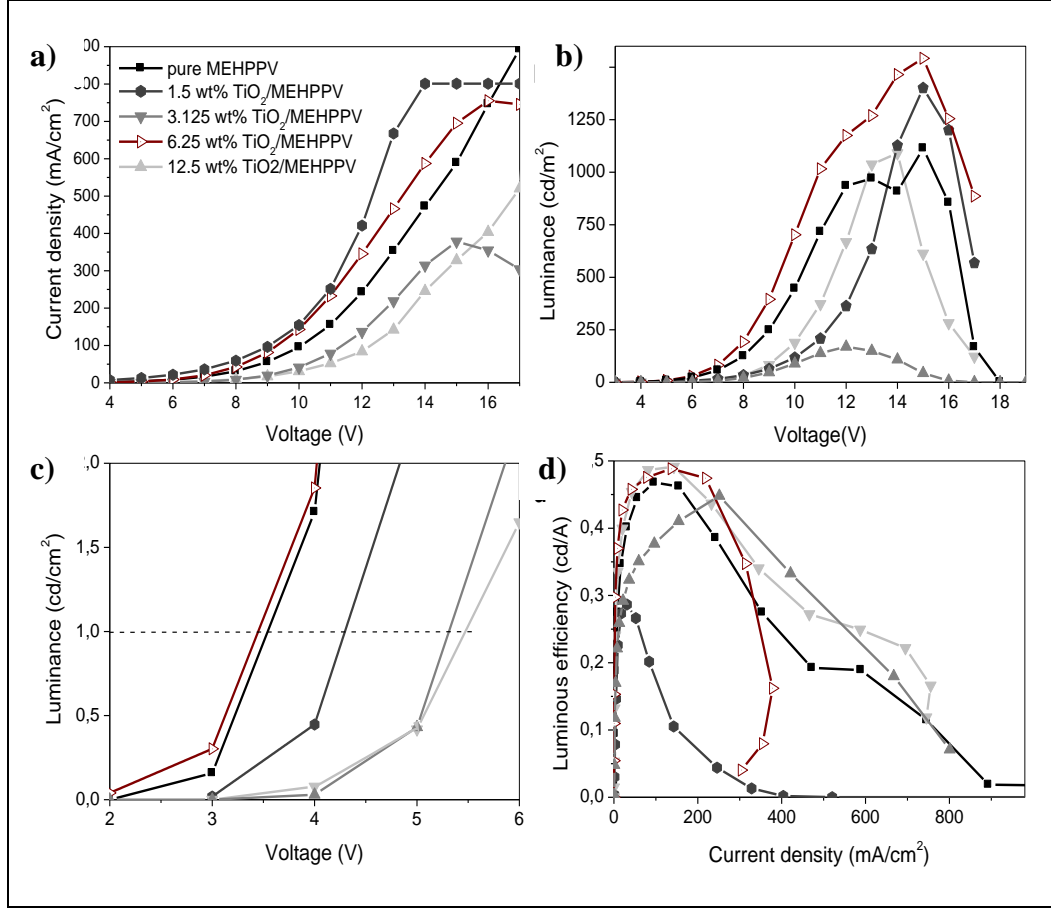
Aygıt yapısı	Çalışma gerilimi [V <sub>on</sub> ]	Eşik gerilim [V <sub>th</sub> ]	Maks. parlıltı [cd m <sup>-2</sup> ]	Maks. akım verimi [cd A <sup>-1</sup> ]
<b>TiO<sub>2</sub>/</b>				
<b>PEDOT:PSS</b>	9.5	4.0	1078.0	0.395
<b>0%wt</b>	9.0	3.6	759.1	0.391
<b>6%wt</b>	7.8	3.4	489.5	0.235
<b>20%wt</b>	7.5	3.2	401.9	0.181
<b>33%wt</b>				
<b>Ag/ PEDOT:PSS</b>				
<b>0%wt</b>	7.4	4.3	1377.0	0.494
<b>6.25 % wt</b>	6.8	4.5	1254.0	0.443
<b>12.5 %wt</b>	8.4	5.1	1456.0	0.637
<b>25%wt</b>	6.6	5.1	971.6	0.427
<b>TiO<sub>2</sub>/ MEHPPV</b>				
<b>0%wt</b>	9.5	3.5	1113.5	0.468
<b>1.5%wt</b>	11.5	4.3	1401.2	0.448
<b>3.125%wt</b>	10.0	5.5	1090.0	0.488
<b>6.25 % wt</b>	8.0	3.4	1542.4	0.491
<b>12.5 %wt</b>	15.0	5.3	169.5	0.286
<b>Ag/ MEHPPV</b>				
KatkısızMEHPPV	8.6	3.8	1320.0	0.441
<b>1:100</b>	8.1	5.3	1317.0	0.636
<b>1:200</b>	8.0	4.8	1287.0	0.423

TiO<sub>2</sub> NP'lerin etkisi: Şekil 3.9'da PEDOT:PSS-TiO<sub>2</sub> NP hibrit yapılarıyla hazırlanan OLED aygıtın karakteristikleri görülmektedir. Hem eşik gerilimi, hem de çalışma gerilimi NP katkısıyla iyileşmiştir (Şekil 3.9a-c). TiO<sub>2</sub> NP yüzdesi boşluk ileten tabakada arttıkça her iki değerin düştüğü gözlenmiştir. TiO<sub>2</sub> NP içermeyen PEDOT: PSS en yüksek eşik ve çalışma gerilim değerine sahiptir. Tablo 3.1'de özetlendiği gibi TiO<sub>2</sub>'nin PEDOT: PSS içindeki ağırlıkça yüzdesine göre %33.3, %20, %6.6, %0 çalışma gerilim değerleri sırasıyla; 7.5, 7.8, 9.0, ve 9.5V ve eşik gerilimi değerleri de sırasıyla 3.2, 3.4, 3.6, ve 4.0V'dur. Diğer taraftan %20 ve bu değerin üzerindeki konsantrasyon değerleri parlıltı ve akım verimini ters yönde etkilemiştir. Yapılan çalışmalarda en iyi performansı veren PEDOT:PSS içindeki TiO<sub>2</sub> NP'nin yüzdesi %6.6 olarak ortaya çıkmıştır.



Şekil 3.9: Aygıtın boşluk iletken tabakasına farklı konsantrasyonlarda katılan TiO<sub>2</sub> NP'lerin etkisi, a) akım-gerilim b) parlıltı-gerilim c) parlıltı-eşik gerilimi ve d) akım verimi-akım yoğunluğu karakteristikleri.

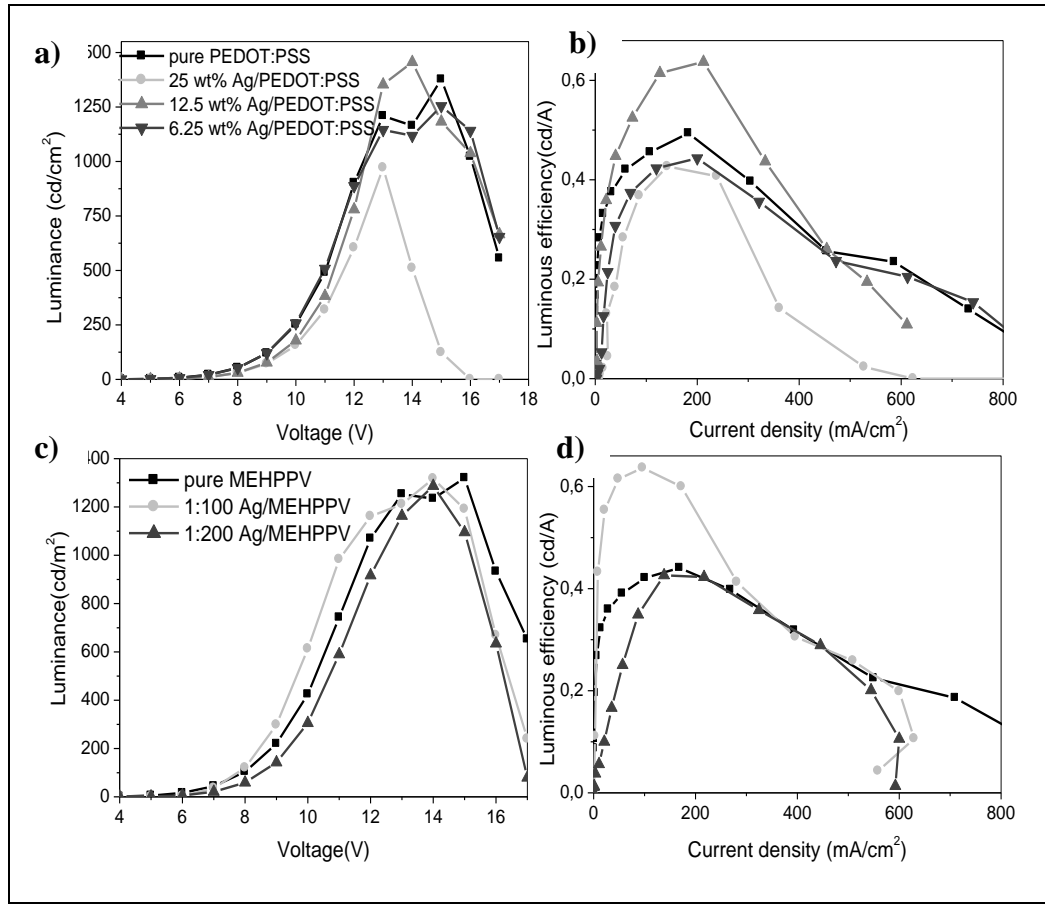
TiO<sub>2</sub> NP'leri ışık yayıcı katman olan MEH-PPV'ye çeşitli konsantrasyonlarda eklediğimiz zaman parlıltı değerleri iyileşmiştir. Şekil 3.10'da da görüldüğü gibi ağırlıkça %6.25 TiO<sub>2</sub> NP'leri içeren MEH-PPV aygıtı için 1542 cd/m<sup>2</sup> parlıltı değeri elde edilmiştir. Oysa aksine katkısız MEH-PPV 1114 cd/m<sup>2</sup> max parlıltı değerine sahiptir. Parlıltı değeri artmasına rağmen, akım verimi akımdaki artış sebebiyle kayda değer ölçüde artmamıştır. Bu durum, eşik ve çalışma gerilim değerlerinin NP'siz aygıttan daha yüksek olmasına yol açmıştır. TiO<sub>2</sub>'nin katılanması aygıtın iç direncini düşürmüş, elektronların daha hızlı hareket etmesini sağlamıştır. Bu sonuçtan anlaşılacağı gibi elektron boşluk çifti oluşma olasılığı artmış, kısacası etkili elektron transferi sağlanmıştır. Aygıtta enerji seviyelerine baktığımızda TiO<sub>2</sub>'nin LUMO ve HOMO seviyesi sırasıyla -4.4 ve -8.1 eV'dir. TiO<sub>2</sub>'nin bu geniş enerji aralığı boşlukları engelleyici bir yol oynayarak boşluk ve elektronların enjekte olma oranları dengelemiştir.



Şekil 3.10: Aygıtın ışık yayıcı aktif tabakasına farklı konsantrasyonlarda katılan TiO<sub>2</sub> NP'lerin etkisi, a) Akım-gerilim b) parlıltı-gerilim c) parlıltı-eşik gerilimi ve d) akım verimi-akım yoğunluğu karakteristikleri.

Ag NP'lerin etkisi: Şekil 3.11'de çeşitli konsantrasyonlarda Ag NP'lerin boşluk ileten ve aktif tabakaya etkisi görülmektedir. Ag/MEH-PPV ve Ag/PEDOT:PSS hibrit yapıli OLED'lerde en büyük iyileşme akım veriminde ölçülmüştür. Ag NP'nin belli bir konsantrasyon değeri için boşluk ve elektron dengesi sağlanmış böylelikle birleşme etkin bir biçimde gerçekleşerek aygıt performansının artması sağlanmıştır. PEDOT:PSS içine katılan ağırlıkça %12.5 Ag NP'nin konsantrasyon değeri diğer konsantrasyon değerleriyle karşılaştırıldığında en iyi performansı sağladığı görülmüştür (Şekil 3.11a-b). Parlıltı değeri ve akım verimi değerleri sırasıyla 1456 cd/m<sup>2</sup> ve 0.64 cd/A'dır. PEDOT:PSS içeren OLED parlıltı ve verim değerleri ise sırasıyla 1377 cd/m<sup>2</sup> ve 0.49 cd/A'dır (Tablo 3.1). Şekil 3.11c ve 3.11d'de ise aktif tabakada kullanılan MEH-PPV'nin Ag NP ile (1:100 ve 1:200 oranlarında) katılanıp katılanmama durumlarına göre parlıltı-gerilim ve akım verimi-akım yoğunluğu özellikleri verilmiştir. 1:100 Ag/MEH-PPV en yüksek akım

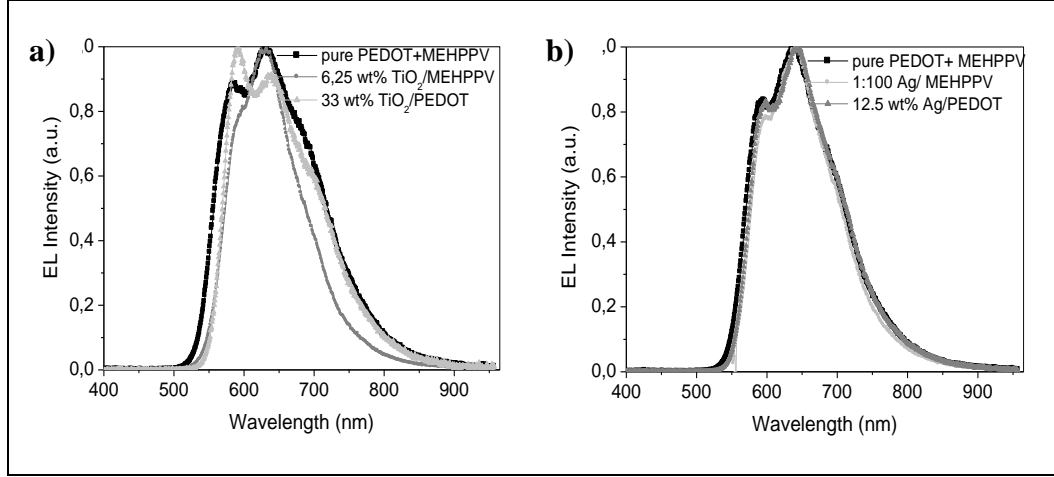
verimine sahipken (0.64 cd/A @100 mA) katkısız MEH-PPV ve 1:200 Ag/MEH-PPV sırasıyla 0.44 cd/A ve 0.42 cd/A akım verimlerine sahip olmuşlardır.



Şekil 3.11: Boşluk iletken tabakasına (PEDOT:PSS) katılan Ag NP'nin etkisi; a) parıltı-gerilim, b) akım verimi-akım yoğunluğu karakteristikleri. Işık yayıcı tabakaya katılan Ag NP'lerin etkisi, c) parıltı-gerilim, d) akım verimi-akım yoğunluğu karakteristikleri.

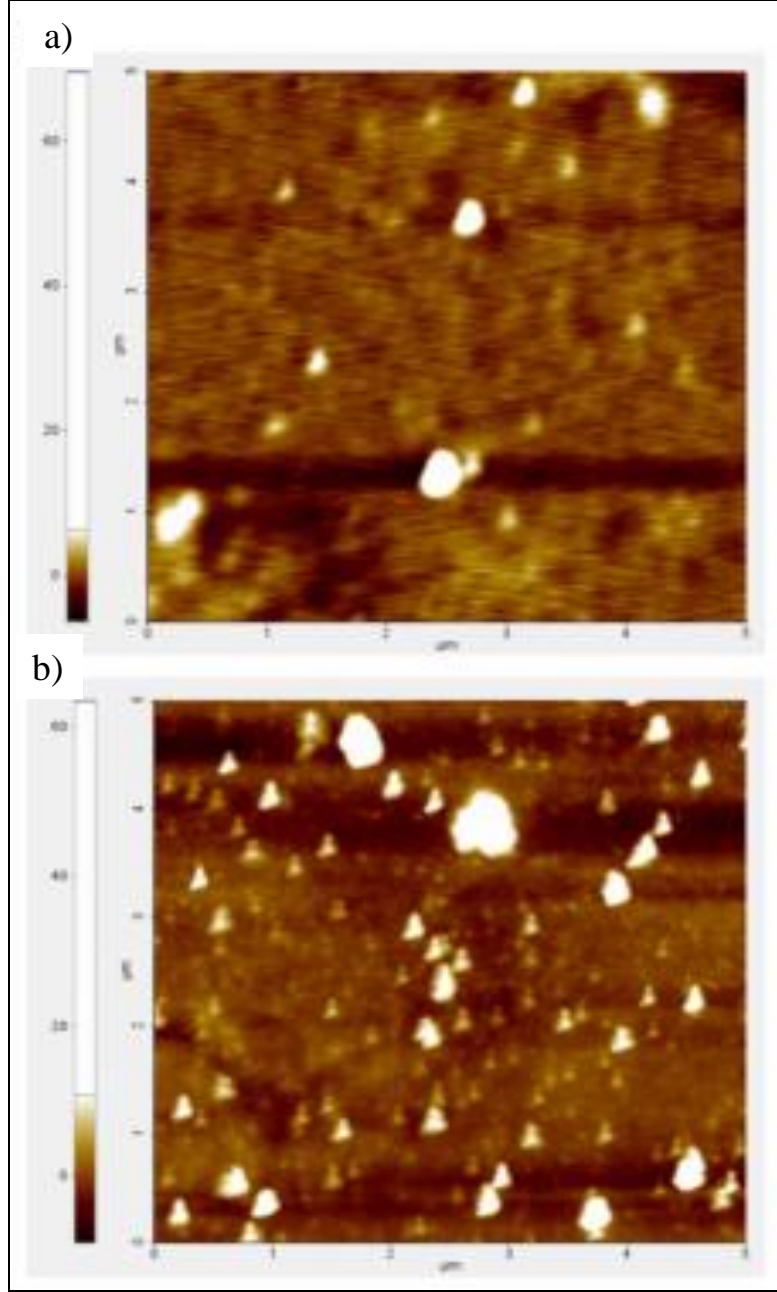
Şekil 3.12'de Ag ve TiO<sub>2</sub> NP'lerin katkısının aygıtın elektrolüminesans spektrumuna etkisi gözlenmektedir. Ag NP'ler spektrumda bir değişikliğe sebep olmamıştır kısacası ışığın yayınım rengini değiştirmemiştir. Fakat tabakalara TiO<sub>2</sub> NP eklenmesi aygıtın spektrumunu etkilemiştir. TiO<sub>2</sub>/MEH-PPV yapısındaki aygıtın baskın olan ışınım dalgaboyu aynı kalırken aygıtın elektrolüminesans spektrumu daralmıştır. Ayrıca, TiO<sub>2</sub>/PEDOT:PSS yapılı aygıtta baskın olan ışınım dalgaboyu daha kısa dalgaboylarına kaymıştır.





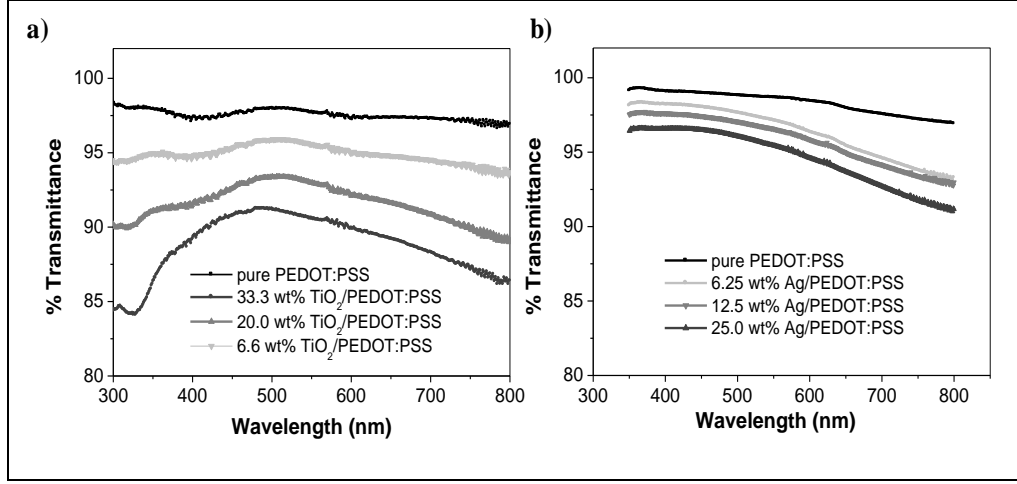
Şekil 3.12: Nano kompozitleri içeren OLED'lerin normalize edilmiş elektrolüminesans spektrumları, a) Katkılanmamış PEDOT:PSS/MEH-PPV, ağırlıklıca %6.25 TiO<sub>2</sub>/MEH-PPV ve %33.3 TiO<sub>2</sub>/PEDOT:PSS b) katkılanmamış PEDOT:PSS/MEH-PPV, 1:100 Ag/MEH-PPV ve Ag/PEDOT:PSS.

Şekil 3.13'te MEH-PPV içinde Ag (1:100) ve TiO<sub>2</sub> (%3.125)'nin AKM topoğrafı görüntüleri görülmektedir ve filmlerin yüzey pürüzlülüğü sırasıyla 3.2 nm ve 2.6 nm'dir. Bu ölçümlerden elde edilen düşük yüzey pürüzlülüğü, katkılanan NP'lerin film pürüzlülüğünü çok fazla etkilemediğini ispat etmektedir.



Şekil 3.13: AKM topoğrafi görüntüleri a) Ag/MEH-PPV(1:100) ve b) TiO<sub>2</sub>/MEH-PPV(%3.125).

Şekil 3.14'te geçirgenlik-dalga boyu grafikleri verilmektedir. PEDOT:PSS içindeki NP konsantrasyonu arttıkça optik geçirgenliğinin azaldığı görülmektedir. Bu durum özellikle TiO<sub>2</sub> NP'ler için daha belirgindir. NP konsantrasyonunun artışına bağlı olarak meydana gelebilecek sönümlenme etkisine ek olarak, tabakaların saydamlığının azalmasının da aygıt performansını olumsuz şekilde etkilemesi de göz önünde bulundurulmalıdır.



Şekil 3.14: PEDOT:PSS'e ait % geçirgenlik- dalgaboyu grafikleri.

Sonuç olarak yarıiletken TiO<sub>2</sub> NP (~21 nm) ve metal Ag NP (~6 nm) boşluk ileten ve ışık yayan tabakalara çeşitli konsantrasyonlarda katılanmış ve OLED'lerin ışık oluşturma ve yayma özelliklerine etkileri araştırılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda Ag NP katılanmasıyla akım veriminde %45 artış gözlenmiştir. TiO<sub>2</sub> NP'nin boşluk ileten tabakaya katılanmasıyla eşik ve çalışma gerilim değerleri iyileşmiştir. Üstelik, TiO<sub>2</sub> NP'nin aktif tabakaya katılanmasıyla aygıt performansında tümüyle bir iyileşme söz konusudur. Parıltı değeri %38 artmış ve ayrıca değişen akım yoğunlu nedeniyle verimde %5 artış sağlanmıştır. Açıkça görülmektedir ki, hem yarıiletken hem de iletken NP'ler etkili yük enjeksiyonu, taşınması ve aktif tabakada birleşmesi sağlayarak aygıt özelliklerini olumlu bir şekilde etkilemektedir.

### 3.3.İkinci çalışma: Mavi Işık Yayan Kopolimere CdSe/ZnS Kuantum Noktaları katılmasıyla Aygıt Performansının İncelenmesi

Bu çalışmada kırmızı ışık yayan çekirdek-kabuk yapısındaki yarıiletken CdSe/ZnS QD (~5.2 nm ) ile özgül mavi ışık yayan triarylamine-fonksiyonelli fluorene-bazlı kopolimer (Şekil 3.1) farklı ağırlık oranlarında karıştırılarak ışık yayıcı tabaka olarak kullanılmıştır ve hibrit (inorganik/organik) aygıtlar imal edilmiştir. QD'lerin OLED'lerin elektrolüminesans özelliklerini nasıl etkilediği araştırılmıştır. CdSe/ZnS QD içeren aygıtların akım veriminin, içermeyen aygıtlara kıyasla 3.4 katı

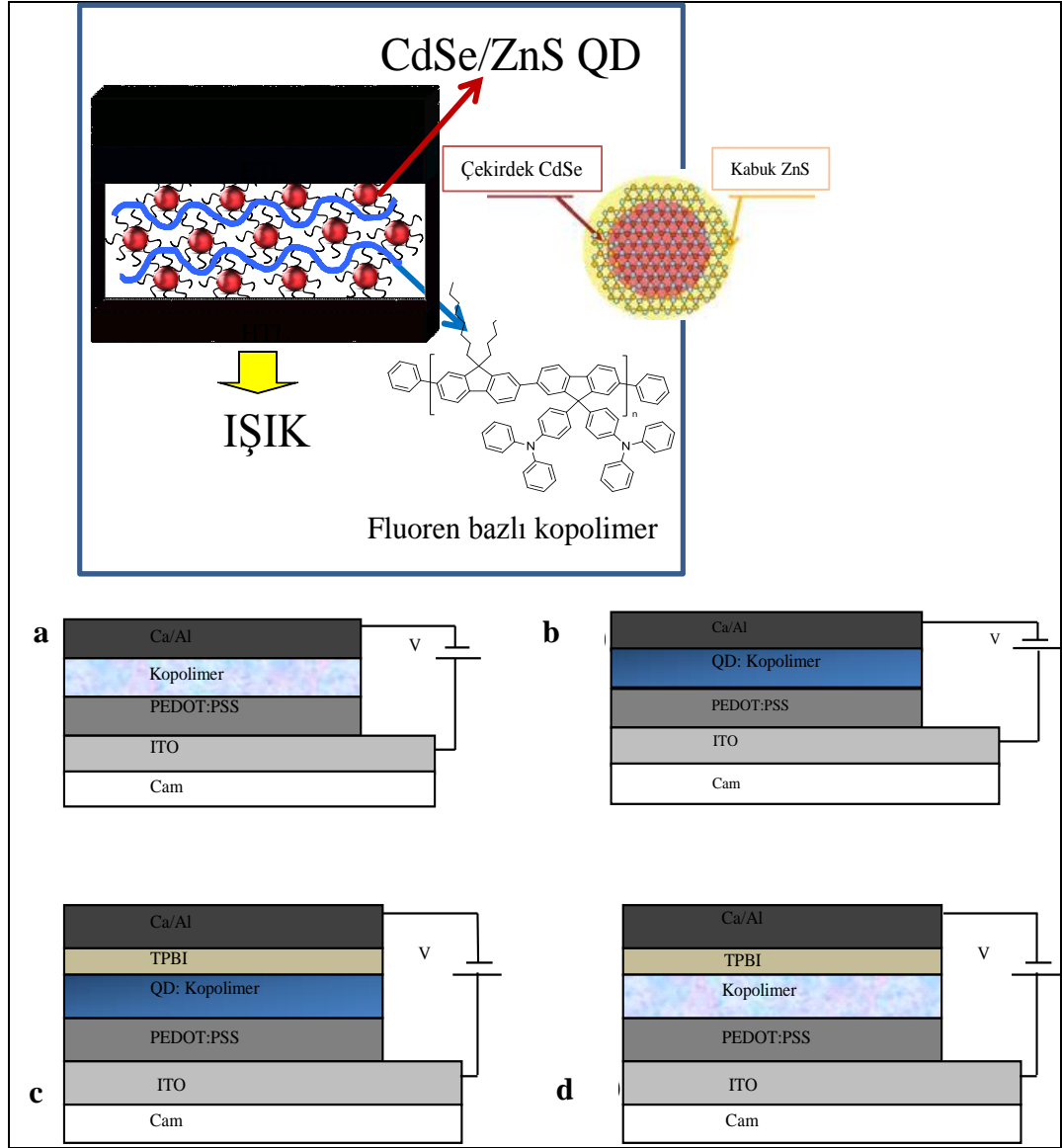
fazla olduğu ve dahası ETL tabakası kullanılarak ETL'siz aygıtların sahip olduğu akım verimi 0.065 cd/A'dan 1.740 cd/A (27 kat artış) değerine ulaştığı bulunmuştur.

Tablo 3.2'de verildiği gibi D0'dan D6'ya olan aygıt adları sırasıyla QD katkılanan kopolimerin ağırlıkça %0.0, %0.04, %0.11, %0.23, %0.29, %0.38 ve %0.43 konsantrasyonlarına göre verilmiştir. Aygıt yapıları aşağıda verildiği gibidir ve Şekil 3.15'de aygıt mimarisi görülmektedir.

- ITO/PEDOT:PSS/Kopolimer/Ca/Al.
- ITO/PEDOT: PSS/QD:Kopolimer karışımı/Ca/Al.
- ITO/PEDOT:PSS/QD:Kopolimer karışımı/TPBi/Ca/Al.
- ITO/PEDOT:PSS/Kopolimer/TPBi/Ca/Al.

Tablo 3.2: Çeşitli QD konsantrasyonlarına sahip ETL'li ve ETL'siz OLED'lerin karakteristiği.

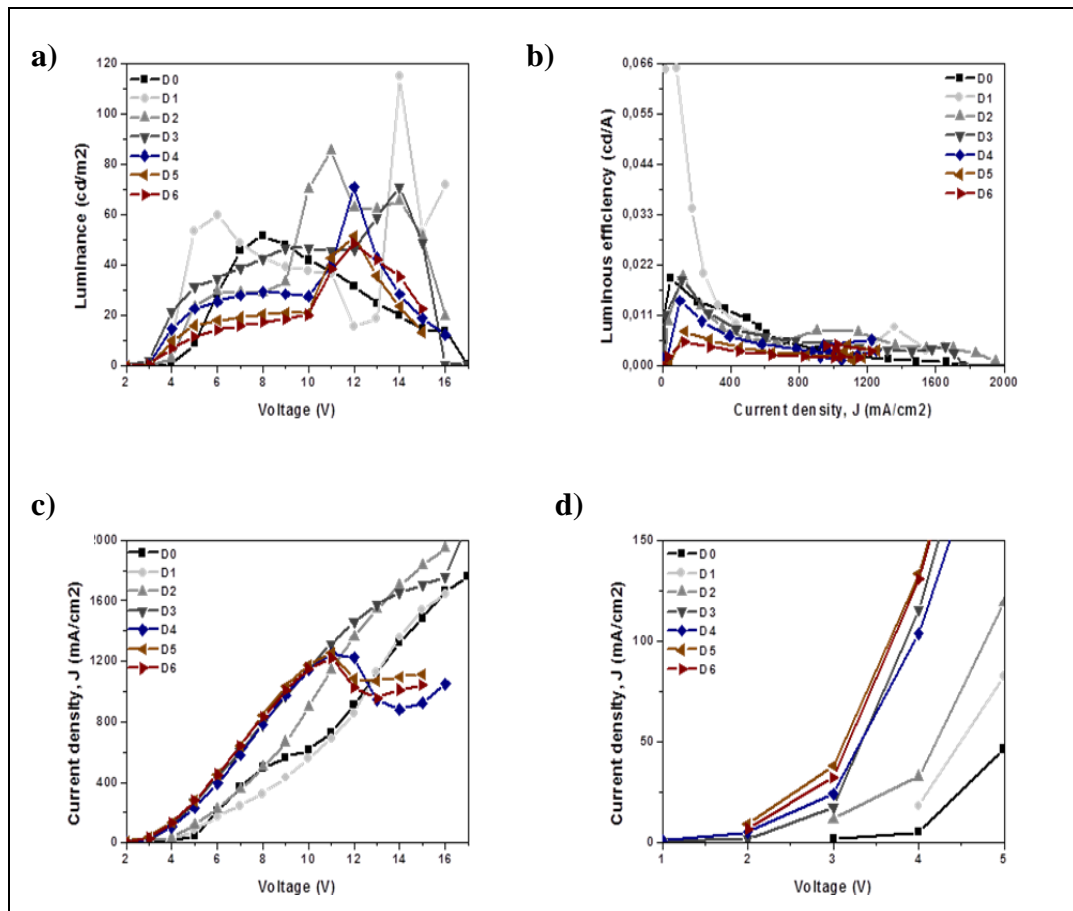
Aygıt yapısı	Çalışma gerilimi [V <sub>on</sub> ]	Dış Kuantum Verimi [%]	Maks.parıltı [cd m <sup>-2</sup> ]	Maks. Akım verimi [cd A <sup>-1</sup> ]
<b>ETL'siz</b>				
D0	4.5	0.0195	51.6	0.01918
D1	4.0	0.0675	115	0.06492
D2	4.0	0.0215	85.8	0.01962
D3	3.0	0.0146	71.0	0.01866
D4	3.0	0.0184	71.0	0.01422
D5	3.0	0.0095	50.0	0.00749
D6	3.0	0.0072	47.8	0.00528
<b>ETL'li</b>				
D0	5.0	1.542	427	1.302
D1	4.0	2.076	162	1.739
D2	5.0	0.219	92.1	0.181
D3	5.5	0.049	39.0	0.038
D4	5.0	0.256	35.5	0.370
D5	4.7	0.125	58.9	0.115
D6	5.2	0.052	29.3	0.046



Şekil 3.15: Bu bölümdeki deneylerde kullanılan aygıtların yapısı: a) katkılanmamış kopolimer ile, b) QD katkılı kopolimer ile, c) QD katkılı kopolimer ve elektron ileten tabakalı d) katkılanmamış kopolimer ve elektron ileten tabakalı aygıtlar.

İlk olarak, QD içermeyen, tek katmanlı aygıt (D0) hazırlanmıştır. D0'ın yapısı Şekil 3.15a'da görülmektedir. Bu aygıtın maksimum parlıltısı  $51.64 \text{ cd/m}^2$ , akım verimliliği  $0.0198 \text{ cd/A}$ , çalışma gerilimi  $4.5 \text{ V}$  ve EQE değeri  $\%0.0195$ 'dir. Tablo 3.2'de gösterildiği gibi kopolimer içine CdSe/ZnS QD eklenmesiyle aygıtın performansı iyileştirilmiştir. Bu iyileşme kopolimer-QD karışımında QD'nin yük taşıyıcıların hareketliliğini artırarak yük taşınmasındaki artışın bir sonucu olarak yorumlanabilir. QD'lar elektron tuzakları gibi davranmaktadırlar. Katottan gelen elektronlar QD tarafından tuzaklanmakta ve böylece elektronlar polimer/QD ara yüzünde engellenmektedirler. Daha sonra QD'den çıkan elektronlar ve polimer

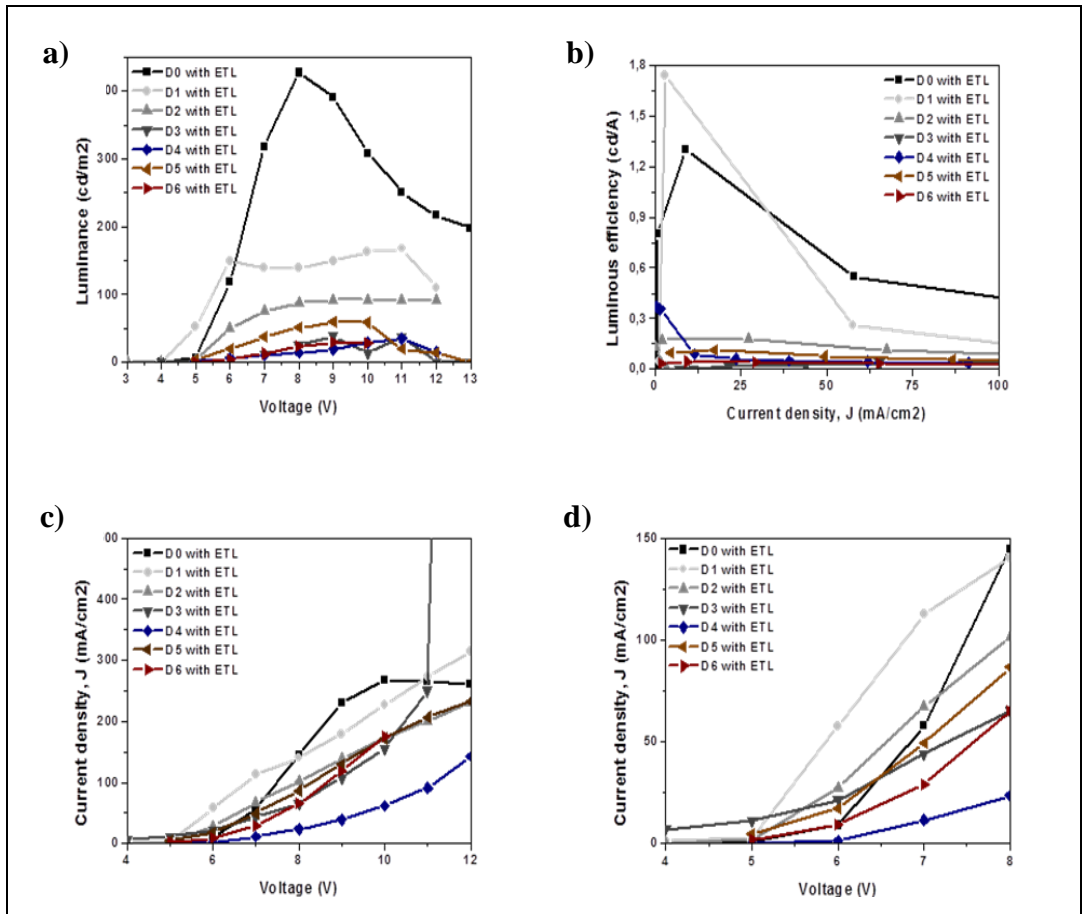
matrisinde boşluklarla yeniden birleşme sağlanmaktadır. Bu nedenle, QD'nin varlığı aygıtların parlıltı değerini arttırmıştır. Diğer bir iyileşme ise kopolimer içine eklenen QD konsantrasyonunun (Şekil 3.16d) artışıyla çalışma gerilimlerinin 4.0 V'dan 3.0 V'a düşmesidir. Yüksek QD konsantrasyonlarında, sistemin iletkenliği artmış bu da taşıyıcı hareketliliğini arttırmış ve aygıtın düşük çalışma gerilimine sahip olmasıyla sonuçlanmıştır. Şekil 3.16d'de görüldüğü gibi aygıtların aktif tabakasına eklenen QD konsantrasyonunun artışıyla akım yoğunluğu da hızla artmaktadır. Yüklerin hareketliliğinin artması nedeniyle QD ile katkılanan polimerin ışık yayıcı tabakasındaki taşıyıcıların birleşmesi daha az sönüme uğrayarak gerçekleşmiştir.



Şekil 3.16: Aktif tabakası farklı konsantrasyonlarda CdSe/ZnS QD içeren aygıtların karakteristikleri, a) parlıltı-gerilim b) akım verimi-akım yoğunluğu c) akım yoğunluğu-gerilim ve d) büyütülmüş akım yoğunluğu-gerilim.

Ağırlıkça %0.23, %0.29, %0.38 ve %0.43 QD konsantrasyonlarına sahip aygıtlar sırasıyla D3, D4, D5 ve D6'dır. Bu aygıtlar, D0 ile EQE, maksimum parlıltı ve maksimum akım verimliliği bakımından karşılaştırılmıştır. Şekil 3.17'de

görüldüğü gibi parlıltı, EQE ve akım verimliliği değeri açısından en iyi konsantrasyon (ağırlıkça yüzdesi) değeri D1 aygıtının sahip olduğu % 0.04'tür. D1, D0 aygıtıyla karşılaştırıldığında, parlıltı 51.4 cd/m<sup>2</sup>'den 115 cd/m<sup>2</sup>, akım verimliliği 0.019 cd/A'dan 0.065 cd/A'ya ve EQE % 0.0195'den % 0.0675 değerlerine yükselmiştir (Tablo 3.2). Bu durum, polimer içindeki QD konsantrasyon değerinin aygıtın performansını nasıl etkilediğinin önemini göstermektedir. Artan konsantrasyonla QD'ler arasındaki mesafe azaldığından elektrolüminesans ışımada sönümlenme gerçekleşmiş ve bu da aygıtların performanslarının düşük olmasına yol açmıştır.

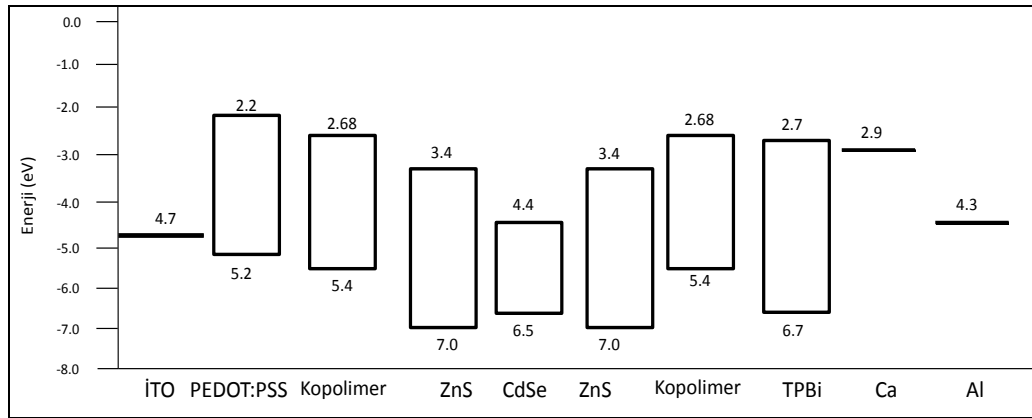


Şekil 3.17: ETL'li ve aktif tabakası farklı konsantrasyonlarda CdSe/ZnS QD içeren aygıtın karakteristikleri, a) parlıltı-gerilim b) akım verimi–akım yoğunluğu c) akım yoğunluğu-gerilim ve d) akım yoğunluğu-gerilim karakteristiği büyütülmüş haliyle verilmiştir.

İyi bir ETL olan TPBi küçük molekülü; aktif katman üzerine kaplanmıştır. TPBi boşlukları bloke ederek, taşıyıcılar arasında bir denge sağlamakta, aynı zamanda da hemen hemen hiç ışımaya yaymadığından elektrolüminesans

spektrumlarının renk saflığını garanti etmektedir (Şekil 3.19). ETL'li ve ETL'siz aygıtların EL spektrumları ana emisyon pikleri (423 nm) aynıdır. ETL içeren aygıt yapısı Şekil 3.15c ve 3.15d'de görülebilmektedir. Şekil 3.17 (Tablo 3.2)'de, bu aygıtların performansı gösterilmektedir. D0'ın maksimum parlaltısı, 51.4 cd/m<sup>2</sup>'den 427 cd/m<sup>2</sup> 'ye, akım verimliliği 0.01918 cd/A'dan 1.302 cd/A'ya ve EQE %0.0195'den %1.542'e kadar yükselmiştir. Ayrıca, ETL'li QD içeren aygıtlar için de net bir performans artışı vardır. Özellikle D1 için, akım verimliliği 0.065 cd/A'dan 1.739 cd/A'ya (Şekil 3.16, Tablo 3.2) çıkmıştır. Öte yandan, ETL tabakasının bulunması çalışma gerilim değerlerini değiştirmemiştir.

Şekil 3.18'den açıkça görülmektedir ki TPBi'nin LUMO seviyesi kopolimerin LUMO enerji seviyesi ile eşleştiğinden katottan aktif katmana gelen elektronların ulaşımı daha kolay olmaktadır. Özetle ETL elektronlar için potansiyel enerji bariyerini düşürmüştür. TPBi'nin HOMO seviyesi yeterince yüksek olduğundan boşlukların ışık yayıcı tabakadan katoda ulaşımı engellemiş ve aktif katmanda elektronların ve boşlukların verimli bir şekilde birleşmesini sağlayarak aygıtın parlaklığını artırmıştır.

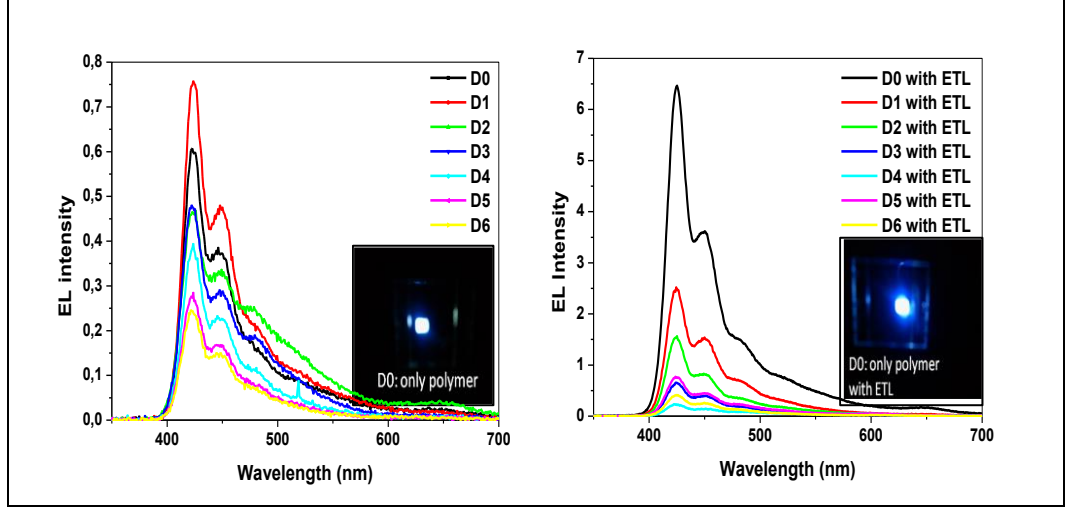


Şekil 3.18: QD-OLEDs'lerin enerji diyagramı. Tabakaların LUMO ve HOMO düzeyleri.

Şekil 3.19'da ETL'li ve ETL'siz aygıtların EL şiddeti bulunmaktadır. ETL ile aygıtların EL şiddeti çok daha yüksek değerlerdedir. EL grafiklerinin iç kısmındaki ek resim D0 aygıtının 7V'daki ETL'li ve ETL'siz ışımaya görünümünü vermektedir. ETL yüksek elektron hareketliliği sayesinde elektronların ışık yayan tabakaya daha kolay iletimini sağladığından aygıt daha az akım çekmektedir. D1 aygıtı için akım yoğunluğu değerlerine bakacak olursak; ETL'li aygıt 3.06 mA/cm<sup>2</sup>'de ve ETL'siz



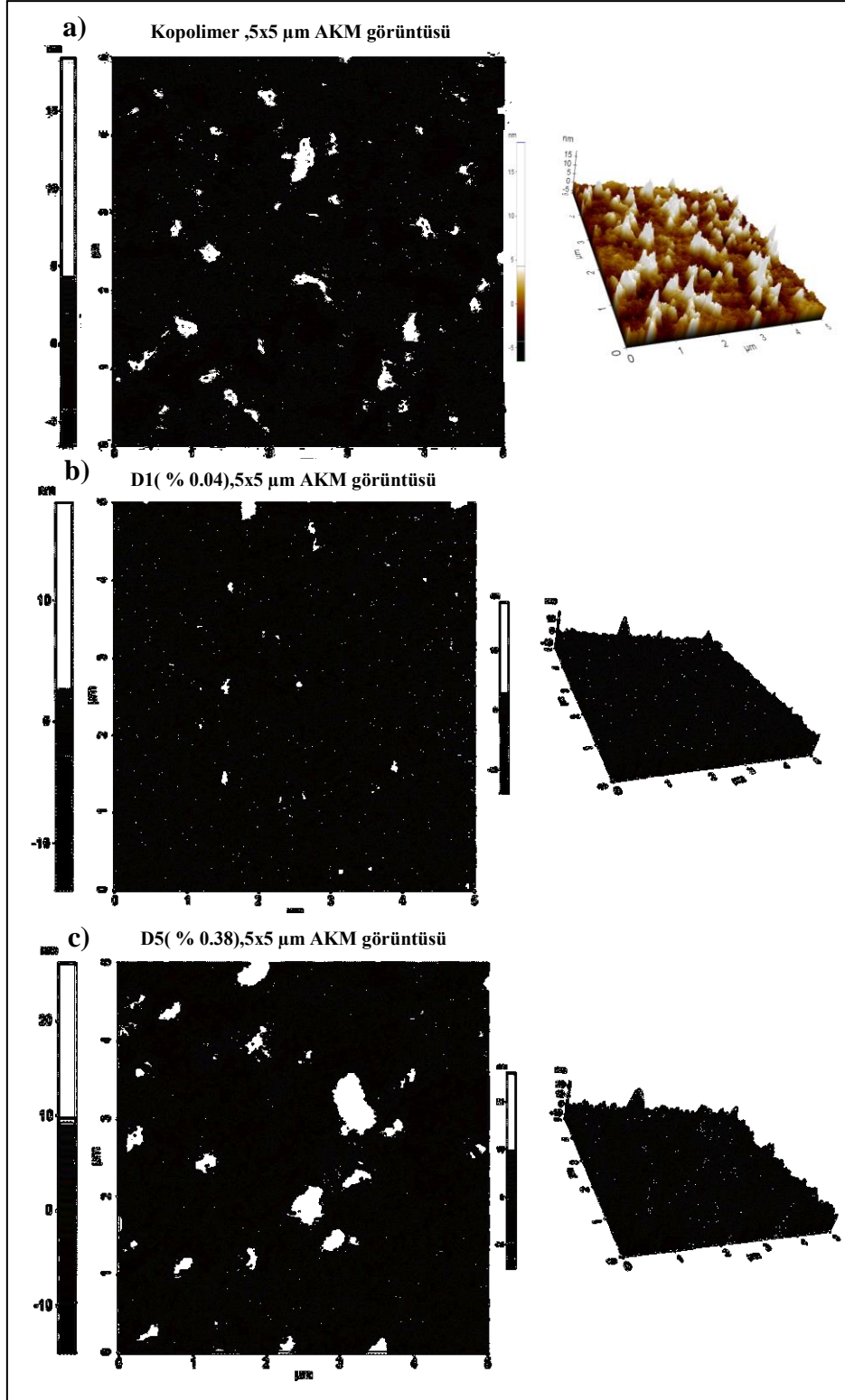
aygıt  $82.3 \text{ mA/cm}^2$ 'de maksimum akım yoğunluğuna ulaşmıştır. Böylece ETL yük kaçağını ve eksiton sönmülmesini verimli şekilde engellediğinden, D1 aygıtı için 5 V'de ölçülen EQE değerleri %0.0675'den %2.076 'ya yükselmiştir.



Şekil 3.19: ETL'li ve ETL'siz aygıtların EL şiddeti. İç görüntü: D0 aygıtının 7V'daki ETL'li ETL'siz görünümü.

Şekil 3.19'da tüm aygıtların EL spektrumunu görülmektedir ve şiddet değerlerinin dışında EL davranışları birbirine benzemektedir. Bu, ışınım mekanizmasının aynı olduğunu ifade etmektedir. Ana ışınım piki kopolimerin tekli uyarılmış hal emisyonundan kaynaklıdır ve dalga boyları 423 nm'dir. İkinci ışınım pik dalga boyları tüm aygıtlar için 448 nm'dir. Çekirdek kabuk CdSe/ZnS QD'ların fotoluminesans (PL) dalgaboyu  $\lambda_{PL}=610 \text{ nm}$ 'dir. Hibrit PLED EL grafiklerinden QD'nin PL piki gözlenmemektedir. Bu Kopolimer ve QD arasında FRET görülmediği anlamına gelir. FRET için eşik QD konsantrasyon değeri bulunmaktadır.

Şekil 3.20'de yalnızca kopolimer, %0.04 QD/kopolimer ve %0.38 QD/kopolimer filmlerinin morfolojileri AKM görüntüleriyle verilmektedir. Kopolimer dönele kaplama yöntemi ile homojen şekilde kaplanmıştır. Kopolimer ince filminin yüzey pürüzlülüğü  $R_q=1.998 \text{ nm}$ 'dir. Ağırlıkça %0.04 ve %0.38 QD/kopolimer AKM görüntüsünde, QD'ler düzgün bir şekilde kopolimer içinde



Şekil 3.20: AKM topoğrafi görüntüleri.a) Saf kopolimer (% 0.0), b) ağırlıkça % 0.04 CdSe/ZnS QD ve c) CdSe/ZnS QD ağırlıkça %0.38 içeren kopolimer komposit.

dağıldığı ve QD'lerin tek tek çok küçük kümelenişi görülmektedir. Ağırlıkça %0.04 ve %0.38 CdSe / ZnS QDS ince filmlerinin yüzey pürüzlülüğü sırasıyla  $R_q=1.414$  ve  $4.951$  nm'dir. Bu değerler, yüzey pürüzlülüğünün artan QD konsantrasyonları ile

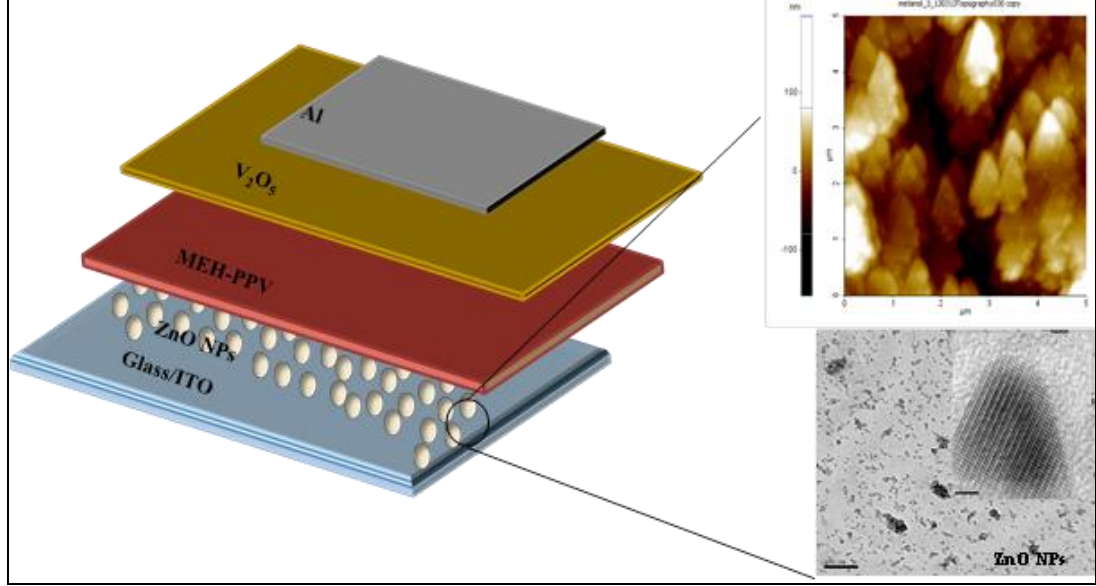
arttığını göstermektedir. Kopolimer yüzey pürüzlülük değeri, %0.04 QD'un pürüzlülüğünden daha büyüktür, bu QD'nin kopolimer ile düzgün olarak karışım oluşturduğu şeklinde yorumlanabilir.

Sonuç olarak, bu çalışmada kırmızı ışık yayan çekirdek-kabuk yapısında CdSe/ZnS QD ve mavi ışık yayan polimer karışımı kullanılarak hibrit (inorganik/organik) aygıtlar imal edilmiştir. Farklı konsantrasyonlardaki yarıiletken CdSe/ZnS QD (~5.2 nm), kopolimer ile karıştırılarak ışık yayıcı tabakada kullanılarak hibrit yapıları PLED'ler üretilmiştir. Farklı konsantrasyonlardaki CdSe/ZnS QD'lerin mavi ışık yayan kopolimerin ışık üretme özelliklerini nasıl etkilediği araştırılmıştır. %0.04 QD katkılı aygıt D1, katkısız aygıtla (D0) kıyaslandığında akım verimliliği ve parlaklık değerlerinin sırasıyla 3.4 kat ve 2.2 kat arttığı gözlemlenmiştir. Polimer matris içindeki ağırlıkça %0.04 QD konsantrasyonu aygıtın performansı açısından için en iyi değerdir. Bu değer QD'lar arasındaki uzaklığın optimum seviyede kalmasını sağlar. Dahası, aktif tabaka üzerine ETL (TPBi) kaplanmasıyla akım verimliliğinde büyük bir artış meydana gelmiştir. ETL içermeyen aygıtla göre, ETL içeren aygıtın akım verimliliği 27 kat daha fazladır. TPBi'nin ve LUMO enerji seviyesi kopolimer ile eşleştiğinden elektron transferi çok daha kolay gerçekleşmiştir. Açıkçası, QD ve enerji seviyesi uygun ETL katkısıyla aktif katmanda daha verimli birleşme ve yük iletimi sağlanmıştır. Ayrıca, QD'lerin aygıtların kararlılığını artırır ve daha düşük uygulama gerilimine sahip olmasını sağlayarak aç-kapa zamanını azaltır, böylece aynı ışık çıkışına sahip olmak için daha az güç tüketimini sağlamaktadır.

### **3.4.Üçüncü Çalışma: Çinko Oksit (ZnO) Nanoparçacıkların Şekil Farklılığının Tersine Çevrilmiş OLED Aygıt Performansına Etkisi**

Bu çalışmada inorganik malzeme tabanlı tersine çevrilmiş ışık yayan diyotlar kısacası IBOLED'lerin aygıt performansları üzerinde ZnO NP'lerin şekil etkileri ilk kez tartışılmıştır. Farklı çözücülerde (metanol, etanol ve izopropanol (IPA)) sentezlenen ZnO NP'ler ile farklı morfolojilerde nano yapılar elde edilmiştir. ITO tabakası üstüne kullanılan nano yapılar, IBOLED aygıtların performanslarını önemli ölçüde arttırmıştır. ZnO NP konsantrasyonları için uygun kaplama hızı, tavlama süresi ve sıcaklığı optimize edilerek en iyi aygıt performansı seçilmiştir. Bu

çalışmada EIL optimizasyonu ile geliştirilen IBOLED'ler a-Si-TFT'lere entegre edilerek özellikle yakın gelecekte geniş alanlı AMOLED'lerin marketlerde yer almasını hızlandıracaktır.



Şekil 3.21: İmal edilen IBOLED aygıt tabakaları ve ZnO NP tabakasının AKM topoğrafisi ve SEM görüntüleri.

Fabrikasyonu yapılan tüm aygıtlarda ışık yayıcı katman ve ITO katot arasında EIL olarak metal oksit ZnO NP'ler dönel kaplama ile kaplanmıştır. Tersine çevrilmiş alttan ışığa yayan organik ışık yayan diyotlarla yapılan iki ayrı çalışmada ışık yayıcı tabakada MEH-PPV ve özgün, antrasen içeren poly(p-phenylene-ethynylene)- alt - poly(p-phenylene-vinylene) (AnE-PVstat) polimeri ile kullanılmıştır. Vanadyum pentoksit ( $V_2O_5$ ) boşluk enjeksiyon tabakası olarak görev almıştır. Aygıt karakteristiklerini geliştiren ve performansını en çok artıran EIL filminin elde edilme koşulları araştırılmıştır. Bu nedenle, ZnO NP'lerin konsantrasyon, tavlama süresi ve tavlama sıcaklığı değiştirilmiş ve aygıtın özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Yapılan çalışma uluslararası bir dergide yayınlanmıştır [35].

**ZnO Sentezi:** ZnO NP'ler literatürde tarif edilen prosedürlerde bazı küçük değişiklikler yapılarak üç farklı çözücü içinde hazırlanmıştır [278]-[282]. Bu çalışmada kullanılan alkoller metanol, etanol ve IPA'dır. Çinko asetat dihidrat ( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ )(1.70 g, 7.75 mmol) metanolde (70 mL) (etanol için  $70^\circ C$ 'de ve IPA için  $80^\circ C$ 'de)  $60^\circ C$ 'de 30 dakika boyunca kuvvetli karıştırma altında eritilmiştir. Ayrı olarak, potasyum hidroksit (KOH) (0.87 g, 15.50 mmol), oda

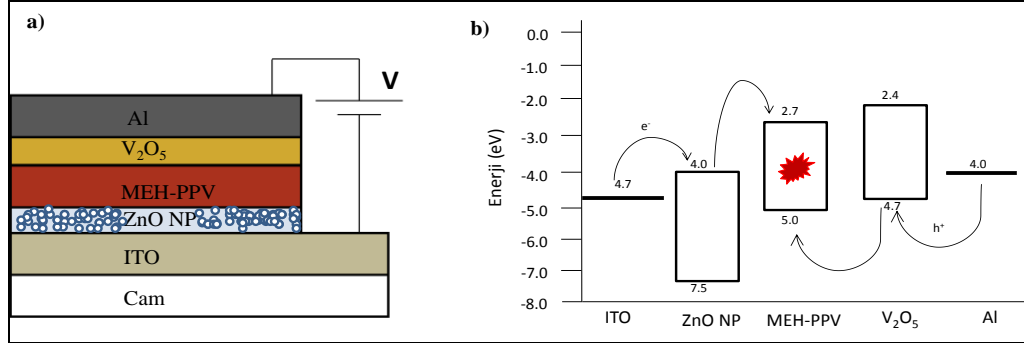
sıcaklığında metanol (40 mL) içinde çözülmüştür. Aynı işlem etanol ve IPA (40 mL içinde çözülmüştür) için de ayrı ayrı tekrarlanmıştır. Daha sonra, KOH çözeltisi 10 dakika boyunca çinko asetat dihidrat çözeltisine damla damla ilave edilmiştir. İlave işleminden sonra reaksiyon karışımı, 30 dakika daha 60°C'de karıştırılmıştır ve yavaş yavaş oda sıcaklığına soğumaya bırakılmıştır. 5 dakika boyunca 5500 rpm'de santrifüj ile çökeltiler toplandıktan sonra metanol ile yıkanmıştır, daha sonra 2 kez daha santrifüjleme işlemi takip edilmiştir. Ürün beyaz bir toz olarak ZnO NP verecek şekilde 60 °C'lik fırında kurutulmuştur. Nano yapıları ZnO parçacıklarının parçacık boyutu ve şekli, geçirimli elektron mikroskopisi (TEM) ile karakterize edilmiştir.

Aygıt İmalatı: Çözeltisi hazırlanan ZnO NP'ler önce ultrasonik bir banyo içinde bir saat karıştırılmıştır ve ITO katot üzerine dönel kaplama ile oda koşullarında kaplanmıştır. 2500 rpm'de kaplanan filmler farklı tavlama süreleri (0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 16, 24, 28 ve 72 saat) ve sıcaklıklarında (60, 90, 120, 150 ve 170°C) tavlansak en iyi performansı veren koşul belirlenmiştir. 1.5 saat boyunca 120 °C'de tavlansak ZnO tabakasının kullanıldığı aygıt en iyi performans değerlerini vermiştir. Eldivenli kutuda AnE-PVstat (35 nm) ve MEH-PPV (120 nm) aktif tabaka olarak dönel kaplama ile, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (10 nm) boşluk ileten tabaka ve Al (130 nm) anot tabakası olarak termal buharlaştırma tekniğiyle (10<sup>-6</sup> mbar) büyütülmüştür ve daha sonra reçine ile enkapsüle edilmiştir. Aygıtın ışık veren aktif alanı 4.5 mm<sup>2</sup>'dir.

Tablo 3.3: Çeşitli koşullarda (NP konsantrasyonu, tavlama süresi ( $t_A$ ), tavlama sıcaklığı ( $T_A$ ) ve çözücü farkı) hazırlanan ZnO NP içeren aygıt performansları: çalışma gerilimi ( $V_{ON}$ ), maksimum parlıltı (L) ve maksimum parlıltı verimi (LE).

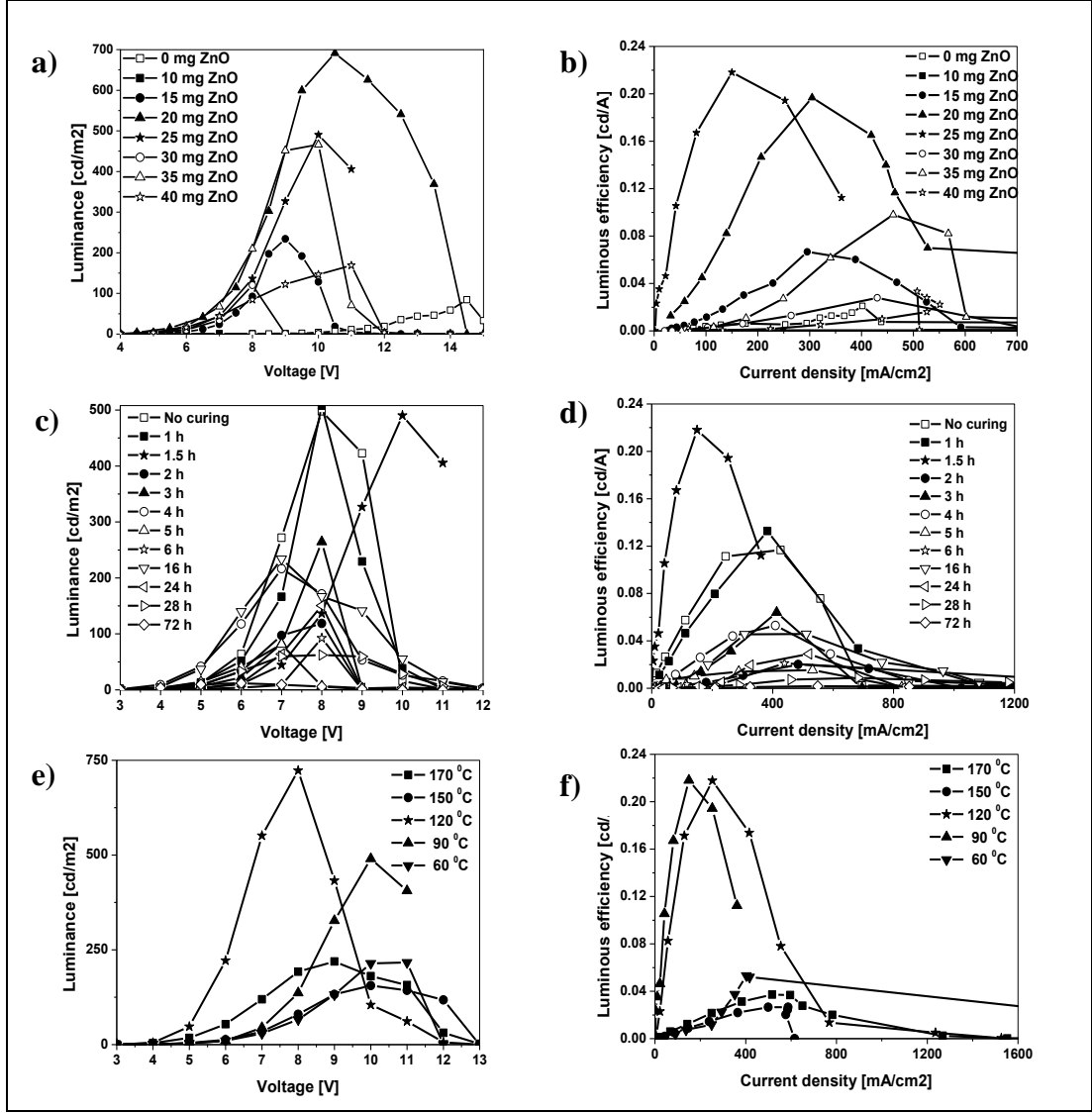
ZnO Hazırlama Koşulları	$V_{ON}$ [V]	L [cd/m <sup>2</sup> ]	LE [cd/A]
NP Kons. [mg/ml]			
0	9.1	84	0.0210
10	4.9	2	0.0001
15	6.6	234	0.0667
20	5.2	691	0.1968
25	5.9	<b>490</b>	<b>0.2180</b>
30	5.2	120	0.0279
35	3.5	466	0.0980
40	2.8	169	0.0333
$t_A$ [h]			
0	5.4	498	0.1167
1	5.4	508	0.1327
1.5	5.9	<b>490</b>	<b>0.2180</b>
2	4.8	119	0.0201
3	5.0	264	0.0640
4	4.7	216	0.0529
5	4.9	81	0.0153
6	5.4	93	0.0211
16	4.8	167	0.0458
24	5.6	151	0.0290
28	4.3	62	0.0088
72	3.7	12	0.0018
$T_A$ [°C]			
60	3.8	217	0.0532
90	5.9	490	0.2180
120	5.5	<b>723</b>	<b>0.2178</b>
150	4.9	156	0.0265
170	3.9	220	0.0372
Çözücüler			
IPA	5.5	723	0.2178
Ethanol	6.0	67	0.0113
Methanol	7.0	<b>1338</b>	<b>0.6449</b>

Işık yayan tabaka olarak MEH-PPV kullanılan çalışma; Bu çalışmada imal edilen tersine çevrilmiş OLED aygıtların yapısı Şekil 3.22'deki gibidir. ITO/ZnO NP/ MEH-PPV (120 nm)/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (10 nm)/Al (130 nm).



Şekil 3.22: a) IBOLED aygıt tabakaları, b) imal edilen IBOLED katmanlarının enerji seviyeleri.

Genel olarak, Şekil 3.21b'de görüldüğü gibi HIL (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), Al ve ışık yayan tabaka (MEH-PPV) arasındaki enerji bariyerini azaltmak için kullanılmaktadır. Literatürdeki bazı çalışmalarda boşluk enjeksiyonu, enerji bariyerini büyük ölçüde düşüren geçiş metali oksitlerinin kullanımı gösterilmiştir [283], [284]. Işık yayan polimer ve polimer:fulleren güneş hücreleri için yapılan çeşitli çalışmalarda [285], [286] V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> omik enjekte kontağı olarak termal buharlaştırma yöntemi ile kaplanmıştır. Bu yüzden, bizim çalışmamızda da HIL olarak kullanılmak üzere 10 nm V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MEH-PPV ve Al anot arasına kaplanmıştır. Sonuçta imal edilen aygıtların parlılık ve akım verimlerinde büyük bir iyileşme gözlemlenmiştir. Şekil 3.21b'de görüldüğü gibi V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> enerji bariyerini düşürerek omik kontak yaratmasıyla boşlukların geçişini kolaylaştırmıştır. Bu, ışık yayan tabaka içine etkili bir boşluk enjeksiyonu sağlamaktadır. Böylece, boşluklar HIL-ışık yayıcı tabaka arayüzünde birikerek yarattığı güçlü elektrik alanı ile elektron enjeksiyonuna yardımcı olmaktadır.



Şekil 3.23: ZnO NP'leri içeren OLED'lerin parlıtı-gerilim ve parlıtı verimi-akım yoğunluğu karakteristikleri, a) -b) IPA'da sentezlenmiş farklı konsantrasyonlarda ZnO NP; c)-d) farklı tavlama süreleri; e)-f) farklı tavlama sıcaklıklarında hazırlanmıştır.

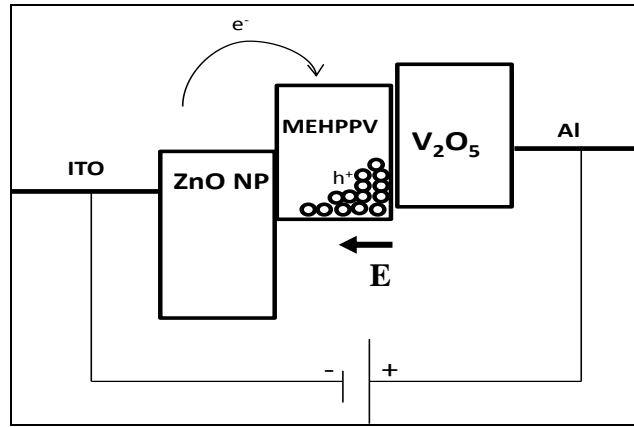
Şekil 3.23'te IBOLED performansları için ölçülmüş parlıtı-gerilim ve parlıtı verimi-akım yoğunluğu grafikleri görülmektedir. ZnO tabakası dönele kaplama ile elde edilirken, 2500 rpm diğere hızlarla karşılaştırıldığında en iyi performansı vermiştir. Dolayısıyla, bu çalışmada imal edilen tüm aygıtların ZnO tabakası 2500 rpm dönele hızda kaplanmıştır.

Deneysel koşulların etkisini incelemek üzere ilk olarak aygıt performansını iyileştiren en uygun ZnO NP konsantrasyonu araştırılmıştır. Şekil 3.23a-b'de çeşitli konsantrasyonlardaki ZnO NP ile üretilen aygıtların karakteristikleri verilmiştir. ZnO NP katmanı olmayan aygıtın parlıtı değeri 84 cd/m<sup>2</sup> iken ZnO NP katılmış aygıtın



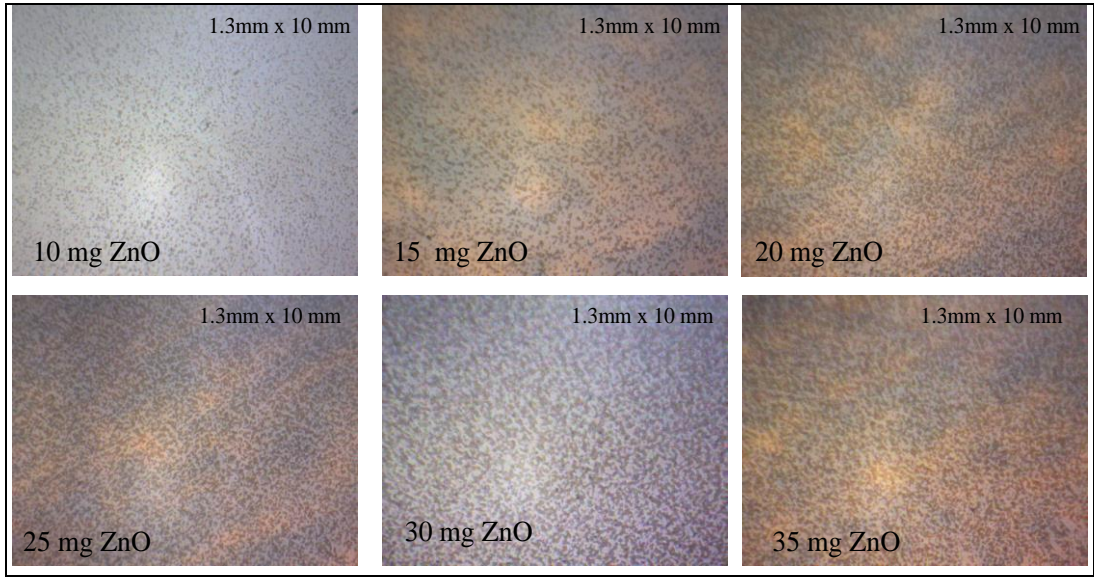
katılmamış olana göre 5 kat daha fazla parlaltı değerine sahip olduğu görülmektedir. Dahası EIL'deki ZnO NP konsantrasyonu arttıkça çalışma gerilimlerinin azaldığı görülmektedir. ZnO NP içermeyen aygıtın çalışma gerilimi 9.1 V iken 40 mg/ml ZnO NP/ IPA konsantrasyonuna sahip aygıtın çalışma gerilimi 2.6 V ile en düşük değerdedir. Bu, elektron enjeksiyonunun etkili olduğunun ve ZnO NP'lerin MEH-PPV ile iyi bir omik elektron kontağı oluşturduğunun kuvvetli bir göstergesidir. Tablo 3.3'de özetlendiği gibi, en yüksek parlaklığa ( $490 \text{ cd/m}^2$ ) ve en iyi ışık verimine ( $0.22 \text{ cd/A}$ ) sahip ZnO NP konsantrasyonu 25 mg/ml bulunmuştur.

Metal-yalıtkan-metal modelinin de açıkladığı gibi aygıtlardaki kontakların enerji düzeyleri arasındaki farkın azalması çalışma geriliminin azalması anlamına gelir. Fakat yine de aygıtta küçük de olsa enerji bariyerleri bulunmaktadır. Parlaltı verimliliği-akım yoğunluğu özelliklerine bakıldığında ışık yayan polimerin ve kontakların bu özel kombinasyonu için etkili yük enjeksiyonuna sahip olduğu görülmektedir. Yeni yapılan bir çalışmada [291], anottan enjekte olan boşluklar ZnO/polimer arayüzünde tuzaklanmaktadır. Şekil 3.23'teki gibi pozitif yüklerin tuzaklanmasıyla oluşan elektrik alan ZnO'dan polimere olan elektron enjeksiyonunu artırmaktadır; bu da çalışma gerilimindeki düşüşün bir açıklamasıdır.



Şekil 3.24: Boşlukların arayüzde tuzaklanmasıyla oluşan elektrik alanın ZnO'dan polimere olan elektron enjeksiyonunu desteklemesi.

Şekil 3.25'te dönele kaplamayla cam üzerine kaplanmış IPA içinde farklı ZnO NP konsantrasyonuna sahip filmlerin mikroskopik görüntüleri görülmektedir. Bu görüntülerde filmlerin homojenliği ve konsantrasyon artışının morfolojisine etkisi gözlenebilmektedir. Yüzey pürüzlülüğü ve ZnO filmlerin topografyası AKM ile incelenmiştir.

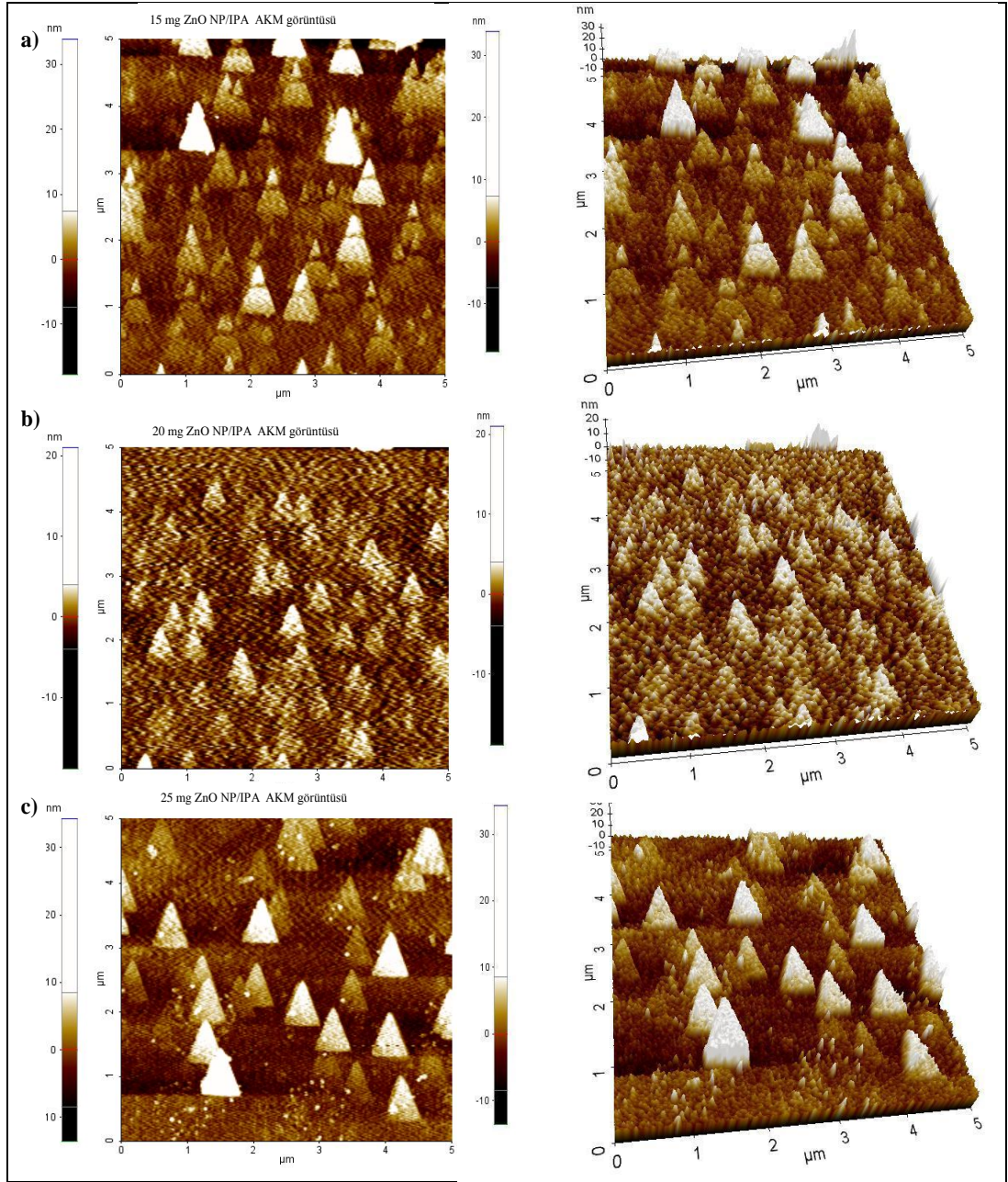


Şekil 3.25:IPA içinde farklı konsantrasyonlardaki ZnO NP'lerin mikroskopik görüntüleri.

ZnO NP'nin yüksek konsantrasyonlarında biraraya gelerek birikme (aggregation) oluşmadığı Şekil 3.26'da gözlenmektedir. Buna ek olarak, düzgün ZnO filmlerin küçük tanelerden oluştuğu görülmektedir. ZnO NP yüzeyinin etkin pürüzlülük değeri  $R_q$ , yükseklik değerlerinin standart sapması olarak tanımlanır ve IPA içinde hazırlanan ZnO NP'nin 10-40 mg/ml ZnO NP konsantrasyon değerleri için, 1.909 nm'den 18.643 nm'e kadar değişmektedir.

Tavlama ZnO NP filminin gözeneklilik ve kristal yapısını etkilemektedir. Ayrıca, tavlama işleminin kirliliği ortadan kaldırdığı Wurtzite (altıgen kristal) yapısını etkilemeden ZnO NP'nin saflığını artırdığı bilinmektedir [292]. Bu nedenle, tavlama işlemi süreci (tavlama süresi ve sıcaklığı) optimize edilmiştir. İlk olarak, tavlama sıcaklığı  $90^{\circ}\text{C}$ 'de sabit tutularak termal tavlama süresi, 1 ile 72 saat arasında değiştirilmiştir. Şekil 3.23c-d'de karakteristiği görüldüğü gibi 1.5 saat tavlama yapılan aygıt  $490.2 \text{ cd/m}^2$  ve  $0.218 \text{ cd/A}$  ile sırasıyla en iyi parlaklığa ve parlıltı verimine sahiptir. 72 saat boyunca tavlanan aygıt en yüksek akım yoğunluğuna ve diğer taraftan en düşük parlaklığa ve parlıltı verimine sahiptir. Tablo 3.3'te özetlendiği gibi parlıltı- gerilim karakteristiğinin grafiklerinden aygıtların çalışma gerilimi artan tavlama süresiyle azalmaktadır. Bunun nedeni daha uzun tavlama ZnO NP'deki derin tuzakları, oksit yükleri ve doymamış bağları ortadan kaldırabilmesi olasılığıdır. Bu, yük taşıyıcıları üzerinde daha yüksek hareketliliğe ve

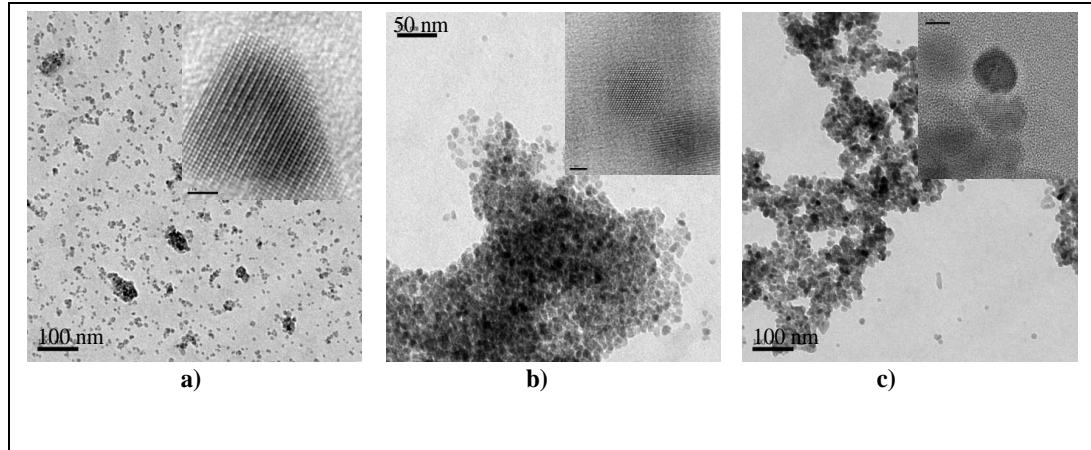
daha yüksek bir akım yoğunluğuna yol açan tuzak enerji durumlarını ve arayüz kusurlarının azalmasını destekleyebilmektedir.



Şekil 3.26: IPA içinde ve farklı konsantrasyonlardaki ZnO NP'nin AKM görüntüleri a) 15, b) 20, c) 25 mg/ml.

Bir sonraki aşamada, tavlama sıcaklığı 60°C ile 170°C arasında değiştirilmiştir. 120 ° C'de tavllanmış aygıt, diğer sıcaklıklarda (60 °C, 90 °C, 150 °C ve 170 °C) tavlanan örneklerden daha iyi ışık çıkışına sahip olmuştur. 220 °C'de tavlanan örnekten hiçbir parlıltı gözlemlenememiştir. Bu durumda yüksek sıcaklıklarda

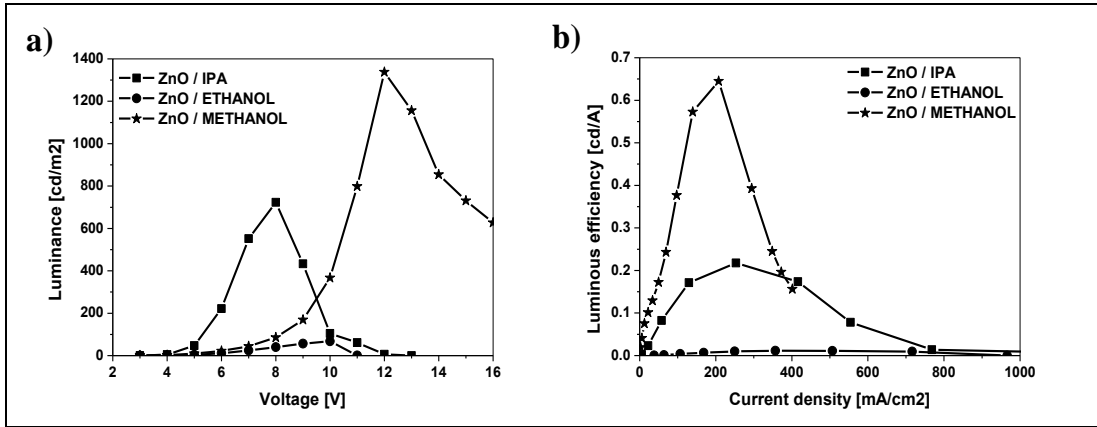
oluşabilen sönümlenme (quenching) meydana geldiği söylenebilir. Saydam metal oksitlerin elektriksel iletkenliği safsızlıklardan saçılmalara [293],[294] ve kusurlara bağlı olduğundan, tavlama işlemi esnasında termal enerji ITO katot ve ZnO NP tabakası arasında oksijen atomlarının difüzyonunu etkileyen kütle taşınmasını sağlamaktadır. Bu da ITO'nun daha yüksek bir tabaka direnci göstermesine neden olmaktadır. Şekil 3.23e-f'de görüldüğü gibi optimize edilmiş tavlama sıcaklığı en yüksek parlaklık  $723 \text{ cd/m}^2$  ve parıltı verimi  $0.218 \text{ cd/A}$  değerlerine sahip  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  olarak seçilmiştir. ZnO'nun gözenekli yapısı bozulmasıyla yeni yüzey kusurları oluşabildiğinden tavlama sıcaklığındaki daha fazla artış aygıtım verimliliğini azaltmaktadır. Bu da yukarıda bahsi geçen tabakalar arasındaki kütle taşınmasından kaynaklanmaktadır [295]-[297].



Şekil 3.27: a) Metanol; b) etanol; c) IPA'da Sentezlenmiş ZnO NP'lerin TEM görüntüleri. İçteki resimler tek parçacığa ait yüksek çözünürlüklü TEM görüntüleri.

Bu çalışmada kullanılan ZnO NP, bazik koşullar altında çeşitli alkoller içinde çinko asetat dihidrattan hazırlanmıştır [298]. Çinko asetat dihidrat çinko kaynağı ve potasyum hidroksit oksijen kaynağı olarak kullanılmıştır. Metanol içindeki potasyum hidroksit ile hidroliz ve çinko tuzu yoğunlaşması literatürde tarif edilmiştir [299]-[303]. Deneysel kısımda anlatıldığı gibi sentez prosedüründe metanol çözücüsüyle yapılan işlemler, etanol ve izopropanol için de uygulanmıştır. Şekil 3.27'de gösterildiği gibi, elde edilen ZnO nano yapılarının morfolojileri, TEM analizi ile incelenmiştir. TEM görüntüleri metanol sentezinde nanoüçgen oluşumunu, etanol ve izopropanol sentezi içinde ise yaklaşık olarak küresel parçacıklar meydana geldiğini göstermektedir. Şekil 3.27a'da görüldüğü gibi nanoüçgenlerin kenar uzunluğu  $5-10 \text{ nm}$ 'dir. Farklılık sadece küre şekilli ZnO parçacıkların boyutundadır. Etanolde ve

izopropanolde sentezlenen ZnO nanokürelerin ortalama çapları sırasıyla yaklaşık 5-10 nm ve 10-15 nm'dir (Şekil 3.27b-c). Bu, tasvir edilen parçacıkların örgü düzlemlerinin hemen hemen mükemmel bir şekilde hizalanmış olduğu görülmektedir. Nano-kristal sentezinde boyut ve şekil birçok özelliği etkileyebildiğinden tanecik morfolojisini kontrol etmek önemlidir. Bu çalışmada, aynı yöntemle hazırlanmış olmasına rağmen farklı şekillerde ve boyutlardaki nano yapılar sadece çözücüyü değiştirerek elde edilmiştir.

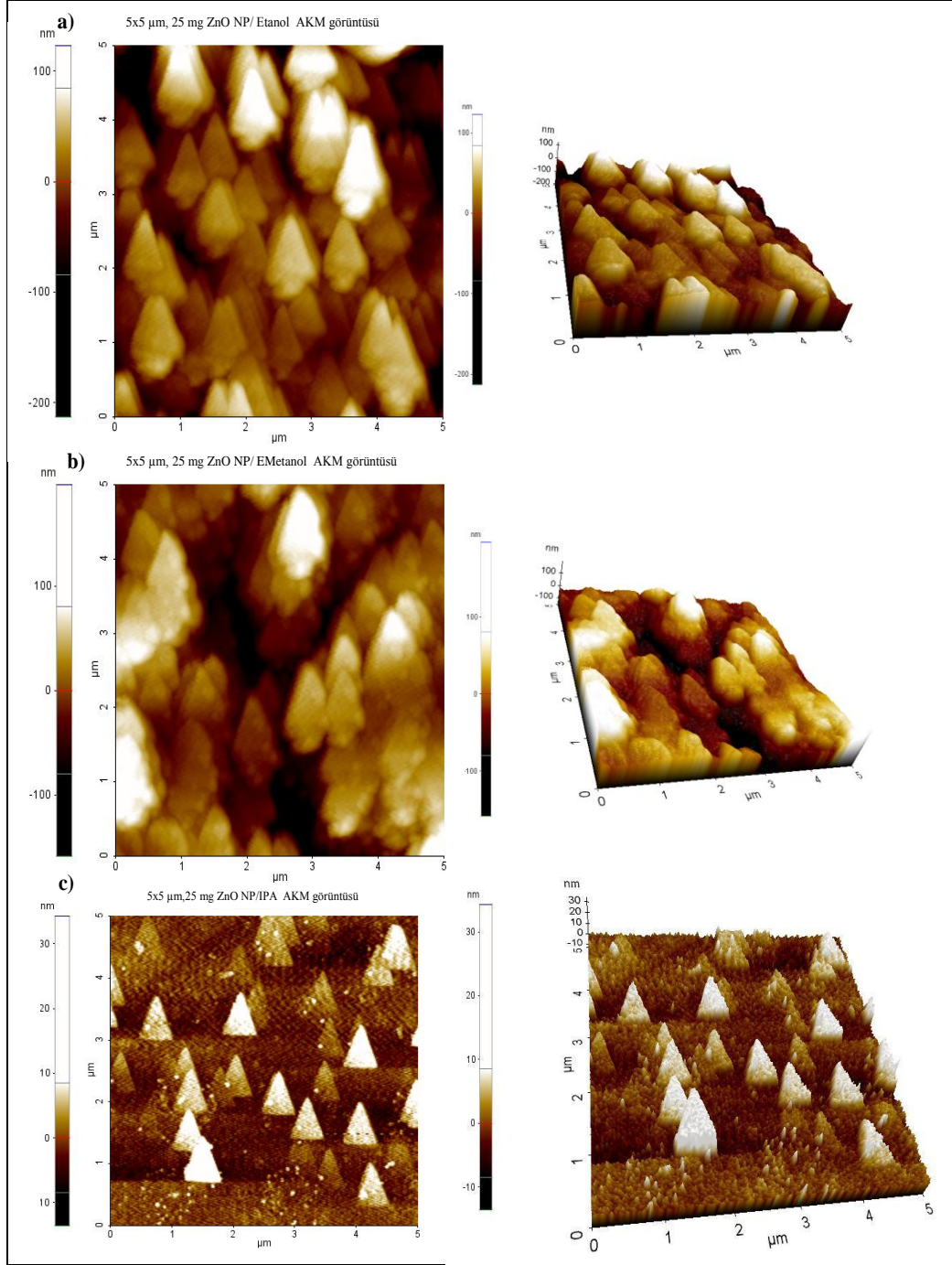


Şekil 3.28: Farklı çözücülerde hazırlanmış ZnO NP tabakalarına sahip IBOLED'lerin a) parlıltı-gerilim ve b) parlıltı verimi-akım yoğunluğu karakteristiği.

Farklı çözücülerde sentezlenen ZnO NP'nin etkisini incelemek amacıyla, bunları içeren OLED'lerin üretimi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.28'de IPA'da, etanolde ve metanolde sentezlenen ZnO NP/MEH-PPV içeren IBOLED'lerin parlıltı-gerilim ve parlıltı verimi-akım yoğunluğu özellikleri verilmiştir.

Metanolde sentezlenen üçgen şekilli ZnO NP içeren OLED'ler yüksek parlaklığa (1338 cd/m<sup>2</sup>) ve parlıltı verimine (0.6449 cd/A) sahiptir. Bu sonuç, ZnO NP'lerin şeklinin önemli ölçüde OLED performansını etkilediğini açıkça göstermektedir. Farklı şekilli NP'lerin farklı elektronik yapısına sahip olmasından dolayı [304],[305], OLED aygıt performansını etkileyebilmektedir.





Şekil 3.29: a) Etanol, b) metanol ve c) IPA 'da sentezlenen ZnO NP'nin AKM topoğrafi görüntüleri.

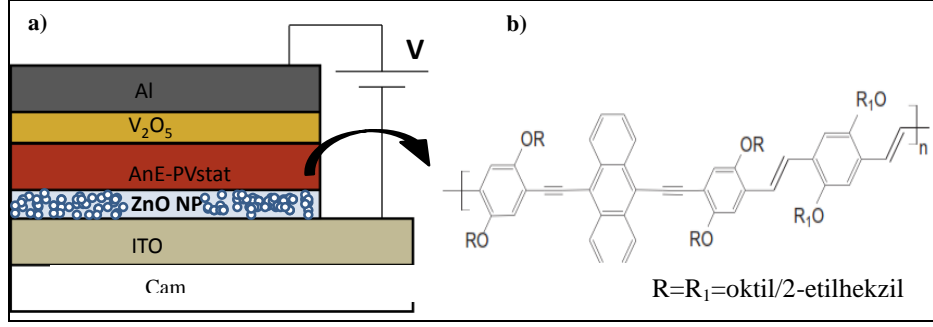
Şekil 3.29'da etanol, metanol ve IPA'da sentezlenen ZnO NP'nin AKM görüntüleri verilmiştir. ZnO NP yüzey pürüzlülük değerleri etanol, metanol ve IPA için sırasıyla 42.889 nm, 40.797 nm ve 4.34 nm'dir.

Yapılan bu çalışmalar, IBOLED cihaz performanslarının daha iyi anlaşılmasını sağlamıştır ve farklı boyut ve şekilde ZnO NP'lerin EIL olarak kullanılarak farklı

özellikte organik aygıtlar imal edilebildiğini göstermektedir. ZnO nanoyapıların morfolojilerini ve bunların aygıtların çalışmasına etkilerini anlamak için daha ileri çalışmaların yapılması OLED’lerde kullanılan bu malzemelerin kombinasyonu verimin artırılmasında yardımcı olacaktır.

Sonuç olarak, üçgenel biçimli ZnO NP’ler IBOLED aygıt performanslarını iyileştirmiştir. Methanolde sentezlenen ZnO NP’ler ile IBOLED’lerin verimlerinde üç kat artış elde edilmiştir. Bir kenarı 5 ile 10 nm arasında olan sentezlenen ZnO nano üçgenler çözücüden işleme tekniğiyle kaplanmış ve EIL olarak kullanılmıştır. Konsantrasyon, tavlama sıcaklığı ve çözücü gibi faktörlerin aygıt performansına etkileri incelenmiştir. Daha önce bahsedildiği gibi, bu çalışmanın başlıca amacı, tersine çevrilmiş alttan ışık yapan organik ışık yayan diyotların performansları üzerinde EIL özelliklerinin etkisini araştırmaktır. Bu nedenle, IBOLED’ler ITO/ZnONP/MEH-PPV/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al yapısında imal edilmişlerdir. Metanol içinde sentezlenen ZnO NP’lerin 25 mg/ml konsantrasyonu için ulaşılan en yüksek parlaklık ve ışık verimliliği sırasıyla 1340 cd/m<sup>2</sup> ve 0.65 cd/A’dır. Öte yandan, IPA ve etanol içinde sentezlenen ZnO NP’ler ile imal edilen aygıtların performansları sırasıyla 723 cd/m<sup>2</sup>, 0.22 cd/A ve 67 cd/m<sup>2</sup> ve 0.011 cd/A’dır. Bu çalışma sayesinde, OLED aygıtların performansları için parçacık geometrisinin parçacığın boyutundan daha önemli olduğu bulunmuştur. Ayrıca, IBOLED’lerin aygıt performansları üzerinde ZnO NP’lerin şekil etkileri ilk kez bu çalışmada tartışılmıştır. Aygıt mimarisinde ZnO NP kullanılmamış IBOLED en kötü performans değerlerine sahip olmuştur. 25 mg/ml konsantrasyonda metanolde hazırlanmış ZnO NP ve 120 °C’de 1.5 saat boyunca tavllanmış EIL katmanı en iyi performansa sahip olmuştur. Parçacığın şekil etkisini araştırmak için bu koşullar (konsantrasyon, tavlama sıcaklığı ve süresi) farklı çözücülerde sentezlenen ZnO için de kullanılmıştır. Farklı çözücülerde yapılan sentez işlemiyle nanoüçgen ve nanoküre yapıları elde edilmiş ve bu yapılar EIL olarak aygıt mimarisinde kullanılmıştır. Metanolde sentezlenen üçgen şekilli ZnO NP’yi içeren OLED en yüksek parlaklık değerine 1338 cd/m<sup>2</sup> ulaşmıştır.

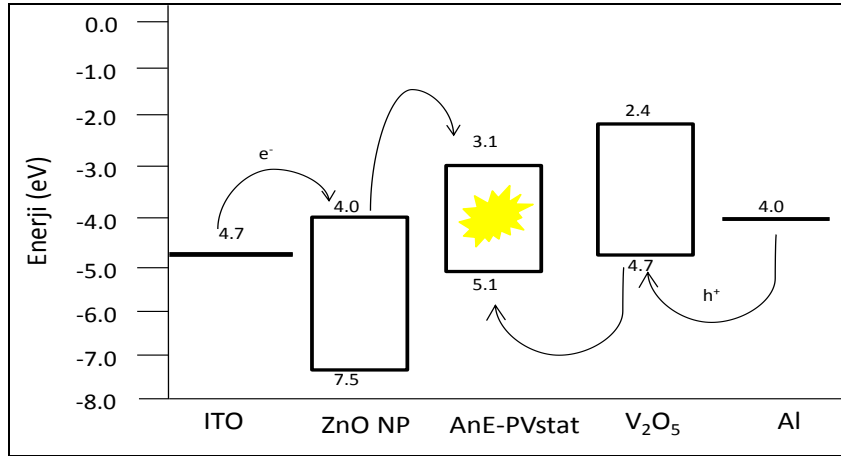
Işık yayıcı tabakada AnE-PVstat polimeri ile yapılan çalışma: Bu çalışmada imal edilen tersine çevrilmiş OLED aygıtların yapısı ve ışık yayıcı tabakada kullanılan polimerin kimyasal yapısı Şekil 3.29’daki gibidir. ITO/ZnO NP/AnE-PVstat(35 nm)/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (10 nm)/Al (130 nm).



Şekil 3.30: IBOLED aygıt mimarisi ve ışık yayıcı tabakada kullanılan AnE-PVstat polimerinin kimyasal yapısı.

Poli(p-fenilen-etinilen)-alt-poli(p-fenilen-vinilen) (PPE-PPV)'ler poli (p-fenilen-etinilen) (PPE) ve PPV'nin karakteristik özelliklerini tek bir polimer zincirinde barındıran özgün yeni bir konjuge bileşiklerdir. Asetilen birimlerini kapsayan PPV omurgası üstün optoelektronik özellikler gösteren PPE-PPV'ler olarak adlandırılan yeni tip konjuge sistemlerin yolunu açmıştır [306], [307].

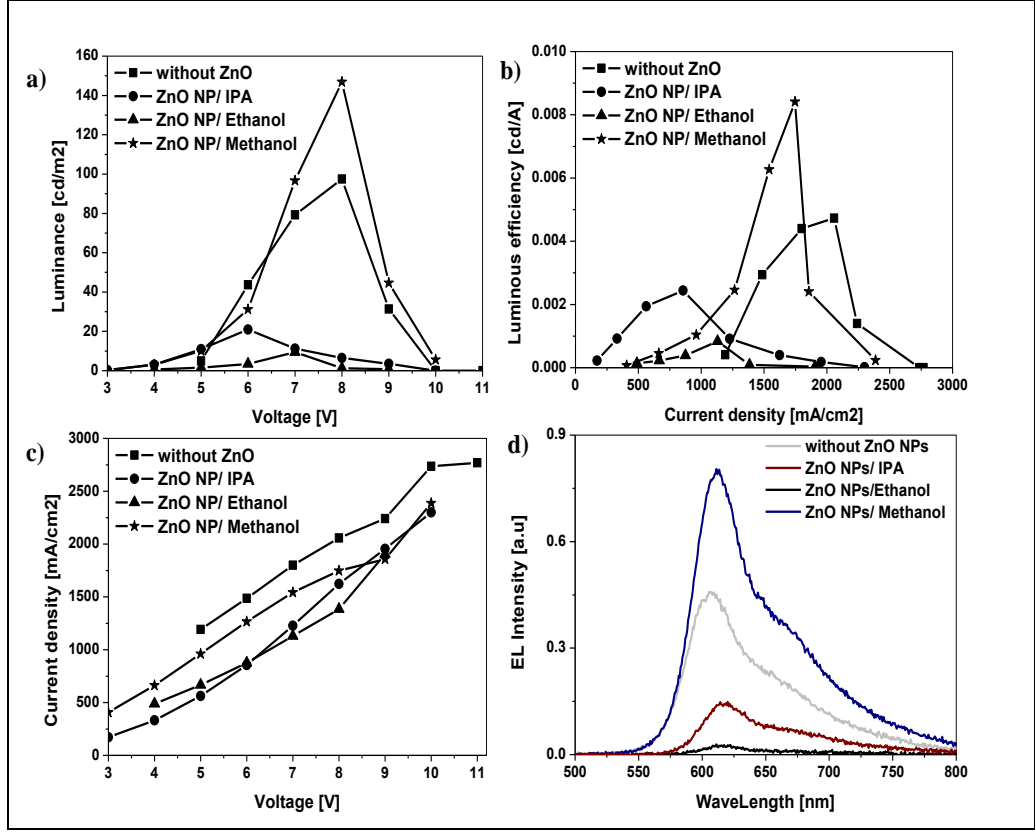
Açıkhalı Şekil 3.30'da verildiği gibi, AnE-PVstat polimeri eşit şekilde doğrusal oktil grubu ile donatılmıştır ve PPE-'de 2-etilheksil yan zincirleri dallanır ve PPV-kısımları literatürde tarif edilen prosedürlere göre sentezlenmiştir [308],[309].



Şekil 3.31: İmal edilen IBOLED katmanlarının enerji seviyeleri.

Şekil 3.31'de görüldüğü gibi HIL olarak kullanılan  $V_2O_5$  enerji bariyerini azaltmaktadır, bu nedenle  $V_2O_5$ , AnE-PVstat ve Al anot arasına kaplanmıştır.  $V_2O_5$  enerji bariyerini düşürerek omik kontak yaratmasıyla boşlukların geçişini kolaylaştırmıştır. Bu, ışık yayan tabaka içine etkili bir boşluk enjeksiyonu sağlamasına yardımcı olmaktadır.





Şekil 3.32: 25 mg/ml konsantrasyonda farklı çözücülerde hazırlanmış ZnO NP içeren OLED aygıtların karakteristikleri, a) parlıltı–gerilim, b) parlıltı verimi–akım yoğunluğu, c) akım yoğunluğu–gerilim ve d) elektrolüminesans spektrumları.

Işık yayıcı tabakasında MEH-PPV polimeri olan IBOLED’lerin EIL katmanı için bulunan en iyi deneysel koşullar (25 mg/ml konsantrasyonu 120°C’de 1.5 saat boyunca tavlama) ışık yayıcı tabakasında AnE-PVstat polimeri olan IBOLED’lerin EIL üretimi için de uygulamıştır. Farklı çözücülerde (metanol, etanol ve IPA) sentezlenmiş ZnO NP’nin aynı koşullarda kaplaması yapılmıştır.

Şekil 3.32’de farklı çözücülerde hazırlanmış ZnO NP katmanı olan ve ZnO NP katmanı olmayan aygıtların karakteristik özellikleri verilmiştir. Grafiklerde görüldüğü gibi, metanol içinde hazırlanan ZnO NP ile imal edilen EIL’e sahip IBOLED en yüksek parlaklığa ( $\sim 150 \text{ cd/m}^2$ ) ve en iyi ışık verimine ( $\sim 0.009 \text{ cd/A}$ ) sahiptir. Aygıtlar arasında ikinci iyi performansı gösteren EIL tabası olmayan aygıttır. ZnO NP/IPA ve ZnO NP/Etanol çözeltileri kullanılarak hazırlanmış aygıtlar performansları daha da kötüleştirmiştir, bu da elektron enjeksiyonunun etkili olmadığı ve ZnO NP’lerin AnE-PVstat ile iyi bir omik kontağı oluşturmadığı şeklinde yorumlanabilir. Aygıtların çalışma gerilimleri yaklaşık olarak aynı değerdedir ( $\sim 3\text{V}$ ). Dahası EIL’deki ZnO NP çözücüsü değiştiğinde veya EIL

tabakası hiç olmadığında bile EL-dalgaboyu spektrumunda görüldüğü gibi ışınım dalgaboyu değişmemektedir. Bu da ZnO NP'den ışımaya herhangi bir katkı gelmediğini göstermektedir.

IBOLED'lerde EIL olarak yüksek mobiliteli taşıyıcılara sahip olduğundan ZnO NP'ler iyi bir aday olmaktadır. Işık yayıcı tabakanın metal oksit polimer arayüzüne yakın kısmında oluşan boşluklara bağlı olarak oluşan ara yüzde uzay yük alanını oluşumuyla elektron enjeksiyonu için engel olan enerji bariyerinin düşürülmesi fikrine dayanmaktadır. Sonuç olarak, IBOLED'lerde ZnO nanoüçgenler kullanarak olağanüstü yüksek verimlere ulaşılması aygıt performansını iyileştirmede NP şeklinin boyutundan daha önemli olabileceğini göstermektedir.

### **3.5.Dördüncü Çalışma: Biyolojik olarak Sentezlenen Altın Nanoparçacıklar ve Ultra İnce Gümüş Tabakası İçeren Özgün PLED mimarisi**

Bu çalışmada biyolojik olarak sentezlenen iletken altın nanoparçacıkların (biyo-GNP) ve ultra ince gümüş tabakasının PLED'ler elektriksel ve optik karakteristikleri üzerine etkileri ilk kez incelenmiştir. İmal edilen PLED'lerin performansı HTL'ye biyo-GNP'lerin eklenmesiyle artmıştır. Dahası, özgün aygıt mimarisinde ultra ince gümüş tabaka paratoner etkisiyle elektron iletimini arttırmıştır. Biyo-GNP'ler küresel şekilde ve yaklaşık boyutu ~10.4 nm'dir. MEH-PPV ve PEDOT:PSS:biyo-GNP/karışımları sırasıyla ışık yayıcı tabaka ve HTL olarak kullanılmıştır. Özgün aygıt mimarisinde HTL içinde ağırlıkça %0.125 biyo-GNP değeri belirlenmiştir ve ETL olarak 0.5 nm ultra ince gümüş tabakası aygıt verimini 2.5 kat arttırmıştır.

Aygıtın HTL tabakası olan PEDOT:PSS içerisine farklı konsantrasyonlarda eklenen biyo-GNP'lerin en iyi aygıt performans değeri veren konsantrasyon değeri belirlenmiştir. Buna göre aygıt karakteristiklerine bakıldığında, HTL içinde ağırlıkça %0.125 en iyi konsantrasyondur. Buna ek olarak, 0.5 nm ultra ince gümüş tabakası ETL olarak aygıt mimarisine uygulandığında parıltı verimliliği 0.85 cd/A'dan (biyo-GNP ve ultra ince gümüş içermeyen aygıt) 2.11 cd/A'ya yükselmiştir. Farklı katot malzemeleri (Ca, Au, Al) biyo-GNP'li ve ultra ince gümüş tabakalı aygıt için denenmiş, bunun sonucunda Ca ve Au katot ile karşılaştırıldığında Al katot ultra ince

gümüş tabakasıyla uygun enerji seviyesine sahip olduğundan en iyi performansa sahip olmuştur. Aygıt parıltı değeri 3.1 ve parıltı verimi 1.7 kat iyileştirilmiştir.

Bu çalışmada biyolojik olarak sentezlenen biyo-GNP'lerin aygıt fiziğine etkileri incelenmiş, buna ek olarak paratoner etkisi göstererek elektron iletimini kolaylaştıran ultra ince gümüş tabakasıyla aygıt performansı iyileştirilmiştir.

Yukarıda bahsedildiği gibi,  $\pi$ -konjuge polimerler dönel kaplama, ince film oluşturma yetenekleri ve fonksiyonel gruplar ile EL renk ve verimlerinin ayarlanabilir olması sebebiyle yaygın kullanım alanı bulmuşlardır. PPV ve türevlerinde boşluk mobilitesi elektron mobilitesinden yaklaşık iki yüz kat daha yüksek olduğu için boşluk enjeksiyonuna çok daha uygundur ve bu sebeple verimleri biraz düşüktür [310]. PPV bazlı [316],[317] OLED'lerin performansını arttırmak için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bunlar;

- Fosforlu ışık yayıcı malzemelerle karıştırılması; üçlü rekombinasyonuna bağlı olarak iç kuantum verimi verimliliğini artırır [311],[312].
- Katkılama ile boşluk/elektron hareketliliğinin dengelenmesi; dış kuantum verimliliğini artırır [313],[314].
- ışığın dalga kılavuz davranışını önlemek için alt tabaka tasarımı cihazın performansını arttırmak için başka bir yoldur [315].

Nano-bilim ve nano-mühendisliğin geliştiği son yıllarda NP'lerin, üstün optik ve elektriksel özellikleri fotonik cihazlar için kullanılmaktadır. OLED'lerde NP-polimer hibrit sistemler diyot parıltı verimliliğini ve SPR etkisiyle aygıt ömrünü artırmasıyla gelecek vaadeden teknolojidir [316]-[326].

NP'ler OLED aygıtların uygun tabakalarına kontrollü bir şekilde eklendiğinde eksiton yaşam ömrü azalmaktadır ve ışımaya şiddeti artmaktadır. K.Y.Yang'ın çalışmasında [327] yerleşik SP ve Ag kümeleri ile PL iyileştirilmesi ve eksiton yaşam ömrünün azaltılması araştırılmıştır. GNP etrafındaki yerleşik SP ve ışımaya şiddeti arasındaki bağlaşımla, yakın alan iyileştirilmesi gerçekleştirilerek EL şiddeti artışı elde edilmiştir. F.L. Jean ve çalışma arkadaşları, Al katoda yapışmış Ag NP'lerin güçlü bir elektrik alan oluşturarak, elektronların üçgen potansiyel bariyerinden tünelleme yoluyla geçmesine yardımcı olduğunu bildirmişlerdir [328]. Metal NP'ler ışık yayıcı tabakanın yakınında olduğunda gelen ışıkla plazmonlar rezonansa girerek metal yoluyla uyarılmış floresans meydana gelmektedir. Özellikle,

GNP'ler yüksek kimyasal kararlılığı, homojenliği, iyi biyo-uyumluluğu ve düşük toksik özelliklerinden dolayı optoelektronik aygıtlar için, ışımaya şiddetinin iyileştirilmesinde tercih edilmektedir [329]. Literatürdeki çalışmada biyo-GNP'lerin büyük mod yoğunluğu olduğu yerlerde daha fazla ışımaya bozunma kısıyolları sağlayarak fotonik modu yoğunluğunu değiştirebildiği bulunmuştur [330].

Diğer bir elektromagnetik alan artırma yöntemi paratoner etkisidir. Paratoner etkisi rezonans değil, bir şekil etkisidir; bu yüzden dalgaboyu bağımlılığı yoktur. Optik anten ve yüzey artırılmış Raman spektroskopisi (SERS) gibi SP'deki uygulamalar için ilgileri çekmiştir [331]-[333]. Bu çalışmalarda, plazmonik etkiyle elektrik alan iyileştirilmesi için paratoner etkisi kullanılmıştır. Elektronlar yıldırım olayında olduğu gibi nanoyapıların keskin yerlerinin yakınında birikmeye eğilimlidir. Bu çalışmamızda olduğu gibi ultra ince gümüş tabakası bir nano-çubuk gibi davranır. Bir nano-çubuk atom ince filmlerdeki diğer atomlardan daha az koordinasyon atomuna sahip olduğundan, bu nedenle elektron ile atomun çekirdeği arasındaki zayıf elektrostatik etkileşim nedeniyle elektron atomun Fermi seviyesinden kaçabilir. Bu, ince bir tabakanın daha düşük bir iş fonksiyonuna sahip olmasına neden olabilir, dolayısıyla elektronlar paratonerde olduğu gibi hızlı bir şekilde hareket eder. Kumar ve çalışma arkadaşlarının yaptığı çalışmada, ultra ince altın tabakası büyütme hızı ve zamanına bağlı olarak kaplama sırasında altın nano kümeler oluşturmuş ve ETL ve metal arasında ara katman olarak OLED verimini artırmıştır [321].

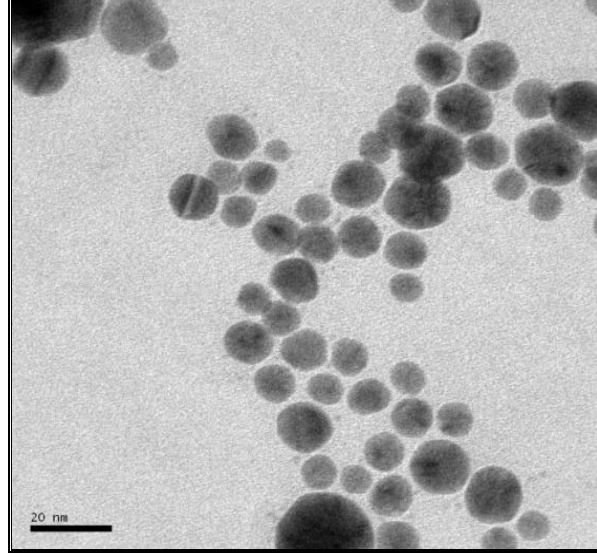
Tez çalışmasının bu bölümünde özellikle biyolojik yöntemle sentezlenen nano yapıların OLED'lerin ışık yayıcı tabakasına etki mekanizmalarına odaklanılmıştır. Bu sebeple PEDOT:PSS:biyo-GNP karışımları HTL olarak kullanılmıştır. Biyo-GNP'lerin aygıtlarda çalışma gerilimi, parlılık, parlılık verimi ve elektrolüminesans şiddeti gibi aygıt performansları üzerine etkileri araştırılmıştır. Çeşitli konsantrasyonlarda hazırlanan (biyo-GNP ağırlıkça % 0.0, 0.125, 0.25, 0.5, 1.0, 2.0 ve 5.0) GNP'ler PEDOT:PSS ile karıştırılmıştır ve MEH-PPV ışık yayıcı katman olarak dönel kaplamayla kaplanmıştır. ETL olarak TPBi, ultra ince gümüş tabakası ve katot termal buharlaştırma yoluyla kaplanmıştır. Buna göre, biyo-GNP ve ultra ince gümüş tabakayı birarada kullanarak OLED'lerin optik ve elektriksel mekanizması üzerinde yüzey plazmon ve paratoner etkileri incelenmiştir.

Tablo 3.4. Bu çalışmada üretilen aygıtların performansları.

Aygıt Yapısı	Çalışma Gerilimi	Dış Kuantum Verimi	Maksimum Parıltı	Maksimum Parıltı Verimi
	[V <sub>on</sub> ]	[%]	[cd m <sup>-2</sup> ]	[cd A <sup>-1</sup> ]
<b>GNP Konsantrasyonu</b>				
A0 (%0.0)	4.8	0.51	3330	0.85
A1 (%0.125)	6.8	1.09	1520	1.58
A2 (%0.25)	4.6	0.54	4280	0.91
A3 (%0.5)	4.6	0.52	3600	0.86
A4 (%1.0)	4.6	0.54	4440	0.89
A5 (%2.0)	9.5	0.08	11	0.09
A6 (%5.0)	6.3	0.84	204	1.32
<b>0.125 % GNP için Değişen Gümüş katman Kalınlığı</b>				
0.5 nm (ETL'li)	5.6	1.30	5480	2.11
0.5 nm (ETL'siz)	7.4	0.12	1780	0.29
1.0 nm (ETL'li)	7.0	1.06	8075	1.75
1.0 nm (ETL'siz)	6.3	0.11	1545	0.26
2.0 nm (ETL'li)	5.6	0.75	4450	1.24
2.0 nm (ETL'siz)	7.4	0.13	1930	0.31
<b>ETL'li 1 nm Gümüş Katman için Uygun Katot</b>				
Ca	4.0	0.73	4875	1.07
Au	6.0	0.44	2580	0.70
Al	4.4	1.06	8075	1.75

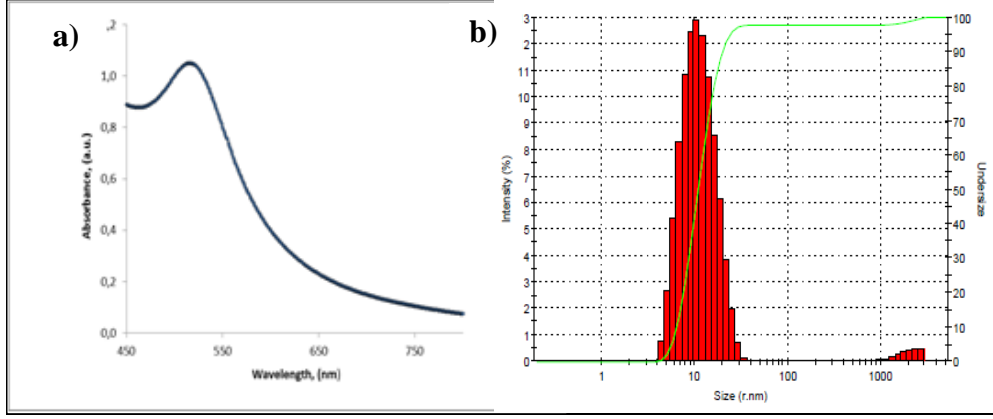
BiyoGNP Sentezi ve Karakterizasyonu: GNP sentezinde *Acacia cyanophylla* Lindley'den izole edilen *Bacillus subtilis*, SDP1, suşuna ait fermentasyon sıvısının hücre içermeyen üst kısmı kullanılmıştır. Bakteri hücreleri 37°C'de Nutrient Broth ortamında 200 rpm hızıyla çalkalanarak 24 saat boyunca büyütülmüştür. Hücreler, 8500 rpm'de 20 dakika santrifüjlenerek büyüme ortamından ayrılmıştır. Fermentasyon üst sıvısı alınarak pH değeri 0.1 N NaOH ile 11.0'e ayarlanmıştır. Hücre içermeyen fermentasyon üst sıvısı kullanılarak 250 mL, Schott şişede son hacim 50 mL olacak şekilde GNP sentezi gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon karışımı, eşit miktarda 1 mM H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> çözeltisi ve hücre içermeyen fermentasyon üst sıvısı içermektedir. Kontrol şişesinde H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> solüsyonu bulunmaktadır fakat fermentasyon sıvısı içermemektedir. Numune ve kontrol şişeleri çevrim modunda (60 saniye dur 60 saniye başla) 340 W güç çıkışında, 2.45 GHz frekansında, mikrodalga ışımasına (Arçelik MD 585) tabi tutulmuştur. Işınlama işlemi 17 döngü

halinde yapılmıştır. Her iki ya da üç döngüden sonra çözelti renginin açık sarıdan parlak kırmızıya döndüğü gözlenmiştir. Bu da altın NP oluşumunu göstermektedir. Biyoindirgenmenin aşamalı olarak belirlenmesi için çeşitli döngüler sonunda çözülden 2 mL örnek alınarak UV/Görünür bölge soğurum spektrumu (Becman DU® 800) ile absorbans değerleri ölçülmüştür. (Bu işlemler TÜBİTAK MAM Genetik Mühendisliği ve Biyoteknoloji Enstitüsü'nde gerçekleştirilmiştir.)



Şekil 3.33: Biyolojik olarak sentezlenen altın nanoparçacıkların TEM görüntüsü.

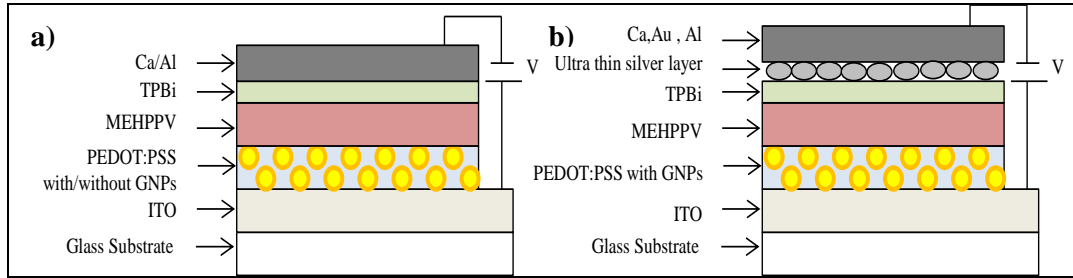
TEM analizi için örnekler bakır tel üzerine biyo-GNP çözeltisi damlatılarak hazırlanmıştır. Şekil 3.33'de TEM (JEM-2100, JEOL, Japonya) görüntüleri ve Şekil 3.34a'da biyo-GNP çözelti UV/Görünür bölge soğurum spektrumu (Becman DU800) görülmektedir. Şekil 3.34b'de gösterilen GNP solüsyonunun ortalama parçacık boyutu, dağılımı ve Zeta potansiyeli Zetasizer (Malvern, 3600 Nanosz) ile karakterize edilmiştir belirlenmiştir.



Şekil 3.34: a) 1 mM HAuCl<sub>4</sub> içinde *Bacillus subtilis* 'un fermentasyonula hazırlanmış biyo-GNP çözeltilerinin UV spektrumu. b) biyo-GNP boyut dağılımı.

Tablo 3.4'te aygıt isimleri ve konsantrasyonlarının özetlendiği gibi HTL olarak kullanılacak olan çeşitli konsantrasyonlardaki biyo-GNP/PEDOT: PSS karışımı (50 nm) dönel kaplamayla temizlenmiş ITO kaplı cam yüzeye 3000 rpm hızında kaplanmış ve daha sonra 100°C'de 15 dakika tavlannmıştır. Daha sonra eldivenli kutuda ışık yayıcı tabaka (MEH-PPV; 140 nm) 1000 rpm hızında kaplanıp, 140°C'de 15 dakika tavlannmıştır. TPBi (30 nm) 0.1 nm/s hızıyla termal olarak buharlaştırılmış ve son olarak da Ca (5 nm) EIL ve Al (130 nm) katot olarak vakumda buharlaştırma yoluyla büyütülmüştür.

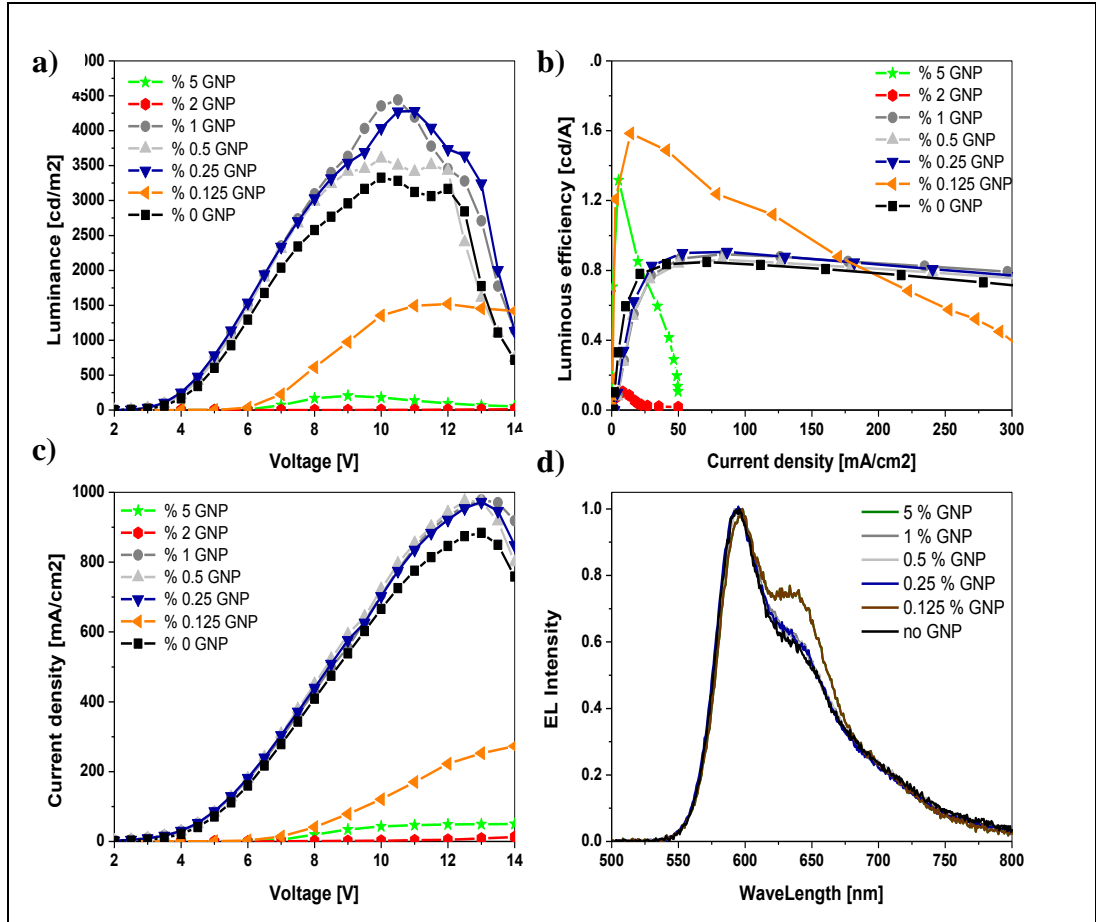
Ultra ince gümüş ara katman gümüş peletler kullanılarak ETL ve katot arasında vakumda buharlaştırma tekniğiyle farklı kalınlıklarda (0.5, 1.0, 2.0 nm) 0.01 nm/s hızla ve 10<sup>-6</sup> mbar vakum altında büyütülmüştür. Malzemenin aygıt performansına etkisini de araştırmak amacıyla katot olarak Ca, Al ve Au 130 nm kalınlığında ve 0.1 nm/s hızında büyütülmüştür. Aktif ışık yayılan bölge alanı 9.0 mm<sup>2</sup>. Şekil 3.35'te görülen aygıt yapıları hazırlanmıştır.



Şekil 3.35: Çalışmada hazırlanan OLED aygıtların şematik yapısı a) ultra ince gümüş tabakasız b) ultra ince gümüş tabakalı.

Aşağıda imal edilen aygıt yapıları listelenmiş, bu yapıların aygıt karakteristiği üzerine etkileri incelenmiştir.

- ITO /Biyo-GNP/PEDOT:PSS karışımı/MEH-PPV/TPBi/Ca/Al;
- ITO/Biyo-GNP/PEDOT:PSS karışımı/MEH-PPV/Ultra ince gümüş katman 1.0nm/Al;
- ITO/Biyo-GNP/PEDOT:PSS karışımı/MEH-PPV/TPBi/Ultra ince gümüş katman 0.5 nm, 1.0 nm, 2.0 nm/Al;
- ITO/Biyo-GNP/PEDOT:PSS karışımı/MEH-PPV/TPBi/Ultra ince gümüş katman 1.0 nm/Al, Au, Ca/Al;



Şekil 3.36: Çeşitli GNP konsantrasyonuyla hazırlanmış OLED'lerin a) parlıtı-gerilim, b) akım verimi–akım yoğunluğu, c) akım yoğunluğu–gerilim, d) normalize EL spektrumu karakteristikleri.

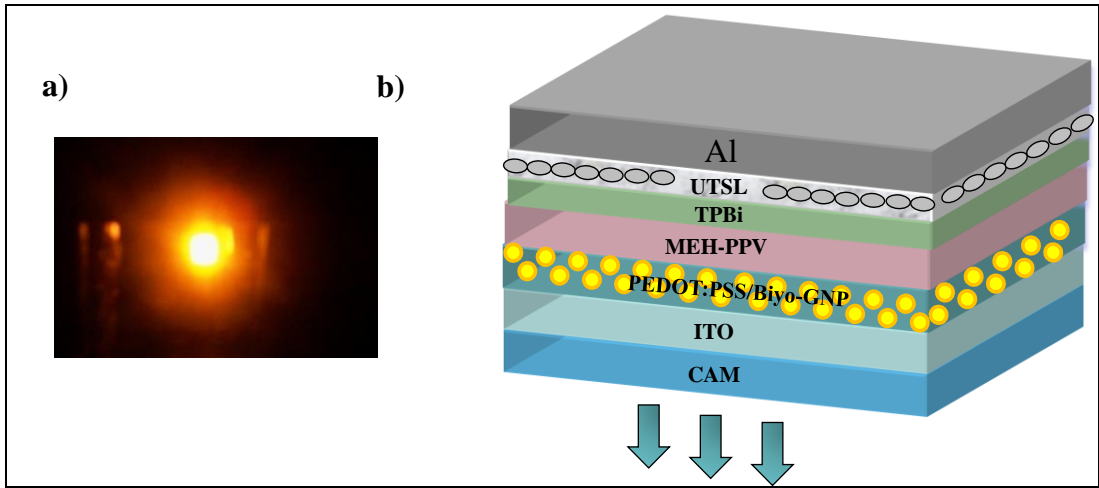


Tablo 1'den ve Şekil 3.36'dan görüldüğü gibi en iyi parıltı verimine sahip (1.58 cd/A) biyo-GNP konsantrasyon değeri %0.125'tir. Ayrıca, EQE değerinde de önemli bir artış vardır. A0 için %0.5 olan EQE değeri A1 için %1.1'e çıkarak en iyi değere sahip olmuştur. Bu da HTL içindeki konsantrasyon değişimlerinin aygıtın performansında ne kadar büyük bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. GNP miktarı arttıkça GNP'ler arası mesafe azaldığından sönümlenme başlar ve bu da A6 aygıtının düşük parıltı performansına sahip olmasına neden olmaktadır. Şekil 3.36b'de görüldüğü gibi A6 aygıtı 1.32 cd/A parıltı verim değeriyle en iyi performansa sahip ikinci aygıt olmasına rağmen akım yoğunluğu ve parıltı açısından çok düşük değerlere sahiptir. Yüksek GNP konsantrasyonu ile beraber azalan iletkenlik sayesinde boşluk iletimi yeterince gerçekleşmediğinden etkili bir elektron boşluk birleşmesi sağlanamamış olabilir. Şekil 3.36c'ye bakıldığında, çalışma geriliminin GNP ilavesiyle sistematik olarak değişmediği görülmektedir. En düşük çalışma gerilimi, 4.6 V değeriyle biyo-GNP konsantrasyon değerleri %0.25, 0.50% ve %1.0'e sahip aygıtlara aittir. Bu da biyo-GNP konsantrasyonu ve biyo-GNP'ler arası uzaklık aygıtların düşük gerilimde çalışmasını sağlayarak performansı olumlu yönde etkilemekte olduğu şeklinde yorumlanabilir. En iyi verime sahip olan A1 isimli aygıtın çalışma gerilimi 6.8 V'tur ve verim açısından bakıldığında A1'in sahip olduğu konsantrasyon değeri (%0.125) en iyi konsantrasyon değeridir. Şekil 3.37a'da ağırlıkça %0.125 biyo-GNP ve 0.5 nm UTSL içeren aygıtı ait 7V'daki ışımalarının resmi ve Şekil 3.37b'de aygıtın şematik çizimi görülmektedir. Al elektrot ile girişim etkisi nedeniyle oluşan SP kayıplarını en aza indirmek için aygıtlarda ışık yayan tabaka ile katot arası mesafe önemlidir ve yeterince büyük olmalıdır [334]. Bu çalışmada MEH-PPV 140 nm ve TPBi 30 nm olarak optimize edilmiş ve böylelikle Al elektrot nedeniyle SP kayıpları en aza indirilmeye çalışılmıştır.

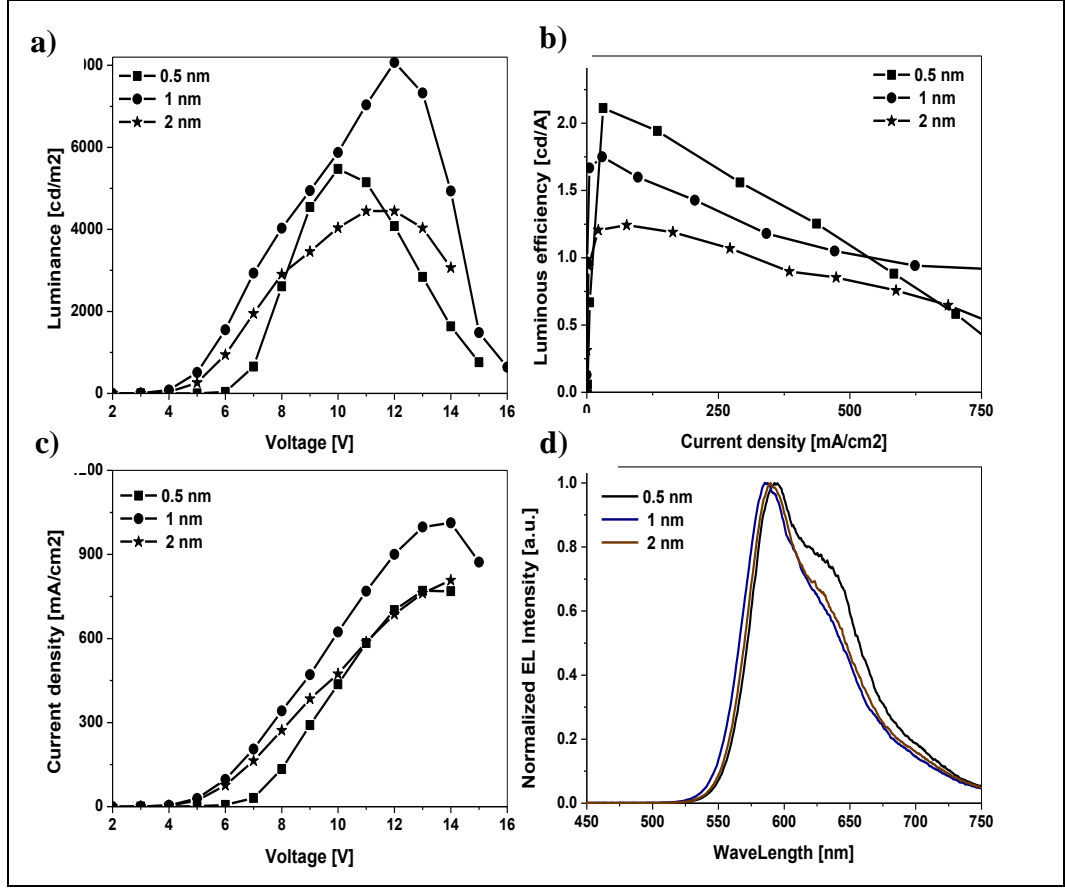
Şekil 3.35d'de normalize elektrolüminesans spektrumları verilmiştir. Tüm NP konsantrasyon değerleri için ana ışınım piki 596 nm'dedir. Şekil 3.34a'da da görüldüğü gibi altın NP'lerin soğurum piki yaklaşık 516 nm'dir ve bu değer MEH-PPV ışımaya pikinin (~600nm, Şekil 3.35d) uzağındadır. Plazmonlara yakın konumda bulunan ışık yayıcı için, ışık yayıcının uyarılma hızı, plazmon rezonans dalgaboyu ışık yayıcının uyarılma dalgaboyunun yakınlarındaysa artmaktadır. Kısacası, plazmon rezonans dalga boyu ışık yayıcının ışımaya dalga boyuna yakın olduğunda ışımaya artmaktadır [335]. Birçok ışık yayıcı malzeme için, Stokes kayması nedeniyle ışınım dalgaboyu piki soğurum dalgaboyu pikinden farklıdır. Bu yüzden floresans

şiddetinde maksimum artış, plazmon rezonans pikinin ışınım ve soğurum pikleri arasında olması ile sağlanabilmektedir. Bu çalışmada, MEH-PPV soğurum ve ışınım pik dalgaboyları sırasıyla 480 nm ve 596 nm'dir. Biyo-GNP'lere ait soğurum piki 516 nm ile 480 ve 596 nm arasındadır. Böylelikle, Biyo-GNP'ler plazmonik rezonans sağlamaktadır. Buna ek olarak, Al aygıtı 640 nm'de omuz pikine sahiptir. Bu da GNP'lerden saçılma etkisinden kaynaklanabilmektedir. Bu nedenle, GNP'den saçılan fotonlar muhtemelen OLED'e geri yönlendirilerek ışık çıkışını ve cihazın verimliliğini artırmış olabilir.

Şekil 3.37a'da ağırlıkça %0.125 biyo-GNP ve 0.5 nm UTSL içeren aygıtta ait 7V'daki elektrolüminesans ışınımının resmi ve Şekil 3.36b'de aygıtın şematik çizimi görülmektedir.



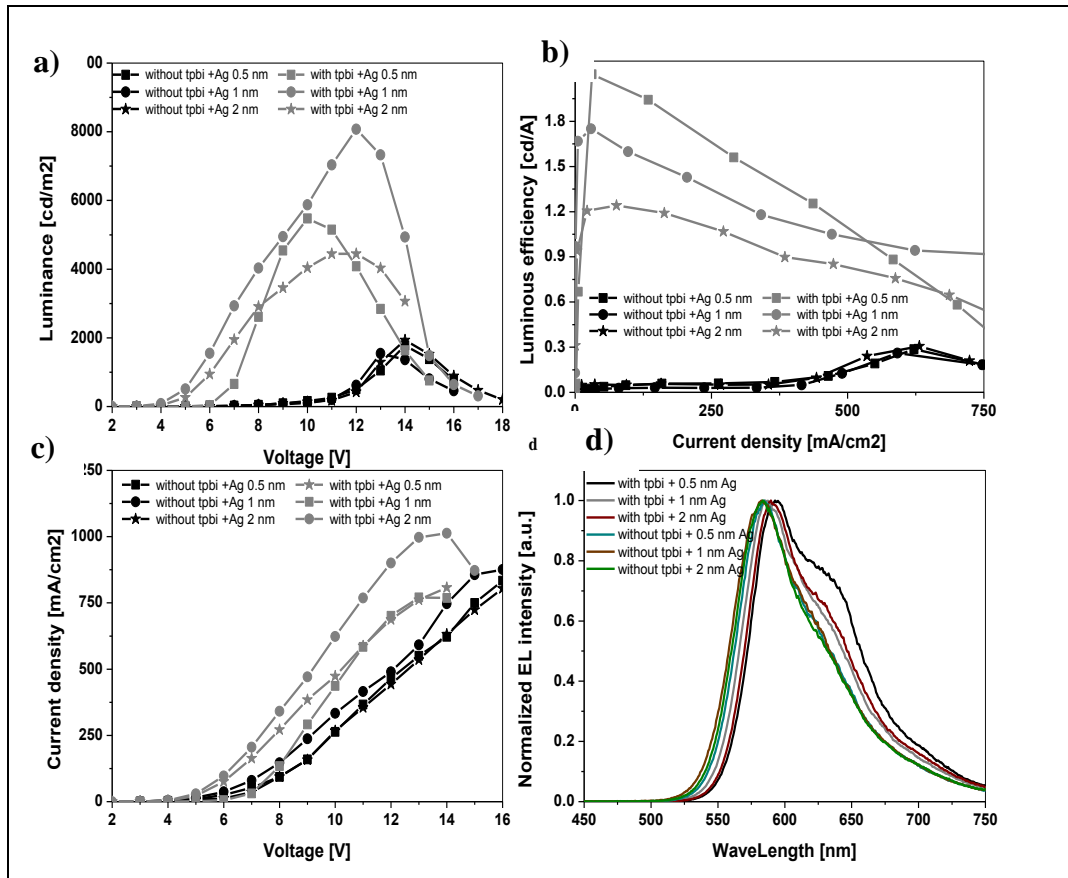
Şekil 3.37: a) %0.125 biyo-GNP ve 0.5 nm UTSL içeren OLED'in 7V altındaki fotoğrafı, b) biyo-GNP ve UTSL içeren aygıtın şematik görüntüsü.



Şekil 3.38: HTL’de % 0.125 GNP konsantrasyonuyla hazırlanmış aygıtlara farklı kalınlıklarda gümüş tabaka uygulanmasıyla elde edilen karakteristikler, a) parlıtı-gerilim, b) parlıtı verimi-akım yoğunluğu, c) akım yoğunluğu-gerilim, d) normalize EL spektrumları

Buna ek olarak, ETL üzerine 0.5, 1.0, 2.0 nm kalınlıklarında gümüş arakatman büyütülerek paratoner etkisi yaratılmaya çalışılmış ve aygıt performansına nasıl etki ettiği araştırılmıştır. İnce metal filmler yüksek iletkenlik gösterirler fakat görünür bölgede sınırlı saydamlığa sahiptirler [336]. Şekil 3.38’de ultra ince gümüş arakatman kalınlığı etkisinin aygıt karakteristiklerine etkisi gözlemlenmektedir, bu yüzden HTL içindeki biyo-GNP konsantrasyonu sabit tutulmuştur (%0.125). 1.0 nm kalınlığındaki gümüş ara katmana sahip aygıt en iyi parlaklığa (8075 cd/m<sup>2</sup>) fakat 0.5 nm kalınlığındaki gümüş ara katmana sahip aygıt en iyi parlıtı verimine (2.11 cd/A), en zayıf akım yoğunluğuna ve en büyük çalışma gerilimine (7.2 V) sahip olmuştur. 2.0 nm kalınlığındaki gümüş ara katmana sahip aygıt en düşük parlaklığa ve parlıtı verimine (sırasıyla 4450 cd/m<sup>2</sup> ve 1.24 cd/A) sahiptir. J-V karakteristiklerine bakıldığında ultra ince gümüş tabaka sayesinde akım yoğunluğu çarpıcı bir şekilde artmıştır, bu da paratoner etkisi (lightning rod effect, LRE) sayesinde güçlendirilmiş

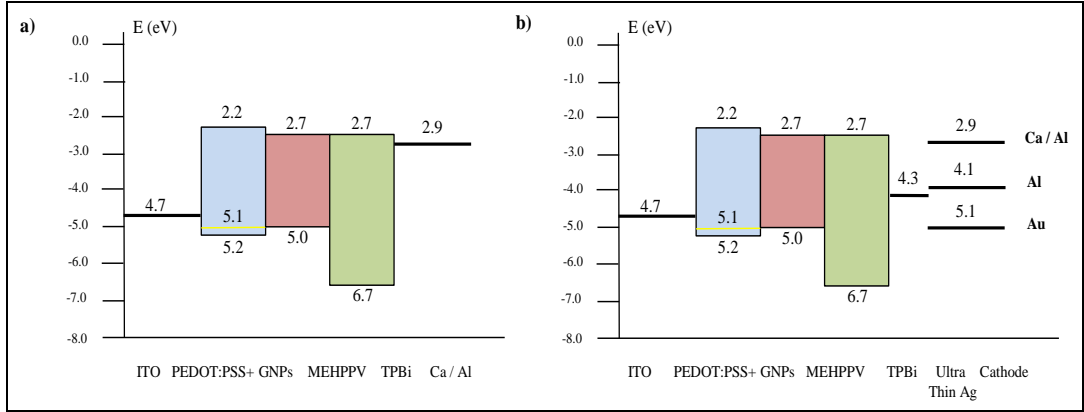
elektrik alana bağılı olarak katottan elektron enjeksiyonu arttığıının bir göstergesidir [337],[338]. LRE elektron iletimi için doğrudan ve hızlı bir yol sağlamaktadır. Tek katmanlar muhtemelen düşük gerilim değerlerinde artırılmış verim ve parlaklık sağlayarak nano yapılar gibi davranmaktadır. Ara yüzeyde çok ince bir gümüş katmanı LRE yoluyla ara yüzey boyunca yerel elektrik alanını arttırmak için özel bir yöntem sağlamaktadır. Sınırlı taşıyıcıya sahip malzemeler için kuantum verimi katottan elektron iletimini artıracak bir ara katman eklenmesiyle artırılabilir ve bu da opto-elektronik aygıtların performansını iyileştirmektedir [339], [347].



Şekil 3.39 Ağırlıkça %0.125 GNP konsantrasyonu ile hazırlanmış OLED’lerde ultra ince gümüş katman kalınlığının ve TPBi’nin aygıt performansına etkisi a) Parıltı-gerilim, b) parıltı verimi–akım yoğunluğu, c) akım yoğunluğu–gerilim, d) Normalize EL şiddeti-dalgaboyu karakteristiği.

En iyi aygıt performansı koşullarını sağlayan gümüş tabaka kalınlığı (0.5 nm) ve HTL içinde (ağırlıkça %0.125) biyo-GNP konsantrasyonu belirlendikten sonra ETL’nin etkisini gözlemlemek için TPBi kaplanmadan aygıtlar imal edilmiş ve ölçümler alınmıştır. Şekil 3.39’da görüldüğü gibi ETL’siz aygıtlar performansları

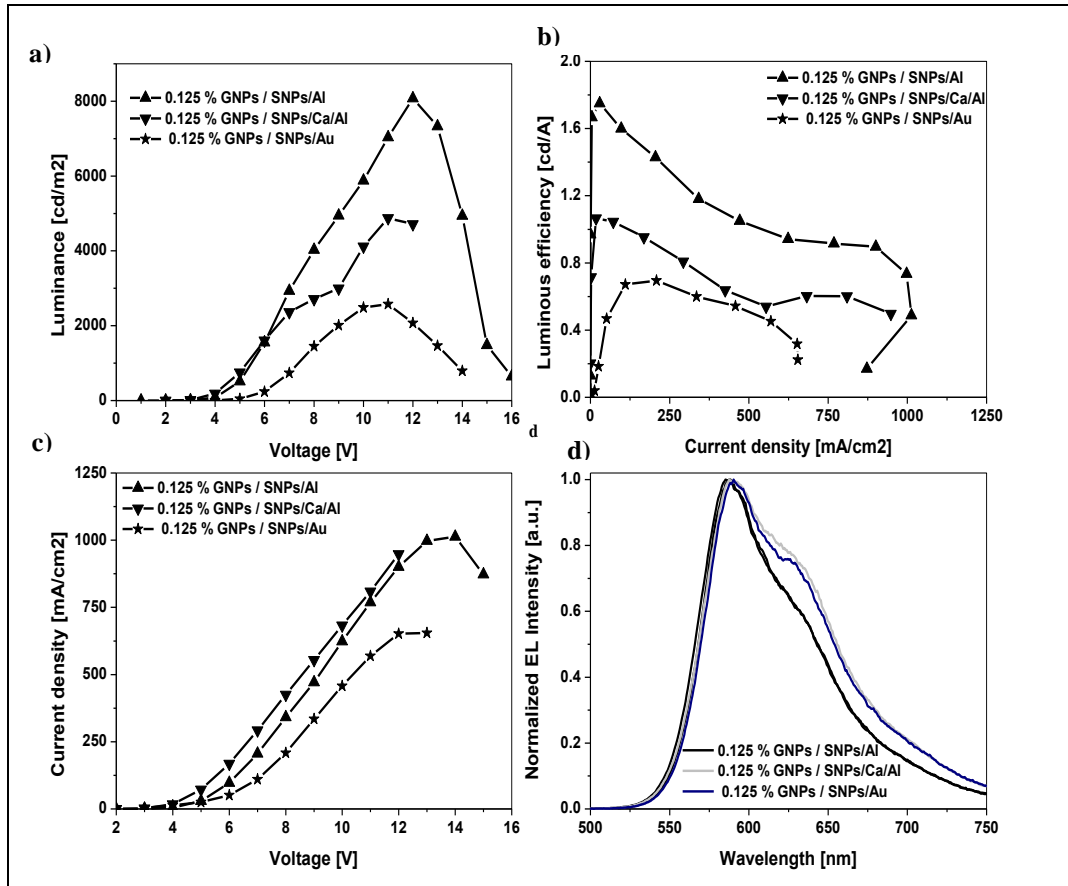
bakımından düşük parlaklık değerine, parlaklık verimine ve yüksek çalışma gerilimine sahiptirler. Şekil 3.39'daki EL grafiğine bakıldığında ETL'li ve ETL'siz aygıtlara ait ışımaya ana pikinin (596 nm) yeri aynıdır. ETL içermeyen aygıtlarda, gümüş atomları doğrudan MEH-PPV içine nüfuz edebileceğinden ışımaya sönümlenmesine neden olarak aygıt performansını olumsuz yönde etkileyebilmektedir.



Şekil 3.40: a) Biyo-GNP içeren, gümüş tabaka içermeyen b) biyo-GNP, gümüş tabaka ve farklı katot malzemeleri içeren aygıtlar için enerji diyagramı.

Şekil 3.40'ta enerji seviyelerine bakıldığında MEH-PPV ile TPBi'nin LUMO seviyeleri uyumlu olduğundan katottan elektron iletimi kolaylaşmakta, başka bir deyişle ETL elektronlar için potansiyeli düşürmeye yardımcı olmaktadır. TPBi'nin HOMO seviyesi boşlukların katoda geçişini engelleyerek elektron ve boşlukların etkili bir şekilde ışık yayan tabakada birleşmesini sağlamaktadır. Aygıtta iyileştirme ve sönümlenme GNP SP sayesinde ışınımsal şiddet artışı ile TPBi'nin yokluğuna bağlı ışınım sönümlenmesi arasındaki ilişkinin sonucudur. Bu yüzden TPBi'den MEH-PPV'ye daha fazla elektron gereklidir. 1.0 nm gümüş tabakası için aygıtın parlaklık değeri 1545'den 8075  $\text{cd/m}^2$ 'ye, parlaklık verimi 0.261'den 1.75  $\text{cd/A}$ 'ya ve EQE değeri 0.11'den %1.06'ya artmıştır. Dahası ETL tüm aygıtlar için açık bir performans artışı meydana getirmiştir. Özellikle 0.5 nm gümüş tabakasına sahip aygıtlarda parlaklık verimi 0.29'dan 1.74  $\text{cd/A}$ 'ya artış göstermiştir. Diğer taraftan, Şekil 3.38c'ye bakıldığında çalışma gerilimleri 0.5 nm, 1.0 nm ve 2.0 nm gümüş tabaka içeren aygıtlar için sırasıyla 1.8, 0.7 ve 1.8 V azalmıştır. Katottan gelen elektronlar 2.0 nm gümüş tabakada tuzaklanmaktadır ve TPBi/Ag arayüzünde engellenmektedir. Böylece 2.0 nm gümüş tabakaya sahip aygıtın parlaklık verimi A1 isimli aygıttan daha düşüktür.

Bu çalışmada uygun katot malzemelerinin etkisi de araştırılmıştır. Bunun için biyo-GNP ve gümüş katman kalınlığı sabit tutularak Au, Ca ve Al katot malzemeleri ultra ince gümüş tabaka üzerine büyütülmüştür. Şekil 3.41’de karakteristikleri görülen aygıtlarda en iyi parlıtı ve akım verimi sırasıyla 8075 cd/m<sup>2</sup> ve 1.75 cd/A Al katot ile elde edilmiştir. Ca/Al ve Au katot tabakası içeren aygıtlar için bu değerler sırasıyla 4874 cd/m<sup>2</sup> ve 1.07 cd/A; 2580 cd/m<sup>2</sup> ve 0.70 cd/A olmaktadır. Ca ve Au malzemelerinin enerji seviyeleri ultra ince gümüş tabakasıyla uyumlu olmadığından katottan gümüşe elektron iletimi zorlaşmaktadır, diğer bir deyişle Au katottan Ag’ye gitmek için elektronların yeterli enerjiye sahip olması daha yüksek elektrik alanlarda gerçekleşmektedir çünkü elektronlar için potansiyel bariyeri oldukça yüksektir.



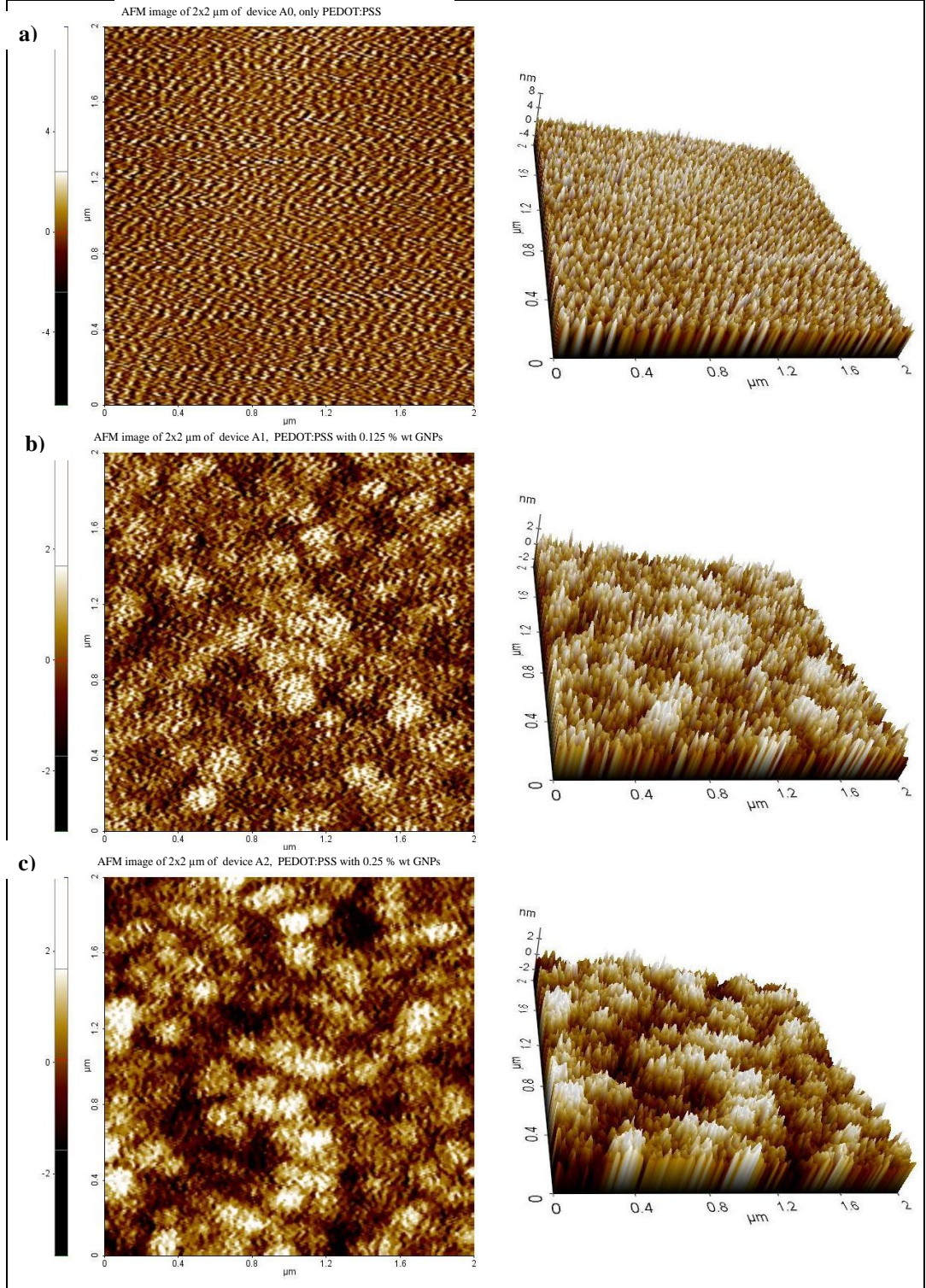
Şekil 3.41: %0.125 GNP ve 1.0 nm ultra ince gümüş tabaka içeren aygıtlarda katot malzemesinin aygıt performanslarına etkisi, a) parlıtı-gerilim, b) parlıtı verimi-akım yoğunluğu, c) akım yoğunluğu-gerilim, d) normalize EL spektrumu karakteristikleri.

OLED'lere ultra ince gümüş katmanı eklenmesiyle elektron enjeksiyonunun artmasından kaynaklı aygıt çalışma gerilimleri azalmaktadır. 0.5 nm ultra ince gümüş katmanı büyütüldüğünde parlıtı verimi güçlü bir şekilde artmıştır. TPBi ve katot

(Ca/Al) arasına eklenen bu tabaka aygıt performanslarını arttırmada etkili bir çözüm yoludur. Benzer şekilde parlıltı ve EQE değerlerinde de bir iyileşme görölmektedir. Şekil 3.41b'de göröldüğü üzere, kalın gümüş tabakasının iş fonksiyonuyla TPBi enerji seviyesi arasında büyük bir fark vardır. Çalışmamızda kullanılan ultra ince gümüş tabaka, hacimli malzeme gibi düşünemeyeceğinden, gümüş katmanının kalınlık artışı sürekli bir gümüş filminin oluşmasına ve bu oluşum da elektron enjeksiyonu için enerji bariyeri meydana getirmektedir. Bu yüzden 2.0 nm gümüş tabakaya sahip OLED parlıltı verimi, parlaklık ve EQE özellikleri açısından 1.0 nm ve 0.5 nm gümüş tabakalarından daha düşük değerlere sahip olmuştur. Elde edilen bu sonuç itibarıyla ultra ince metal tabakasının paratoner etkisiyle elektron enjeksiyonunu sağlamaktadır.

Şekil 3.42'de HTL'nin  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ 'lik AKM topoğrafi görüntüleri görölmektedir. PEDOT:PSS filminin yüzey pürüzlülüğü 1.22 nm iken PEDOT:PSS/%0.125 biyo-GNP ve PEDOT:PSS/%0.25 biyo-GNPs filmlerinin sırasıyla 0.88 nm ve 0.83 nm'dir. PEDOT: PSS film yüzeyi biyo-GNP varlığına rağmen nano bileşikli filmde daha fazla pürüzlü olmuştur. Bu pürüzlü yüzey, numunedeki kalınlık değişimlerine neden olmaktadır. Pürüzsüz HTL ışık yayan tabaka ile daha iyi omik temas sağlayarak boşluk enjeksiyonunun artmasına yol açmaktadır [341]. Ağırlıkça %0.125 ve %0.25 biyo-GNP içeren HTL'lerin AKM görüntülerinde parçacıklar, homojen davranış halinde düzenlenmiş ve küçük birikmeler (aggregation) ve bireysel biyo-GNP'ler şeklindedirler.



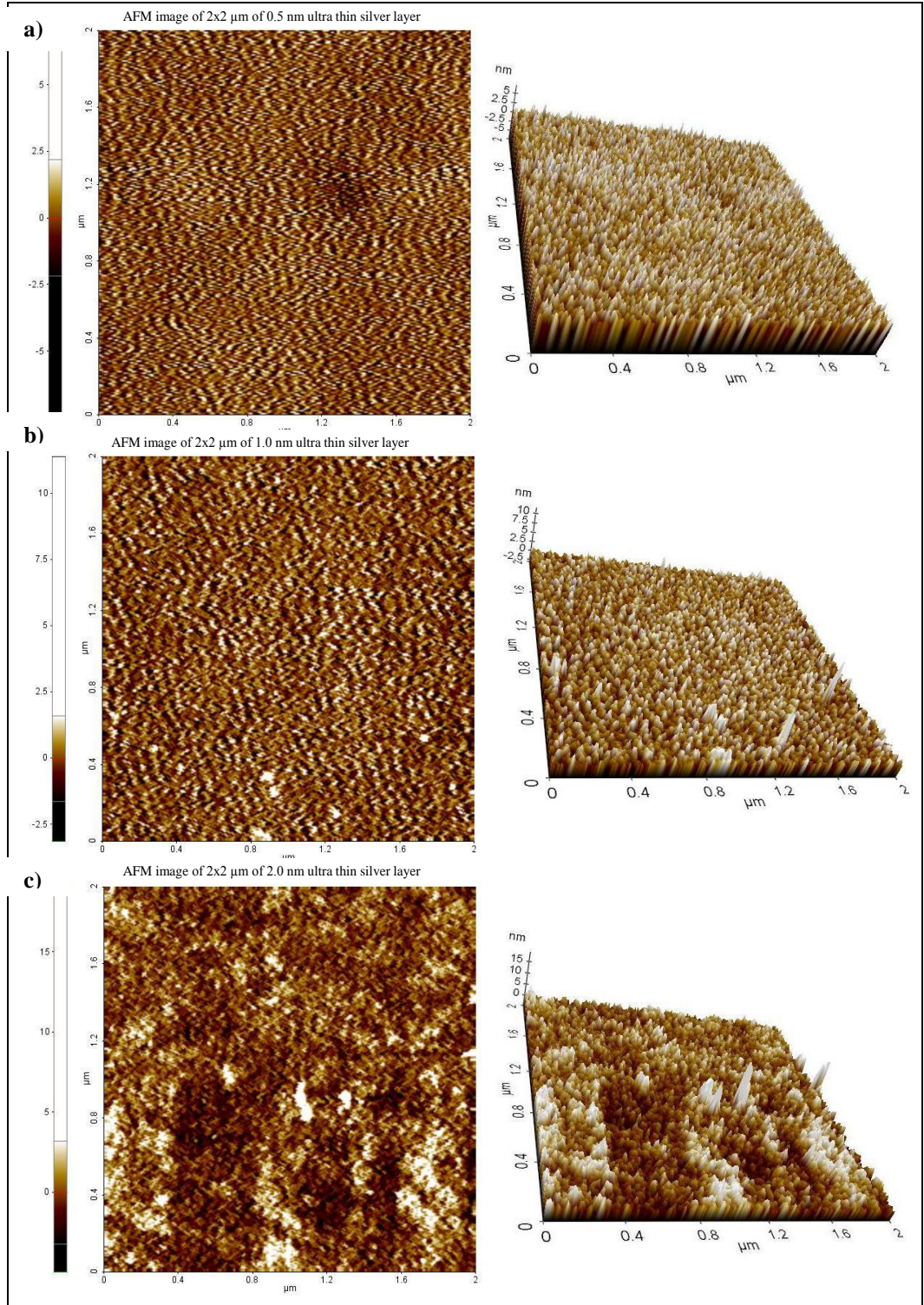


Şekil 3.42: AKM topoğrafi görüntüleri, a) PEDOT:PSS (%0.0 biyo-GNP), b) %0.125 biyo-GNP ve c) %0.25 biyo-GNP.

Şekil 3.43'te 0.5, 1.0 ve 2.0 nm kalınlıklarındaki gümüş tabakaların AKM topoğrafi görüntüleri bulunmaktadır. 0.5, 1.0 ve 2.0 nm kalınlıklarındaki gümüş tabakaların yüzey pürüzlülükleri sırasıyla 1.03, 1.45 ve 1.65 nm'dir. Pürüzlülük



değerleri kalınlık arttıkça artmaktadır. Ayrıca üç boyutlu görüntülerinden filmlerin homojenliği belirgin şekilde görülmektedir.



Şekil 3.43: AFM görüntüleri, a) 0.5 nm, b) 1.0 nm and c) 2.0 nm kalınlıklarındaki gümüş tabakalar.

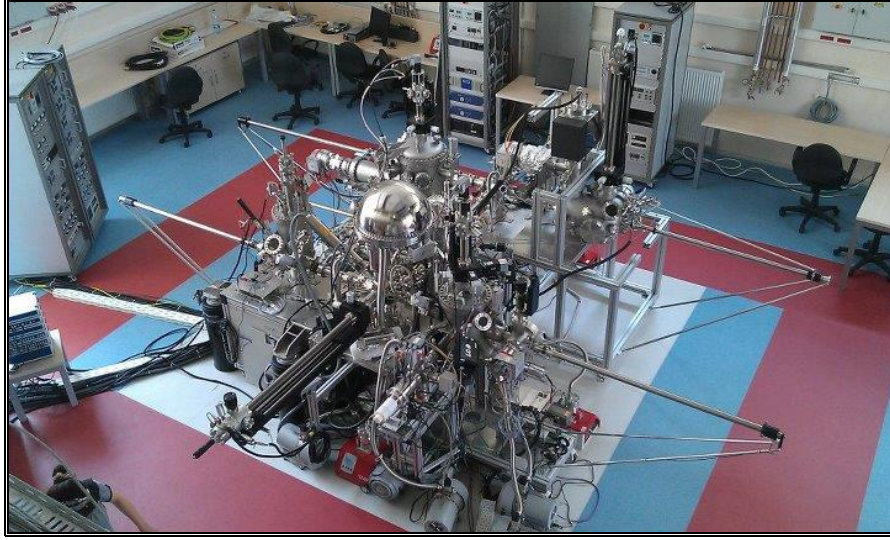
Sonuç olarak, HTL içinde farklı konsantrasyonlardaki biyo-GNP (10.4 nm) kullanılarak imal edilmiş polimer ışık yayan diyotların taşıyıcı iletim karakteristikleri incelenmiştir. Deneysel sonuçlarına göre ağırlıkça %0.125 biyo-GNP içeren aygıt, katkısız PEDOT:PSS'e sahip aygıtla karşılaştırılınca parıltı verimi bakımından %85 daha iyi performans göstermiştir. Buna ek olarak ETL olarak büyütülen 0.5nm ultra ince gümüş tabaka, ağırlıkça %0.125 biyo-GNP içeren aygıtla bereber kullanıldığında aygıt veriminde 2.5 kat performans artışı göstermiştir. 0.5 nm kalınlığındaki gümüş tabaka paratoner etkisiyle taşıyıcı iletimini arttırmış ve böylelikle aygıtın ışımaya şiddeti artmıştır. Biyo-GNP ve ultra ince gümüş tabaka aygıtta etkili yük iletimine ve birleşimini sağlayarak aygıtların verimini arttırmıştır.

### **3.6.Beşinci Çalışma: OLED'lerde anot elektrot ITO'nun alternatifi olarak Nikel kullanımı**

Daha önce 2. bölümde bahsedildiği gibi OLED verimi IQE ve EQE olarak ikiye ayrılmaktadır. EQE genel olarak aygıt mimarisinde kullanılan tabakalardan etkilenmektedir [342]-[344]. ITO görünür bölgedeki saydamlığı ve yüksek elektriksel iletkenliği sayesinde OLED'lerde elektrot olarak sıklıkla kullanılmaktadır. ITO büyütülmesinde saçtırma, kimyasal buhar kaplama, elektron demeti kaplama ve ısı-sprey kaplama gibi yöntemler kullanılmaktadır. Isıl-sprey kaplama ile ITO'nun iş fonksiyonu OLED'in organik tabakalarının HOMO seviyesinden yaklaşık 1eV daha düşüktür [345]-[348]. ITO ile organik tabakalar arasındaki enerji seviyesi arttıkça arayüzdeki Schottky bariyeri artacak ve böylelikle arayüzdeki akımın azalmasına neden olmaktadır. ITO'nun iş fonksiyonunu organik tabakaların HOMO seviyesine çıkarmak Schottky bariyerini azaltarak ITO'dan organik tabakalara olan boşluk enjeksiyonunu artırarak aygıtın çalışma gerilimini azaltmaktadır [349]-[355]. Bölüm 2.12'de de belirtildiği gibi plazma muamelesi, UV muamelesi ve molekül aşılama ITO'nun iş fonksiyonunu artırmak için uygulanan yöntemlerden bazılarıdır. Bunların arasında oksijen plazma muamelesi saçtırma tekniğiyle büyütülmüş ITO'nun iş fonksiyonunu arttırmada en etkili yöntemdir [356]-[361]. Ancak, ITO çeşitli yönleriyle yüksek performanslı OLED'ler için optimum özelliklerden uzaktır. OLED'lerin çalışması sırasında organik yarı iletkenler içine ITO'dan indiyum ve oksijen göçü aygıtın bozulmasına neden olduğu bilinmektedir. ITO'nun elektriksel özellikleri yukarıda bahsedildiği gibi büyük ölçüde film hazırlama aşamasına bağlıdır

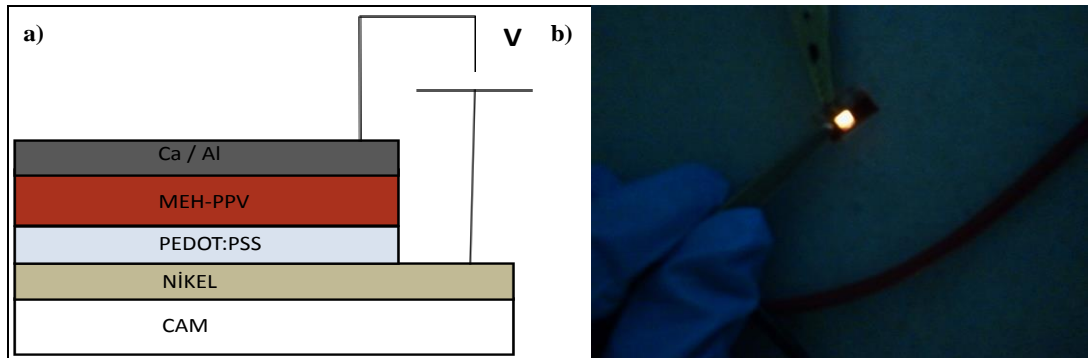
[362],[363] . ITO filminin pürüzlülüğü ve iş fonksiyonu boşluk enjeksiyonunu etkilemektedir [364]. 100 nm ITO filminin elektriksel direnci 20-80  $\Omega$ /sq gibi yüksek bir değer olduğundan üzerinde gerilim düşmesine neden olmaktadır ve OLED'lerin çalışma gerilimini etkilemektedir [365]. Dahası, son yıllarda indiyum elementi fiyatındaki artış nedeniyle ITO maliyeti yükselmiştir. Birçok alternatif malzeme, örneğin, TiN [366], Al katkılı ZnO [367] ve florin kalay oksit [368], ITO yerine anot malzemeleri olarak incelenmiştir. ancak hiçbiri ITO'dan daha düşük bir iş fonksiyonuna ya da daha düşük bir iletkenliğe sahip olmadığından, OLED'lerde anot elektrot olarak ideal değildir. Ga-In-Sn-O (GITO), Zn-In-Sn-O (ZITO), Ga-In-O (GIO) ve Zn-In-O (ZIO) gibi diğer şeffaf iletken oksitler, ITO'ya kıyasla daha yüksek bir iş fonksiyonuna ve benzer bir elektriksel iletkenliğe sahip olduklarından, OLED'lerde anot malzemeleri olarak incelenmiştir [369]. Ancak, onlar da indiyum elementi içerdiğinden ve indiyum organik tabakalara nüfuz edebildiğinden ve indiyum elektrotlar pahalı olduğundan potansiyel olarak sorunludur. Bunların yanı sıra, Au [379], Ni[370] ve Pt [371] gibi, daha yüksek bir iş fonksiyonuna sahip çeşitli metaller OLED'ler için anot olarak araştırılmıştır. Bu çalışmalarda metal ITO elektrotun yüzey morfolojisini değiştirmek ya da üstten ışık yayan OLED'ler için anot olarak kullanılmıştır. Yüzeyi modifiye edilmiş ince Ag Film [372], [373] ITO yerine yarı saydam bir elektrot olarak kullanılmış, ancak saydamlığı düşük olmuştur. Son zamanlarda, karbon nanotüp filmler, şeffaf ve iletken elektrotlar [374]-[375] olarak incelenmiştir ancak yüksek film dirençleri nedeniyle aygıt performansı sınırlamıştır. Yapılan bazı çalışmalarda ise Ni katkılı ve Ni gömülmüş ITO'larla aygıt çalışma geriliminde ~2.3 V azalma görülmüştür [378],[379].

Bu çalışmada nikel anot elektrot olarak ITO yerine kullanılmıştır. Yaptığımız diğer ince film proseslerinden farklı olarak Ni Şekil 3.44'te görülen moleküler ışın epitaksi (MBE) büyütmede kullandığımız vakum seviyesi  $10^{-10}$  mbar değerinde ultra yüksek vakum seviyesindedir.



Şekil 3.45:Deneyisel çalışmada kaplama yapılan Gebze Teknik Üniversitesi Nanoteknoloji Araştırma Merkezi'ndeki MBE sistemi.

Deneyisel Çalışma: Temizlenmiş cam üzerine Ni filmler ultra yüksek vakumda MBE yoluyla büyütülmüştür. Kaplama sırasında MBE odasının basıncı  $8 \times 10^{-10}$  mbar'dır. Şekil 3.45a'da görüldüğü gibi 2 nm Nikel kaplandıktan sonra boşluk ileten tabaka olarak PEDOT:PSS (~50 nm) ve ışık yayan tabaka olarak MEH-PPV (120 nm) dönel kaplama ile elektron enjekte eden tabaka olarak Ca (6 nm) ve Al (130 nm) katot elektrot olarak termal buharlaştırma tekniğiyle ( $10^{-6}$  mbar) büyütülmüştür. Aygıtlar karakterize edilmeden önce reçine ile enkapsüle edilmiştir. Şekil 3.45b'de görülen aygıtın ışık veren aktif alanı  $4.5 \text{ mm}^2$ 'dir.

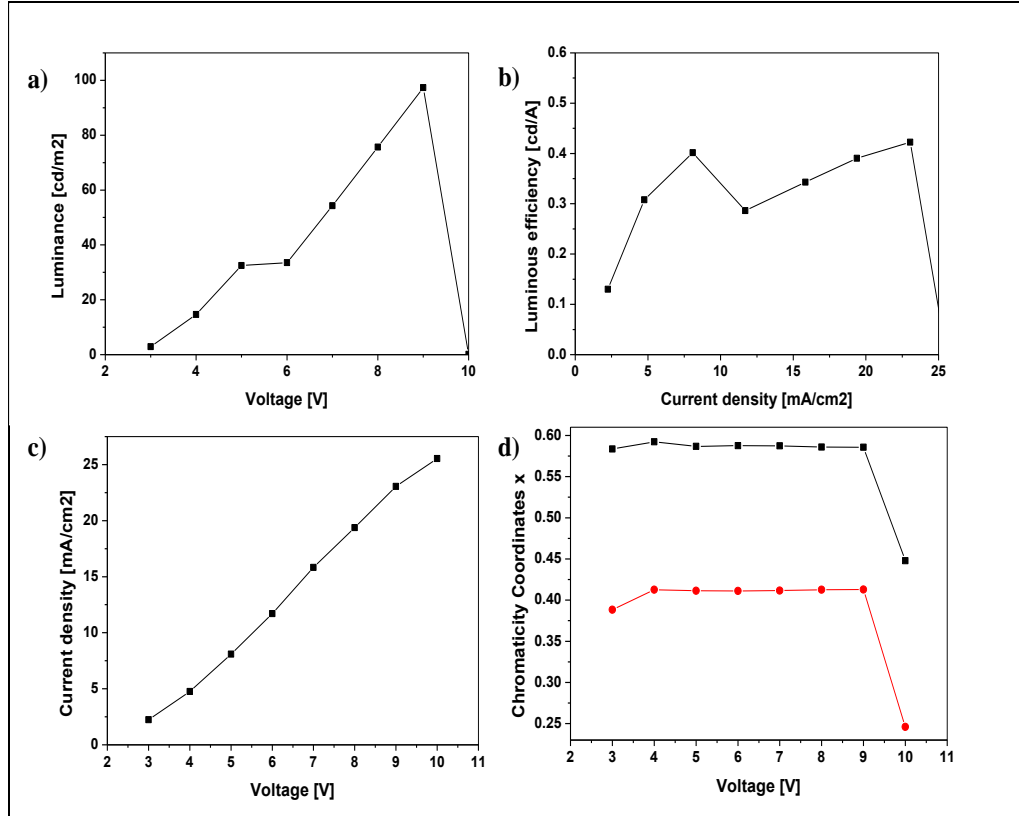


Şekil 3.45: Çalışmada imal edilen aygıtların a) mimarisi b) 5V uygulandığındaki ışması.

Şekil 3.46a'da görüldüğü gibi Nikel anot kullanıldığında aygıt parlaklığı Nikelin görünür bölgede saydamlığının az olması nedeniyle düşüktür ( $\sim 100 \text{ cd/m}^2$ ).



Parıltı verimi ise 0.45 cd/A olarak ölçülmüştür. Birinci deneysel çalışmadaki Tablo 3.1 değerlerine bakıldığında ( $\sim 1300 \text{ cd/m}^2$  ve  $0.49 \text{ cd/A}$ ) verimin aynı mertebede olması fakat parıltı değerlerindeki on katına yakın fark nikelin saydamlığının etkisini göstermektedir. Aygıtın çalışma gerilim değeri en fazla 10V'tur. Şekil 3.46'da görüldüğü gibi 10V'tan sonra herhangi bir ışıma gözlemlenmemiştir. Şekil 3.46d'de ise renk koordinatları verilmiştir. Aygıtın çalışması sırasında ışıma rengi oldukça monokromatiktir.



Şekil 3.46: İmal edilen OLED'lerin karakteristikleri, a) Parıltı-gerilim, b) parıltı verimi-akım yoğunluğu, c) akım yoğunluğu-gerilim, d) Kromatiklik koordinatları-gerilim.

Sonuç olarak, yaptığımız bu çalışma ITO yerine diğer metallerin de kullanılabilirliğinin yolunu açmıştır. İleride yapılacak olan çalışmalarda ITO alternatifi malzemeler kullanılması özgün değeri ve literatüre katkısı bakımından oldukça önemli bir yere sahip olacaktır.

## 4. SONUÇLAR VE YORUMLAR

Bu tez çalışmasında metal ve yarıiletken nanoparçacıklar ile kuantum noktacıklarının organik LED'lerin performansına etkileri incelenmiştir. İmal edilen geleneksel OLED'lerde NP'ler ve QD'ler çeşitli katmanlara farklı konsantrasyonlarda ilave edilmiş ve iyileştirme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. İmal edilen tersine çevrilmiş OLED'lerde ise NP'ler tek başına bir katman olarak kullanılmıştır. NP ve QD kullanılan aygıtlarda önemli bir iyileşme söz konusu olmuştur.

İlk çalışmada,  $TiO_2$  NP ve Ag NP boşluk iletken ve ışık yayan tabakalara çeşitli konsantrasyonlarda katılanmış ve OLED'lerin elektrolüminesans özelliklerine etkileri araştırılmıştır. Ag NP'nin ışık yayıcı katmana katılanmasıyla verimde %45 artış gözlenmiştir.  $TiO_2$  NP'nin boşluk iletken tabakaya katılanmasıyla eşik ve çalışma gerilim değerleri iyileşmiştir. Üstelik,  $TiO_2$  NP'nin aktif tabakaya katılanmasıyla aygıt performansında tümüyle bir iyileşme söz konusudur. Parıltı değeri %38 artmış ve verimde %5 artış sağlanmıştır.

Tezdeki ikinci çalışmada kırmızı ışık yayan çekirdek-kabuk yapısında CdSe/ZnS QD ve mavi ışık yayan polimer karışımı kullanılarak hibrit inorganik/organik aygıtlar imal edilmiştir. Farklı konsantrasyonlardaki yarı iletken CdSe/ZnS QD (~5.2 nm) kopolimer ile karıştırılarak ışık yayıcı tabakada kullanılmıştır ve QD'lerin OLED'lerin ışık üretme özelliklerini nasıl etkilediği araştırılmıştır. %0.04 QD katkılı aygıt D1, katkısız aygıt (D0) kıyasla akım verimliliği ve parıltı değerleri sırasıyla 3.4 kat ve 2.2 kat artış göstermiştir. Tablo 3.2'den de açıkça görülmektedir ki polimer matris içindeki QD'ler arasındaki mesafe açısından %0.04 ağırlık konsantrasyonu en yüksek aygıt performansını sağlamaktadır.

Dahası, aktif tabaka üzerine ETL (TPBi) kaplanmasıyla akım verimliliği 27 kat artmıştır. TPBi'nin ve LUMO enerjisi seviyesi kopolimer ile eşleştiğinden elektron transferi çok daha kolay gerçekleşmiştir.

Üçüncü çalışmada ise, IBOLED aygıt performansları üzerinde farklı boyut ve şekildeki ZnO NP'lerin EIL olarak kullanıldığında ortaya çıkan etkiler araştırılmıştır. Sonuç olarak, üçgensel biçimli ZnO NP'nin IBOLED aygıt performanslarını iyileştirdiği bulunmuştur. Methanolde sentezlenen ZnO NP'lerin IBOLED'lerin verimlerinde üç kat artış elde edilmiştir. Bir kenarı 5 ile 10 nm arasında olan

sentezlenen ZnO nano üçgenler çözücüden işleme tekniğiyle kaplanmış ve EIL olarak kullanılmıştır. Konsantrasyon, tavlama sıcaklığı ve çözücü gibi etkilerin aygıt performansına etkileri incelenmiştir. ITO/ZnONP/MEH-PPV/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al yapısında imal edilen IBOLED'ler metanol içinde sentezlenen ZnO NP'lerin (25 mg/ml konsantrasyonu için) ilavesiyle en yüksek parlaklık ve ışık verimliliğine (sırasıyla 1340 cd/m<sup>2</sup> ve 0.65 cd/A) ulaşmıştır. Öte yandan, IPA ve etanol içinde sentezlenen ZnO NP'ler ile imal edilen aygıtların performansların sırasıyla 723 cd/m<sup>2</sup>, 0.22 cd/A ve 67 cd/m<sup>2</sup> ve 0.011 cd/A'dir. Bu çalışma sayesinde, aygıtların performansları için şekil etkisi parçacığın boyutundan daha önemli olduğu bulunmuştur. IBOLED'lerin aygıt performansları üzerinde ZnO NP'lerin şekil etkileri ilk kez bu çalışmada tartışılmıştır.

ZnO NP'ler, 25 mg/ml konsantrasyonu ile hazırlanmış ve 120 °C'de 1.5 saat boyunca tavllanmış aygıt en iyi performansa sahip olmuştur. Parçacığın şekil etkisini araştırmak için bu koşullar (konsantrasyon, tavlama sıcaklığı ve süresi) farklı çözücülerde sentezlenen ZnO parçacıklardan EIL hazırlanması için kullanılmıştır. Farklı çözücülerde yapılan sentez işlemiyle nanoüçgen ve nanoküre yapıları elde edilmiş ve bu yapılar EIL olarak aygıt mimarisinde kullanılmıştır. Metanolde sentezlenen üçgen şekilli ZnO NP'ler en yüksek parlaklık seviyesi 1338 cd/m<sup>2</sup> sahip olmuştur.

Dördüncü çalışmada, HTL içinde farklı konsantrasyonlardaki biyo-GNP (boyut) kullanılarak imal edilmiş polimer ışık yayan diyotların taşıyıcı iletim karakteristikleri incelenmiştir. Deney sonuçları ağırlıkça %0.125 biyo-GNP içeren aygıt katkısız PEDOT:PSS'e sahip aygıtta göre parlaklık verimi bakımından %85 daha iyi performans göstermiştir. Diğer konsantrasyon değerlerinden daha iyi performansa sahip olmasının bir nedeni de olası saçılma etkisinin daha etkili olmasıdır.

Aynı çalışmanın devamı olarak, 0.5nm ultra ince gümüş tabaka, ağırlıkça %0.125 biyo-GNP içeren aygıtla bereber kullanıldığında aygıt veriminde 2.5 kat performans artışı göstermiştir. 0.5 nm kalınlığındaki gümüş tabaka paratoner etkisiyle taşıyıcı iletimini arttırmış ve böylelikle aygıtın ışık şiddeti artmıştır. Biyo-GNP ve ultra ince gümüş tabaka aygıtta etkili yük iletimine ve birleşimini sağlayarak aygıtların verimini güçlü bir şekilde arttırmıştır.

Son çalışmamızda ise yaptığımız bu çalışma ITO yerine diğer metallerin de kullanılabilirliğinin yolunu açmıştır. İleride yapılacak olan çalışmalarda ITO

alternatifi malzemeler kullanılması özgün değeri ve literatüre katkısı bakımından oldukça önemli bir yere sahip olacaktır.

Henüz on yıllık geçmişine rağmen, NP içeren opto-elektronik aygıtlar kendi alanında olgunluğa ulaşmaya başlamıştır ve bu süreç devam etmektedir. Bu son on yılda, hibrid OLED'ler ve OPV aygıtların verimliliği iki kattan fazla artarak hızlı ve önemli iyileştirmeler göstermişlerdir. Yüksek verime sahip optoelektronik aygıtlar üretmek için, yeni malzemeler geliştirilmesi ve aygıt yapısının iyileştirilmesi haricinde aygıt yapılarında NP kullanımını da giderek önem kazanmaktadır.

Hibrid LED'lerin EQE değerleri %18'e kadar çıkmıştır [380]. Bu hızlı ilerlemeye rağmen, hibrid OLED aygıtların verimleri malzeme özellikleri tarafından belirlenen temel sınırlarına ulaşmamıştır. Örneğin, yüksek parlaklıktaki QD'lerin çözelti kuantum verim (quantum yield) %90'lara ulaşmıştır, fakat şu anda ince film QD'lerin kuantum verimi çözeltisi içindeki aynı QD'lardan 10-20 kat daha düşüktür. Bazı kimyasal modifikasyonlar (daha sağlam organik ligandlar ve geniş bant aralığı olan kabukların sentezi ile QD çekirdeği kaplanması) nedeniyle QD yüzeyindeki sarkan bağların oluşturduğu derin tuzak durumları taşıyıcı kaybına bağlı eksiton ayrışmasını azaltacaktır.

Üçüncü çalışmamızda olduğu gibi, hibrid OLED'lerde farklı şekil ve boyutlardaki NP'lerin aygıtların performansını nasıl etkilediği araştırılmıştır [381]. Bununla birlikte, aygıtta elektronik bileşenler olarak NP'lerin elektronik özelliklerinde olduğu gibi organik/NP arayüzlerinin temel fiziksel özellikleri de anlaşılmaya başlanmıştır [382], [383]. Hibrid optoelektronik aygıtların çalışma mekanizmaları genellikle aygıt tasarım literatürü kısmında tartışılmaktadır [384],[385]. Hibrid optoelektronik aygıtların, özellikle QD-LED'lerin fiziksel süreçlerini anlamak için çalışmalar son beş yılda artış göstermiştir ve aygıt verimleri performans artışı dikkate alındığında giderek artmaya devam edecektir. Çünkü aygıtlarda düşük güçte yüksek verim elde edilmesi dünyada halihazırda varolan enerji tüketimi problemi açısından oldukça önemlidir.

Günümüzdeki ekran ve aydınlatma uygulamalarının yanısıra OLED'ler gelecekte akıllı binaların pencerelerinde ve duvarlarında, kol saatlerinde ve dekorasyon uygulamalarında yerlerini alacaktır. Bu tez çalışmasında üretilen hibrid OLED'lerden daha düşük güçle daha yüksek parlaltı elde edildiğinden, ticari OLED'lerin yaygınlaşmasına katkı sağlayacaktır.



## KAYNAKLAR

- [1] Kallmann H., Pope M., (1960), "Bulk Conductivity in Organic Crystals", *Nature*, 1, 31.
- [2] Pope M., Kallmann H.P., Magnante P., (1963), "Electroluminescence in Organic Crystals", *Journal of Chemical Physics*, 38, 2042.
- [3] Child C. D., (1911), "Discharge From Hot CaO", *Physics Review Letters (Series I)* 32, 492.
- [4] Helfrich W., Schneider W.G., (1965), "Recombination Radiation in Anthracene Crystals", *Physics Review Letters*, 14, 229.
- [5] Vincett P.S., Barlow W.A., Hann R.A., Roberts G. G., (1982), "Electrical conduction and low voltage blue electroluminescence in vacuum-deposited organic films", *Thin Solid Films*, 94, 171.
- [6] Tang C.W., Van Slyke S.A., (1987), "Organic electroluminescent diodes", *Applied Physics Letters*, 51, 913.
- [7] Patridge R.H., (1983), "Electroluminescence from polyvinylcarbazole films: 3. Electroluminescent devices", *Polymer* 24, 748.
- [8] Burroughes J.H., Bradley D.D.C., Brown A.R., Marks R.N., Mackay K., R.H., Burns P.L., Holmes A.B., (1990), "Light-emitting diodes based on conjugated polymers", *Nature* 347, 539.
- [9] Adachi C., Baldo M.A., Thompson M.E., Forrest S.R., (2001), "Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light-emitting device", *Journal of Applied Physics*, 90, 5048.
- [10] Lo S., Male N., Markham J., Magennis S., Burn P., Salata O., Samuel I., (2002), "A Green Phosphorescent Dendrimer for Light-Emitting Diodes", *Advanced Materials*, 14, 975.
- [11] Web 1, (2015), <http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html> (Erişim tarihi: 04/02/2015).
- [12] Drexler K.E., (1986), "Engines of Creation The Coming Era of Nanotechnology", 2th Edition, Anchor Books.
- [13] Kruis F.E., Fissan H., Peled A., (1998), "Synthesis of nanoparticles in the gas phase for electronic, optical, and magnetic applications", *Journal of Aerosol Science*, 29, 511.

- [14] Colvin V.L., Schlamp M.C., Alivisatos A.P., (1994), "Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer", *Nature*, 370, 354.
- [15] Volkening F.A., Naidoo M.N., Candela G.A., Holtz R.L., Provenzano V., (1995), "Characterization of nanocrystalline palladium for solid state gas sensor applications", *Nanostructured Materials*, 5, 373.
- [16] Aruna I., Kruis F.E., Kundu S., Muhler M., Theissmann R., Spasova M., (2009), "CO ppb sensors based on monodispersed SnO<sub>x</sub>:Pd mixed nanoparticle layers: Insight into dual conductance response", *Journal of Applied Physics*, 105, 064312.
- [17] Barnard A.S., (2010), "One-to-one comparison of sunscreen efficacy, aesthetics and potential nanotoxicity", *Nature Nanotechnology*, 5, 271.
- [18] Nowack B., Bucheli T.D., (2007), "Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment", *Environmental Pollution*, 150, 5.
- [19] Kumar A., Vemula P.K., Ajayan P.M., John G., (2008), "Silver-nanoparticle-embedded antimicrobial paints based on vegetable oil", *Nature Materials* 7, 236.
- [20] Tiede K., Boxall A.B.A., Tear S.P., Lewis J., David H., Hassellöv M., (2008), "Detection and characterization of engineered nanoparticles in food and the environment", *Food Additives & Contaminants*, 25, 795.
- [21] Ambrosi M., Dei L., Giorgi R., Neto C., Baglioni P., (2001), "Colloidal particles of Ca(OH)<sub>2</sub>: properties and applications to restoration of frescoes", *Langmuir*, 17, 4251.
- [22] Chaudhry Q., Scotter M., Blackburn J., Ross B., Boxall A., Castle L., Aitken R., Watkins R., (2008), "Applications and implications of nanotechnologies for the food sector", *Food Additives & Contaminants*, 25, 241.
- [23] Hoet P.H.M., Hohlfeld I.B., Salata O.V., (2004), "Application of nanoparticles in biology and Medicine", *Journal of Nanobiotechnology*, 2, 12.
- [24] Salata O.V., (2004), "Applications of nanoparticles in biology and medicine", *Journal of Nanobiotechnology*, 2, 1.
- [25] Dobrovolskaia M.A., McNeil S.E., (2007), "Immunological properties of engineered nanomaterials", *Nature Nanotechnology*, 2, 469.
- [26] Ramanathan V., Crutzen P.J., Kiehl J.T., Rosenfeldt D., (2001), "Aerosols, climate, and the hydrological cycle", *Science*, 294, 2119.
- [27] Andreae M.O., Jones C.D., Cox P.M., (2005), "Strong present-day aerosol cooling implies a hot future", *Nature*, 435, 1187.

- [28] Pope C.A., Burnett R.T., Thun M.J., Calle E.E., Krewski D., Ito K., Thurston G.D., (2002), "Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution", *Journal of the American Medical Association*, 287, 1132.
- [29] Coe-Sullivan S., (2005), "Hybrid organic/quantum dot thin film structures and devices, Doctorate thesis, Massachusetts Institute of Technology.
- [30] Steckel J.S., Snee P., Coe-Sullivan S., Zimmer J.P., Halpert J.E., Anikeeva P., Kim L.-A., Bulovic V., Bawendi M.G., (2006), "Color-Saturated Green-Emitting QD-LEDs", *Angewandte Chemie International Edition*, 45, 5796.
- [31] Kamat P.V., (2008) "Quantum Dot Solar Cells. Semiconductor Nanocrystals as Light Harvesters", *Journal of Physical Chemistry C*, 112, 18737.
- [32] Ute R.-G., Grabolle M., Cavaliere-Jaricot S., Nitschke R., Nann T., (2008), "Quantum dots versus organic dyes as fluorescent labels", *Nature Methods* 5, 763.
- [33] Pıravadılı Mucur S., Tekin E., Tumay T.A., San S.E., (2012), "Enhancing effects of nanoparticles on polymer-OLED performances", *Journal of Nanoparticle Research*, 14, 1214.
- [34] Pıravadılı Mucur S., Tekin E., San S.E., Holder E., Lenkeit D., Kanelidis I., (2014), "Enhancing the device performance of a blue light-emitting copolymer using CdSe/ZnS quantum dots", *Journal of Polymer Science, part B: polymer physics*, 52, 147.
- [35] Pıravadılı Mucur S., Duygulu Ö., San S.E., Tekin E., Denizci A., Utkan G., Öztürk H.Ü., (2015), "A novel PLED architecture containing biologically synthesized gold nanoparticles and ultra thin silver layer", *Optical Materials*, 10.1016/j.optmat.2015.05.044.
- [36] Pıravadılı Mucur S., Tumay T.A., Birdoğan S., San S.E., Tekin E., (2015), "Triangular-shaped zinc oxide nanoparticles enhance the device performances of inverted OLEDs", *Nano Structures and Nano Objects*, 1,7.
- [37] Hartman W.A., Armstrong H.L., (1967), "Electroluminescence in Organic Polymers", *Journal of Applied Physics*, 38, 2393.
- [38] Gu J., Kawabe M., Masuda K., Namba S., (1977), "Electroluminescence of anthracene with powdered graphite electrodes and ambient gas effects on the electrodes", *Journal of Applied Physics*, 48, 2493.
- [39] Miyata S., Nalwa H.S., (1997), "Organic Electroluminescent Materials and Devices", 1st Edition, Gordon and Breach Publishers,.
- [40] Kafafi Z.H., (1997), "Organic Light-Emitting Materials and Devices", *SPIE Proc.* 3148, The International Society for Optical Engineering, 62, 69.

- [41] Kafafi Z.H., (1999), "Organic Light-Emitting Materials and Devices III", 1st Edition, SPIE Proc.3797, The International Society for Optical Engineering, 58,1.
- [42] Koetse M., Rensing P., Van Heck G., Sharpe R., Allard B., Wieringa F., Kruijt P., Meulendijks N., Jansen H., Schoo H., (2008), "In plane optical sensor based on organic electronic devices", Proceedings of SPIE, 7054, 7054I.
- [43] Web 2, (2015), <http://www.oled-info.com/microsoft-research-shows-3d-interactive-desktop-using-transparent-oled>, (Erişim tarihi: 04/03/2015).
- [44] Burrows P.E., Bulovic V., Forrest S.R., Sapochak L.S., McCarty D.M., Thompson M.E., (1994), "Reliability and degradation of organic light emitting devices", Applied Physics Letters, 65, 2922.
- [45] Chwang A.B., Rothman M.A., Mao S.Y., Hewitt R.H., Weaver M.S., Silvernail J.A., Rajan K., Hack M., Brown J.J., Chu X., Moro L., Krajewski T., Rutherford N., (2003), "Thin film encapsulated flexible organic electroluminescent displays", Applied Physics Letters, 83, 413.
- [46] You H., Dai Y., Zhang Z., Ma D., (2007), "Improved performances of organic light-emitting diodes with metal oxide as anode buffer", Journal of Applied Physics, 101, 026105.
- [47] Duan L., Zhang D., Wu K., Huang X., Wang L., Qiu Y., (2011), "Controlling the recombination zone of white organic light-emitting diodes with extremely long lifetimes", Advanced Functional Materials, 213,540.
- [48] Web 3, (2014), [http://www2.dupont.com/Displays/en\\_US/news\\_events/article20090527.html](http://www2.dupont.com/Displays/en_US/news_events/article20090527.html) (Erişim Tarihi: 10/12/2014).
- [49] Web 4, (2015), [www.oled.com](http://www.oled.com), [www.displaysearch.com](http://www.displaysearch.com), [www.isuppli.com](http://www.isuppli.com). (Erişim Tarihi: 12/01/2015).
- [50] Kim K.-H., Huh S.-Y., Seo S. M., Lee H. H., (2008) "Solution-based formation of multilayers of small molecules for organic light emitting diodes", Applied Physics Letters, 92, 093307.
- [51] Milliron D.J., Hill I.G., Shen C., Kahn A., Schwartz J., (2000), "Surface oxidation activates indium tin oxide for hole injection", Journal of Applied Physics, 87, 572.
- [52] Nüesch F., Forsythe E.W., Le Q.T., Gao Y., Rothberg L.J., (2000), "Importance of indium tin oxide surface acido basicity for charge injection into organic materials based light emitting diodes", Journal of Applied Physics, 87, 7973.

- [53] Mason M.G., Hung L.S., Tang C.W., Lee S.T., Wong K.W., Wang M., (1999), "Characterization of treated indium–tin–oxide surfaces used in electroluminescent devices", *Journal of Applied Physics*, 86, 1688.
- [54] So S.K., Choi W.K., Cheng C.H., Leung L.M., Kwong C.F., (1999), "Surface preparation and characterization of indium tin oxide substrates for organic electroluminescent devices", *Applied Physics A*, 68, 447.
- [55] Helander M.G., Wang Z.B., Qiu J., Greiner M.T., Puzzo D.P., Liu Z.W., Lu Z.H., (2011), "Chlorinated Indium Tin Oxide Electrodes with High Work Function for Organic Device Compatibility", *Science*, 332, 944.
- [56] Kirchmeyer S., Reuter K., (2005), "Scientific importance, properties and growing applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)", *Journal of Material Chemistry*, 15, 2077.
- [57] Scott J.C., Malliaras G., Chen W.D., Breach J., Salem J., Brock P., Sachs S., Chidsey C., (1999), "Hole limited recombination in polymer light-emitting diodes", *Applied Physics Letters*, 74, 1510.
- [58] Makinen A.J., Hill I.G., Shashindhar R., Nikolov N., Kafafi Z.H., (2001), "Hole injection barriers at polymer anode/small molecule interfaces", *Applied Physics Letters*, 79, 557.
- [59] Koch N., Kahn A., J.Ghijsen, Pireaux J.-J., Schwartz J., Johnson R.L., Elschner A., (2003), "Conjugated organic molecules on metal versus polymer electrodes: Demonstration of a key energy level alignment mechanism", *Applied Physics Letters*, 82, 70.
- [60] Nardes A.M., Kemerink M., de Kok M.M., Vinken E., Maturova K., Janssen R.A.J., (2008), "Conductivity, work function, and environmental stability of PEDOT:PSS thin films treated with sorbitol", *Organic Electronics*, 9, 727.
- [61] Fehse K., Walzer K., Leo K., Lövenich W., Elschner A., (2007), "Highly Conductive Polymer Anodes as Replacements for Inorganic Materials in High-Efficiency Organic Light-Emitting Diodes", *Advanced Materials*, 19, 441.
- [62] Cai M., Xiao T., Liu R., Chen Y., Shinar R., Shinar J., (2011), "Indium-tin-oxide-free tris (8-hydroxyquinoline) Al organic light-emitting diodes with 80% enhanced power efficiency", *Applied Physics Letters*, 99, 153303.
- [63] Haynes W. M., (2008), Ed. "Handbook of Chemistry and Physics", Taylor and Francis, 2th Edition, CRC Press.
- [64] Hung L.S., Tang C.W., Mason M.G., (1997), "Enhanced electron injection in organic electroluminescence devices using an Al/LiF electrode", *Applied Physics Letters*, 70, 152.

- [65] Jabbour G.E., Kippelen B., Armstrong N.R., Peyghambarian N., (1998), "Aluminum based cathode structure for enhanced electron injection in electroluminescent organic devices", *Applied Physics Letters*, 73, 1185.
- [66] Kim S.H., Jang J., Lee J.Y., (2007), "Efficient Electron Injection in Organic Light-Emitting Diodes Using Lithium Quinolate/Ca/Al Cathodes", *Applied Physics Letters*, 91, 103501.
- [67] Huang J., Li G., Wu E., Xu Q., Yang Y., (2006), "Achieving high efficiency white polymer light emitting devices", *Advanced Materials*, 18, 114.
- [68] Burn P., Lo S., Samuel I., (2007) "The Development of Light-Emitting Dendrimers for Displays", *Advanced Materials*, 19, 1675.
- [69] Chen S., Deng L., Xie J., Peng L., Xie L., Fan Q., Huang W., (2010), "Recent developments in top-emitting organic light-emitting diodes", *Advanced Materials*, 22, 5227.
- [70] Matsumoto T., Nakada T., Endo J., Mori K., Kawamura N., Yokoi A., Kido J., (2003), "Late-News Paper: Multiphoton Organic EL device having Charge Generation Layer", *SID Symposium Digest of Technical Papers*, 34, 979.
- [71] Liao L.S., Klubek K.P., Tang C.W., (2004), "High-efficiency tandem organic light-emitting diodes", *Applied Physics Letters*, 84, 167.
- [72] Liao L.S., Slusarek W.K., Hatwar T.K., Ricks M.L., Comfort D.L., (2008), "Tandem Organic Light-Emitting Diode using Hexaazatriphenylene Hexacarbonitrile in the Intermediate Connector", *Advanced Materials*, 20, 324.
- [73] Web 5, (2015), <http://www.pclabs.com>, (Erişim Tarihi: 22/04/2015).
- [74] Stewart M., Howell R.S., Pires L., Hatalis M.K., (2001), "Polysilicon TFT Technology for Active Matrix OLED Display", *IEEE Transactions on Electron Devices*, 48, 845.
- [75] Meng Z., Chen H., Qiu C., Wang L., Kwok H. S., Wong M., (2000), "Application of metal-induced unilaterally crystallized polycrystalline silicon thin-film transistor technology to active-matrix organic light-emitting diode displays", *Technical Digest International Electronic Devices Meeting*, 611.
- [76] Servati P., Prakash S., Nathan A., Py C., (2002), "Amorphous silicon driver circuits for OLED displays", *Journal of Vacuum Science Technology*, A 20, 1374.

- [77] He Y., Hattori R., Kanicki J., (2001), "Improved a-Si:H TFT pixel electrode circuits for active-matrix organic light-emitting displays", *IEEE Transactions on Electronic Devices*, 48, 1322.
- [78] Kowalsky W., Becker E., Benstem T., Johannes H.H., Metzdorf D., Zeuner H., Schobel J., (2001), "Characterization and optimization of OLED materials and layer sequences", *Proceedings SPIE 4105*, 194.
- [79] Dobbertin T., Werner O., Meyer J., Kammoun A., Schneider D., Riedl T., Becker E., Johannes H.H., Kowalsky W., (2003), "Inverted hybrid organic light-emitting device with polyethylene dioxythiophene-polystyrene sulfonate as an anode buffer layer", *Applied Physics Letters*, 83, 5071.
- [80] Kho S., Sohn S., Jung D., (2003), "Effects of N<sub>2</sub> Plasma Treatment of the Al Bottom Cathode on the Characteristics of Top-Emission-Inverted Organic-Light-Emitting Diodes", *Japanese Journal of Applied Physics Part 2*, 42, L552.
- [81] Zhao J.M., Zhan Y.Q., Zhang S.T., Wang X.J., Zhou Y.C., Wu Y., Wang Z.J., Ding X.M., Hou X.Y., (2004), "Mechanisms of injection enhancement in organic light-emitting diodes through insulating buffer", *Applied Physics Letters*, 84, 5377.
- [82] Kho S., Sohn S., Jung D., (2005), "Characteristics of Top-Emission Inverted Organic Light-Emitting Diodes with Plasma-Polymerized Para-Xylene Cathode Interfacial Layers", *Journal of Korean Physical Society*, 46, 1224.
- [83] Liao L.S., Hung L.S., Chan W.C., Ding X.M., Sham T.K., Bello I., Lee C.S., Lee S.T., (1999), "Ion-beam-induced surface damages on tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum", *Applied Physics Letters*, 75, 1619.
- [84] Chu T.Y., Chen S.Y., Chen J.F., Chen C.H., (2006), "Ultrathin Electron Injection Layer on Indium-Tin Oxide Bottom Cathode for Highly Efficient Inverted Organic Light-Emitting Diodes", *Japanese Journal of Applied Physics Part1*, 45, 4948.
- [85] Zhou X., Pfeiffer M., Huang J. S., Nimoth J. B., Qin D. S., Werner A., Drechsel J., B., Maenning Leo K., (2002), "Low-voltage inverted transparent vacuum deposited organic light emitting diodes using electrical doping", *Applied Physics Letters*, 81, 922.
- [86] Chu T.Y., Chen J.F., Chen S.Y., Chen C. J., Chen C.H., (2006), "Comparative study of single and multiemissive layers in inverted white organic light-emitting devices", *Applied Physics Letters*, 89, 053503-3.
- [87] Chen S. Y., Chu T.Y., Chen J.F., Su C.Y., Chen C.H., (2006), "Stable inverted bottom-emitting organic electroluminescent devices with molecular doping and morphology improvement", *Applied Physics Letters*, 89, 053518-3.

- [88] Xiong T., Wang F., Qiao X., Ma D., (2008), "Cesium hydroxide doped tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum as an effective electron injection layer in inverted bottom-emission organic light emitting diodes", *Applied Physics Letters*, 92, 263305-3.
- [89] D'Andrade B.W., Forrest S.R., Chwang A.B., (2003), "Operational stability of electrophosphorescent devices containing p and n doped transport layers", *Applied Physics Letters*, 83, 3858.
- [90] Parthasarathy G., Shen C., Kahn A., Forrest S.R., (2001), "Lithium doping of semiconducting organic charge transport materials", *Journal Applied Physics*, 89, 4986.
- [91] Bolink H.J., Coronado E., Repetto D., Sessolo M., Barea E.M., Bisquert J., Belmonte G.G., Prochazka J., Kavan L., (2008), "Inverted Solution Processable OLEDs Using a Metal Oxide as an Electron Injection Contact", *Advanced Functional Materials*, 18, 145.
- [92] Ibrahim M.A., Wei H.Y., Tsai M.H., Ho K.C., Shyue J.J., Chu C.W., (2013), "Solution-processed zinc oxide nanoparticles as interlayer materials for inverted organic solar cells", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 108, 156.
- [93] Lee H., Park I., Kwak J., Yoon D.Y., Lee C., (2010), "Improvement of electron injection in inverted bottom-emission blue phosphorescent organic light emitting diodes using zinc oxide nanoparticles", *Applied Physics Letters*, 96, 153306-3.
- [94] Morii K., Ishida M., Takashima T., Shimoda T., Wang Q., Nazeeruddin M.K., Graetzel M., (2006), "Encapsulation free Hybrid Organic/inorganic Light emitting Diodes", *Applied Physics Letters*, 89, 183510-3.
- [95] Haque S.A., Koops S., Tokmoldin N., Durrant J.R., Huang J., Bradley D.D.C., Palomares E., (2007), "A multilayered polymer light-emitting diode using a nanocrystalline metal-oxide film as a charge-injection electrode", *Advanced Materials*, 19, 683.
- [96] Könenkamp R., Word R.C., Godinez M., (2006), "Ultraviolet electroluminescence from ZnO/polymer heterojunction light-emitting diodes", *Nanotechnology*, 17, 1858.
- [97] Cao G., Wang Y., (2004), "Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications", 1th Edition, Imperial College Press.
- [98] Wong E., Bonevich J.E., Searson P. C., (1998), "Growth Kinetics of Nanocrystalline ZnO Particles from Colloidal Suspensions", *Journal of Physical Chemistry*, 102,7770.
- [99] Brus L., (1986), "Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory", *Journal Physical Chemistry B*, 90, 2555.



- [100] Koch U., Fojtik A., Weller H., Henglein A., (1985), "Photochemistry of semiconductor colloids. Preparation of extremely small ZnO particles, fluorescence phenomena and size quantization effects", *Chemical Physics Letters*, 122, 507.
- [101] Lee H., Park I., Kwak J., Yoon D.Y., Lee C., (2010), "Improvement of electron injection in inverted bottom-emission blue phosphorescent organic light emitting diodes using zinc oxide nanoparticles", *Applied Physical Letters*, 96, 153306-3.
- [102] Yip H.L., Hau S.K., Baek N.S., Ma H., Jen A.K.Y., (2008), "Polymer solar cells that use self-assembled-monolayer-modified ZnO/metals as cathodes", *Advanced Materials*, Weinheim, Germany 20, 2376.
- [103] Hau S.K., Yip H.L., Baek N.S., Zou J., O'Malley K., Jen A.K.Y., (2008), "Air-stable inverted flexible polymer solar cells using zinc oxide nanoparticles as an electron selective layer", *Applied Physical Letters*, 92 253301-3.
- [104] Ong B.S., Li C., Li Y., Wu Y., Loutfy R., (2007), "Stable, Solution-Processed, High-Mobility ZnO Thin-Film Transistors", *Journal of American Chemical Society*, 129, 2750.
- [105] Park S., Lee J.M., Hwang S.K., Lee S.H., Lee H.J., Lee B.R., Park H.I., Kim J.S., Yoo S., Song M.H., Kim S.O., (2012), "A ZnO/N-doped carbon nanotube nanocomposite charge transport layer for high performance organic electronics", *Journal of Material Chemistry*, 2, 12695.
- [106] Qian L., Zheng Y., Choudhury K.R., Bera D., So F., Xue J., Holloway P.H., (2010), "Electroluminescence from light-emitting polymer/ZnO nanoparticle heterojunctions at sub-bandgap voltages", *Nano Today* 5, 384.
- [107] Pope M., Swenberg C.E., (1999), "Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers", 2th Edition, Oxford University Press.
- [108] Heeger A.J., Kivelson S., Schrieffer J.R., Su W.P., (1988), "Solitons in conducting polymers", *Reviews of Modern Physics*, 60, 781.
- [109] a) Soos Z. G., Ramasesha S., Galvao D.S., (1993), "Band to correlated crossover in alternating Hubbard and Pariser-Parr-Pople chains: Nature of the lowest singlet excitation of conjugated polymers", *Physics Review Letters*, 71, 1609. b) Soos Z.G., Ramasesha S., Galvao D.S., Kepler R.G., Etemad S., (1993), "Electronic excitations and alternation of conjugated polymers", *Synthetic Metals*, 54, 35.
- [110] Sze S.M., (2007), "Physics of Semiconductor Devices", 2nd Edition, John Wiley & Sons.
- [111] Vacca P., Petrosino M., Guerra A., Chierchia R., Minarini C., Della Sala D., Rubino A., (2007), "The Relation between the Electrical, Chemical, and

- Morphological Properties of Indium-Tin Oxide Layers and Double-Layer Light-Emitting Diode Performance”, *Journal of Physical Chemistry C*, 111, 17404.
- [112] Braun D., Heeger A.J., (1991), “Visible light emission from semiconducting polymer diodes”, *Applied Physics Letters*, 58, 1982.
- [113] So F., (2010) “Organic Electronics: Materials, Processing, Devices and Applications”, 1st Edition, CRC Press.
- [114] Shinar J., (2003), “Organic Light-Emitting Devices: A Survey”, Springer.
- [115] Bozano L., Carter S.A., Scott J.C., Malliaras G.G., Brock P.J., (1999), “Temperature-and field-dependent electron and hole mobilities in polymer light-emitting diodes”, *Applied Physics Letters*, 74, 1132.
- [116] Lampert M.A., (1956), “Simplified theory of space-charge-limited currents in an insulator with traps”, *Physical Reviews*, 103, 1648.
- [117] Mori T., Ogawa T., Cho D., Mizutani T., (2003), “A discussion of conduction in organic light-emitting diodes”, *Applied Surface Science*, 212, 458.
- [118] Burrows P.E., Shen Z., Bulovic V., McCarty D.M., Forrest S.R., Cronin J.A., Thompson M.E., (1996), “Relationship between electroluminescence and current transport in organic heterojunction light-emitting devices”, *Journal of Applied Physics*, 79, 7991.
- [119] Pope M., Swenberg C.E., (1999), “Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers”, 3rd Edition, Oxford Press.
- [120] Baldo M.A., O’Brien D.F., You Y., Shoustikov A., Sibley S., Thompson M.E., Forrest S.R., (1998), “Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent device”, *Nature*, 395, 151.
- [121] Wohlgenannt M., Tandon K., Mazumdar S., Ramasesha S., Vardeny Z.V., (2001), “Formation cross-sections of singlet and triplet excitons in  $\pi$ -conjugated polymers”, *Nature*, 409, 494.
- [122] Wilson J.S., Dhoot A.S., Seeley A.J.A.B., Khan M.S., Köhler A., Friend R.H., (2001), “Spin-dependent exciton formation in pi-conjugated compounds”, *Nature*, 413, 828.
- [123] Kido J., Iizumi Y., (1998), “Fabrication of highly efficient organic electroluminescent devices”, *Applied Physics Letters*, 73, 2721.
- [124] Kondakov D.Y., (2007) “Characterization of triplet-triplet annihilation in organic light-emitting diodes based on anthracene derivatives”, *Journal of Applied Physics*, 102, 114504.

- [125] Yang J., Tsutsui M., (2000), "Use of Poly(9-vinylcarbazole) as Host Material for Iridium Complexes in High-Efficiency Organic Light-Emitting Devices", *Japanese Journal of Applied Physics, Part 2-Letters*, 39, L828.
- [126] Gill W.D., Kanazawa K.K., (1972), "Transient Photocurrent for Field-Dependent Mobilities", *Journal of Applied Physics*, 43, 529.
- [127] Lamansky S., Djurovich P.I., Abdel-Razzaq F., Garon S., Murphy D.L., Thompson M.E., (2002), "Cyclometalated Ir complexes in polymer organic light-emitting devices", *Journal of Applied Physics*, 92, 1570.
- [128] Vaeth K.M., Tang C.W., (2002), "Light-emitting diodes based on phosphorescent guest/polymeric host systems", *Journal of Applied Physics*, 92, 3447.
- [129] Gong X., Robinson M.R., Ostrowski J.C., Moses D., Bazan G.C., Heeger A., (2002), "High-Efficiency Polymer-Based Electrophosphorescent Devices", *Journal of Advanced Materials*, 14, 581.
- [130] Yang X., Mo H., Yang Y.Q., Yu W., Cao G., (2001), "Efficient polymer light emitting diodes with metal fluoride/Al cathodes", *Applied Physical Letters*, 79, 563.
- [131] Yang X., Neher D., Hertel D., Daubler T.K., (2004), "Highly efficient single-layer polymer electrophosphorescent devices", *Advanced Materials*, 16, 161.
- [132] Yang X., Neher D., (2004), "Polymer electrophosphorescence devices with high power conversion efficiencies", *Applied Physics Letters* 84, 2476.
- [133] Zhang Q., Tsang D., Kuwabara H., Hatae Y., Li B., Takahashi T., Lee S.Y., Yasuda T., Adachi C., (2015), "Nearly 100% Internal Quantum Efficiency in Undoped Electroluminescent Devices Employing Pure Organic Emitters", *Advanced Materials*, 27, 2096.
- [134] Goushi K., Yoshida K., Sato K., Adachi C., (2012), "Organic light-emitting diodes employing efficient reverse intersystem crossing for triplet-to-singlet state conversion", *Nature Photonics*, 6, 253.
- [135] Park J.H., Seo J.H., Lim S.H., Ryu G.Y., Shin D.M., Kim Y.K., (2008), "The effect of the molecular structure of organic material on the properties of solid-state fluorescence and electroluminescence", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69, 1314.
- [136] Bulovic V., Shoustikov A., Baldo M.A., Bose E., Kozlov V.G., Thompson M.E., Forrest S.R., (1998), "Bright, saturated, red-to-yellow organic light-emitting devices based on polarization-induced spectral shifts", *Chemical Physics Letters*, 287, 455.
- [137] Dexter D.L., (1953), "A Theory of Sensitized Luminescence in Solids", *Journal of Chemical Physics*, 21, 836.

- [138] Cheon K.O., Shinar J., (2002), "Bright white small molecular organic light-emitting devices based on a red-emitting guest–host layer and blue-emitting 4,4'-bis(2,2'-diphenylvinyl)-1,1'-biphenyl", *Applied Physics Letters*, 81, 1738.
- [139] Nüesch F., Berner D., Tutiš E., Schaer M., Ma C., Wang X., Zhang B., Zuppiroli L., (2005), "Doping-induced charge trapping in organic light-emitting devices", *Advanced Functional Materials*, 15, 323.
- [140] Wee K.R., Han W.S., Son H.J., Kwon S., Kang S.O., (2009), "Efficiency and colour optimization of carbazole based deep blue phosphorescent organic light emitting devices", *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42, 235107.
- [141] Shen C., Hill I.G., Kahn A., (1999), "Role of electrode contamination in electron injection at Mg:Ag/Alq<sub>3</sub> interfaces", *Advanced Materials*, 73, 1523.
- [142] Choo D.C., Im H.C., Lee D.U., Kim T.W., Han J.W., Choi E.H., (2005), "Effective barrier height and work function of Mg:Ag thin films with a low Mg concentration acting as cathodes in high-efficiency organic light emitting devices", *Solid State Communications*, 136, 365.
- [143] Hung L.S., Zhang R.Q., He P., Mason G., (2002), "Contact formation of LiF/Al cathodes in Alq<sub>3</sub>-based organic light-emitting diodes", *Journal of Physics D, Applied Physics*, 35, 103.
- [144] Zhong Z.Y., Jiang Y.D., (2009), "The effect of electrode materials on the performance of OLEDs", *Proceedings of SPIE*, 6030, 60300.
- [145] Ishida T., Kobayashi H., Nakato Y., (1993), "Structures and properties of electron-beam-evaporated indium tin oxide films as studied by x-ray photoelectron spectroscopy and workfunction measurements" *Journal of Applied Physics Letters*, 73, 4344.
- [146] Osada T., Kugler T., Broms P., Salaneck W., (1998), "Polymer-based light-emitting devices: investigations on the role of the indium-tin oxide (ITO) electrode", *Synthetic Metals*, 96, 77.
- [147] Kim J., Granstrom M., Friend R., Johansson N., Salaneck W., (1998), "Indium-tin oxide treatments for single- and double-layer polymeric light-emitting diodes: The relation between the anode physical, chemical, and morphological properties and the device performance", *Journal of Applied Physics*, 84, 6859.
- [148] VanSlyke S.A., Chen C.H., Tang C.W., (1996), "Organic electroluminescent devices with improved stability", *Applied Physics Letters*, 69, 2160.
- [149] Elschner A., Bruder F., Jonas F., Thurm S., (2000), "PEDOT/PSS for efficient hole-injection in hybrid organic light-emitting diodes", *Synthetic Metals*, 111, 139.

- [150] Hu W., Zhao Y., Ma C., Liu S., (2007), "Improving the performance of organic thin-film transistor with a doped interlayer", *Microelectronics Journal*, 38, 509.
- [151] Kim J., Song M., Hwang H., Park C., (2005), "Fabrication of red, green, and blue organic light-emitting diodes using m-MTDATA as a common hole-injection layer", *Korean Journal Chemical Engineering*, 22, 643.
- [152] Tao Y., Ko C.W., (2002), "9,9-Bis{4-[di-(p-biphenyl)aminophenyl]}fluorene: a high T<sub>g</sub> and efficient hole-transporting material for electroluminescent devices", *Synthetic Metals*, 126, 37.
- [153] O'Brien D.F., Thompson M.E., Forrest S.R., (1999), "Improved energy transfer in electrophosphorescent devices", *Applied Physics Letters*, 74, 442.
- [154] Baldo M.A., Lamansky S., Burrows P.E., Thompson M.E., Forrest S.R., (1999), "Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence", *Applied Physics Letters*, 75, 4.
- [155] Hong W., Jun-sheng Y., Xiao-qing T., Ya-dong J., (2008), "Effect of BCP ultrathin layer on the performance of organic light-emitting devices", *Optoelectronic Letters*, 5, 0317.
- [156] Shi J, Tang C.W., Chen C. H., (1997), "Organic electroluminescent multicolor image display device", US 5 646, 948.
- [157] Tanaka D., Sasabe H., Su Y.-J., Kido J., (2007), "Ultra high efficiency green organic light-emitting devices", *Journal of Applied Physics*, , 46, L10.
- [158] Adachi C., Kwong R.C., Djurovich P., Thompson M.E., Forrest S.R., (2001), "Endothermic energy transfer: A mechanism for generating very efficient high-energy phosphorescent emission in organic materials", *Applied Physics Letters*, 79, 2082.
- [159] Tokito S., Suzuri Y., Kita H., Sato F., (2003), "Confinement of triplet energy on phosphorescent molecules for highly-efficient organic blue-light-emitting devices", *Applied Physics Letters*, 83, 569.
- [160] Van Slyke S.A., Tang C.W., (1995), "Charge transfer compounds", US 4 539, 507.
- [161] Hamada Y., Sano T., Fujita M., Nishio Y., (1993), "High Luminance in Organic Electroluminescent Devices with Bis (10-hydroxybenzo [h] quinolinato) beryllium as an Emitter", *Chemical Letters*, 905.
- [162] Kido J., Ohtaki C., Hongawa K., Okuyama K., Nagai K., (1993), "1,2,4-Triazole Derivative as an Electron Transport Layer in Organic Electroluminescent Devices", *Journal of Applied Physics*, 2, 32, L917.

- [163] Adachi C., Tsutsui T., Saito S., (1989), "Organic electroluminescent device having a hole conductor as an emitting layer", *Applied Physics Letters*,. 55, 1489.
- [164] Ohta M., Sakon Y., Takahashi T., Nagai K., (1995), "Electroluminescent device", US 5 420, 288.
- [165] Saito S., Tsutsui T., Adachi C., Hamada Y., (1995), "Useful precursors for organic electroluminescent materials and devices made from such materials", US 5, 382, 744.
- [166] Scozzafava M., Chen C.H., Reynolds G. A., Perlstein J. H., (1985), "Protected from dark spot formation", US 4, 514, 481.
- [167] Shtein M., Gossenberger H.F., Benziger J.B., Forrest S.R., (2001), "Material transport regimes and mechanisms for growth of molecular organic thin films using low-pressure organic vapor phase deposition", *Journal of Applied Physics*, 89, 1470.
- [168] VanSlyke S.A., Pignato A., Freeman D., Redden N., Waters D., Kikuchi H., Negishi T., Kanno H., Nishio Y., Nakai M., (2002), "Linear Source Deposition of Organic Layers for Full-Color OLED", *Proceedings of the Society for Information Display Technical Digests*, 33, 886.
- [169] Krebs F.C., (2009), "Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques", *Solar Energy Materials & Solar Cells* 93, 394.
- [170] Reiss W., Miyata S., Nalwa H.S., (1997), "Organic Electroluminescent Materials and Devices", 1st Edition, Gordon&Breach.
- [171] Chopra N., Lee J., Zheng Y., Eom S.-H., Xue J., So F., (2009), "Investigating charge balance in blue phosphorescent organic light emitting diodes", *ACS Applied Material Interfaces*, 1, 1169.
- [172] Pu Y.-J., Nakata G., Satoh F., Sasabe H., Yokoyama D., Kido J., (2012), "Optimizing the Charge Balance of Fluorescent Organic Light-Emitting Devices to Achieve High External Quantum Efficiency Beyond the Conventional Upper Limit", *Advanced Materials*, 24, 1765.
- [173] Gu G., Burrows P.E., Venkatesh S., Forrest S.R., Thompson M.E., (1997), "High-external-quantum-efficiency organic light-emitting devices", *Optical Letters*, 22, 396.
- [174] Chutinan A., Ishihara K., Asano T., Fujita M., Noda S., (2005), "Theoretical analysis on light-extraction efficiency of organic light-emitting diodes using FDTD and mode-expansion methods", *Organic Electronics*, 6, 3.

- [175] Frischeisen J., Yokoyama D., Endo A., Adachi C., Brütting W., (2011), "Oriented phosphorescent emitters boost OLED efficiency ", *Organic Electronics*, 12, 809.
- [176] Sun Y., Forrest S.R., (2008), "Enhanced light out-coupling of organic light-emitting devices using embedded low-index grids", *Nature Photonics* 2, 483.
- [177] Wang Z.B., Helander M.G., Qiu J., Puzzo D.P., Greiner M.T., Hudson Z.M., Wang S., Liu Z.W., Lu Z.H., (2011), "Unlocking the full potential of organic light-emitting diodes on flexible plastic", *Nature Photonics*, 5, 753.
- [178] Koo W.H., Jeong S.M., Araoka F., Ishikawa K., Nishimura S., Toyooka T., Takezoe H., (2010), "Light extraction from organic light-emitting diodes enhanced by spontaneously formed buckles", *Nature Photonics*, 4, 222.
- [179] Altun A.O., Jeon S., Shim J., Jeong J.-H., Choi D.-G., Kim K.-D., Choi J.-H., Lee S.-W., Lee E.-S., Park H.-D., Youn J.R., Kim J.-J., Lee Y.-H., Kang J.-W., (2010), "Corrugated organic light emitting diodes for enhanced light extraction", *Organic Electronics*, 11, 711.
- [180] Reineke, S. Lindner F., Schwartz G., Seidler N., Walzer K., Lüssem B., Leo K., (2009), "White organic light-emitting diodes with fluorescent tube efficiency", *Nature*, 459, 234.
- [181] Sun Y., Forrest S.R., (2006), "Organic light emitting devices with enhanced outcoupling via microlenses fabricated by imprint lithography", *Journal of Applied Physics*, 100, 073106.
- [182] Park J.-M., Gan Z., Leung W.Y., Liu R., Constant Y.K.Z., Shinar J., Shinar R., Ho K.-M., (2011), "Soft holographic interference lithography microlens for enhanced organic light emitting diode light extraction", *Optics Express*, 19, A786.
- [183] Liu R., Ye Z., Park J.-M., Cai M., Chen Y., Ho K.-M., Shinar R., Shinar J., (2011), "Soft holographic interference lithography microlens for enhanced organic light emitting diode light extraction", *Optics Express*, 19, A1272.
- [184] Furno M., Meerheim R., Hofmann S., Lüssem B., Leo K., (2012), "Efficiency and rate of spontaneous emission in organic electroluminescent devices", *Physics Reviews B*, 85, 115205.
- [185] Burrows P.E., Bulovic V., Forrest S.R., Sapochak L.S., McCarty D.M., Thompson M.E., (1994), "Reliability and degradation of organic light emitting devices", *Applied Physics Letters*, 65, 2922.
- [186] Schaer M., Nuesch F., Berner D., Leo W., Zuppiroli L., (2001), "Water Vapor and Oxygen Degradation Mechanisms in Organic Light Emitting Diode", *Advanced Functional Materials*, 11, 116.

- [187] Burrows P.E., Graff G.L., Gross M.E., Martin P.M., Shi M.K., Hall M., Mast E., Bonham C., Bennett W., Sullivan M.B., (2001), "Ultra Barrier Flexible Substrates for Flat Panel Displays", *Display*, 22, 65.
- [188] Kim S.Y., Kim K.Y., Tak Y.H., Lee J.L., (2006), "Dark spot formation mechanism in organic light emitting diodes", *Applied Physics Letters*, 89, 132108.
- [189] Liew Y.F., Aziz H., Hu N.X., Chan H.S.O., Xu G., Popovic Z., (2000), "Investigation of the sites of dark spots in organic light-emitting devices", *Applied Physics Letters*, 77, 2650.
- [190] Kim S.K., Hwang B.H., Lee J.H., Kang J.I., Min K.W., King W.Y., (2002), "2.4-in. monochrome small molecular OLED display for mobile application", *Current Applied Physics*, 2, 335.
- [191] Henry B.M., Dinelli F., Zhao K.Y., Grovenor C.R.M., Kolosov O.V., Briggs G.A.D., Roberts A.P., Kumar R.S., Howson R.P., (1999), "A microstructural study of transparent metal oxide gas barrier films", *Thin Solid Films*, 355, 500.
- [192] Lee S.T., Gao Z.Q., Hung L.S., (1999), "Metal diffusion from electrodes in organic light-emitting diodes", *Applied Physics Letters*, 75, 1404.
- [193] Aziz H., Popovic Z.D., Hu N., Hor A., Xu G., (1999), "Degradation mechanism of small molecule-based organic light-emitting devices", *Science*, 283, 1900.
- [194] So F., (2010), "Organic Electronics: Materials, Processing, Devices and Applications", 1st Edition, CRC press.
- [195] Wu C.C., Wu C.I., Sturm J.C., Kahn A., (1997), "Surface modification of indium tin oxide by plasma treatment: An effective method to improve the efficiency, brightness, and reliability of organic light emitting devices", *Applied Physics Letters*, 70, 1348.
- [196] Fujita S., Sakamoto T., Ueda K., Ohta K., (1997), "Surface Treatment of Indium-Tin-Oxide Substrates and Its Effects on Initial Nucleation Processes of Diamine Films", *Japanese Journal of Applied Physics*, 35, part I-350.
- [197] Kim J.S., Friend R.H., Cacialli F., (1999), "Improved operational stability of polyfluorene-based organic light-emitting diodes with plasma-treated indium-tin-oxide anodes", *Applied Physics Letters*, 74, 3084.
- [198] Kim J.S., Cacialli F., Cola A., Gigli G., Cingolani R., (1999), "Increase of charge carriers density and reduction of Hall mobilities in oxygen-plasma treated indium-tin-oxide anodes", *Applied Physics Letters*, 75, 19.



- [199] Steuber F., Staudigel J., Stossel M., Simmerer J., Winnacker A., (1999), "Reduced operating voltage of organic electroluminescent devices by plasma treatment of the indium tin oxide anode", *Applied Physical Letters*, 74, 3558.
- [200] Ishii M., Mori T., Fujikawa H., Taga Y., (2000), "Improvement of organic electroluminescent device performance by in situ plasma treatment of indium–tin-oxide surface", *Journal of Luminescence*, 87, 1165.
- [201] Kim J.S., Granström M., Friend R.H., Johansson N., Cacialli F. i, (1998), "Indium–tin oxide treatments for single-and double-layer polymeric light-emitting diodes: The relation between the anode physical, chemical, and morphological properties and the device performance", *Journal of Applied Physics*, 84, 6859.
- [202] You Z.Z., Dong J.Y., (2004), "Novel type humidity sensor based on the porous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si composite fabricated by using N<sup>+</sup>-implantation and anodization", *Physica Status Solidi A*, 201, 3221.
- [203] So S.K., Choi W.K., Cheng C. H., Kwong C.F., (1999), "Surface preparation and characterization of indium tin oxide substrates for organic electroluminescent devices", *Applied Physics Letters*, 68, 447.
- [204] Nuesch F., Rothberg L.J., Gao Y., (1999), "A photoelectron spectroscopy study on the indium tin oxide treatment by acids and bases", *Applied Physics Letters*, 74, 880.
- [205] Appleyard S.F.J., Willis M.R., (1998), "Electroluminescence: enhanced injection using ITO electrodes coated with a self assembled monolayer", *Optical Materials*, 9, 120.
- [206] Hatton R.A., Day S.R., Chesters M.A., Willis M.R., (2001), "Organic electroluminescent devices: enhanced carrier injection using an organosilane self assembled monolayer (SAM) derivatized ITO electrode", *Thin Solid Films*, 394, 292.
- [207] Ishida T., Kobayashi H., Nakato Y., (1993), "Structures and properties of electron beam evaporated indium tin oxide films as studied by X-ray photoelectron spectroscopy and work-function measurements", *Journal of Applied Physics*, 73, 4344.
- [208] Nguyen T.P., Rendu P.L., Dinh N.N., Fourmigue M., (2003), "Thermal and chemical treatment of ITO substrates for improvement of OLED performance", *Synthetic Metals*, 138, 229.
- [209] Jung S., Park N.G., Kwak M.Y., Kim B.O., Choi Y.J., Cho Y.J., (2003), "Surface treatment effects of indium–tin oxide in organic light-emitting diodes", *Optical Materials*, 21, 235.
- [210] Ritchie R. H., "Plasma Losses by Fast Electrons in Thin Films", (1957), *Physics Reviews*, 106, 874.

- [211] a) Baik J.M., Lee S.J., Moskovits M., (2009), "Polarized Surface-Enhanced Raman Spectroscopy from Molecules Adsorbed in Nano-Gaps Produced by Electromigration in Silver Nanowires", *Nano Letters*, 9, 672. b) Cle C., Gunning A.P., Syson K., Bowater L., Field R.A., Bornemann S., (2008), "Detection of transglucosidase-catalyzed polysaccharide synthesis on a surface in real-time using surface plasmon resonance spectroscopy", *Journal of American Chemical Society*, 130, 15234.
- [212] Eustisa S., El-Sayed M.A., (2006), "Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: Noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes", *Chemical Society Reviews*, 35, 209.
- [213] a) Kreibig U., Vollmer M., (1995), "Optical Properties of Metal Clusters", Springer Berlin. b) Murray W.A., Barnes W.L., (2007), "Plasmonic Materials", *Advanced Materials*, 19, 3771.
- [214] Bohren C.F., Huffman D.R., (1983), "Absorption and Scattering of Light by Small Particles", 2nd Edition, Wiley.
- [215] Hu M., Chen J., Li Z.Y., Au L., Hartland G.V., Li X., Marquez M., Xia Y., (2006), "Gold nanostructures: engineering their plasmonic properties for biomedical applications", *Chemical Society Reviews*, 35, 1084.
- [216] Faraday M., (1857), "Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light", *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 147, 145.
- [217] Mie G., (1908), "Beitrage zur Optik truber Medien speziell kolloidaler Metallosungen", *Annals of Physics*, 25, 377.
- [218] Gans R., (1912), "The shape of ultra microscopic gold particles", *Annals of Physics*, 37, 881.
- [219] Kelly K. L., Coronado E., Zhao L. L., Schatz G. C., (2003), "The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment", *The Journal of Physical Chemistry B*, 107, 668.
- [220] Drexhage K. H., (1970), "Influence of a dielectric interface on fluorescence decay time", *Proceedings of the International Conference of Luminescence*, 693, 1.
- [221] Glass A. M., Liao P. F, Bergman J. G., (1980), "Interaction of metal particles with adsorbed dye molecules: absorption and luminescence", *Optical Letters*, 5, 368.
- [222] Lakowicz J.R., Shen Y., Auria S.D., Malicka J., Fang J., Gryczynski Z., Gryczynski I., (2002), "Radiative Decay Engineering: 2. Effects of Silver

Island Films on Fluorescence Intensity, Lifetimes, and Resonance Energy Transfer”, *Analytical Biochemistry*, 301, 261.

- [223] Biteen J.S., Pacifici D., Lewis N.S., Atwater H.A., (2005), “Enhanced radiative emission rate and quantum efficiency in coupled silicon nanocrystal-nanostructured gold emitters”, *Nano Letters*, 5, 1768.
- [224] Futamata M., Maruyama Y., Ishikawa M.J., (2003), “Local Electric Field and Scattering Cross Section of Ag Nanoparticles under Surface Plasmon Resonance by Finite Difference Time Domain Method”, *Physical Chemistry B*, 107, 7607.
- [225] Rand B.P., Peumans P., Forrest S.R., (2004), “Long-range absorption enhancement in organic tandem thin-film solar cells containing silver nanoclusters”, *Journal of Applied Physics*, 96, 7519.
- [226] Lakowicz J.R., (2006), “Principles of Fluorescence Spectroscopy”, 3rd Edition, Springer Science.
- [227] Lakowicz J.R., (2005), “Radiative decay engineering 5: metal-enhanced fluorescence and plasmon emission”, *Analytical Biochemistry*, 337, 171.
- [228] Jennings T.L., Singh M.P., Strouse G.F., (2006), “Fluorescent Lifetime Quenching near  $d = 1.5$  nm Gold Nanoparticles: Probing NSET Validity”, *Journal of American Chemical Society*, 128, 5462.
- [229] Sokolov K., Chumanov G., Cotton T.M., (1998), “Enhancement of molecular fluorescence near the surface of colloidal metal films”, *Analytical Biochemistry*, 70, 3898.
- [230] Ray K., Badugu R., Lakowicz J.R., (2006), “Distance-dependent metal-enhanced fluorescence from Langmuir-Blodgett monolayers of alkyl-NBD derivatives on silver island films” *Langmuir*, 22, 8374.
- [231] Cooper M., (2002), “Optical biosensors in drug discovery”, *Nature Reviews*, 1, 515.
- [232] Bakker R.M., Yuan H., Liu Z., Drachev V.P., Kildishev A.V., Shalaev V.M., Pederen R.H., Gresillon S., Boltasseva A., (2008), “Enhanced localized fluorescence in plasmonic nanoantennae”, *Applied Physics Letters*, 92, 043101.
- [233] Falicia T., Glenn P.G., Bruce R.J., J Naomi.H., (2007), “Plasmonic Enhancement of Molecular Fluorescence”, *Nano Letters*, 7, 496.
- [234] Chen Y., Munechika K., Ginger D.S., (2007), “Bioenabled Nanophotonics”, *Nano Letters*, 7, 690.

- [235] Kuhn S., Hakanson U., Rogobete L., Sandoghdar V., (2006), "Enhancement of single-molecule fluorescence using a gold nanoparticle as an optical nanoantenna", *Physical Review Letters*, 97, 017402.
- [236] Ray K., Chowdhury M.H., Lakowicz J.R., (2007), "Aluminum Nanostructured Films as Substrates for Enhanced Fluorescence in the Ultraviolet-Blue Spectral Region", *Analytical Chemistry*, 79, 6480.
- [237] Aslan K., Prevote M.J., Zhang Y., Geddes C.D., (2008), "Metal-enhanced fluorescence from nanoparticulate zinc films", *Journal of Physical Chemistry C*, 112, 18368.
- [238] Corrigan T.D., Guo S., Phaneuf R.J., Szmackinski H., (2005), "Enhanced Fluorescence from Periodic Arrays of Silver Nanoparticles", *Journal of Fluorescence* 15, 777.
- [239] Bowen E.J., Brocklehurst B., (1953), "Energy transfer in hydrocarbon solutions", *Trans. Faraday Society*, 49, 1131.
- [240] Demidov A.A., Borisov A.Y., (1993), "Computer-Simulation Of Energy Migration In The C-Phycocyanin Of The Blue-Green-Algae *Agmenellum-Quadruplicatum*", *Biophysical Journal*, 64, 1375.
- [241] Grondelle R.J.v., Dekker J.P., Gillbro T., Sundstrom V., (1994), "Energy transfer and trapping in photosynthesis", *Biochimica et Biophysica Acta*, 1187, 1.
- [242] Deisenhofer J., Epp O., Miki K., Huber R., Michel H., (1985), "Structure of the protein subunits in the photosynthetic reaction centre of *Rhodospseudomonas viridis* at 3Å resolution", *Nature*, 318, 618.
- [243] Stryer L., (1978), "Fluorescence Energy Transfer as a Spectroscopic Ruler", *Annual Review of Biochemistry*, 47, 19-846.
- [244] Kuhn H., Mobius D., (1971), "Systems of Monomolecular Layers-Assembling and Physico-Chemical Behavior", *Angewandte Chemie International Edition*, 10, 620.
- [245] Peter M., Ameer-Beg S.M., (2004), "Imaging molecular interactions by multiphoton FLIM", *Biology of the Cell*, 96, 231.
- [246] Moskovits M., "Surface-enhanced spectroscopy", *Reviews of Modern Physics*, 57 (1985) 783.
- [247] Metiu H., "Surface enhanced spectroscopy", (1984), *Progress in Surface Science*, 17, 153.
- [248] Lakowicz J.R., (2005), "Radiative decay engineering 5: metal-enhanced fluorescence and plasmon emission", *Analytical biochemistry*, 337, 171.

- [249] Fleischmann M., Hendra P.J., McQuillan A.J., (1974) "Surface enhanced Raman scattering enhancement factors: a comprehensive study", *Chemical Physics Letters*, 26, 163.
- [250] Blackie E.J., Ru E.C.L., Etchegoin P.G., (2009), "Single-molecule surface-enhanced Raman spectroscopy of nonresonant molecules", *Journal of American Chemical Society*, 131, 14466.
- [251] Ru E.C.L., Blackie E., Meyer M., Etchegoin P.G., (2007), "Surface enhanced Raman scattering enhancement factors: a comprehensive study", *The Journal of Physical Chemistry C*, 111, 13794.
- [252] Bharadwaj P., Deutsch B., Novotny L., (2009), "Optical Antennas", *Advances in Optics and Photonics*, 1, 438.
- [253] Atwater H.A., Polman A., "Plasmonics for improved photovoltaic devices", (2010), *Nature Materials*, 9, 205.
- [254] Kirkengen M., Bergli J., Galperin Y.M., (2007), "Direct generation of charge carriers in c-Si solar cells due to embedded nanoparticles", *Journal of Applied Physics*, 102, 093713.
- [255] Pillai S., Catchpole K.R., Trupke T., Zhang G., Zhao J., Green M.A., (2006), "Enhanced emission from Si-based light-emitting diodes using surface plasmons", *Applied Physics Letters*, 88, 161102.
- [256] Quinten M., Leitner A., Krenn J.R., Aussenegg F.R., (1998), "Electromagnetic energy transport via linear chains of silver nanoparticles", *Optical Letters*, 23, 1331.
- [257] Noginov M.A., Zhu G., Belgrave A.M., Bakker R., Shalaev V.M., Narimanov E.E., Stout S., Herz E., Suteewong T., Wiesner U., (2009), "Demonstration of a spaser-based nanolaser", *Nature*, 460, 1110.
- [258] Stockman M.I., (2004), "Nanofocusing of Optical Energy in Tapered Plasmonic Waveguides", *Physical Reviews Letters*, 93, 137404.
- [259] Colvin V.L., Schlamp M.C., Alivisatos A.P., (1994), "Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer", *Nature*, 370, 354.
- [260] Schlamp M.C., Peng X., Alivisatos A.P., (1997), "Improved efficiencies in light emitting diodes made with CdSe(CdS) core/shell type nanocrystals and a semiconducting polymer", *Journal of Applied Physics*, 82, 5837.
- [261] Coe S., Woo W.K., Bawendi M.G., Bulovic V., (2002), "Electroluminescence from single monolayers of nanocrystals in molecular organic devices", *Nature*, 420, 800.

- [262] Ivanov S.A., Nanda J., Piryatinski A., Achermann M., Balet L.P., Bezel I.V., Anikeeva P.O., Tretiak S., Klimov V.I., (2004), "Light Amplification Using Inverted Core/Shell Nanocrystals: Towards Lasing in the Single-Exciton Regime", *Journal of Physical Chemistry B*, 108, 10625.
- [263] Sullivan S.C., Steckel J.S., Woo W.K., Bawendi M.G., Bulovic V., (2005), "Large-Area Ordered Quantum-Dot Monolayers via Phase Separation During Spin-Casting", *Advanced Functional Materials*, 15, 1117.
- [264] Zhao J., Bardecker J.A., Munro A., Liu M.S., Niu Y., Ding I.K., Luo J., Chen B., Jen A. K.-Y., Ginger D.S., (2006), "Efficient CdSe/CdS quantum dot light-emitting diodes using a thermally polymerized hole transport layer", *Nano Letters*, 6, 463.
- [265] Steckel J.S., Snee P., Sullivan S.C., Zimmer J.P., Halpert J.E., Anikeeva P.O., Kim L., Bulovic V., Bawendi M.G., (2006), "Color-Saturated Green-Emitting QD-LEDs", *Angewandte Chemie International Edition*, 45, 5796.
- [266] Steckel J.S., Zimmer J.P., Sullivan S.C., Stott N.E., Bulovic V., Bawendi M.G., (2004), "Blue luminescence from (CdS) ZnS core-shell nanocrystals", *Angewandte Chemie International Edition*, 43, 2154.
- [267] Kim L., (2006), "Deposition of Colloidal Quantum Dots by Microcontact Printing for LED Display Technology", Master thesis, Massachusetts Institute of Technology.
- [268] Sullivan S.A.C., (2005), "Hybrid Organic/Quantum Dot Thin Film Structures and Device", Doctorate thesis, Massachusetts Institute of Technology.
- [269] Sun Q., Wang Y.A., Li L.S., Wang D., Zhu T., Xu J., Yang C., Li Y., (2007), "Bright, multicoloured light-emitting diodes based on quantum dots", *Nature Photon*, 1, 717.
- [270] Kim L., Anikeeva P.O., Sullivan S.A.C., Steckel J.S., Bawendi M.G., Bulovic V., (2008), "Contact Printing of Quantum Dot Light-Emitting Devices", *Nano Letters*, 8, 4513.
- [271] Burroughes, J.H. Bradley D.D.C., Brown A.R., Marks R.N., Mackay K., Friend R.H., Burns P.L., Holmes A.B., (1990), "Light-emitting diodes based on conjugated polymers", *Nature*, 347, 539.
- [272] Wudl F., Alleman P.M., Srdanov G., Ni Z., McBranch D., (1991), "Materials for Nonlinear Optics Chemical Perspectives" *ACS Symposium Series*, Boston, 455, 683.
- [273] a) Braun D., Heeger A.J., (1991), "Erratum: Visible light emission from semiconducting polymer diodes", *Applied Physics Letters*, 58, 1982-1984. b) Braun D., Heeger A.J., Kroemes H.J., (1991), "Improved efficiency in semiconducting polymer light-emitting diodes", *Journal of Electronic Materials*, 20, 945.

- [274] Kim W.H., Kushto G.P., Kim H., Kafafi Z.H., (2003), "Effect of annealing on the electrical properties and morphology of a conducting polymer used as an anode in organic light-emitting devices", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 41, 2522.
- [275] Yang X., Uddin A., (2014), "Erratum: Retraction notice to effect of thermal annealing on P3HT:PCBM bulk-heterojunction organic solar cells: A critical review", *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 30, 324.
- [276] Web 6, (2014), <http://www.pslc.ws/macrog/epoxy.htm>, (Erişim Tarihi: 29/12/2014)
- [277] Hamamatsu Kullanım kılavuzu.
- [278] Pacholski C., Kornomski A., Weller H., (2002), "Self-Assembly of ZnO: From Nanodots to Nanorods", *Angewandte Chemie International Edition*, 41, 1188.
- [279] Beek W.J.E., Wienk M.M., Kemerink M., Yang X., Janssen R.A.J., (2005), "Hybrid Zinc Oxide Conjugated Polymer Bulk Heterojunction Solar Cells", *Journal of Physical Chemistry B*, 109, 9505.
- [280] Krebs F.C., Y.Thomann, R.Thomann, J.W.Andreasen, (2008), "A simple nanostructured polymer/ZnO hybrid solar cell-preparation and operation in air", *Nanotechnology*, 19, 424013.
- [281] Seow Z.L.S., Wong A.S.W., Thavasi V., Jose R, Ramakrishna S., Ho G.W., (2009), "Controlled synthesis and application of ZnO nanoparticles, nanorods and nanospheres in dye-sensitized solar cells", *Nanotechnology*, 20, 045604.
- [282] Oh H., Krantz J., Litzov I., Stubhan T., Pinna L., Brabec C.J., (2011), "Comparison of various sol-gel derived metal oxide layers for inverted organic solar cells", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 95, 2194.
- [283] Frey, G. L., Reynolds J. R., Friend R. H., (2002), "Novel Electrodes from Solution-Processed Layer-Structure Materials", *Advanced Materials*, 14, 265.
- [284] Chu C., Li S., Chen C., Shrotriya V., Yang Y., (2005), "High-performance organic thin-film transistors with metal oxide/metal bilayer electrode", *Applied Physical Letters*, 87, 193508-1.
- [285] Li G., Chu C.-W., Shrotriya V., Huang J., Yang Y., (2006), "Efficient inverted polymer solar cells", *Applied Physical Letters*, 88, 253503.
- [286] Takanezawa K., Tajima K., Hashimoto K., (2008), "Efficiency enhancement of polymer photovoltaic devices hybridized with ZnO nanorod arrays by the introduction of a vanadium oxide buffer layer", *Applied Physical Letters*, 93, 063308.

- [287] Shrotriya V., Li G., Yao Y., Chu C.-W., Yang Y., (2006), "Transition metal oxides as the buffer layer for polymer photovoltaic cells", *Applied Physical Letters*, 88, 073508.
- [288] Tokito S., Noda K., Taga Y., (1996), "Metal oxides as a hole-injecting layer for an organic electroluminescent device", *Journal of Physics D Applied Physics* 29, 2750.
- [289] Takanezawa K., Tajima K., Hashimoto K., (2008), "Efficiency enhancement of polymer photovoltaic devices hybridized with ZnO nanorod arrays by the introduction of a vanadium oxide buffer layer", *Applied Physical Letters*, 93, 063308.
- [290] Zhu X., Sun X., Peng H., Wong M., Kwok H.-S., (2005), "Inverted Top-Emitting Organic Light-Emitting Devices Using Vanadium Pentoxide as Anode Buffer Layer", *SID Symposium Digest of Technical Papers* 36, 793.
- [291] Bruyn P.de , Moet D.J.D., Blom P.W.M. , (2012), "All-solution processed polymer light-emitting diodes with air stable metal-oxide electrodes", *Organic Electronics*, 13, 1023.
- [292] Goswami N., Sharma D.K., (2010), "Structural and optical properties of unannealed and annealed ZnO nanoparticles prepared by a chemical precipitation technique", *Physica E*, 42, 1675.
- [293] Exarhos G.J., Zhou X.-D., (2007), "Discovery-Based Design of Transparent Conducting Oxide Films", *Thin Solid Films* 515, 7025.
- [294] Ellmer K., Mientus R., (2008), "Carrier Transport in Polycrystalline Transparent Conductive Oxides: A Comparative Study of Zinc Oxide and Indium Oxide" *Thin Solid Films*, 516, 4620.
- [295] Teesetsopon P., Kumar S., Dutta J., (2012) "Photoelectrode Optimization of Zinc Oxide Nanoparticle Based Dye-Sensitized Solar Cell by Thermal Treatment", *International Journal of Electrochemical Science*, 7, 4988.
- [296] Park K., Zhang Q., Garcia B.B., Cao G., (2011), "Effect of Annealing Temperature on TiO<sub>2</sub>-ZnO Core-Shell Aggregate Photoelectrodes of Dye-Sensitized Solar Cells", *Journal of Physical Chemistry C*, 115, 4927.
- [297] Uthirakumar P., Hong C.-H., (2009) "Effect of annealing temperature and pH on morphology and optical property of highly dispersible ZnO nanoparticles", *Material Characterization*, 60, 1305.
- [298] Womelsdorf H., Hoheisel W., Passing G., (2000), "Process for producing nanoparticulate, redispersible zinc oxide gels", *European Patent Specification* 1157064, B1.



- [299] Pacholski C., Kornomski A., Weller H., (2002), "Self-Assembly of ZnO: From Nanodots to Nanorods", *Angewandte Chemie International Edition*, 41, 1188.
- [300] Beek W.J.E., Wienk M.M., Kemerink M., Yang X., Janssen R.A.J., (2005), "Hybrid bulk heterojunction solar cells", *Journal of Physical Chemistry B*, 109, 9505.
- [301] Krebs F.C., Thomann Y., Thomann R., Andreasen J.W., (2008), "A simple nanostructured polymer/ZnO hybrid solar cell-preparation and operation in air", *Nanotechnology*, 19, 1.
- [302] Seow Z.L.S., Wong A.S.W., Thavasi V., Jose R., Ramakrishna S., Ho G.W., (2009), "Controlled synthesis and application of ZnO nanoparticles, nanorods and nanospheres in dye-sensitized solar cells", *Nanotechnology*, 20, 045604.
- [303] Oh H., Krantz J., Litzov I., T.Stubhan, L.Pinna, C.J.Brabec, (2011), "Comparison of various sol-gel derived metal oxide layers for inverted organic solar cells", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 95, 2194.
- [304] Li J., Wang L.-W., "Shape Effects on Electronic States of Nanocrystals", (2003), *Nano Letters*, 3, 1357.
- [305] Krahn R., Manna L., Morello G., Figuerola A., George C., Deka S., (2013), "Physical Properties of Nanorods", 1st Edition, Springer.
- [306] Egbe D.A.M., Ulbricht C., Orgis T., Carbonnier B., Kietzke T., Peip M., Metzner M., Gericke M., Birckner E., Pakula T., Neher D., Grummt U.-W., (2005), "Odd-Even Effects and the Influence of Length and Specific Positioning of Alkoxy Side Chains on the Properties of PPE-PPV Polymers", *Chemical Materials*, 17, 6022.
- [307] Tekin E., Wiljaars H., Holder E., Egbe D.A.M., Schubert U.S., (2006), "Film thickness dependency of the emission colors of PPE-PPVs in inkjet printed libraries", *Journal of Materials Chemistry*, 16, 4294.
- [308] Egbe D.A.M., Turk S., Rathgeber S., Kuhnlenz F., Jadhav R., Wild A., Birckner E., G.Adam, Pivrikasc A., Cimrova V., Knor G., Sariciftci N.S, Hoppe H., (2010), "Anthracene Based Conjugated Polymers: Correlation between  $\pi\pi$ -Stacking Ability, Charge Carrier Mobility, and Photovoltaic Performance", *Macromolecules* 43, 1261.
- [309] Egbe D.A.M., Adam G., Pivrikas A., Ramil A.M., Birckner E., Cimrova V., Hoppe H., Sariciftci N.S., (2010), "Improvement in carrier mobility and photovoltaic performance through random distribution of segments of linear and branched side chains", *Journal of Materials Chemistry*, 20, 9726.
- [310] Kim K., Park Y., Lee C.E., Jang J.W., Jin J.I., (2003), "Formation of intragap states and achieving balance in carrier mobilities for a PPV derivative bearing the carbazole pendants", *Macromolecules Symposium*, 192, 183.

- [311] Shinar J., (2004), "Organic Light Emitting Devices", 2nd Edition, Springer Press.
- [312] Kawamura Y., Yanagida S., Forrest S.R., (2002), "Energy transfer in polymer electrophosphorescent light emitting devices with single and multiple doped luminescent layers", *Journal of Applied Physics*, 92, 87.
- [313] Aziz H., Popovic Z.D., Hu N., Hor A., Xu G., (1999), "Degradation Mechanism of Small Molecule-based Organic Light-emitting Devices", *Science*, 283, 1900.
- [314] Gautier-T.E., Sentein C., Lorin A., Denis C., Raimond P., Nunzi J.M., (1998), "Effect of coumarin on blue light-emitting diodes based on carbazole polymers", *Journal of Applied Physics*, 83, 4236.
- [315] Reineke S., Lindner F., Schwartz G., Seidler N., Walzer K., Lüssem B., Leo K., (2009), "White organic light-emitting diodes with fluorescent tube efficiency", *Nature*, 459, 234.
- [316] Liu F., Aldea G., Nunzi J.M., (2010), "Plasmonic Organic Electronic Devices", *Journal of Luminescence*, 130, 56.
- [317] Kumar A., Srivastava R., Tyagi P., Mehta D.S., Kamalasanan M.N., (2012), "Efficiency enhancement of organic light emitting diode via surface energy transfer between exciton and surface plasmon", *Organic Electronics*, 13, 159.
- [318] Komarala V.K., Guo W.-H., Xiao M., (2010), "Surface plasmon density of states at the metal-dielectric interface: dependence of metal layer thickness and dielectric material", *Journal of Applied Physics*, 107, 014309.
- [319] Nie S., Emery S.R., (1997), "Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced raman scattering", *Science* 275, 1102.
- [320] Parlak E., Tumay T.A., Töre N., Sarioğlan Ş., Kavak P., Türksoy F., (2013), "Efficiency improvement of PCDTBT solar cells with silver nanoparticles", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 110, 58.
- [321] Westphalen M., Kreibig U., Rostalski J., Luth H., Meissner D., (2000), "Metal cluster enhanced organic solar cells", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 61, 97.
- [322] Wang Z., Chumanov J., (2003), "WO<sub>3</sub> Sol-Gel Modified Ag Nanoparticle Arrays for Electrochemical Modulation of Surface Plasmon Resonance", *Advanced Materials of Weinheim, Germany*, 15, 1285.
- [323] Nah Y.C., Kim S.S., Park J.H., Kim D.Y., (2007), "Electrochromic Coloration of MEH-PPV Films by Electrodeposited Au Nanoparticles", *Electrochemical Solid-State Letters*, 10, 12.

- [324] Okamoto K., Niki I., Shvartser A., Narukawa Y., Mukai T., Scherer A., (2004), "Surface-plasmon-enhanced light emitters based on InGaN quantum wells", *Nature Materials*, 3, 601.
- [325] Yates C.J., Samuel I.D.W., Burn P.L., Wedge S., Barnes W.L., (2006), "Surface plasmon-polariton mediated emission from phosphorescent dendrimer light-emitting diodes", *Applied Physics Letters*, 88, 161105.
- [326] Pillai S., Catchpole K.R., Trupke T., Zhang G., Zhao J., Green M.A., (2006), "Enhanced emission from Si-based light-emitting diodes using surface plasmons", *Applied Physics Letters*, 88, 161102.
- [327] Okamoto K., Isamu N., Shvartser A., Narukawa Y., Mukai T., Scherer A., (2004), "Surface-plasmon-enhanced light emitters based on InGaN quantum wells", *Nature Materials*, 3, 601.
- [328] Jean F.L., Nunzi M., (2012), "Noble metal nanoparticle enhanced organic light emitting diodes", *Proceedings of SPIE 8424*, 84243E.
- [329] Lee S., Kim S., Choo J., Shin S.Y., Lee Y.H., Choi H.Y., Ha S., Kang K., Oh C.H., (2007), "Biological imaging of HEK293 cells expressing PLC $\gamma$ 1 using surface-enhanced Raman microscopy", *Analytical Chemistry*, 79, 916.
- [330] Geddes C.D., Lakowicz J.R., (2002), "Metal-Enhanced Fluorescence", *Journal of Fluorescence*, 12, 121-129.
- [331] Liao P.F., Wokaun A., (1982), "Lightning rod effect in surface enhanced Raman scattering", *Jornal of Chemical Physics*, 76, 751.
- [332] Ly H.K., Kohler C., Fischer A., Kabuss J., Schlosser F., Schoth M., Knorr A., Weidinger I.M., (2012), "Induced Surface Enhancement in Coral Pt Island Films Attached to Nanostructured Ag Electrodes", *Langmuir*, 28, 5819.
- [333] Lal S., Link S., Halas N.J., (2007), "Nano-optics from sensing to waveguiding", *Nature Photon*, 1, 641.
- [334] Lin C. L., Cho T.Y., Chang C.H., Wu C.C., (2006), "Enhancing light outcoupling of organic light-emitting devices by locating emitters around the second antinode of the reflective metal electrode", *Applied Physics Letters*, 88, 081114.
- [335] Ming T., Zhao L., Yang Z., Chen H. J., Sun L. D., Wang J. F., Yan C. H., (2009), "Strong polarization dependence of plasmon-enhanced fluorescence on single gold nanorods", *Nano Letters*, 9, 3896.
- [336] Seal K., Nelson M.A., Ying Z.C., (2003), "Quantum size effect in two-photon excited luminescence from silver nanoparticles", *Physical Reviews B*, 67, 035318.

- [337] Liu D., Fina M., Ren L., Mao S.S., (2009), "Enhanced luminance of organic light-emitting diodes with metal nanoparticle electron injection layer", *Applied Physics A*, 96, 353.
- [338] Liu F., Nunzi J.M., (2012), "Enhanced Organic Light Emitting Diode and Solar Cell Performances using Silver Nano-clusters", *Organic Electronics*, 13, 1111.
- [339] Bliznyuk V., Ruhstaller B., Brock P.J., Scherf U., Carter S.A., (1999), "Self-Assembled Nanocomposite Polymer Light-Emitting Diodes with Improved Efficiency and Luminance", *Advanced Materials*, 11, 1257-1261.
- [340] Ho P. K. H., Granstrom M., Friend R.H., Greenham N.C., (1998), "Ultrathin Self-Assembled Layers at the ITO Interface to Control Charge Injection and Electroluminescence Efficiency in Polymer Light-Emitting Diodes", *Advanced Materials*, 10, 769.
- [341] Carter S.A., Scott J.C., Brock P.J., (1997), "Enhanced luminance in polymer composite light emitting diodes", *Applied Physics Letters*, 71, 1145.
- [342] Han S., Feng X., Lu Z.H., Johnson D. Wood, R., (2003), "Transparent-cathode for top-emission organic light-emitting diodes", *Applied Physics Letters*, 82, 2715.
- [343] Chen B.J., Sun X.W., Tan S.C., (2005), "Transparent organic light-emitting devices with LiF/Mg:Ag cathode", *Optical Express*, 13, 937.
- [344] Wu C.C., Lin C.L., Hsieh P.Y., Chiang H.H., (2004), "Methodology for optimizing viewing characteristics of top-emitting organic light-emitting devices", *Applied Physics Letters*, 84, 3966.
- [345] Hsu C.M., Liu C.F., Cheng H.E., Wu W.T.J., (2006), "Adiabatic nanometer-scale thermal capacity of chalcogenide nano thin films", *Electronic Materials*, 35, 3.
- [346] Monkade M., Fuliang Z., Martinot-Lagarde P., Durand, G. (1987), "Fast write and erase surface resistance induced nematic liquid crystal display", *Applied Physics Letters*, 50, 856.
- [347] Fan J.C.C., Bachner F. J., (1975), "Properties of Sn-Doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Films Prepared by RF Sputtering", *Journal of Electrochemical Society*, 122, 1719.
- [348] Liversey R.G., Lyford E., Moore H.J., (1968), "A technique for the production of transparent, electrically conducting tin oxide films on glass substrates", *Physics E1*, 947.
- [349] Hamberg I., Granqvist C.G.J., (1986), "Evaporated Sn-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films: Basic optical properties and applications to energy-efficient Windows", *Journal of Applied Physics*, 60, 11.

- [350] Blandenet G., Court M., Lagarde Y., (1981), "Thin layers deposited by the pyrosol process", *Thin Solid Films*, 77, 81.
- [351] Pommier R., Grill C., Marucchi J., (1981), "Sprayed films of indium tin oxide and fluorine-doped tin oxide of large surface area", *Thin Solid Films*, 77, 91.
- [352] Zhou Z.B., Cui R.Q., Pang Q.J., Wang Y.D., Meng F.Y., Sun T.T., Ding Z.M., Yu X.B., (2001), "Preparation of indium tin oxide films and doped tin oxide films by an ultrasonic spray CVD process", *Applied Surface Science*, 172, 245.
- [353] Maki K., Komiya N., Suzuki A., (2003), "Fabrication of thin films of ITO by aerosol CVD", *Thin Solid Films*, 445, 224.
- [354] Park N.G., Kwak M.Y., Kim B.O., Kwon O.K., Kim Y.K., Kim Y.S., (2002), "Effects of indium-tin-oxide surface treatment on organic light-emitting diodes", *Japanese Journal of Applied Physics*, 41, 1523.
- [355] Adachi, C., Nakajima Y., Oyamada T., (2003), "Data book on work function of organic thin films", 2nd Ed. CMC, Tokyo.
- [356] Lee K.H., Jang H.W., Kim K.B., Tak Y.H., Lee J.L., (2004), "Mechanism for the increase of indium-tin-oxide work function by O<sub>2</sub> inductively coupled plasma treatment", *Journal of Applied Physics*, 95, 586.
- [357] Mason M.G., Hung L.S. Tang, C.W., Lee S.T., Wong K.W., Wang M., (1999), "Characterization of treated indium tin oxide surfaces used in electroluminescent devices", *Journal of Applied Physics*, 86, 1688.
- [358] Sugiyama K., Ishi H., Ouchi Y., Seki K., (2000), "Dependence of indium-tin-oxide work function on surface cleaning method as studied by ultraviolet and x-ray photoemission spectroscopies", *Journal of Applied Physics*, . 87, 295.
- [359] Ganzorig C., Kwak K., Yagi K., Fujihira M., (2001), "Fine tuning work function of indium tin oxide by surface molecular design: Enhanced hole injection in organic electroluminescent devices", *Applied Physics Letters*, 79, 272.
- [360] Chan I.M., Hsu T.Y., Hong F.C., (2002), "Enhanced hole injections in organic light emitting devices by depositing nickel oxide on indium tin oxide anode", *Applied Physics Letters*, 81, 1899.
- [361] Hsu C.M., Wu W.T., (2004), "Improved characteristics of organic light-emitting devices by surface modification of nickel-doped indium tin oxide anode", *Applied Physics Letters*, 85, 840.
- [362] Kim J.S., Granstrom M., Friend R.H., Johansson N., Salaneck W.R., Daik R., Feast W.J., Cacialli F., (1998), "Indium-tin oxide treatments for single-and

double-layer polymeric light-emitting diodes: The relation between the anode physical, chemical, and morphological properties and the device performance”, *Journal of Applied Physics*, 84, 6859.

- [363] Kim H., Pique A., Horwitz J.S., Mattoussi H., Murata H., Kafafi Z.H., Chrisey D.B., (1999), “Indium tin oxide thin films for organic light-emitting devices”, *Applied Physics Letters*, 74, 3444.
- [364] Lin K., Kumar R.S., Peng C., Lu S., Soo-Jin C., Burden A.P., “Au-ITO Anode for Efficient Polymer Light-emitting Device Operation”, (2005), *IEEE Photonics Technology Letters*, 17, 543.
- [365] Gu G., Forrest S.R., (1998), “Design of flat-panel displays based on organic light-emitting devices”, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 4, 83.
- [366] Adamovich V., Shoustikov A., Thompson M. E., (1999), “TiN as an Anode Material for Organic Light-Emitting Diodes”, *Advanced Materials*, 11, 727.
- [367] Kim H., Gilmore C.M., Horwitz J.S., Pique A., Murata H., Kushto G. P., Schlaf R., Kafafi Z. H., Chrisey D. B., (2000), “Transparent conducting aluminum-doped zinc oxide thin films for organic light-emitting devices”, *Applied Physics Letters*, 76, 259.
- [368] Andersson A., Johansson N., Bröms P., Yu N., Lupo D., Salaneck W.R., (1998), “Fluorine Tin Oxide as an Alternative to Indium Tin Oxide in Polymer LEDs”, *Advanced Materials*, 10, 859.
- [369] Cui J., Wang A., Edleman N.L., Ni J., Lee P., Armstrong N.R., Marks T.J., (2001), “Indium Tin Oxide Alternatives-High Work Function Transparent Conducting Oxides as Anodes for Organic Light-Emitting Diodes”, *Advanced Materials*, 13, 1476.
- [370] Lee C.J., Podo R.B., Moon D.G., Han J.I., (2004), “Realization of an efficient top emission organic light-emitting device with novel electrodes”, *Thin Solid Films*, 467, 201.
- [371] Qiu C.F., Peng H.J., Chen H. Y., Xie Z. L., Wong M., Kwok H. S., (2004), “Top-Emitting OLED Using Praseodymium Oxide Coated Platinum as Hole Injectors”*IEEE Transactions of Electronic Devices*, 51, 1207.
- [372] Wu Z., Chen S., Yang H., Zhao Y., Hou J., Liu S., (2004), “Top-emitting organic light-emitting devices based on silicon substrate using Ag electrode”, *Semiconductor Science and Technology*, 19, 1138.
- [373] Peng H.J., Zhu X.-L., Sun J.X., Xie Z.L., Xie S., Wong M., Kwok H.-S., (2005), “High-efficiency microcavity top-emitting organic light-emitting diodes using silver anode” , *Applied Physics Letters*, 87, 173.

- [374] Wu Z., Chen Z., Du X., Logan J.M., Sippel J., Nikolou M., Kamaras K., Reynolds J.R., Tanner D.B., Hebard A.F., Rinzler A.G., (2004), “Transparent, conductive nanotube films”, *Science*, 305, 1273.
- [375] Lee K., Wu Z., Chen Z., Ren F., Pearton S.J., Rinzler A.G., (2004), “Single wall carbon nanotubes for p-type ohmic contacts to GaN light-emitting diodes”, *Nano Letters*, 4, 911.
- [376] Lagemaat J.v.d., Barnes T.M., Rumbles G., Shaheen S.E., Coutts T.J., Weeks C., Levitsky I., Peltola J., Glatkowski P., (2006), “Organic solar cells with carbon nanotubes replacing In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn as the transparent electrode”, *Applied Physics Letters*, 88, 233503.
- [377] Rowell M.W., Topinka M.A., McGehee M.D., Prall H.-J., Dennler G., Sariciftci N.S., Hu L., Gruner G., (2006), “Organic Solar Cells with Carbon Nanotube Network Electrodes”, *Applied Physical Letters*, 88, 233506.
- [378] Hsu C.M., Wu W. T., (2004), “Improved characteristics of organic light-emitting devices by surface modification of nickel-doped indium tin oxide anode”, *Applied Physical Letters*, 85, 840.
- [379] Hsu C.-M., Tsai C.-L., Lu C.-F., Wu W.-T., “Plasmonic nanostructures for photo-catalytic reactors, (2009), “Metamaterials: Fundamentals and Applications II”, *Journal of Technology*, 24, 4.
- [380] Mashford B.S., Stevenson M., Popovic Z., Hamilton C., Zhou Z., Breen C., Steckel J., Bulović V., Bawendi M.G., Coe-Sullivan S., Kazlas P.T., (2013), “High-efficiency quantum-dot light-emitting devices with enhanced charge injection”, *Nature Photonics*, 7, 407.
- [381] Halpert J.E., (2008), “Design and synthesis of nanocrystal heterostructures for optoelectronic applications”, Doctorate thesis, Massachusetts Institute of Technology.
- [382] Anikeeva, P.O. Madigan C. F., Halpert J. E., Bawendi M. G., Bulovic V., (2008) “Electronic and excitonic processes in light-emitting devices based on organic materials and colloidal quantum dots”, *Physical Reviews B*, 78 085434, 1.
- [383] Coe-Sullivan S.A., Steckel J.S., Kim L., Bawendi M.G., Bulovic V., (2005), “Photoluminescence of CdSe/ZnS core/shell quantum dots enhanced by energy transfer from a phosphorescent donor”, *Proceedings of SPIE*, 5739, 108.
- [384] Li Y., Rizzo A., Cingolani R., Gigli G., (2006) “Bright White-Light-Emitting Device from Ternary Nanocrystal Composites”, *Advanced Materials*, 18, 2545.

- [385] Li Y., Rizzo A., Mazzeo M., Carbone L., Manna L., Cingolani R., Gigli G., (2005), “White organic light-emitting devices with CdSe/ZnS quantum dots as a red emitter”, *Journal of Applied Physics*, 97, 113501.



## ÖZGEÇMİŞ

Selin PIRAVADILI MUCUR Bandırma'da doğdu. İlk-orta-lise öğrenimini Bandırma'da tamamladıktan sonra 2000-2007 yıllarında Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği'nde lisans ve yüksek lisans öğrenimini tamamladı. 2011 yılında TÜBİTAK UME Fotonik, Elektronik ve Sensörler Laboratuvarı'nda öğrenci olarak deneysel çalışmalarına başlamış olup 2012 yılında başladığı Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü (GYTE), Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Ana Bilim Dalı'nda doktora programına başladı ve 2013 yılından bu yana TÜBİTAK MAM'da Fotonik Teknolojileri Grubu'nda çalışmaktadır.