

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

**MAVİ IŞIK YAYAN BİR ORGANİK DİYOTTA
PERİLEN DİİMİD TÜREVİ KULLANIMININ
ETKİSİ ÜZERİNE BİR EMPEDANS ÇALIŞMASI**

Görkem MEMİŞOĞLU

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Canan VARLIKLI

Güneş Enerjisi Anabilim Dalı

Bilim Dalı Kodu: 625.05.04

Sunuş Tarihi: 04.01.2010

Bornova-İZMİR

2010

Görkem MEMİŞOĞLU tarafından yüksek lisans tezi olarak sunulan “Mavi IŞık Yayan Bir Organik Diyotta Perilen Diimid Türevi Kullanımının Etkisi Üzerine Bir Empedans Çalışması” baŐlıklı bu çalışma E.Ü. Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği ile E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesi’ nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuŐ ve 04.01.2010 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği/oyçokluğu ile baŐarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri:

İmza

Jüri BaŐkanı	: Doç. Dr. Canan VARLIKLI
Raportör Üye	: Prof. Dr. Sıddık İÇLİ
Üye	: Prof. Dr. Doğan ABUKAY

ÖZET**MAVİ IŞIK YAYAN BİR ORGANİK DİYOTTA PERİLEN
DİİMİD KULLANIMININ ETKİSİ ÜZERİNE BİR
EMPEDANS ÇALIŞMASI**

MEMİŞOĞLU, Görkem

Yüksek Lisans Tezi, Güneş Enerjisi Enstitüsü

Tez Yöneticisi: Doç. Dr. Canan VARLIKLİ

Ocak, 2010, 54 sayfa

Bu tez çalışmasında, perilen diimid (PDI) türevlerinden birinin dopant ve ETL olarak kullanıldığı ışık yayan organik diyotlarda empedans araştırmaları yapılmıştır. Doplanan ve ETL olarak kullanılan madde, mavi emisyonu ile bilinen Poli(9,9-di-n-hegzil fluorenil-2,7diyl) (PFH); dopant ve ETL olarak seçilen aromatik diimid, N-N'-bis-2-(1-hidroksihegzil)-3,4,9,10-perilenbis(dikarboksi imid) (HHPER)' dir.

Çalışmada incelenen cihaz kompozisyonları şöyledir; ITO/PEDOT:PSS/PFH/Ca/Al referans olarak kullanılmak üzere, ITO/PEDOT:PSS/PFH:HHPER/Ca/Al, ITO/PEDOT:PSS/PFH:HHPER/Ca/Al, ITO/PEDOT:PSS/PFH/Alq₃/Ca/Al, ITO/PEDOT:PSS/PFH:HHPER/Alq₃/Ca/Al, ITO/PEDOT:PSS/PFH:HHPER/Alq₃/Ca/Al' dir.

Cihazlar yapılmadan önce, maddelerin cam üzerindeki kaplamalarının (PEDOT:PSS, PFH, PFH:DOPANT) absorpsiyon ve fotoluminesansları UV-VIS ve Floresans Spektrofotometresiyle, PEDOT:PSS ve PFH' in ince filmlerinin; yüzey pürüzlülükleri Atomik Kuvvet Mikroskopuyla (AFM) ve kalınlıkları X-Işın Difraktometresiyle (XRD) elde edilmiştir.

Hazırlanan cihazların optik ve elektriksel özellikleri belirlendikten sonra empedans çalışmaları ile HHPER' in dopant olarak kullanıldığı cihazın performansının, referans cihaza göre arttığı gözlenmiştir ve elektron aktarım katmanı olarak kullanılmasının cihaz performansına etkisi incelenmiştir.

Cihaz performansları karşılaştırıldığında i) Optimum polifloren kalınlığının 59nm, tavlama sıcaklığının 140 °C olduğu, ii) HHPER' in emisyon katmanına doplanarak kullanılmasının, elektron aktarım katmanı olarak kullanılmasından daha verimli olduğu ve iii) Elektron aktarım katmanı olarak Alq₃ kullanıldığında, emisyon şiddetine etkisinin en çok HHPER doplanmış cihazda olduğu bulunmuştur.

Anahtar sözcükler: Empedans, Organik Işık Yayan Diyot, Polifloren, Perilendiimid.

ABSTRACT**AN IMPEDANCE STUDY ON THE EFFECT
OF A PERYLENE DIIMIDE USAGE IN A
BLUE ORGANIC LIGHT EMITTING
DIODES**

MEMİŞOĞLU, Görkem

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Canan VARLIKLI

January, 2010, 54 pages

In this thesis, impedance analysis was made for the organic light emitting diodes which a PDI derivative was used as dopant and ETL.

The OLED devices are; reference device; ITO/PEDOT:PSS/PFH/Ca/Al, ITO/PEDOT:PSS/PFH:HHPER/Ca/Al, ITO/PEDOT:PSS/PFH/HHPER/Ca/Al, ITO/PEDOT:PSS/PFH/Alq₃/Ca/Al, ITO/PEDOT:PSS/PFH:HHPER/Alq₃/Ca/Al and ITO/PEDOT:PSS/PFH/HHPER/Alq₃/Ca/Al. Before fabricating of devices, absorption and photoluminescence of the thin films (PEDOT:PSS, PFH, PFH:DOPANT) on the glass substrates were analysed by UV-VIS and Florescence Spectrophotometer and the thickness of the layers were obtained with X-Ray Diffractometer.

After measuring the the devices' optic and electrical characteristics, the effect of the HHPER which was used as a dopant or ETL on the device characteristics was investigated by impedance spectroscopy.

When the performance of the devices was compared; i) The optimum thickness of the PFH layer should be 59nm and annealing temperature for the PFH should be 140 °C. ii) It is more efficient the use of HHPER as a dopant in the device instead of electron transport layer. iii) When Alq₃ was used as an

electron transport layer, performance of the device which HHPER was used as a dopant was much higher than the reference device.

Keywords: Impedance, Organic Light Emitting Diodes, Polyfluorene, Perylenediimide.

TEŞEKKÜR

Güneş Enerjisi Enstitüsü ile başlayan ve ilerlemeyi düşündüğüm akademik yola adımımı attığım ilk günden beri bana her konuda destek veren, tez konumun belirlenmesi ve uygulaması sırasında bilgilerinden, görüşlerinden ve yönlendirmelerinden faydalandığım, tez danışmanım, değerli hocam Doç. Dr. Canan VARLIKLI' ya teşekkürü bir borç bilirim.

Bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım sayın hocam Prof. Dr. Sıddık İÇLİ' ye teşekkür ederim.

Ders ve laboratuvar çalışmalarındaki katkılarından dolayı sayın hocam Yard. Doç. Dr. Ceylan ZAFER' e teşekkür ederim.

Yardımları ve desteklerini benden esirgemeyen arkadaşlarım İlker ÖNER, Mustafa CAN, Cem TOZLU, Çiğdem ŞAHİN, Gamze SAYGILI, Saliha ÖZDEMİR ve Burak GÜLTEKİN başta olmak üzere, Fotokimya grubunun tüm üyelerine ve enstitü çalışanlarına teşekkür ederim.

Son olarak, beni sevgiyle mutlu ve huzurlu bir ortamda büyütüp bu günlere getiren, her zaman her konuda, attığım her adımda arkamda olan ve beni destekleyen, varlıklarından onur ve huzur duyduğum annem-babam Zeynep-Ali MEMİŞOĞLU' na, sevgi ve saygısıyla her zaman yanımda olan bir taneciğim, kardeşim Ahmet Berker MEMİŞOĞLU' na tüm kalbimle teşekkür ederim.

Görkem MEMİŞOĞLU

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
ABSTRACT	vii
TEŞEKKÜR	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
EKLER DİZİNİ	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xviii
1. GİRİŞ	1
1.1 Empedans	1
1.2 Empedansın Tarihsel Gelişimi	2
1.3 OLED' in Tarihsel Gelişimi	3
1.4 OLED' in Çalışma Prensipleri ve Empedansı	5
1.5 Poliflorenler	7
1.6 Perilenler diimidler	8
1.7 Doplama ve OLED	9
2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	11
2.1 Ön Bilgi ve Hazırlıklar	11
2.2 Dönü Kaplama Hızları Tayinleri	13
2.2.1 PEDOT:PSS Kaplama Hızının Tayini	13
2.2.2 PFH Derişim ve Kaplama Hızının Belirlenmesi	14
2.3 PFH Tabanlı OLED Yapımı ve Dönü Kaplama Hızının OLED Performansına Etkisi	15
2.3.1 OLED Yapımı	15
2.3.2 Kaplama Hızıyla Değişen Elektriksel Karakteristiklerin İncelenmesi	16

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
2.4 Emisyon Katmanının Tavlama Sıcaklığının, OLED' in Elektriksel Karakteristiği Üzerindeki Etkilerinin İncelenmesi	16
2.5 HHPER Doplaması ve OLED Üzerine Etkileri	16
2.5.1 Doplama ve Optik İncelemeler	16
2.5.2 Doplamanın OLED Üzerindeki Etkisinin Elektriksel Olarak İncelenmesi ..	16
2.5.3 HHPER' in ETL Olarak Kullanılmasının OLED' e Etkisinin İncelenmesi..	17
2.5.4 Al ₃ ' in OLED' e Etkisinin İncelenmesi	18
2.6 Eşdeğer Devre Modellemesi	20
3. Tartışma ve Sonuçlar	21
4. Sonuç.....	34
5. Öneriler	35
KAYNAKLAR	36
EKLER DİZİNİ.....	42
ÖZGEÇMİŞ	53

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1 Sinüsoidal gerilim uygulanmasıyla devrede oluşan faz ötelenmesi.....	2
Şekil 1.2 a)Tek katman yapısı, b)Çift katman yapısı (elektron taşıma tabakası aynı zamanda emisyon tabakası), c)Çift katman yapısı (boşluk taşıma tabakası aynı zamanda emisyon tabakası), d)Üç katman yapısı.....	4
Şekil 1.3 OLED yapısı.....	5
Şekil 2.1 Poly(3,4-etilen dioksitiyofen):poli(stiren sülfonat), Poli(9,9-di-n-hegzil fluorenil-2,7diyl), N-N'-bis-2-(1-hidroksihegzil)-3,4,9,10-perilenbis(dikarboksi imid), Alüminyum hidroksi kinolin.....	12
Şekil 2.2 ITO/PEDOT:PSS(33nm)/PFH/Ca(40nm)/Al(80nm) Cihazının Enerji diyagramı.	15
Şekil 2.3 ITO/PEDOT:PSS/PFH:PDI/Ca/Al Cihazının Enerji Diyagramı.	17
Şekil.2.4 ITO/PEDOT:PSS/PFH/PDI/Ca/Al Cihazının Enerji Diyagramı.	18
Şekil 2.5 (C3) :ITO/PEDOT:PSS/PFH:PDI/Alq ₃ /Ca/Al Cihazının Enerji Diyagramı.	19
Şekil 2.6 Eşdeğer devre modeli.....	20
Şekil 2.7 Farklı hızlarda kaplaması yapılmış 15mg/ml derişimli PFH çözeltisinin absorpsiyon ve emisyon spektrumu (λ_{uy} :374nm)	21
Şekil 2.8 15mg/ml' lik PFH çözeltisinin 1000rpm, 1500rpm, 2000rpm ve 2500rpm' de kaplamasıyla yapılan cihazlar için a) Akım-Gerilim karakteristiği, b) Parlaklık-gerilim karakteristiği, c) 6V' taki cihazların empedansı	23
Şekil 2.9 Farklı sıcaklığa sahip emisyon katmanlarıyla yapılan cihazların a) akım-voltaj ve b) parlaklı-voltaj karakteristiği, c) 6V' ta farklı sıcaklıklarda empedans karakteristikleri.	25

Şekil 2.10 2000rpm' de lam üzerine kaplaması yapılmış PFH emisyonu ve HHPER absorpsiyonu	27
Şekil 2.11 Dopant miktarına göre değişen a) I-V , b) L-V karakteristikleri, c) ITO/ PEDOT: PSS/PFH:wt%x HHPER/Ca/Al (x:0, 5, 10, 15) cihazlarının empedansı.....	30
Şekil 2.12 HHPER miktarına göre değişen a) I-V , b) L-V karakteristikleri, c) 6V' ta ITO /PEDOT:PSS /PFH/x nmHHPER/Ca/Al (x:7, 15, 30) cihazlarının empedansı.....	31
Şekil 2.13 Cihaz 1 (C1):ITO/PEDOT:PSS/PFH/Ca/Al, Cihaz2 (C2) :ITO/ PEDOT:PSS/PFH/Alq ₃ /Ca/Al, Cihaz3 (C3) :ITO/PEDOT:PSS/PFH:%10 HHPER/Alq ₃ /Ca/Al, Cihaz 4 (C4) : ITO/PEDOT:PSS/PFH/15nm HHPER/Alq ₃ /Ca/Al ve Cihaz5 (C5) :ITO/ PEDOT:PSS/PFH/15nm HHPER/Ca/Al' nin a) I-V, b) L-V c) 6V' ta empedansları.	33

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa No</u>
Çizelge.2.1 Farklı kaplama hızlarında lam üzerindeki PEDOT:PSS ince filminin pürüzlülük ve kalınlık değerleri.....	14
Çizelge.2.2 Klorobenzende içinde 2,5; 5; 10 ve 15mg' lık PFH ile hazırlanan kaplamaların optik sonuçları (λ uy:374nm, λ emisyon:423nm).....	22
Çizelge.2.3 . Çalışma gerilimi civarında (6V) farklı kaplama hızlarındaki ITO/PEDOT:PSS/PFH*/Ca/Al (* : 1000rpm, 1500rpm, 2000rpm ve 2500rpm) cihazlarına ait R_s (seri direnç), R_p (paralel direnç), C (kapasitans), G (iletkenlik) ve μ (mobilite) değerleri.	23
Çizelge.2.4 Çalışma gerilimi civarında (6V' ta) ITO/PEDOT:PSS/PFH*/Ca/Al' de emisyon tabakasının (PFH) tavlama sıcaklığına göre cihaz içinde değişen değerleri.	26
Çizelge.2.5 Farklı miktarda HHPER doplamalarıyla değişen absorblama ve emisyon şiddetleri (λ uy:374 nm).....	28
Çizelge.2.6 Dopant miktarı farklı cihazların çalışma gerilimi civarındaki (6V) değerleri.....	29
Çizelge.2.7 Dopant miktarına göre değişen çalışma gerilimi ve C.I.E. renk koordinatları.....	29
Çizelge.2.8 ITO/PEDOT:PSS/PFH/HHPER*/Ca/Al cihazında farklı HHPER kalınlıklarındaki değişimler.....	32
Çizelge.2.9 Alq_3 varlığında cihazlardaki elektriksel değişimler.....	33

EKLER DİZİNİ

<u>Ek</u>	<u>Sayfa No</u>
<p>Ek 1.1. Farklı hızlarda kaplaması yapılmış PFH çözeltilerinin absorpsiyon ve emisyon spektrumları (λ_{uy}:374nm) a) 2.5mg/ml b) 5mg/ml ve c) 10mg/ml, d) 15mg/ml.....</p>	42
<p>Ek 1.2 ITO/PEDOT:PSS/PFH*/Ca/Al cihazının 15mg /ml derişimli PFH emisyon tabakasının a) 1000rpm b)1500rpm, c)2500rpm, d) 2000rpm için 0V, 1V, 6V ve 10V’ taki empedans karakteristikleri.</p> <p>.....</p>	43
<p>Ek 1.3 ITO/PEDOT:PSS/PFH(2000rpm)*/Ca/Al cihazının a)25°C, b)67°C, c)110°C, d)140°C, e)160°C’ de tavllanmış cihazların 0V, 1V, 6V ve 10V’ ta empedansları.</p> <p>.....</p>	45
<p>Ek 1.4 Lam üzerine kaplanmış farklı derişimlerdeki PFH:HHPER ince filmlerinin absorpsiyon ve emisyonları a)%5 HHPER, b)%10 HHPER, c)%15 HHPER.</p> <p>.....</p>	46
<p>Ek 1.5 a) ITO/PEDOT:PSS/PFH:HHPER/Ca/Al cihazının empedansları a)%0 HHPER, b)%5 HHPER, c)%10 HHPER, d) %15 HHPER, e) ITO/PEDOT:PSS/PFH/xwt%HHPER /Ca/Al cihazında dopant miktarlarına (x:kütlice 0, 5, 10, 15) göre 6V’ taki empedans, e) 6V’ taki yük taşıyıcı mobiliteleri.</p> <p>.....</p>	48
<p>Ek 1.6 ITO/PEDOT:PSS/PFH:HHPER*/Ca/Al cihazının farklı (%0, %5 %10 ve %15) HHPER doplamalarındaki elektrolüminesanslar.</p> <p>.....</p>	48

Ek 1.7 a) ITO/PEDOT:PSS/PFH/HHPER*/Ca/Al cihazında karakteristikleri farklı kalınlıklardaki HHPER katmanının a) I-V, b) L-V, d)EL- λ karakteristikleri. (* : 0nm, 7nm, 15nm, 30nm)	48
Ek 1.8 ITO/PEDOT:PSS/PFH/HHPER/Ca/Al cihazında a) 7nm HHPER, b) 15nm HHPER, c) 30nm HHPER empedans karakteristiği, d) değişen HHPER kalınlığında mobiliteler.	50
Ek 1.9 ITO/PEDOT:PSS/PFH/Ca/Al, ITO/PEDOT:PSS/PFH/15nmHHPER/Alq3/Ca/Al, ITO/PEDOT:PSS/PFH:%10HHPER/Alq3/Ca/Al ve ITO/PEDOT:PSS/PFH/Alq3/Ca/Al cihazlarının elektrolüminesansları.	50
1.10 a)ITO/PEDOT:PSS/PFH/Alq3/Ca/Al, b) ITO/PEDOT:PSS/PFH:%10 HHPER/Alq3/Ca/Al, c) ITO/PEDOT:PSS/PFH/15nm HHPER/Alq3/Ca/Al empedansları.	51
Ek 1.11 Lam üzerine a) 2000rpm' de ve b) 3000rpm' de kaplanan PEDOT:PSS AFM görüntüleri	52
Ek 1.12 15mg/ml PFH kaplamalarının AFM görüntüleri a)1000rpm, b)1500rpm, c)2000rpm, d)2500rpm.	52

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
R	Direnç
Z'	Reel empedans
Z''	Sanal empedans
C	Kapasitans
L	Endüktans
L(H)	Endüktans
l	Kalınlık
G	İletkenlik
μ	Mobilite
I	Akım Yoğunluğu
V	Gerilim
ω	Açısal Frekans
f	Frekans
λ	Dalgaboyu

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
AC	Alternatif Akım.
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskopu
Alq ₃	Alüminyum hidroksi kinolin
C.I.E	Commission International de l'Eclairage (Uluslar arası Aydınlatma Komisyonu)
DC	Doğru Akım.
EIS	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
EL	Elektrolüminesans
EML	Emisyon Tabakası (Emitting Layer)
ETL	Elektron taşıma katmanı (Electron Transport Layer)
HTL	Boşluk taşıma katmanı (Hole Transport Layer)
HIL	Boşluk enjeksiyon katmanı (Hole Injecting Layer)

HOMO	En Yüksek Enerjili Dolu Orbital (Highest Occupied Molecular Orbital)
ITO	Indium Katkılı Kalay Oksit (Indium Tin Oxide)
LCD	Sıvı Kristal Ekran (Liquid Crystal Display)
LUMO	En Düşük Enerjili Boş Orbital (Lowest Occupied Molecular Orbital)
OLED	Işık Yayan Organik Diyot (Organic Light Emitting Diode)
PEDOT:PSS	Poli etilen dioksi tiyofen : polistrensülfonat
PFH	Polifloren
PDI	Perilendiimid
PL	Fotoluminesans
PPV	Poly(para-phenylenevinylene)
PVK	Pol(N-vinilkarbazol)
Rpm	Dakikadaki Dönüş (Revolution per minute)
XRD	X-ışın difraktometresi

Birimler

nF	Nano farad
nm	Nanometre
cm ²	Santimetrekare
cm ² /V.s	Mobilite
H	Henry
S	Siemens
s	Saniye
V	Volt
eV	Elektronvolt
A	Amper
mA	Miliamper
mA/ cm ²	Akim Yoğunluğu
mg	Miligram
ml	Mililitre
M	Molar
Hz	Hertz
cd	Kandela
°C	Santigrat Derece
Å	Angstrom

1. GİRİŞ

1.1 Empedans

Empedans, AC (alternatif akım) devrelerinde direncin eşdeğeri ve içinde kapasitans ve endüktans gibi zamanla değişen değerlere sahip elemanları olan devrelerde ‘direnc’ kelimesi yerine kullanılır.

Empedans, biri reel diğeri sanal iki kısımdan oluşan kompleks bir sayıdır.

$$Z = R + jX$$

Devreye bağlı bulunan saf omik dirençlerin eşdeğeri R kısmına (reel), kapasitans ve endüktansların eşdeğeri ise X kısmına (sanal) yazılır. Bundan sonra AC gerilimin uygulandığı devrelerde direnc (R) yerine empedans (Z) kavramı kullanılacaktır. Yani Ohm Kanunu, AC analizde aşağıdaki ifadeye dönüşür:

$$Z = V / I \quad (\text{Ohm Kanunu}) \quad (1) \quad Z: \text{Empedans}$$

$$Z = R + jX \quad R: \text{Direnc} , j: (-1)^{1/2}$$

$$jX = -jX_C + jX_L \quad X_C: \text{Kapasitif reaktans}$$

$$jX = -jX_C + jX_L = -(j/WC) + jWL \quad X_L: \text{Endüktif reaktans}$$

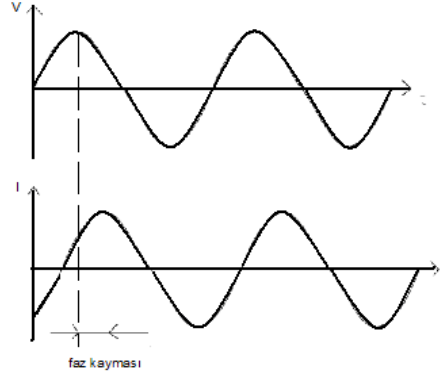
$$Z = R + jX = R - jX_C + jX_L = R - (j/WC) + jWL \quad (2)$$

W:Açısal frekans , L: Endüktans, C: Kapasitans

Empedans formülünün içerisindeki sanal kısmın önünde bulunan ‘ + ’ işaret, ‘ - ’ ye dönüşmüştür.

Bir devreye AC gerilim uygulayarak, sinüzoidal potansiyelle uyardığımızda alacağımız cevap AC akım sinyalidir ki bu akım sinyali, sinüzoidal fonksiyonların toplamı olarak analiz edilebilir.

Empedans analizinin yapılacağı devreye küçük uyarım sinyalleri uygulandığında, devreden alacağımız cevap doğrusal olmayacaktır (sahte-doğrusallık). Sisteme uygulanan sinüzoidal gerilime karşılık devreden geçen akımın frekansı aynı, ama fazı ötelenmiş olacaktır.



Şekil 1.1 Sinüsoidal gerilim uygulanmasıyla devrede oluşan faz ötelenmesi.

Kapatif devrelerde ($X_C > X_L$) akım gerilimden ileridedir ve empedansın sanal kısmı negatif değer alır (Horowitz et. al., 1989; Lewis et. al., 2008).

1.2 Empedansın Tarihsel Gelişimi

Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS), ilk kez 19. yüzyılda Oliver Heaviside tarafından incelenmiştir. Vektör diyagramları ve kompleks temsiller A. E. Kennelly ve özellikle C. P. Steinmetz tarafından açıklanmıştır. Warburg, elektrokimyasal sistemlerin empedansı hakkında 19. yüzyılın sonunda fikir beyan eden ilk kişidir. 1899’ da kendi adıyla anılacak olan ‘Warburg difüzyon empedansı’ nı açıklamıştır. 1940’ da potansiyostatın icadıyla ve 1970’ de frekans seçici analizörlerin gelişmesiyle, elektrokimya ve korozyon mekanizmaları EIS kullanılarak araştırıldı. Bu icatlar sayesinde empedans araştırmaları gelişmeye başladı (Barsoukov et. al, 2005). Ara yüzey tuzaklarının incelenmesinde, sığanın hesaplanmasında (Pingree et. al., 2007), dielektriklerin araştırmalarında ve birçok alanda empedans spektroskopisi kullanılmaktadır. 2000’ li yılların başından itibaren de OLED’ lerin elektriksel karakteristiğinin, empedans spektroskopisi kullanarak açıklanması artmaya başlamıştır (Rhee, et.al., 2000). 2000 yılından bu yana Dünya’ da OLED empedans araştırmaları hızla artmaktadır (Rhee et. al., 2000, Ono et. al., 2001, Kim et. al., 2003; 2004, Liu et. al., 2005; Bisquert et. al., 2006; Ahn et. al.; Pingree et. al., 2007, Belmonte et. al., 2009).

1.3 OLED' in Tarihsel Gelişimi

İlk kez 1953' de Bernanose ve arkadaşları tarafından akridin oranj (acridine orange) ve kinakrin (quinacrine) kristal ince filmlerine AC gerilim uygulayarak organik malzemedan elektrolüminesans elde edilmiştir.

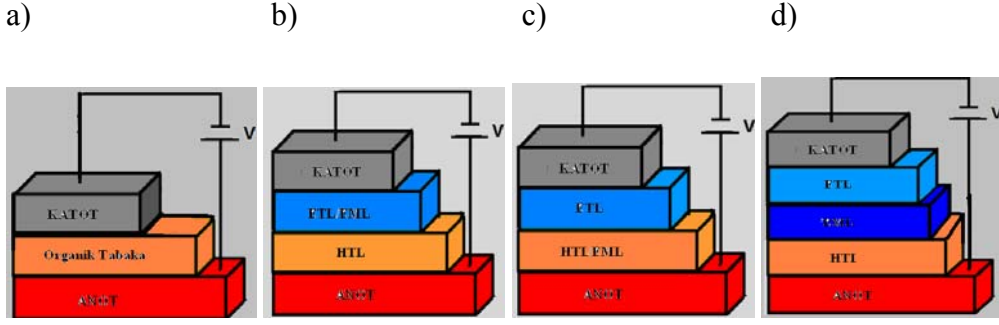
1965' te Dow Chemical Company' de iki araştırmacı doplanmış antrasenin kullanıldığı elektrolüminesant hücreye AC gerilim uygulamıştır. Bu çalışmadan ilk OLED patenti alınmıştır (Gurnee et. al., 1960).

1963 yılında Weiss ve arkadaşları tarafından iyodür doplu oksidize polipirol (oxidize polyprole) maddesinin yüksek iletkenliğe sahip olduğu rapor edilmiş ve reaktif katotun ilk kez kullanıldığı boya doplanmış organik maddeli elektrolüminesant cihaz yapılmıştır.

1975' te perilen doplanmış poly(N- vinylcarbazole) (PVK) polimeriyle ilk organik elektrolüminesant cihaz yapılmıştır.

OLED yapısı, tek katman için; anot, organik malzeme ve katottan oluşmaktadır. Bu yapı iki ve üç katmanlı OLED' lere göre daha düşük verime sahiptir. Çift katmanlı OLED, anot, HTL (boşluk taşıma tabakası), ETL (elektron taşıma tabakası) ve katottan oluşmaktadır. Burada eksiton oluşum bölgesi HTL' da ise HTL emisyon katmanı olur, ETL' da ise ETL emisyon katmanı olur. Üç katmanlı OLED' de ise anot, HTL, EML, ETL ve katottan oluşmuştur (Şekil 1.2).

1987' de Kodak araştırma laboratuvarında C. Tang ve Van Slyke' ın hetero-eklem çift katmanlı küçük moleküllerin vakum kaplama metoduyla, çift katmanlı OLED yapmışlar ve düşük gerilimde (6V' dan düşük) yüksek parlaklıklı ve yüksek verimde çalışmayı başarmışlardır.



Şekil 1.2 a) Tek katman yapısı, b) Çift katman yapısı (elektron taşıma tabakası aynı zamanda emisyon tabakası), c) Çift katman yapısı (boşluk taşıma tabakası aynı zamanda emisyon tabakası), d) Üç katman yapısı.

1990 ve sonrasında ışık yayan polimerler kullanılmaya başlanmıştır. 1990' da Nature dergisinde, Burroughes ve arkadaşları çift katmanlı yapıyla yüksek verimli yeşil ışık yayan polimer elde ettiklerini rapor etmişlerdir.

Konjuge polimerlerden ilk tek katmanlı cihazdan elektrolüminesans, 1990' da metalik iki elektrot arasında PPV (poly(para-phenylenevinylene)) yapısıyla elde edilmiştir.

1991' de Y. Ohmori ve arkadaşları ilk kez poly(9,9-di-n-hexylfluorene) (PFH) polimerini kullanarak mavi emisyonu elde etmiştir.

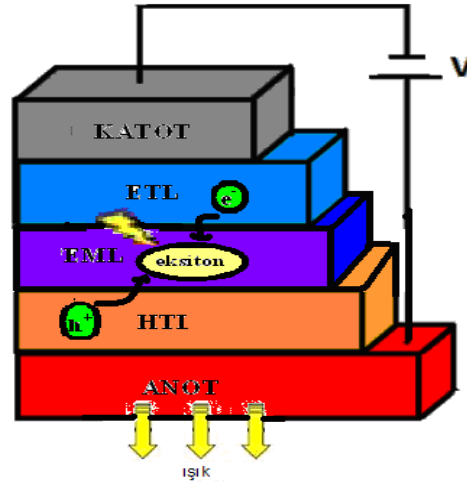
2004' te Surin ve arkadaşları, poliflorenlerin aşılması gereken olumsuzluklarından biri olan termal müdahalelerden sonra veya cihaz operasyonu sırasında oluşan kırmızı bölgeye kaymalarını açıklamıştır. 2002 yılında Ego ve arkadaşları, poliflorenlerin aşılması gereken ikinci olumsuzluğunun OLED' de polifloren katmanındaki yük taşıyıcı mobilitelerinin dengesizlikleri olduğunu açıklamıştır. Bunun nedeni de, elektrotlar ile polimer arasındaki geniş enjeksiyon bariyeri olduğunu raporlamışlardır. 2007 yılında Lindgren ve arkadaşları, yük taşıyıcı dengesi olan polifloren türevleri sentezini raporlamışlardır.

Polifloren maddesiyle yapılan OLED verimliliğinin artırılması için elde edilen yeni bulgular raporlanmaya devam edilmektedir.

1.4 OLED Çalışma Prensibi ve Empedansı

Işık yayan organik diyotlar düz ekran teknolojisinde LCD (Liquid Crystal Display)' ye alternatif olarak düşünülmektedir. Düşük gerilimlerde çalışması, çok ince ve hafif oluşu nedeniyle son yıllarda cep telefonlarında ve ekran teknolojisinde kullanılmaktadır. Gelişmekte olan ve gelecek vaad eden bir teknolojidir.

Tipik bir OLED, iki elektrot arasında kalan ve ışık oluşturan bir dizi ince film organik katmandan meydana gelir. Tabakalar arasında yük iletimi son derece önemlidir ki bu iletim, elektrotlara uygulanacak küçük bir eşik sinyali ile başlatılır. Elektrotların biri anot (pozitif elektrot) diğeri katot (negatif elektrot)' dur. Anot maddesi olarak genellikle indiyum kaplanmış kalay oksit (ITO) kullanılır. Görünür ışıktaki geçirendir ve iş fonksiyonu, boşlukların polimere enjeksiyonunu kolaylaştırabilecek kadar yüksektir. Katot maddesi olarak ise genellikle alüminyum ve kalsiyum metalleri, iş fonksiyonlarının düşük olması sayesinde elektronların polimere enjeksiyonunu kolaylaştırdığından ve iç direncinin düşük olması nedeniyle tercih edilir (Aratani et. al,1994; Braun et. al, 1991).



Şekil 1.3 OLED yapısı

OLED, pozitif gerilim uygulandığında iletme geçip, direnci minimum olan; negatif gerilim uygulandığında ise kesilime geçip, maksimum dirence sahip olan bir diyottur. Anot negatif kutuplandırılırsa; boşluklar anot, elektronlar katoda doğru taşınır ve rekombinasyon gerçekleşemez, cihazda ışık oluşamaz (Şekil 1.3).

İleri yönde gerilim uygulanmasıyla hareketlenmeye başlayan yük taşıyıcılar, tabakaları geçerek rekombinasyonun olacağı emisyon bölgesine doğru yönlenirler. Şayet bu hareketleri boyunca önlerine çıkan tuzak adı verilen kirlilik veya derişim nedeniyle kaplamadan ya da sıcaklık uygulaması sırasında oluşması muhtemel her türlü hasar nedeniyle, yük taşıyıcıların ilerlemesine karşı engeller oluşabilir. Ya da rekombine olmayan fazlalık boşluklar, elektron taşıma tabakasında depolanır. Benzer davranış elektronlar için boşluk taşıma tabakasında gerçekleşir (Ruhstaller et. al, 2001). Bu durumlarda, yük iletimin zorlaşmasıyla birlikte taşıyıcıların ilerlemesi zorlaşır. Artan gerilimlerde HTL ve/veya ETL elektrik alanı azalır, birkaç yük taşıyıcı HTL/ETL ara yüzeyinden bir sonraki tabakaya difüzlenir ve depolanır. Bu gibi durumlarda yük depolanması oluşur, kümeleşmeler (agregasyon) artar ve bu nedenle kapasitif etkiler artar, ayrıca yük taşıyıcı hareketlerindeki kısıtlanma nedeniyle mobilitelerinde azalma, akım yoğunluğunda da değişim oluşacağından, endüktif etkiler artar, dolayısıyla cihaz empedansın artması beklenir. OLED' e gerilim uygulanmasıyla başlayan yük taşıyıcı hareketlerinin davranışıyla oluşan bu tip olaylar (yük hareketliliği, ara yüzeylerde kümeleşme oluşumu, akımdaki ani değişimler, iletkenlik...vb.) empedans spektroskopisi yardımıyla incelenip, yorumlanabilir.

Eşdeğer devre modellemesi, bir sistemin elektriksel karakteristiğinin devre elemanları ile ifade edildiği bir modellemedir. Empedans Spektroskopisi ile bir sistemin (OLED, güneş pili, ...vb) kapasitansı, endüktansı, yük transfer direnci ve kontak direnci elde edilir. Elde edilen değerlerin simülasyonunu yapıp, eşdeğer devre modelini oluşturarak formülize edebilir ve böylece incelenmesi gereken sistemin elektrik karakteristiği hakkında tam bilgi sahibi olup, onu daha iyi tanımış olur ve hakkında tam yorum yapabiliriz.

Empedans analizinden elde edeceğimiz verilerle, aşağıdaki formülleri kullanarak hesaplamalarımızı yapabiliriz:

$$\text{Kapasitans; } C=1/\omega Z' \text{ formülü ile hesaplanır.} \quad (3)$$

ω =açısal frekans, Z' ; direnç

$$\text{Endüktans ise; } L=Z'/j\omega \text{ ile hesaplanır.} \quad (4)$$

L , endüktans, j = imajiner sayı = $\exp(i\pi/2) = (-1)^{1/2}$

$$\text{İletkenlik; } G=(1/Z') + 2\pi fC \text{ ile ve} \quad (5)$$

$$\text{Mobilite; } \mu=4(l)^2/3\tau_0 V' \text{ dir.} \quad (6)$$

τ_0 = taşınım(transit) süresi, l = kalınlık, V = gerilim

1.5 Poliflorenler

Polifloren, yarıiletken polimerlerdendir. Polimerler, en basit tanımıyla, çok sayıda aynı veya farklı grupların kimyasal bağlarla az ya da çok düzenli bir biçimde bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli, yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir.

Yarı iletken polimerler, iletkenliği kontrol edilebilen, mekanik açıdan güçlü malzemelerdir. İletkenlikleri dışarıdan uygulanacak sinyal ya da sıcaklık ile değiştirilebilir. Düşük sıcaklıkta değerlik elektronlarının enerji düzeyleri doludur. Bu nedenle de elektriği iletecek serbest elektronları yoktur. Sinyal ya da sıcaklık yeter derecede arttırıldığında, değerlik bandındaki bazı elektronlar, buldukları düzeyden, iletkenlik bandına sıçrarlar. Bu durumda iletkenlik bandında elektron, değerlik bandında ise arkasında bıraktığı pozitif yüklü elektron boşluğu vardır. Sıcaklık ya da gerilimi ya da her ikisini de değiştirerek iletkenlikleri kontrol edilebilir.

Yarı iletken polimerlerden biri olan polyfluorene (PFH), elektroaktif ve fotoaktif bir maddedir (Fukuda et. al., 1989).

Elektro-optik karakterleri nedeniyle ışık yayan organik diyotlarda mavi emisyon maddesi olarak kullanımları yaygındır. Polyflorelerin görünür spektrumunda emisyon yaptığı bölge geniştir (Xu et. al., 2007). Mavi ışık yayan ilk polimer diyodunda, poly (9,9-dihexylfluorene) maddesi kullanılmıştır (Ohmori et. al., 1991).

Absorbsiyon ve emisyon incelemelerinden, poliflorelerde agregat oluşumu sonucunda“emisyon dalgaboyunda kırmızı bölgeye kayma” gerçekleştiği raporlanmıştır (Grell et. al., 1997).

Poliflorelerin boşluk taşıma yeteneği, elektron taşıma yeteneklerinden 3 kat daha fazladır (Redecker et. al., 1998; Babel et. al., 2003).

Poliflorelerin absorbsiyon ve emisyon şiddetlerinin ve elektriksel karakteristiklerinin tavlama işleminden sonra değiştiği raporlanmıştır (Lee et. al., 2002).

Poliflorelerde tavlama sıcaklığı kadar önemli bir diğer konu da kalınlıklarıdır. Oksijene hassas olan poliflore, kalınlığı ince olduğunda, içinde bolca oksijen barındırmaktadır. Emisyon tabakası olarak ince bir poliflore katmanı kullanılan OLED’ de bol miktarda kısa devreler oluşmaktadır (akımda, yük taşıyıcı iletiminin yavaşlamasıyla ve agregatlaşmayla artan kesilimler). Dolayısıyla poliflore tabakası kalınlığı 40nm üstü olmalıdır (Romero et. al, 2009; Gartner et. al., 1997).

1.6 Perilen diimidler

Perilen diimidler, OLED’ lerde kırmızı emisyon materyali olarak kullanılmaktadırlar (Jiang et. al 1997). Hem elektron akseptör hem de elektron donördür. Optoelektronik cihazlarda ise genellikle elektron akseptör özelliğindedir.

Perilen diimid türevlerinin büyük çoğunluğu düşük çözünürlüğe sahiptir. Bu nedenle ince film kaplamaları genellikle vakum evaporasyonu ile gerçekleştirilir. Evaporasyon, geniş alanlara yapılması durumunda, maliyet

yükselecektir. Buna alternatif olan bir yöntem, ince filmlerinin polimerlerle karışım halinde kullanılmasıdır.

Ayrıca, perilen diimidlerin agregasyonu ile emisyon verimlerinde düşüş oluşabilir (ekzimer oluşumuyla emisyonun kırmızı bölgeye kayması) (Qu et. al.; 2004).

Bu problemlerin perilen boyalarının düşük konsantrasyonlarında (yüksek boya konsantrasyonlarında kendiliğinden sönmülenebilirler) konjuge polimerlerle kullanımlarıyla düzeltilebildiği belirtilmektedir. Bu durumda emisyon sadece boyadan, boya ve polimer arasındaki verimli enerji transferiyle gerçekleşir (Ego et. al.; 2003).

Herrmann ve arkadaşları (2001), perilen diimidin bir türevi ile PPV (poli(2-metoksi,5-(2'-etil-hekzilokzil)-1,4-fenilen-vinilen) polimerini birlikte hazırlamışlar ve PPV dendronlarının, perilen diimid yapısındaki imidlere tutunduğunu rapor etmişlerdir. 2004 yılında Meisel ve arkadaşları ise, yine perilen diimid türevi ve PPV ile hazırladıkları çözeltiyle cihaz yapmış ve saf kırmızı elektrolüminesans elde etmiştir.

1.7 Doplama ve OLED

Yarıiletken doplama çalışması ilk kez II. Dünya Savaşı sırasında Sperry Groscope adlı şirkette çalışan John Robert Woodyard tarafından geliştirilmiştir. OLED' de ilk boya doplama çalışması ise 1963' te Pope ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. OLED' de doplamanın amacı, lüminesans şiddetini arttırmak, çalışma gerilimini azaltmak, cihaz kararlılığını arttırmaktır.

Doplama, p-tip ve n-tip doplama olarak iki çeşittir. P-tip doplama; HOMO enerji seviyesini yukarı çekmek (homodan elektron koparmak, ortamda boşluk yaratmak), n-tip doplama ise; LUMO enerji seviyesini azaltmak için yapılır (LUMO ya elektron vermek). OLED kararlılığı, elektron donör yada elektron akseptör olan aromatik moleküllerin dopant olarak kullanılmasıyla artırılabilir.

Dopant olarak doplananla uyumlu bir boya seçildiğinde, elektrolüminesans baskınlığı boyadan gerçekleşirse, OLED verimi artar.

Ego ve arkadaşları (2003) tarafından yapılan çalışmada polifloren materyaline perilen doplaması yapılmış, gerçekleşen enerji transferi nedeniyle emisyonun sadece boyadan olduğu raporlanmıştır.

Poliflorene performansının artırılması için, bu güne kadar birçok dopant denenmiştir (Chun et. al., 2008). Zhao ve arkadaşları (2005), poliflorene lityumbromür (LiBr) doplamış ve çalışma gerilimini 7,4V' tan 3V' a düşürmeyi başarmıştır. Perilen diimidin bir türevi olan N,N'-bis (2,6-di-isopopylphenyl)-1,7-bis(4-metoxo-phenyl)perylene-3,4,9,10-tetracarboxy diimide' e gümüş doplayarak iletkenliğinin arttırıldığı raporlanmıştır (Tien-Lung et. al., 2009). Sepeai ve arkadaşları (2009), poly(9,9-di-n-hexylfluorenyl-2,7-diyl)' e potakal-kırmızı emisyon maddesi olan (5,6,11,12-tetra phenyl naphacene) rubren maddesini doplayarak 75 °C' de tavlایarak beyaz ışığı elde etmişlerdir.

2. Deneysel Çalışmalar

2.1 Ön Bilgi ve Hazırlıklar

Çalışmada, optik özellik belirlemeleri, ISOLAB' dan, alınan lamalar üzerine yapılan kaplamalar ile yapılmıştır. OLED yapımı için gereken ITO kaplı camlar ise, Türkiye Şişe ve Cam Fabrikaları A. Ş.'den temin edilmiştir, camların yüzey direnci $10-15\Omega/\square$ dir.

ITO kaplı camlar $2.5\text{cm} \times 2.5\text{cm}$ boyutlarında kesilmiş ve bir kenarından $2.5\text{cm} \times 0.8\text{cm}$ lik alan, HCl (hidroklorik asit) ile ITO' dan arındırılmıştır (etching). Daha sonra deterjanla temizlenmiş ve ultra sonik banyoda saf su ve aseton içinde yarımşar saat tutulmuştur. Son olarak etüvde $100\text{ }^\circ\text{C}$ ' de yarım saat nemden arındırılmak üzere bekletilmiştir. ITO anodunun boşluk enjeksiyon yeteneği, OLED performansına doğrudan etki etmektedir. Çözgen, kuru temizleme, mekanik aşındırma gibi uygulamalarla, ITO boşluk enjeksiyonu kontrol edilip, OLED performansı artırılabilir (Ohta et. al., 2002). ITO iş fonksiyonunu düşürerek boşluk enjeksiyonunu kolaylaştırıp, cihaz performansını arttırmak için çalışmalar raporlanmıştır (Park et. al., 2008).

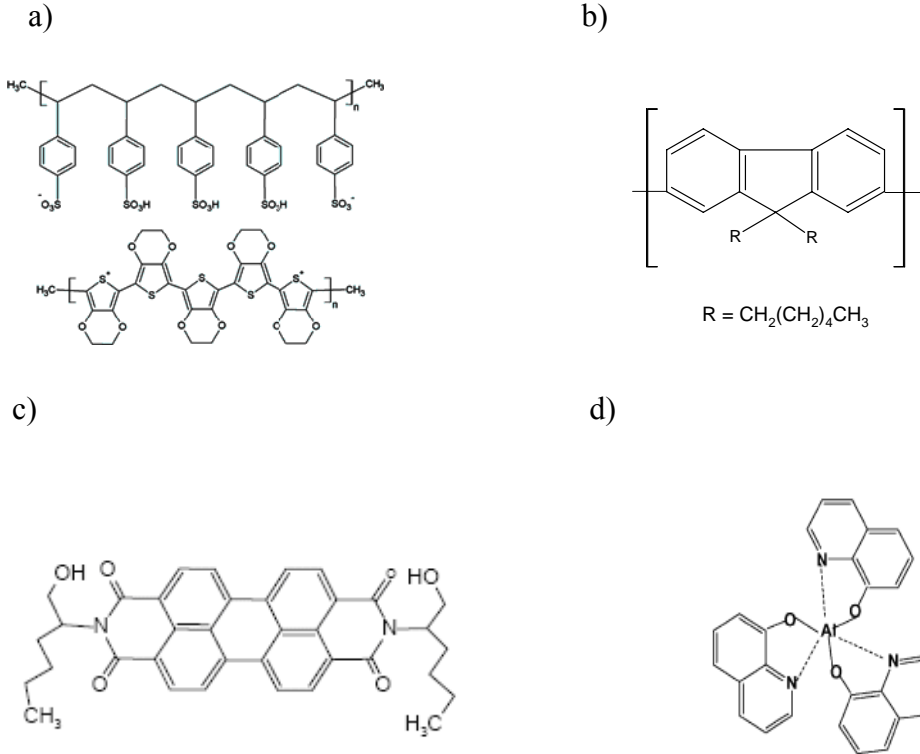
Boşluk transfer tabakası (HTL) ve aynı zamanda boşluk enjeksiyon tabakası (HIL) olan PEDOT:PSS, (Aldrich 483095) kaplamaları seyreltilmeden temizlenmiş lam üzerine Laurell WS-400B-6NPP-LITE marka dönü kaplama cihazında farklı hızlarda kaplanmıştır. $105\text{ }^\circ\text{C}$ ' de yarım saat nemden arındırılmak üzere etüvde bekletilmiştir. Önce AFM (atomik kuvvet mikroskobu)' den pürüzlülük değerleri sonra XRD (x-ışın difraktometresi)' den kalınlıklar belirlenmiş ve PEDOT:PSS kaplama hızına karar verilmiştir.

P-tip (çoğunluk yük taşıyıcıları boşluklar) emisyon tabakası olan PFH' in (Sigma Aldrich 571040), klorobenzen (Aldrich) çözgeni içindeki derişim ve kaplama hızına; $2,5\text{mg/ml}$; 5mg/ml ; 10mg/ml ve 15mg/ml ' lik dört farklı derişimdeki çözeltiler hazırlanarak, 1000rpm , 1500rpm , 2000rpm ve 2500rpm hızlarda lam üzerine dönü kaplama cihazıyla kaplanarak; absorpsiyonlarını incelemek için Analytic Jena S 600 UV-VIS Spektrofotometresi, emisyon şiddetlerini incelemek için PTI-QM1 floresans Spektrometresi, yüzey morfolojisini incelemek ve pürüzlülük değerlerini karşılaştırmak için Ambios

Q-Scope 250 atomik kuvvet mikroskobu, kalınlıkların belirlenmesi için Rigaku Ultima IV X-ışını difraktometresi kullanılmıştır. Çözgen olarak klorobenzen seçilmesinin nedeni, iyi bir çözücü olması ve kaynama noktasının yüksek (132 °C) olmasıdır.

Dopant olarak kullanılan madde, perilendiimidin bir türevi olan HHPER' dir. HHPER'in sentez ve fotofiziksel ve elektrokimyasal özellikleri Karapire ve arkadaşları tarafından raporlanmıştır. HHPER havaya hassas bir madde değildir, dopant olarak çözelti formunda dönü kaplama cihazıyla, toz halinde iken NTE3000 marka termal evaporatörle kaplaması yapılmıştır.

Alq₃, yeşil emisyon ve elektron taşıma maddesidir. Emisyon şiddeti oldukça yüksektir. Elektron taşıma katmanı olarak kullanımında, 15nm' lik kalınlıklar tercih edilir. Çalışmamızda, vakum altında, termal evaporatörde kaplaması gerçekleştirilmiştir. Tüm cihazlarda 15nm kalınlıklıdır. Cihazların hazırlığında kullanılan organik maddelerin açık kimyasal yapıları Şekil 2.1' de verilmiştir.



Şekil 2.1 a) Poly(3,4-etilen dioksitiyofen):poli(stiren sülfonat), b) Poli(9,9-di-n-hegzilfluorenil-2,7diyl), c) N-N'-bis-2-(1-hidroksihegzil)-3,4,9,10-perilenbis(dikarboksi imid), d) Alüminyum hidroksi kinolin.

Kalsiyum (Ca), alüminyum (Al) ile polimer arasındaki enjeksiyon bariyerini azaltarak, katottan polimere elektron enjeksiyonunu kolaylaştırıp geliştirdiği için kullanılmıştır. Oksijen ve neme hassas bir maddelerdir, glove box içerisinde muhafaza edilmiş ve glove box içinde bulunan MBraun 200B marka glove box içi termal evaporatör ile kaplama yapılmıştır. Tüm cihazlarda kalınlığı, 40nm' dir. Alüminyum, düşük iş fonksiyonu nedeniyle tercih edilmiştir. Tüm cihazlarda 80nm kalınlığında katot materyali olarak kullanılmıştır.

Kaplamaları tamamlandıktan sonra, vakum etüvünde gerekli tavlama işlemleri biten numuneler, elektrot bağlantıları yapılarak karakterizasyon için hazırlanmıştır.

OLED karakteristiğini belirlemede kullanılan sistemler; akım-gerilim karakteristiklerinin belirlenmesinde Keithley 2400 akım-gerilim kaynağı, parlaklık değerlerinin belirlenmesinde Konika Minolta CS 200 Parlaklık Ölçeri, elektrolüminesans ölçümlerinde fiber optik kablo ve Ocean Optics Elektrolüminesans Ölçeri, empedans analizlerinde IM6 Zahner Elektrik Empedans Analizörü kullanılmıştır. Empedans analizleri, 1Hz-1MHz frekans aralığında, küçük bir AC sinyal uygulanarak (50 mV), 0V-10V DC gerilim altında, oda koşullarında (25 °C, 1atm basınçta) gerçekleştirilmiştir. Veriler 'cole-cole' olarak adlandırılan sanal empedansa karşı (y eksenini) reel empedans (x eksenini) olarak gösterilmektedir. Yapılan OLED' lerde aktif alan 0.3x0.4cm²' dir. Tüm karakterizasyonlar glove box (M BRAUN 200B) içinde, karanlık ortam oluşturularak gerçekleştirilmiştir. Yapılan cihazların empedans değerlendirmeleri cihazların çalışma gerilimi civarındaki değer olan 6V için yapılmıştır.

2.2 Dönü Kaplama Hızları Tayinleri

2.2.1 PEDOT:PSS Kaplama Hızının Tayini

Temizlenmiş ITO kaplı cam üzerine PEDOT:PSS çözeltisi dönü kaplama cihazı kullanılarak 2000rpm ve 3000rpm' de kaplanmıştır. Kaplaması biten

numuneler, içindeki nemin uzaklaştırılması için 105 °C' de yarım saat etüvde bekletilmiştir. Nemden arındırılan kaplamaların önce AFM' de yüzey morfolojileri incelenmiş ve pürüzlülük değerleri belirlenmiştir. Daha sonra, XRD' de kalınlık tayinleri yapılmıştır (Çizelge 2.1; Ek 1.11).

Çizelge 2.1 Farklı kaplama hızlarında PEDOT:PSS ince filminin pürüzlülük ve kalınlığı.

Kaplama Hızı (rpm)	Pürüzlülük (nm)	Kalınlık (nm)
2000	4	38
3000	4	33

2.2.2 PFH Derişim ve Kaplama Hızının Belirlenmesi

PFH çözeltilisinin derişimi, lam üzerinde hazırlanan ince filminin absorpsiyonu, emisyonu, yüzey pürüzlülüğü ve kalınlığının belirlenmesiyle kaplama hızının kararlaştırılması şöyle gerçekleştirilmiştir: Klorobenzen çözgeninde çözülen 2.5mg/ml, 5mg/ml, 10mg/ml ve 15mg/ml olacak şekilde 4 farklı PFH çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler, önceden temizlenmiş (temizlik aşamaları, ITO temizlik aşamalarıyla aynıdır) lamaların üzerine 1000rpm, 1500rpm, 2000rpm ve 2500rpm hızlarında dönü kaplama cihazı ile kaplanmış ve vakum (1bar) etüvünde (tavlamamanın havaya hassas maddeler için vakumda yapılması, oksijene maruz kalmaması açısından önemlidir), 110 °C' de yarım saat bekletilmiştir.

Elde edilen filmlerin absorpsiyon ve emisyon değerleri UV-VIS spektrofotometresi ve florimetre ile kaydedilmiştir. Daha sonra bu ince filmlerin yüzey morfolojileri ve yüzey pürüzlülük değerleri atomik kuvvet mikroskopuyla incelenip (Ek 1.12), kalınlıkları x-ışın difraktometresiyle belirlenmiştir.

2.3 PFH Tabanlı OLED Yapımı ve Dönü Kaplama Hızının OLED Performansına Etkisi

2.3.1 OLED Yapımı

Klorobenzen içindeki konsantrasyonu (15mg/ml) lam üzerinde incelendikten sonra PFH çözeltisi, dönü kaplama cihazında 4 farklı hızda, ITO/PEDOT:PSS üzerine OLED yapılmak üzere kaplanmıştır. Katot maddesi olarak Ca/Al katmanları termal buharlaştırıcıda düşük kaplama hızıyla (0,2Å/s) kaplanmıştır ve literatürde de işaret edildiği gibi, OLED elektriksel özellikleri, düşük basınçlarda katot kaplamasında daha olumlu sonuçlar verdiği için, katot evaporasyonu sırasında sistemdeki basınç seviyesi yeterince (10^{-6} torr) düştüğünde kaplama başlatılarak cihazlar tamamlanmıştır (Liu et. al. 2005).

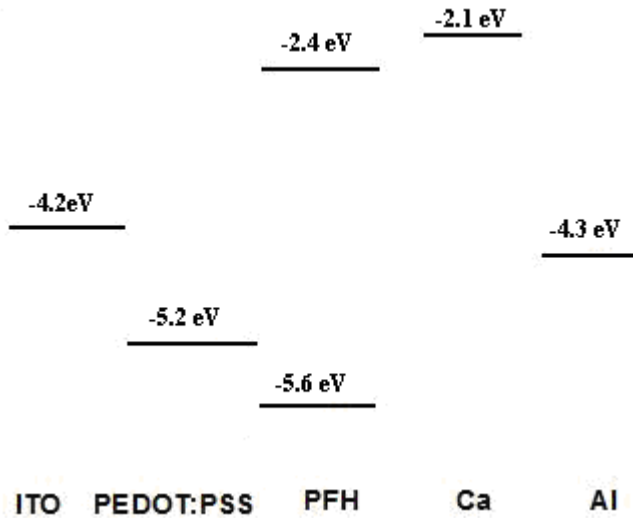
2.3.2 Kaplama Hızıyla Değişen Elektriksel Karakteristiklerin İncelenmesi

Aktif tabaka kalınlığı farklı OLED'lerin I-V, L-V, EL- λ ve empedans karakteristikleri yapılmıştır.

Kaplama hızını belirlemede kullanılan cihaz yapısı;

ITO/PEDOT:PSS/PFH*/Ca/Al' dir.

* : 1000rpm, 1500rpm, 2000rpm, 2500rpm



Şekil.2.2 ITO/PEDOT:PSS(33nm)/PFH/Ca(40nm)/Al(80nm) Cihazının Enerji Diyagramı.

2.4 Emisyon Katmanının Tavlama Sıcaklığının, OLED' in Elektriksel Karakteristiği Üzerindeki Etkilerinin İncelenmesi

Bu bölümde, ITO/PEDOT:PSS(33nm)/PFH(59nm) kaplamaları yapıldıktan sonra, 5 farklı sıcaklıkta (25 °C, 67 °C, 110 °C, 140 °C ve 160 °C) vakum etüvünde yarım saat bekletilmiş ve Ca(40nm)/Al(80nm) (katot) kaplaması tamamlanmış cihazların performansları akım-gerilim, parlaklık-gerilim, elektrolüminesans-dalgaboyu ve empedans karakteristiklerinin kullanılmasıyla karşılaştırılmıştır.

2.5 HHPER Doplaması ve OLED Üzerine Etkileri

2.5.1 Doplama ve Optik İncelemeler

PFH' e HHPER doplaması, klorobenzen çözgeni içinde derişimleri kütlece %5, %10 ve %15 olacak şekilde yapılmıştır. Her derişim için lam üzerine 1000rpm, 1500rpm, 2000rpm ve 2500rpm hızlarda, dönü kaplama cihazıyla ince filmler oluşturulmuştur. Vakum fırınında 140 °C' de yarım saat bekletildikten sonra, absorpsiyon ve emisyon şiddetleri ölçülmüştür.

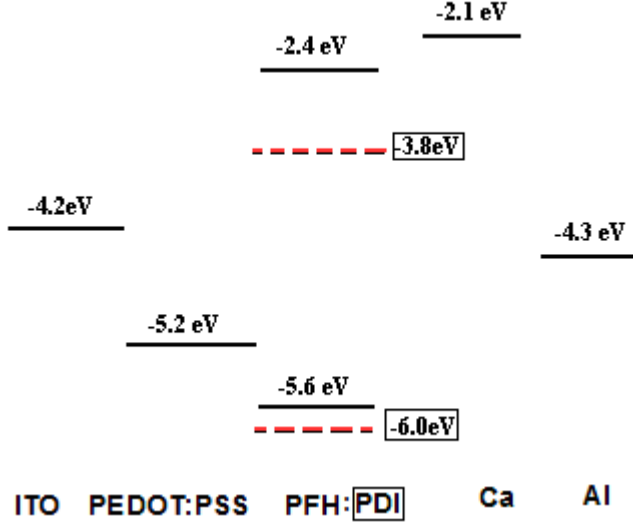
2.5.2 Doplamanın OLED Üzerindeki Etkisinin Elektriksel Olarak İncelenmesi

ITO/PEDOT:PSS(33nm)/ kaplamaları yapılan cihazlar üzerine dönü kaplama cihazıyla 2000rpm' de %5, %10 ve %15 HHPER doplanmış PFH çözeltileri kaplanmıştır. Kaplamaları tamamlanan numuneler, 140 °C' de vakum fırınında yarım saat bekletilmiştir. Katot evaporasyonları da tamamlandıktan sonra elektrotlar bağlanıp, karakterizasyon için hazırlanmıştır. Önce akım-gerilim sonra parlaklık ve elektrolüminesans ölçümleri, son olarak da empedans analizleri gerçekleştirilmiştir.

Doplama incelemelerinde kullanılan cihaz yapısı;

ITO/PEDOT:PSS(33nm)/PFH:HHPER*/Ca(40nm)/Al(80nm)

* : 15mg/ml PFH çözeltilerinin kütlece %5, %10 ve %15 oranında HHPER içerecek şekilde hazırlanan karışımları 2000rpm' de kaplanmıştır.

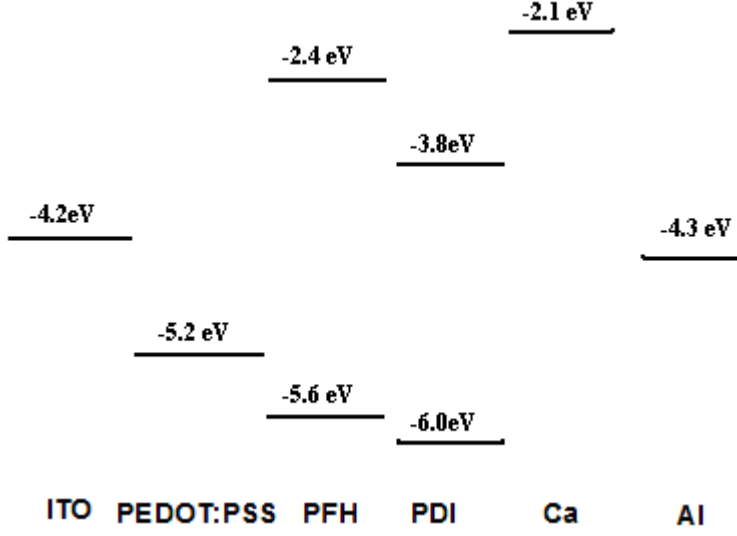


Şekil 2.3 ITO/PEDOT:PSS/PFH:PDI/Ca/Al Cihazının Enerji Diyagramı.

2.5.3 HHPER' in ETL olarak kullanımının OLED' e Etkisinin İncelenmesi

Çalışmanın bu kısmında, HHPER elektron transfer katmanı olarak katot ve polimer arasına kaplanmış ve incelemeler yapılmıştır.

ITO/PEDOT:PSS/PFH/HHPER/Ca/Al cihazında, HHPER tabakası termal evaporatör ile 7nm, 15nm ve 30nm kalınlıklarda kaplanarak 140 °C' de vakum fırınında tavlansmıştır.



Şekil.2.4 ITO/PEDOT:PSS/PFH/PDI/Ca/Al Cihazının Enerji Diyagramı.

2.5.4 Alq₃' in OLED' e Etkisinin İncelenmesi

Alq₃, OLED' de kullanılan yeşil emisyon maddesi ve ETL' dir. Çalışmada Alq₃ kullanımının amacı, polimer ile katot arasında 15nm' lik kaplaması yapılarak, elektron enjeksiyonunu kolaylaştırması ve emisyon şiddetinin arttırmasının sağlanmasıdır.

Cihaz 1 (C1) : ITO/PEDOT:PSS/PFH/Ca/Al

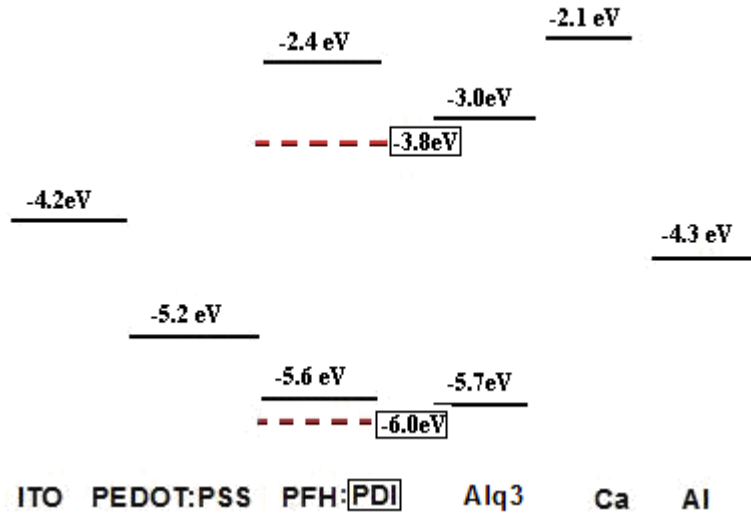
Cihaz 2 (C2) : ITO/PEDOT:PSS/PFH/Alq₃/Ca/Al

Cihaz 3 (C3) : ITO/PEDOT:PSS/PFH:%10 HHPER/ Alq₃/Ca/Al

Cihaz 4 (C4) : ITO/PEDOT:PSS/PFH/15nm HHPER/ Alq₃/Ca/Al

Cihaz 5 (C5) : ITO/PEDOT:PSS/PFH/15nm HHPER/Ca/Al

Yukarıdaki cihazlar tamamlandıktan sonra sırasıyla I-V, L-V, EL-λ ve empedans karakterizasyonları yapılmıştır.

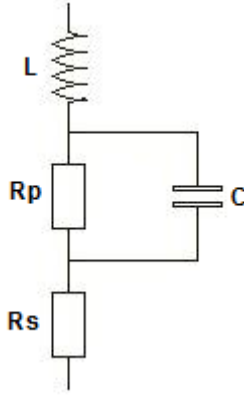


Şekil.2.5 (C3) :ITO/PEDOT:PSS/PFH:PDI/Alq₃/Ca/Al Cihazının Enerji Diyagramı.

2.6 Eşdeğer Devre Modellemesi

Eşdeğer devre modellemesi, bir sistemin çalışma prensibini elektriksel devre elemanlarını (direnç, kapasitans ve endüktans) kullanarak devre modellemesi yapmak, formüllerle açıklamaktır. Eşdeğer devre modellemesi, aygıt performansındaki değişimi açıklamak için kullanılır (Park et. al., 2007).

Bu çalışma için eşdeğer devre modellemesi aşağıda verilmiştir. Burada R_p ; yük transfer direnci (paralel direnç), R_s ; kontak direnci (seri direnç), C ; kapasitans (sığa), L ; endüktans (bobin)' dir.



Şekil.2.6 Eşdeğer devre modeli.

OLED' lerin empedans karakteristiğinin eşdeğer devre modellemesi için yapılan simülasyona göre kompleks empedans eşitliği şöyledir;

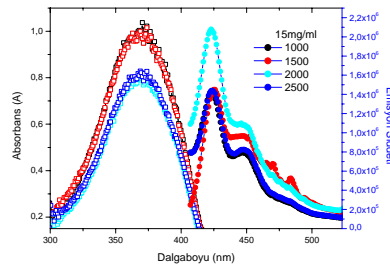
$$Z = R_s + [R_p / (1 + j \omega R_p C)] + j \omega L \quad (\text{Oudir et. al., 2008}) \quad (8)$$

3. Tartışma ve Sonuçlar

İnce filmlerin yüzey przzlğnn artması, organik tabakalar arası iletişimin kolaylaşmasını, sistemde empedansın düşmesini sağlar. Empedansın düşmesi, daha çok elektron ve boşluğun cihaza enjektesi demektir ve bu durumda eksiton oluşma olasılığı artabilir (Wang et. al., 2007).

PEDOT:PSS ince filminin kaplama hızının tayininde, 2000rpm ve 3000rpm'deki przzlk ve kalınlık değerleri birbirine yakın olduğundan, anot ara yüzeyinde yüksek boşluk konsantrasyondan kaynaklanacak tuzaklar oluşup, negatif kapasitansı arttırıcı etki yaratmaması açısından, 2000rpm' deki filminden daha ince olan ve tüm yüzey değerlendirildiğinde, daha düzgün bir yüzeye sahip olduğu gözlenen 3000rpm, kaplama hızı olarak seçilmiştir. Yapılan tüm cihazlarda PEDOT:PSS film kalınlığı 33nm' dir.

Klorobenzen içinde farklı derişimlerdeki PFH zltisi, farklı kaplama hızlarında lam üzerine kaplanıp incelenmiştir (Ek 1.1). Absorbsiyon şiddeti minimum olduğu halde, emisyon şiddeti maksimum olan kaplamada yük taşıyıcıların ara yüzeylerde kümeleşmesi, diğer kaplamalardan daha azdır. Yüzey przzlğ ve arayüzey kümeleşmeleri minimum olan kaplama 15mg/ml derişimli ve kalınlığı 59nm olan 2000rpm kaplama hızına sahip numune en iyi kaplama olarak belirlenmiştir (izelge 2.2). PFH ince filmi, içinde oksijen barındırmayacak kalınlıkta (40nm üzeri) seçildiğinde, yapılacak OLED' de kısa devreler minimum olacaktır (Romero et. al, 2009; Gartner et. al, 1997). Belirlenen değer, emisyon tabakası olarak OLED' de kullanıldığında, bu kalınlık değeri içinde kısa devrelerinin ve oksijen konsantrasyonunun az olacağı bilindiğinden, en iyi kaplama değeridir.

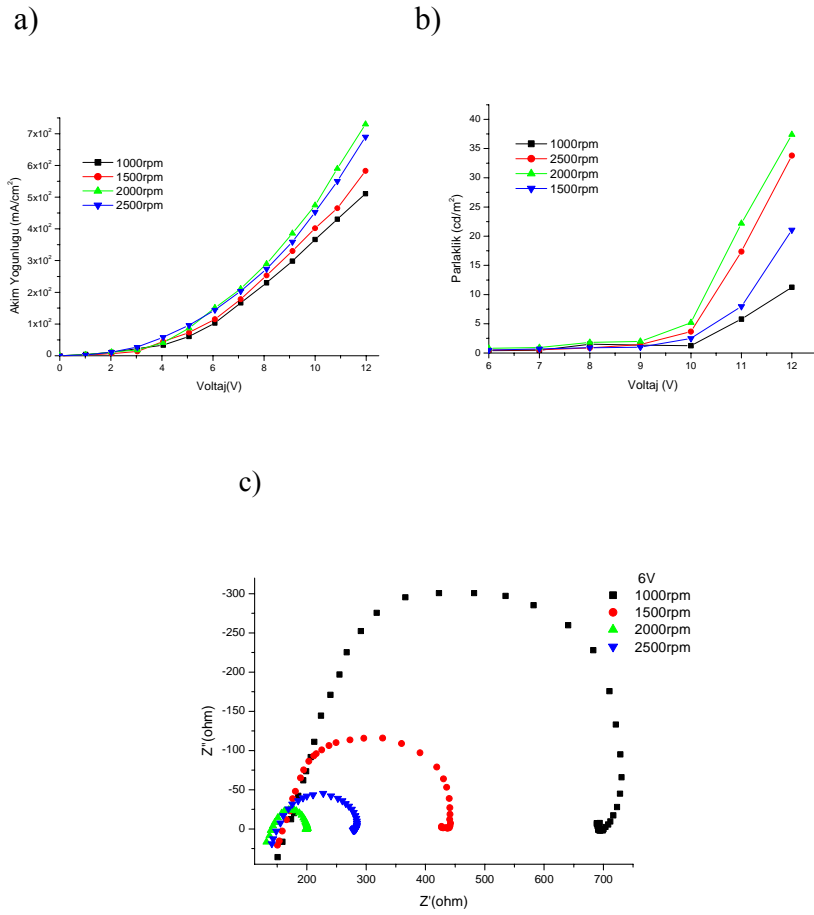


şekil 2.7 Farklı hızlarda kaplaması yapılmış 15mg/ml derişimli PFH zltisinin absorpsiyon ve emisyon spektrumu (λ_{uy} :374nm).

Çizelge 2.2 Klorobenzende içinde 2.5; 5; 10 ve 15mg' lık PFH ile hazırlanan kaplamaların optik sonuçları (λ_{uy} :374nm, $\lambda_{emisyon}$:423nm).

Derişim (mg/ml)	Kaplama Hızı (rpm)	Kalınlık (nm)	Pürüzlülük (nm)	Absorbsiyon (A)	Emisyon Şiddeti
2.5	1000	55	2.5	0.27	2.5E+05
	1500	39	2.3	0.33	3.6E+05
	2000	26	2.8	0.32	2.2E+05
	2500	9.5	1.1	0.75	3.3E+05
5	1000	60	2.5	0.17	3.9E+05
	1500	51	2.3	0.16	7.9E+05
	2000	47	2.8	0.15	6.0E+05
	2500	17	1.1	0.15	4.9E+05
10	1000	65	2.4	0.33	1.6E+06
	1500	57	1.6	0.30	1.2E+06
	2000	50	1.8	0.28	1.0E+06
	2500	31	1.9	0.24	1.3E+06
15	1000	77	0.4	1.30	1.3E+06
	1500	68	0.4	1.15	1.5E+06
	2000	59	0.3	0.85	2.2E+06
	2500	32	0.3	0.75	1.4E+06

Optik sonuçlara dayanılarak bulunan bu değer ITO/PEDOT:PSS /PFH/Ca/Al OLED yapısında, 4 farklı kaplama hızındaki PFH ile yapılarak elektriksel olarak da incelenmiştir .



Şekil 2.8 15mg/ml' lik PFH çözeltisinin 1000rpm, 1500rpm, 2000rpm ve 2500rpm' de kaplamasıyla yapılan cihazlar için a) Akım-Gerilim karakteristiği, b) Parlaklık-gerilim karakteristiği, c) 6V' taki cihazların empedansı.

Çizelge 2.3. Çalışma gerilimi civarında (6V) farklı kaplama hızlarındaki ITO/PEDOT:PSS/PFH*/Ca/Al (* : 1000rpm, 1500rpm, 2000rpm ve 2500rpm) cihazlarına ait Rs (seri direnç), Rp (paralel direnç), C (kapasitans), G (iletkenlik) ve μ (mobilité) değerleri.

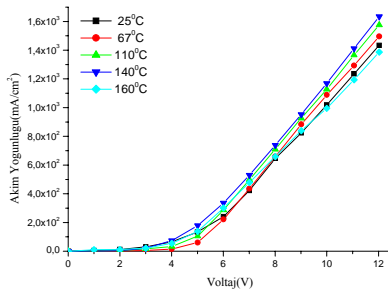
Kaplama Hızı(rpm)	Rs (ohm)	Rp (ohm)	C (nF)	G (S)	μ (cm ² /V.s)
1000	151	538	4.8	2.1E-3	2.19E-6
1500	147	291	3.5	3.0E-3	3.81E-6
2000	122	76	2.4	5.8E-3	1.17E-5
2500	141	138	2.9	4.4E-3	9.02E-6

R_s , kontak direnç (ITO ile organik tabakalar arasındaki direnç), R_p , yük transfer direnci (paralel direnç), C_p ; kapasitans (formül 3' ten hesaplanmıştır), G ; iletkenlik (formül 5' ten hesaplanmıştır), μ ; yük taşıyıcı mobilitesidir (formül 6' dan hesaplanmıştır).

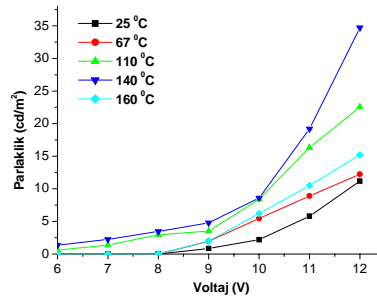
Empedans ölçülecek sistemlerde potansiyel kontrolü çok önemlidir. Çünkü ara yüzeylerde yük taşıyıcı transfer hızı, uygulanan gerilimle değişmektedir. Gerilim arttıkça yük transfer direnci azalmaktadır. Direncin azalmasıyla, daha çok yük taşıyıcı cihaza enjekte olup, elektron-boşluk rekombinasyonu artabilmektedir. Yapılan tüm OLED' lerin çalışma gerilimine (eşik voltajı) yakın bir değer olan 6V' daki ölçümlerin sonuçları (Çizelge 2.3; Şekil 2.8; Ek 1.2) karşılaştırıldığında, yük transfer direnci en küçük olan cihaz ve en yüksek akım yoğunluğu, parlaklık ve iletkenlik 2000rpm' de kaplaması yapılan OLED' de olduğu görülmüştür. Bu sonuçların gösterdiği kaplama hızı ile optik olarak belirlenen değer aynıdır. 15mg/ml, 2000rpm' de kaplama değeriyle çalışmalara devam edilmesine karar verilmiştir.

Bir önceki aşamada optik ve elektriksel karakterizasyonlarla belirlenen derişim ve kaplama hızındaki PFH için tavlama sıcaklığının OLED performansı üzerine etkileri araştırılmıştır. Cihaz performansının, emisyon tabakasının tavlama sıcaklığına bağlı olarak değiştiği literatürde de incelenmiştir (Kim et. al. 2003; Liu et. al. 2005).

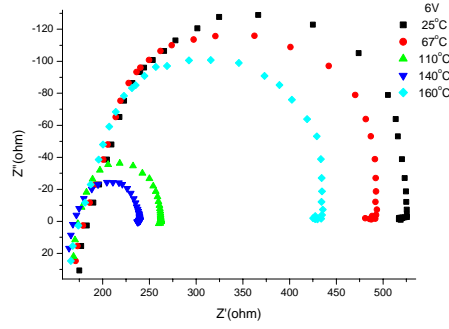
a)



b)



c)



Şekil 2.9 Farklı sıcaklığa sahip emisyon katmanlarıyla yapılan cihazların a) akım-voltaj ve b) parlaklı-voltaj karakteristiği, c) 6V' ta farklı sıcaklıklarda empedans karakteristikleri.

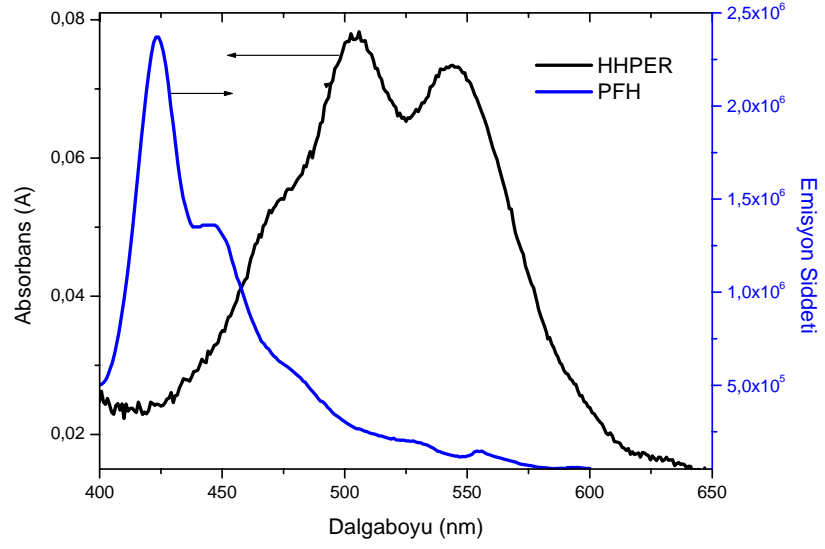
Literatürde iki farklı sıcaklığın en iyi olduğuna değinilmektedir. Kim ve arkadaşları, 2003 yılında 110 °C' de, Liu ve arkadaşları ise 2005 yılında 140 °C' de ısıtılan poliflorenele yapılan OLED' in en iyi performansa sahip olduğunu savunmuştur. Başka bir kaynak ise camsı geçiş sıcaklığı üzerindeki termal uygulamaların, polimerin degradasyonunu azalttığı ve boşluk enjeksiyon özelliğini arttırdığı belirtilmektedir (Shakutsui et. al., 2009).

Oda sıcaklığındaki değerden başlayarak 140 °C' ye kadar empedansta azalma ve akım yoğunluğunda artma gözlenmektedir. Tavlama sıcaklığı 140 °C iken yük transfer direnci ve anot-polimer arası kontak direnç minimumdur, yük taşıyıcılar depoladıkları ısı enerjisini hareket enerjisine diğer sıcaklıklardan çok daha iyi dönüştürmektedir ki bunu mobilite ve iletkenliklerinin maksimum olmasından anlamaktayız. Ayrıca ara yüzeylerde agregasyon, diğer cihazlardan daha azdır, bu durum da kapasitansının minimum olmasıyla açıklanmaktadır. Sıcaklık 140 °C üzerine çıktığında, akım yoğunluğu azalmaktadır. Bu değerde yük taşıyıcı mobilitesi azalmakta, çünkü ara yüzeylerdeki yük kümeleşmeleri artmakta ve yük taşıyıcıların hareketleri azalmakta, dolayısıyla sığa ve yük transfer direnci yeniden artmaya başlamaktadır (Çizelge 2.4; Şekil 2.9; Ek 1.3).

Çizelge 2.4 Çalışma gerilimi civarında (6V' ta) ITO/PEDOT:PSS/PFH*/Ca/Al' de emisyon tabakasının (PFH) tavlama sıcaklığına göre cihaz içinde değişen değerleri.

Sıcaklık (°C)	Rs (ohm)	Rp (ohm)	C (nF)	G (S)	$\mu(\text{cm}^2/\text{V.s})$
25	175	347	4.2	2.5E-3	2.28E-6
67	163	338	3.8	2.7E-3	3.52E-6
110	143	81	2.6	5.1E-3	0.93E-5
140	122	76	2.4	5,8E-3	1.17E-5
160	156	224	3.3	4,0E-3	8.69E-6

Sonuç olarak; PFH' in klorobenzen içindeki (15mg/ml) çözeltisi 2000rpm' de kaplanıp 140 °C' de yarım saat tavlendiğinde ince filminin emisyon şiddeti maksimum olmuş, OLED' de bu değerde kaplama yapıp, emisyon tabakası olarak kullanıldığında minimum empedans, maksimum parlaklık sağlanmış, PFH maddesinin camsı geçiş sıcaklığındaki (67 °C), oda sıcaklığındaki (25 °C) ve diğer 2 sıcaklıktaki (110 °C ve 160 °C) performanslardan daha iyi olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 2.10 2000rpm’ de lam üzerine kaplaması yapılmış PFH emisyonu ve HHPER absorpsiyonu.

PFH’ e HHPER doplaması klorobenzen çözgeni içinde 3 farklı derişimde hazırlanıp, lam üzerine kaplanmıştır. Absorpsiyon-emisyon spektrumuna göre HHPER ve PFH arasında enerji transferi olma olasılığı mevcuttur (Şekil 2.10). Absorpsiyon-emisyon şiddeti karşılaştırmasına göre, emisyon şiddeti maksimum olan ince film derişimi PFH:wt%10 HHPER ve kaplama hızı 2000rpm olarak belirlenmiştir (Çizelge 2.5). Tüm kaplamalarda, üç derişimde de gözlemci görüşüyle yüzey pürüzsüzlüğü daha düşük olduğu için, elektriksel karakteristiklerinin incelemesinde, 2000rpm’ de kaplama yapılmıştır.

Enerji seviyeleri açısından, PFH’ den HHPER’ e PFH’ in çoğunluk yük taşıyıcıları olan boşlukların daha kolay enjekte edilebileceği düşünülmektedir (Şekil 2.3). Boşluk aktarımının elektron aktarımından daha kolay gerçekleşebileceği raporlanmıştır (Frank et. al., 2007).

Çizelge 2.5 Farklı miktarda HHPER doplamalarıyla değişen absorblama ve emisyon şiddetleri (λ uy:374 nm).

PFH:xwt% HHPER	Kaplama Hızı (rpm)	Absorbsiyon (A)	Emisyon Şiddeti
5	1000	0.246	5.55×10^5
	1500	0.228	4.98×10^5
	2000	0.211	4.05×10^5
	2500	0.239	5.62×10^5
10	1000	0.251	5.91×10^5
	1500	0.268	5.44×10^5
	2000	0.237	7.67×10^5
	2500	0.309	5.14×10^5
15	1000	0.222	4.42×10^5
	1500	0.230	5.78×10^5
	2000	0.200	3.89×10^5
	2500	0.208	4.71×10^5

Farklı doplama miktarlarına sahip PFH katmanlarıyla OLED' ler yapıp incelenmiştir. %5 ve %15' lik doplamada, yük hareketliliğinin az olması ve ara yüzeylerinde yük kümeleşmeleri oluşması sonucu kapasitif etkiler içerdiğinden, daha fazla empedansa sahip olup, daha düşük parlaklıktır.

Doplama çalışmasında kullanılan OLED yapısı;

ITO/PEDOT:PSS/PFH:wt%xHHPER/Ca/Al (x : 0; 5; 10; 15)

Çizelge.2.6. Dopant miktarı farklı cihazların çalışma gerilimi civarındaki (6V) değerleri.

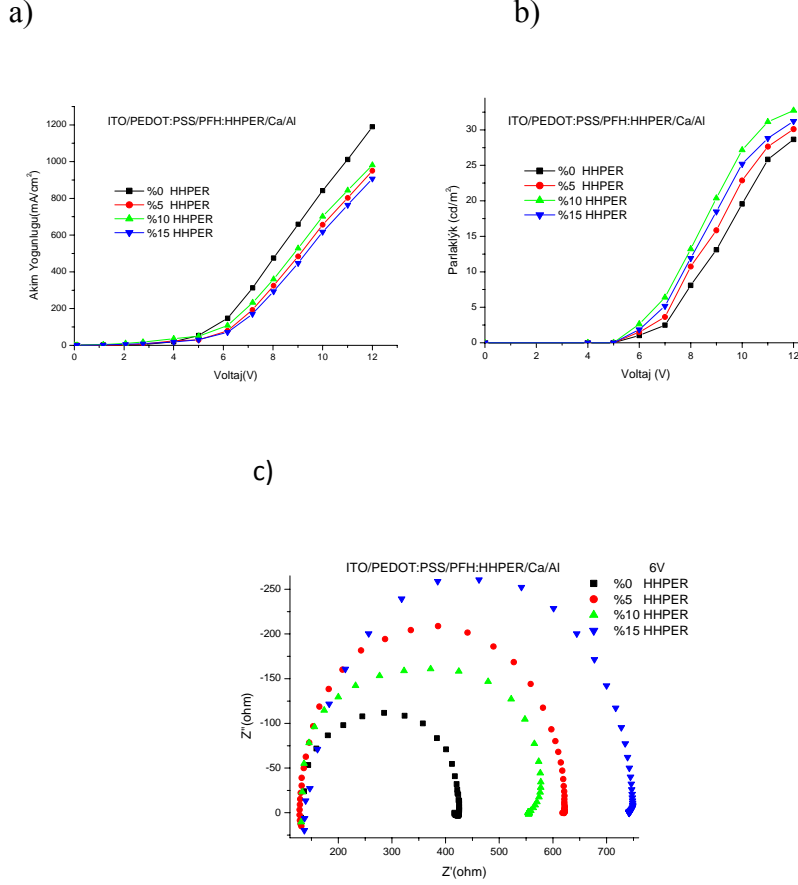
Dopant Miktarı (%)	Rs (ohm)	Rp (ohm)	L (H)	C (nF)	G (S)	μ (cm ² /V.s)
0	131	286	7.14E-4	5.32	0.34E-3	3.65E-6
5	131	486	9.31E-4	4.27	0.20E-3	2.22E-6
10	131	423	9.00E-4	3.92	0.31E-3	3.43E-6
15	136	605	11.30E-4	4.69	0.16E-3	2.14E-6

Çizelge 2.7 Dopant miktarına göre değişen çalışma gerilimi ve C.I.E. renk koordinatları.

Dopant Miktarı (%)	C.I.E. Koordinatları (x;y)	Çalışma Gerilimi (V)
0	0.25; 0.27	6
5	0.27; 0.15	5.8
10	0.28; 0.14	5.5
15	0.28; 0.15	5.5

Çalışma gerilimi civarındaki (6V) doplanmamış ve doplanmış cihazların empedans grafikleri karşılaştırıldığında, doplamayla ITO ve polimer arasındaki dirençlerde önemli bir değişim olmazken, yük transfer direncinde artış olduğu gözlenmiştir (Çizelge 2.6; Ek 1.5). Dopant kullanımıyla, ince filmin direncinde artış, beklenen bir durumdur (Sepeai et. al., 2009). PFH içindeki HHPER derişimi arttıkça, elektrolüminesans dalgaboyu kırmızı

bölgeye kaymıştır. Elektrolüminesans dalgaboyundaki kayma, C.I.E. renk koordinatları ile uyumludur. Ayrıca doplama, çalışma gerilimini bir miktar azaltmıştır (Çizelge 2.7; Ek 1.6). Doplama yapılmış cihazlar arasında maksimum parlaklık, minimum empedans, kapasitans %10 HHPER doplamalı cihaza ait olduğu belirlenmiştir.

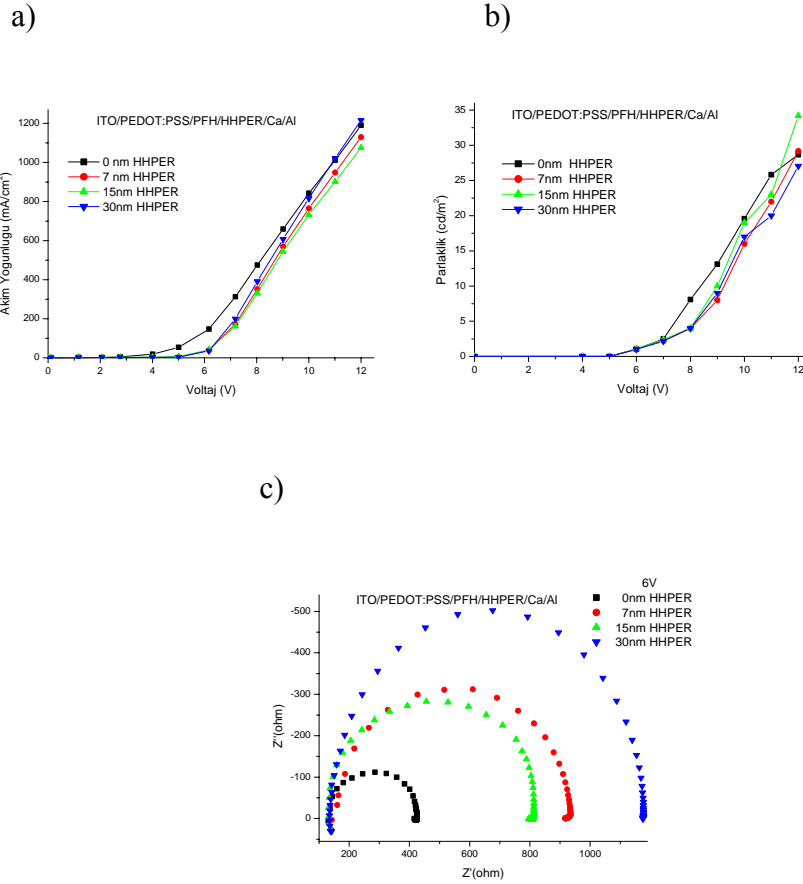


Şekil 2.11 Dopant miktarına göre değişen a) I-V, b) L-V karakteristikleri, c) ITO/ PEDOT: PSS/PFH:wt%*x* HHPER/Ca/Al (*x*: 0, 5, 10, 15) cihazlarının empedansı.

HHPER dopant olarak kullanımının etkileri araştırıldıktan sonra, elektron taşıma tabakası olarak kullanıldığında cihaz içinde gerçekleşen değişimler incelenmek üzere 3 farklı HHPER kalınlık değeri kullanılarak OLED' ler yapılmış ve karakteristikleri incelenmiştir. Cihaz yapısı;

ITO/PEDOT:PSS/PFH/HHPER*/Ca/Al * : 7nm, 15nm, 30nm.

Farklı kalınlıkta HHPER katmanına sahip cihazların yüksek gerilimlerde parlaklık değerleri, referans cihazdan daha fazla olmasına rağmen, boşluk taşıma katmanı doplandığındaki değerlerden daha yüksek empedansa sahip olduğu gözlenmiştir. En yüksek akım yoğunluğu 30nm HHPER kalınlığına sahip cihazda olmasına karşın, elde edilen parlaklık değeri en düşüktür ki bu cihaz yüksek akım yoğunluğu nedeniyle diğer cihazlardan daha fazla endüktif etkilere ve ara yüzeylerde yük kümeleşmelerine sahip olup, yük taşıyıcıların hareketliliği ve eksiton oluşumu daha azdır (Şekil 2.12, Çizelge 2.8; Ek 1.8). 15nm HHPER kalınlıklı cihazın yük transfer direnci, yük taşıyıcılarının daha hareketli olmasından da anlaşılacağı gibi, daha az seviyededir. Çözelti fazında yapılan denemelerde El-Daly ve arkadaşları, $10^{-5}M$ 'ın üzerindeki PDI çözeltileri için derişim sönümlenmesini raporlamışlardır. PDI derişimi kütlece %10' dan %15' e çıkarıldığında ve kalınlığı 15nm' den 30nm' ye çıkarıldığında sönümlendiği düşünülmektedir.



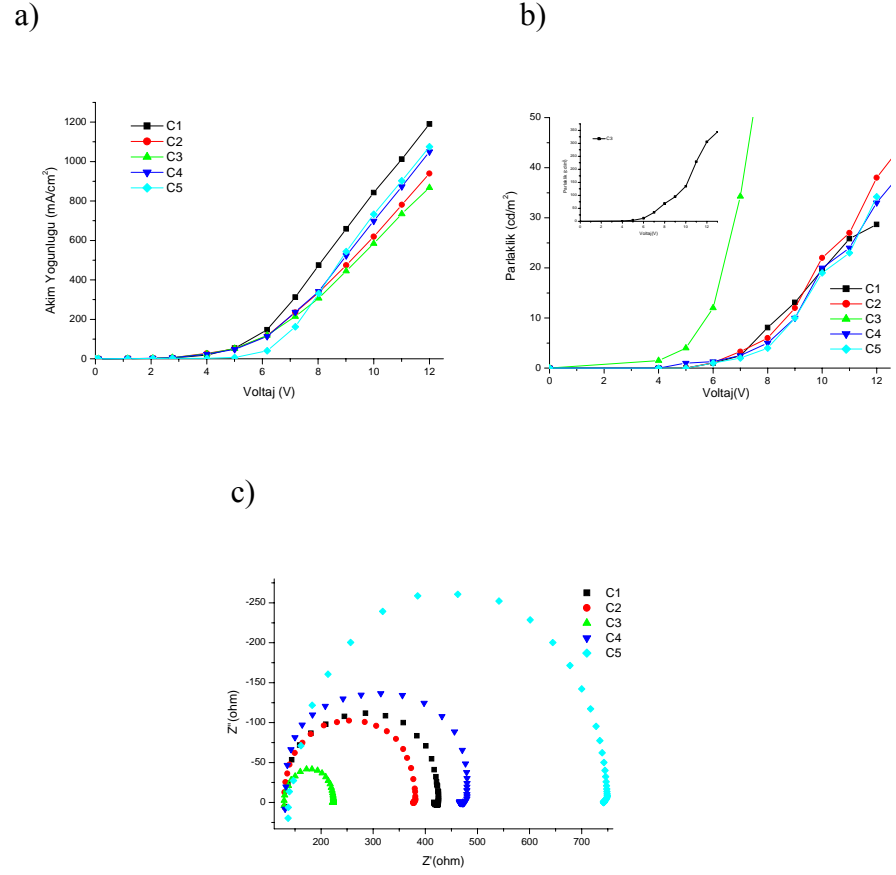
Şekil 2.12 HHPER miktarına göre değişen a) I-V , b) L-V karakteristikleri, c)6V' ta ITO /PEDOT:PSS /PFH/x nmHHPER/Ca/Al (x:7, 15, 30)cihazlarının empedansı.

Çizelge.2.8. ITO/PEDOT:PSS/PFH/HHPER*/Ca/Al cihazında farklı HHPER kalınlıklarındaki değişimler.

HHPER Kalınlık (nm)	C.I.E Koordn (x,y)	Çalışma Gerilim (V)	Rs (ohm)	Rp (ohm)	C (nF)	L (H)	G (S)	μ (cm ² /V.s)
7	0.50;0.33	5.9	140	910	10	1.47E-3	1,7E-3	1.59E-6
15	0.53;0.33	5.9	137	786	8.7	1.28E-3	2,0E-3	1.61E-6
30	0.53;0.33	6.1	141	1169	14	1,64E-3	1,5E-3	1.28E-7

Son olarak Alq₃ yeşil emisyon maddesi, cihaz 1 (C1) : ITO/PEDOT:PSS/PFH/Ca/Al, cihaz2 (C2) : ITO/PEDOT:PSS/PFH/Alq₃/Ca/Al cihaz 3 (C3) : ITO/PEDOT:PSS/PFH:%10 HHPER/ Alq₃/Ca/Al, cihaz 4 (C4) : ITO/PEDOT:PSS/PFH/15nmHHPER/Alq₃/Ca/Al ve cihaz 5 (C5) : ITO/PEDOT:PSS/PFH /15nm HHPER/Ca/Al' den C2, C3 ve C4'te elektron taşıma tabakası olması amacıyla 15nm kaplanıp 5 farklı kompozisyondaki cihazlar üzerinde incelemeler yapılmıştır. Cihazların seri direnç değerleri birbirine yakındır. C1-C2 ve C4-C5 cihazlarından, yük transfer direncinin Alq₃ kullanımı ile azaldığı görülmüştür. (Çizelge 2.9; Ek 1.10).

Alq₃ olumlu etkisi en çok, %10HHPER' e sahip C3' te gözlenmiştir (Şekil 2.13). Enerji band seviyeleri açısından, katottan polimere elektron enjeksiyonu Alq₃ elektron taşıma maddesi olarak kullanımıyla kolaylaşmış, yük transfer direnci azalmış, ara yüzeylerde yük taşıyıcı birikimi ve çalışma gerilimini azalmış ve maksimum parlaklık elde edilmiştir (Şekil 2.5; Çizelge 2.9) .



Şekil 2.13 Cihaz 1 (C1):ITO/PEDOT:PSS/PFH/Ca/Al, Cihaz2 (C2) :ITO/PEDOT:PSS/PFH/Al₃/Ca/Al, Cihaz3 (C3) :ITO/PEDOT:PSS/PFH:%10HHPER/Al₃/Ca/Al, Cihaz 4 (C4) : ITO/PEDOT:PSS/PFH/15nmHHPER/Al₃/Ca/Al ve Cihaz5 (C5) :ITO/PEDOT:PSS/PFH/15nm HHPER/Ca/Al' nin a) I-V, b) L-V c) 6V' ta empedansları.

Çizelge.2.9 Al₃ varlığında cihazlardaki elektriksel değişimler.

Cihaz No	C.I.E Kord. (x,y)	Çalışma Gerilim (V)	Rs (ohm)	Rp (ohm)	C (nF)	L (H)	G (S)	μ (cm ² /V.s)
C1	0.25;0.27	6	131	425	5.3	7.14E-4	3.4E-3	3.65E-6
C2	0.25;0.54	5.4	129	373	3.7	6.05E-4	8.0E-3	3.72E-6
C3	0.29;0.55	5.3	129	224	2.6	7.29E-4	11.0E-3	9.88E-6
C4	0.41;0.33	5.4	131	471	4.2	7.76E-4	6.0E-3	3.61E-6
C5	0.53;0.33	5.9	137	786	8.7	1.28E-3	2,0E-3	1.61E-6

4. Sonuç

Bu alışma ile OLED' de mavi emisyon materyali olarak kullanılan poliflorenin optimum kalınlığının 59nm, tavlama sıcaklığının 140  C olduğu, cihaz performansı açısından, perilen diimidin bir turevi olan HHPER' in poliflorene doplanarak kullanımının, ayrı katman olarak kullanımından daha etkili olduğu ve elektron aktarım katmanı olarak Alq₃ kullanıldığında, emisyon şiddetine etkisinin en çok HHPER doplanmış cihazda olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

5. Öneriler

Çalışmamızda 140°C' de gerçekleştirilen tavlama işlemi yarım saat sürmüştür. Tavlama süresini değiştirerek de performans araştırması yapılabilir.

OLED' lerin katot evaporasyonu tamamlandıktan sonra hemen elektriksel karakterizasyonları yapılmıştır. Karakterizasyona geçmeden önce değişen tavlama sıcaklıkları ve basınçlarda OLED' lerin performans araştırmaları yapılabilir.

Katot evaporasyonu sırasında ortamdaki basınç seviyesine göre OLED elektriksel karakteristikleri değişir. Evaporasyon basıncını değiştirerek incelemeler yapılabilir.

OLED' de Alq₃ ETL olarak kullanıldığında, Ca tabakası olmadan cihazlar yapılarak ayrıca incelenebilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Ahn, J. H., Lee, J.U., Kim, T. W.,** 2007, Impedance characteristics of ITO/Alq₃/Al organic light-emitting diodes depending on temperature., *Current Applied Physics*, 7, 509-512.
- Aratani, S., Zhang, C., Pakbaz, K., Hoger, S., Wudle, F., Heeger, A. J.,** Improved efficiency in polymer light-emitting diodes using air-stable electrodes.,1994, *J. Electron. Mater.* 22, 745-749.
- Babel, A., Jenekhe, SA.,** 2003, Charge carrier mobility in blends of poly(9,9-dioctylfluorene) and poly(3-hexylthiophene), *Macromolecules*, 36, 759-64.
- Barsoukov, E., Macdonald, J. R.,** *Impedance Spectroscopy*, 2005, Wiley InterScience, United States of America.
- Belmonte, G.G, Montero, J. M., Limonge, Y. A., Barea, E. M., Bisquert, J., Bolink, H.J.,** 2009, Perimeter leakage current in polymer light emitting diodes, *Current Apply Physics*, 9, 414-416.
- Bernanose, A., Comte, M., Vouaux, P.,** 1953, *J. Chim. Phys.*, 50, 64.
- Berresheim, A. J., Müller, M., Müllen, K.,** 1999, *Chem. Rev.*, 99, 1747.
- Burroughes, J. H., Bradley, D. D. C., Brown, A., Marks, R., Mackay, K., Friend, R. H., Burn, P. L., Holmes, A.,** 1990, *Nature*, Light emitting diodes based on conjugated polymers, 347, 539.
- Bisquert, J., Belmonte, G. G., Pitarch, A, Boling, H. J.,** 2006, Negative capacitance caused by electron injection through interfacial states in organic light-emittig diodes, *Chemical Physical Letter*, 422, 184-191.
- Braun, D., Heeger, A. J.,** 1991, Visible light emission from semiconducting polymer diode, *Appl. Phys. Lett.* 58, 1982.
- Chun, A. R., Kim, S. .H, Kim, M. S., Kim, C. G., Lee, S. J., Kwon, T. W., Park, D. K., Cho, S. J., Lee, J. G, Lee, S. H., Guo, Z. X., Woo, H. S.,** 2008, Enhanced quantum efficiency in polymer light-emitting diode with water soluble non-conjugated polymer, *Synthetic Metals*, 158, 876-878.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Ego, C., Grimsdale, A. C., Uckert, F., Yu, G., Srdanov, G., Mullen, K.,** 2002, Adv. Mater., 14, 809.
- Ego, C., Marsitzky, D., Becker, S., Zhang, J., Grimsdale, A. C., Mullen, K., MacKenzie, A.J., Silva, C. and Friend, R. H.,** 2003, J. Am. Chem. Soc., 125, 437-443.
- El-Daly S. A., Hirayama S.,** 1997, Re-absorption and excitation energy transfer of N,N'-bis(2,5-di-tert-butylphenyl)-3,4:9,10-perylenebis (dicarboximide) (DBPI) laser dye, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 110 59.
- Frank T.,** 2007, Springer Handbook of lasers and optics, Springer; 1384.
- Fukuda, M., Sawada, K., Yoshino, K.,** 1989, Fusible conducting poly(9-alkylfluorene) and poly (9,9-dialkylfluorene) and their characteristics, Jpn. J Appl. Phys. 28, L1433.
- Gartner, F.,** 1997, A comporation of the electrical properties of polymer LEDs based on poly(thiophene)s and PPV-derivatives. PhD thesis, University of Groningen, The Netherlands.
- Grell, M., Bradley, D.D.C., Inbasekaran, M., Woo, E.P.,** Nondispersive hole transport in an electroluminescent polyfluorene, 1997, Adv. Mater. 9, 798.
- Gurnee, E. F., Fernandez, R. T.,** 1965, The Dow Chemical Company, Midland, Organic electroluminescent phosphors., 59, 278.
- Hamaguchi, M., Yhshino, K.,** 1996, Appl. Phys. Lett. 69, 143.
- Horowitz, Paul; Hill, Winfield,** 1989, The Art of Electronics. Cambridge University Press., 31,32.
- Herrmann, A, Weil, T., Sinigerski, V., Vosh, U.M., Hofkens, T., Schryyer, F.C. ,Müllen, K,** 2001, Chem, Eur. J., 7, 484.
- Jiang, X. Z., Liu, Y. Q., Liu, S. G., Qiu, W. F., Song, X. Q., Zhu, D. B.,** 1997, Reddish orange light-emitting diodes made with N,N'-bis (1-naphtyl)-3,4,9,10-perylenbis(dicarboximide), Synth. Met., 91, 253.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Karapire, C., Zafer, C., İçli, S.,** 2004, Studies on photophysical and electrochemical properties of synthesized hydroxy perylenediimides in nanostructured titania thin films. ,Synthetic Metals, 145, 51-60.
- Kim, J., Lee, J., Han, Lee, N. Y., Chung, I. J.,** 2003, Effect of thermal annealing on the lifetime of polymer light emitting diodes., Appl. Phys. Lett. 82, 4238.
- Lindgren, L. J, Zhang, F., Admassie, S., Wang, X., Anderson, M. R., Inganas, O.,** 2007, Blue light-emitting diodes based on novel polyfluorene copolymers, Journal of Luminescence, 122-123, 610-613.
- Liu, C. P., Hung, Y. T.,** 2005, The effect of thermal annealing and evaporating vacuum level on the performance of a polyfluorene-based polymer light emitting diode, Thin Solid Films, 492, 269-274.
- Lee, J. I., Lee, V. Y. And Miller, R. D.,** 2002, Excimer and aggregate formation in Poly(fluorene)s, ETRI Journal, Volume 24, Number 6.
- Lewis, Jr., George; George, K., Lewis, Sr., William, Olbricht,** 2008, Cost-effective broad-band electrical impedance spectroscopy measurement circuit and signal analysis for piezo-materials and ultrasound transducers., Measurement Science and Technology,19, 10.
- Macdonald, D. D.,** 2006, Electrochimica Acta, Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy, Volume 51, Issues 8-9, 1376-1388.
- Macdonald, Digby. D.,** 2002, A Brief history of electrochemical impedance spectroscopy., Electrochemical Society Proceedings, 2002-13.
- Masato Shakutsui, Hiromi Matsuura, Katsuhiko Fujita,** 2009, Improved efficiency of polymer light-emitting diodes by inserting a hole transport layer formed without thermal treatment above glass transition temperature, ,Organic Electronics 10, 834-842.
- Meisel, A., Herrmann, A., Miteva, T., Nothofer, H.G., Scherf, U., Müllen, K., Neher, D.,** (manuscript in preparation)

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Ohmori, Y., Uchida, M., Muro K. and Yoshino, K.,** 1991, Blue electroluminescent diodes, *Jpn. Appl. Phys.*, L1941-L1943.
- Ohta, H., Orita, M., Hirano, M., Hosono, H.,** 2002, Surface morphology and crystal quality of low resistive indium tin oxide grown on yttria stabilized zirconia., *J. Appl. Phys.*, 91, 3547-50.
- Ono,R., Kiy, M., Biaggio, I., Günter, P.,** 2001, Impurity-gas-dependent charge injection properties at the electrode-organic interface in organic light-emitting diodes., *Materials Science and Engineering B*, 85, 144-148.
- Oudir, A., Mahdouani, M., Bourguiga, R., Pardo, F., Pelouard, J. L.,** 2008, An analytic procedure for extraction of metallic collector-up InP/InGaAsP/InGaAs HBT small signal equivalent circuit parameters., *Solid State Electronics*, 52, 1742-1750.
- Park, H., Kim, H., Dhungel, S. K., Yi, J.,** 2007, Impedance spectroscopy analysis of organic light-emitting diodes fabricated on plasma-treated indium-tin-oxide surfaces., *Journal of Korean Physical Society*, 51, 1011-1015.
- Park, H., Kim, H., Lee, J., Lee, K., Yi, J., Oh, S., Sohn, S., Jung, D., Jang, S., Chae, H.,** 2008, Admittance spectroscopic analysis of organic light emitting diodes with the CF_x plasma treatment on the surface of indium tin oxide anodes., *Thin Solid Films*, 516, 1370-1373.
- Pingree, L. S. C., Russel, M. T., Marks, T. J., Hersam, M. C.,** 2007, Monitoring interface traps in operating organic light-emitting diodes using impedance spectroscopy, *Thin Solid Films*, 515, 4783-4787.
- Pope, M., Kallmann, H. P., Magnante, P.,** 1963, Electroluminescence in organic crystals, *Journal of Chemical Physics*, 38, 2042-2043.
- Rhee, H. R., Chin, K. S., Oh, S. Y., Choi, J. W.,** 2000, Application of impedance technique to OLED., *Thin Solid Films*, 363,236-239.
- Redecker, M., Bradley, DDC., Inbasekaran, M., Woo, EP.,** 1998, Nondispersive hole transport in an electroluminescent polyfluorene, *Appl. Phys. Lett.*, 73, 1565-7.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Ruhstaller, B., Carter, S. A.**, 2001, Transient and steady-state behavior of space charges in multilayer organic light-emitting diodes., *J. Appl. Phys.* 89, 4575.
- Romero, B., Arredondo, B., Alvarez, A. L., Mallavia, R., Salinas, A., Quintana, X., Oton, J. M.**, 2009, Influence of electrical operating conditions and active layer thickness on electroluminescence degradation in polyfluorene-phenylene based light emitting diodes, *Solid-State Electronics*, 53, 211-217.
- Sepeai, S., Salleh, M. M., Yahaya, M., Umar, A. A.**, 2009, *Thin Solid Films*, (accepted manuscript).
- Shakutsui, M., Matsuura H., Fujita, K.**, 2009, Improved efficiency of polymer light-emitting diodes by inserting a hole transport layer formed without thermal treatment above glass transition temperature., *Organic Electronics*, 10, 834-842.
- Surrin, M., Hennevicq, E., Ego, C, Marsitzky,D., A. C Grimsdale, Muellen, K., Bredas, J. L., Lazzaroni., R, Leclere, P.**, 2004, *Chem. Mater.*, 16, 994.
- Tang, C. W., VanSlyke, S.A.**, 1987, Organic electroluminescent diodes, *Appl. Phys. Lett.*, 51, 913-915.
- Tien-Lung, Chiu, Wei-Feng, Xu, Chi-Feng, Lin, Jiun-Haw, Chao, Chun-Chieh, Chao, Man-Kit, Leung**, 2009, Optical and electrical characteristics of perylene dimide derivative., *Applied Physics Letters*, 94, id. 013307.
- Xu, X., Chen, H., Cai, X. R., Li, Y., Jiang, Q.**, 2007, Synthesis and properties of polyfluorene copolymers bearing thiophene and porphyrin., *Chinese Chemical Letters*, 18, 879-882.
- Wang, G.F., Tao, X. M., Wang, R. X.**, 2007, Faabrication and characterization of OLEDs using PEDOT:PSS and MWCNT nanocomposites., *Composites Science and Technology*, (article in press).

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

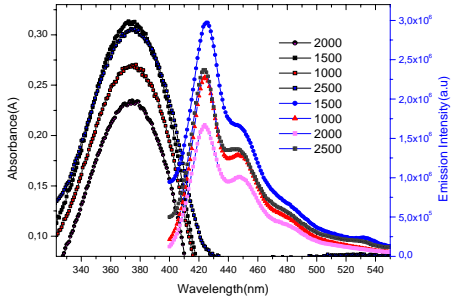
Qu, J., Zhang, J., Grimsdale, A. C. and Müllen, K., 2004, Dendronized perylene dimide emitters: synthesis, luminescence, and electron and energy transfer studies, *Macromolecules*, 37, 8297-8306.

Warburg, E., 1899, *Ann. Phys. Chem. Soc.* 117, 467.

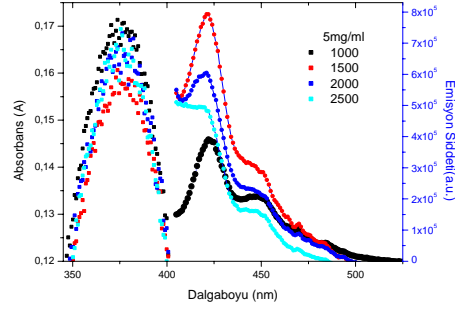
Zhao, W, White J. M., 2005, Dramatically improving polymer light-emitting diode performance by doping with inorganic salt., *Applied Physics Letters*, 87, 103503.

EKLER

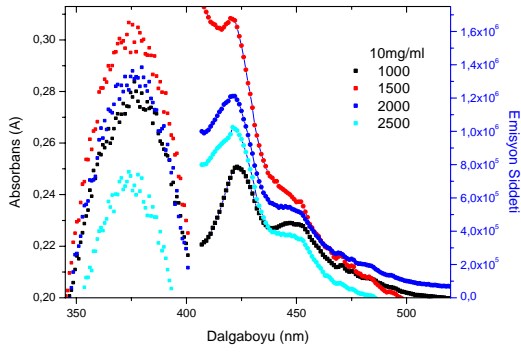
a)



b)

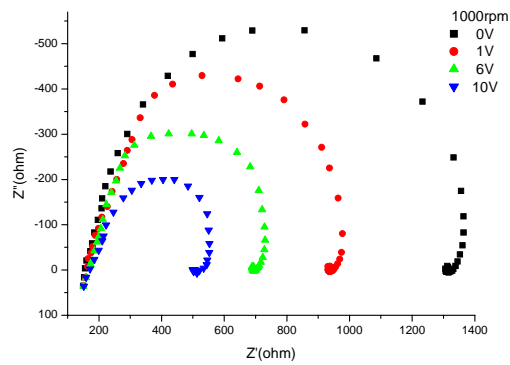


c)

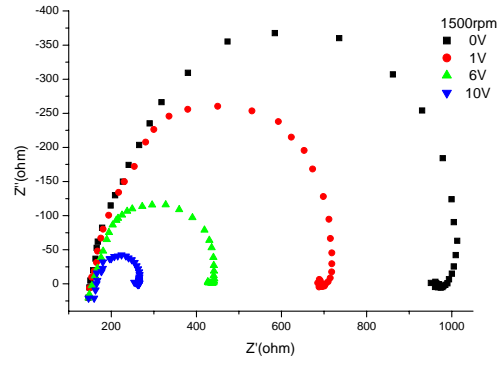


Ek 1.1 Farklı hızlarda kaplaması yapılmış PFH çözeltilerinin absorpsiyon ve emisyon spektrumları (λ_{uy} :374nm) a) 2.5mg/ml, b) 5mg/ml, ve c) 10mg/ml.

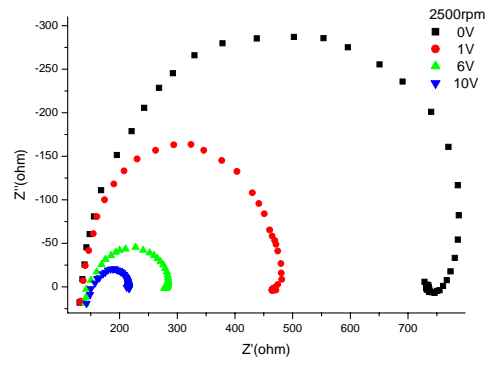
a)



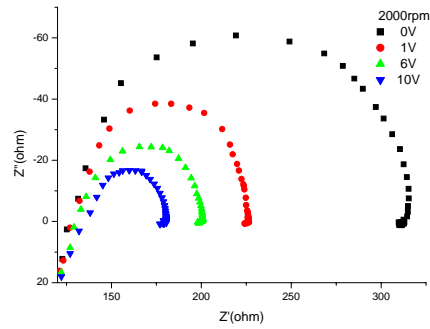
b)



c)

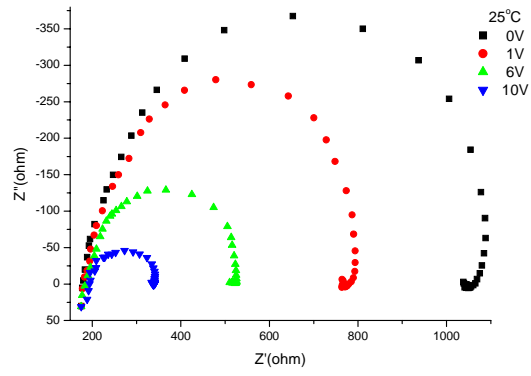


d)

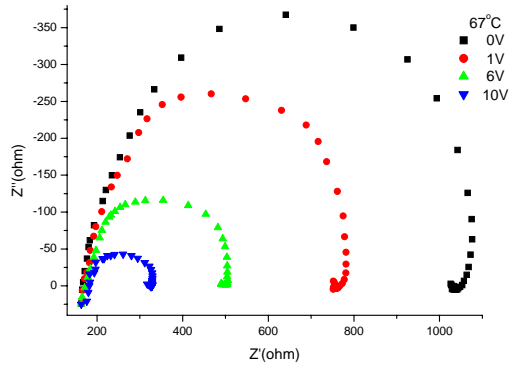


Ek 1.2 ITO/PEDOT:PSS/PFH*/Ca/Al cihazının 15mg/ml derişimli PFH emisyon tabakasının a) 1000rpm b)1500rpm, c)2500rpm, d) 2000rpm için 0V, 1V, 6V ve 10V' taki empedans karakteristikleri.

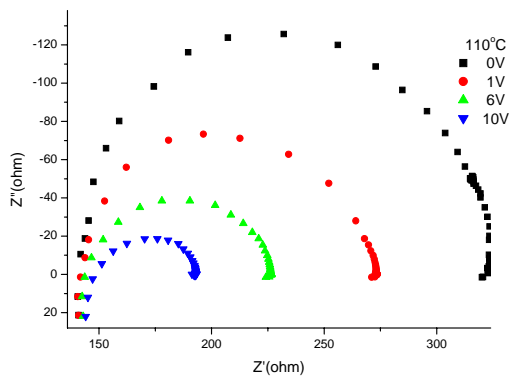
a)



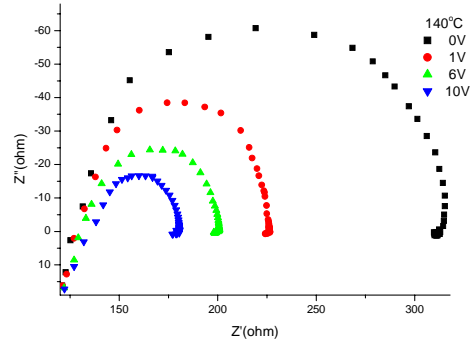
b)



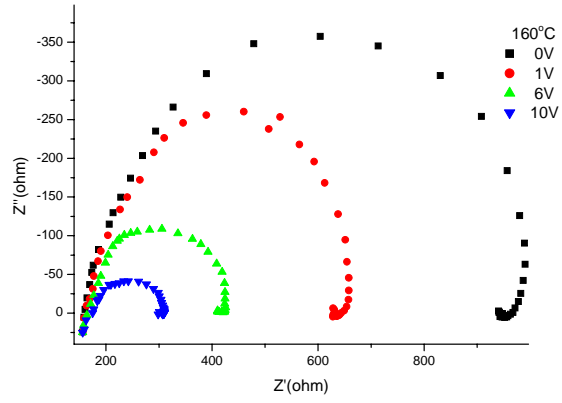
c)



d)

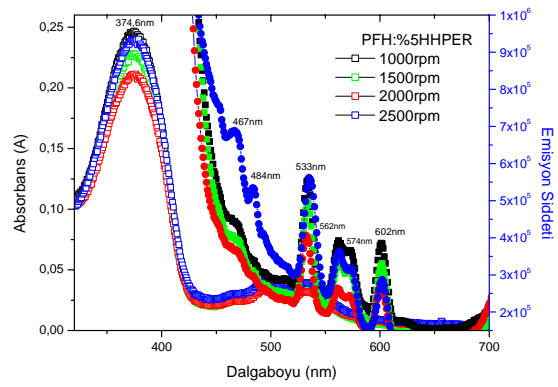


e)

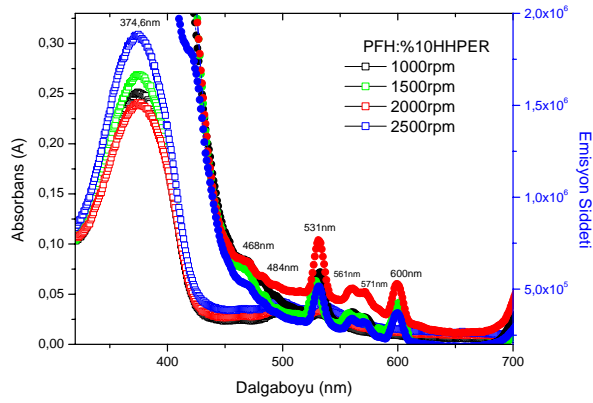


Ek 1.3 ITO/PEDOT:PSS/PFH(2000rpm)*Ca/Al cihazının a)25°C, b)67°C, c)110°C, d)140°C, e)160°C' de tavllanmış cihazların 0V, 1V, 6V ve 10V' ta empedansları.

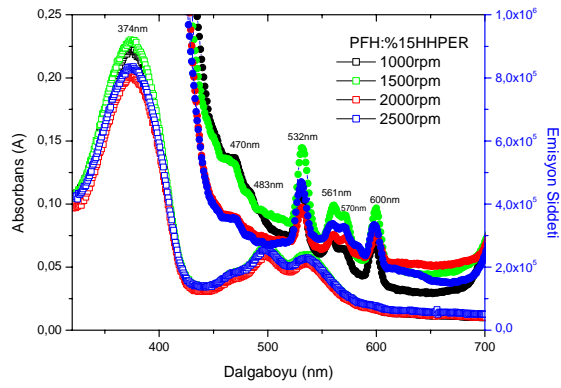
a)



b)

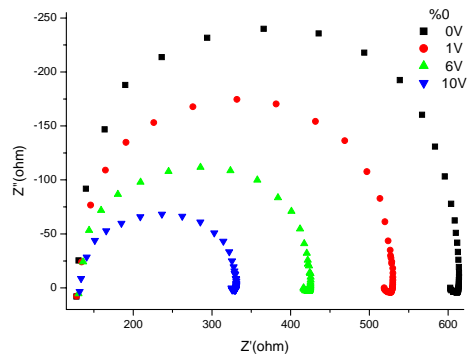


c)

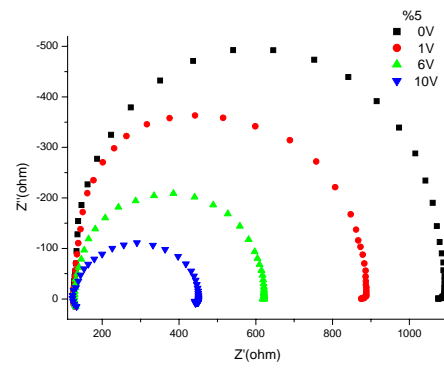


Ek 1.4 Lam üzerine kaplanmış farklı derişimlerdeki PFH:HHPER ince filmlerinin absorpsiyon ve emisyonları a)%5 HHPER, b)%10 HHPER, c)%15 HHPER.

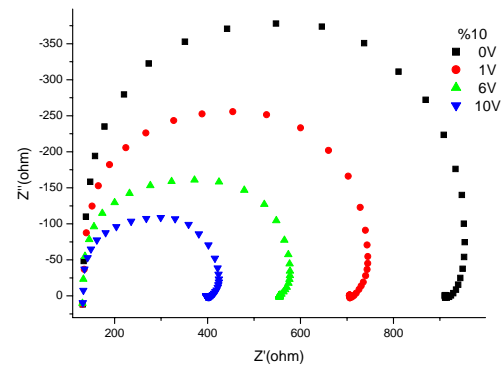
a)



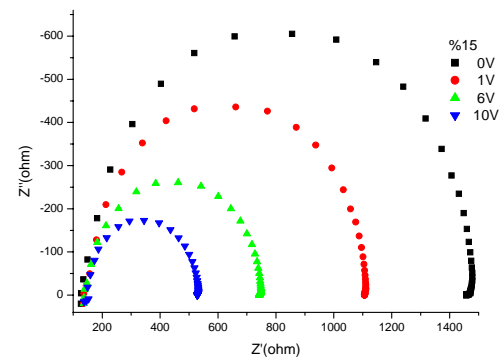
b)



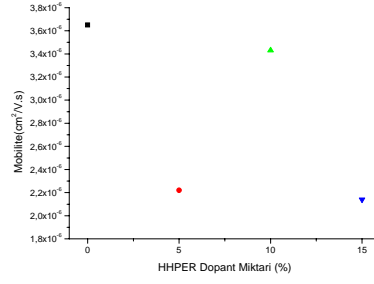
c)



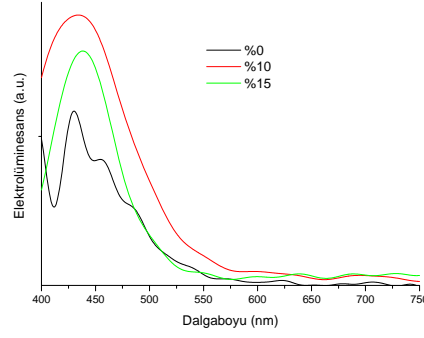
d)



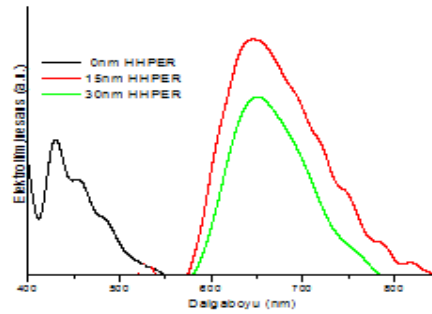
e)



Ek 1.5 a) ITO/PEDOT:PSS/PFH:HHPER/Ca/Al cihazının empedansları a) %0 HHPER, b) %5 HHPER, c) %10 HHPER, d) %15 HHPER, e) ITO/PEDOT:PSS/PFH/xwt%HHPER /Ca/Al cihazında dopant miktarlarına (x:kütlece 0, 5, 10, 15) göre 6V' taki empedans, e) 6V' taki yük taşıyıcı mobiliteleri.

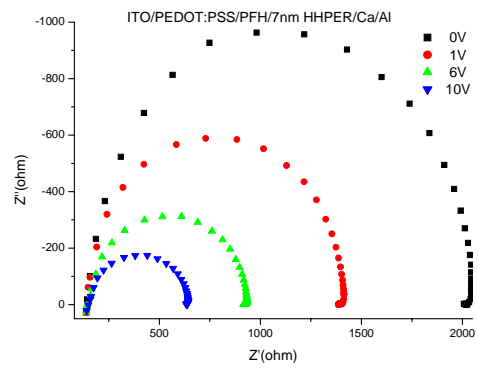


Ek 1.6 ITO/PEDOT:PSS/PFH:HHPER*/Ca/Al cihazının farklı (*: %0, %10 ve %15) HHPER doplamalarındaki elektrolüminesanslar.

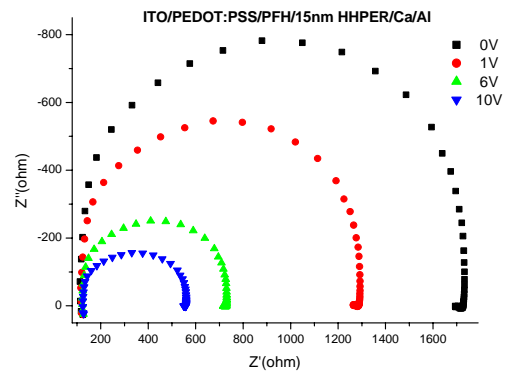


Ek 1.7 a) ITO/PEDOT:PSS/PFH/HHPER*/Ca/Al cihazında karakteristikleri farklı kalınlıklardaki HHPER katmanının a) I-V, b) L-V, d) EL-λ karakteristikleri. (* : 0nm, 15nm, 30nm)

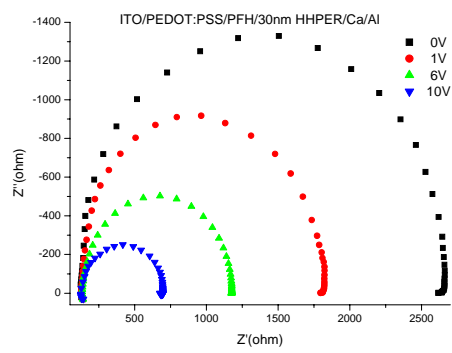
a)



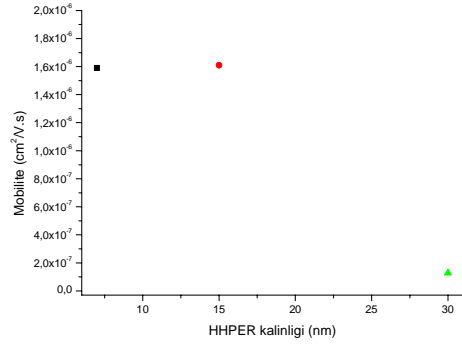
b)



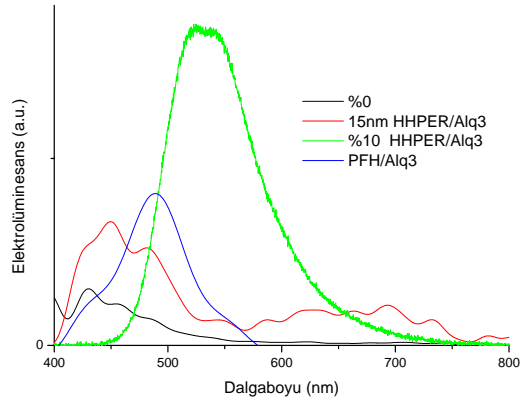
c)



d)

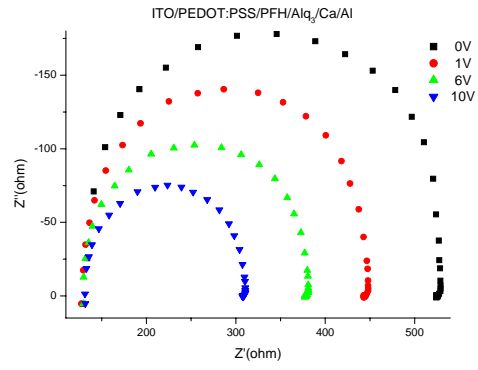


Ek 1.8 ITO/PEDOT:PSS/PFH/HHPER/Ca/Al cihazında a) 7nm HHPER, b) 15nm HHPER, c) 30nm HHPER empedans karakteristikleri, d) 6V' ta değişen HHPER kalınlığında mobiliteler.

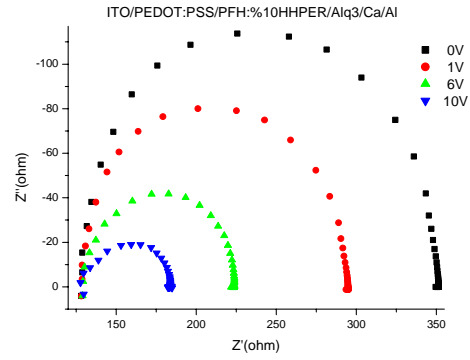


Ek 1.9 ITO/PEDOT:PSS/PFH/Ca/Al, ITO/PEDOT:PSS/PFH/15nmHHPER/Alq₃/Ca/Al, ITO/PEDOT:PSS/PFH:%10HHPER/Alq₃/Ca/Al ve ITO/PEDOT:PSS/PFH/Alq₃/Ca/Al cihazlarının elektrolüminesansları.

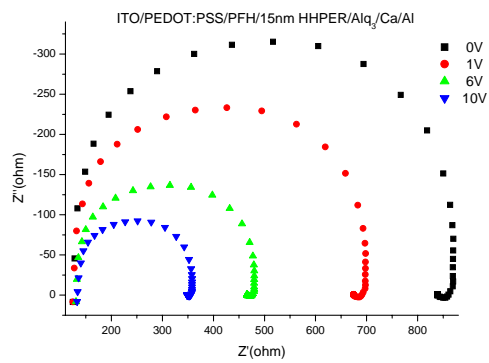
a)



b)

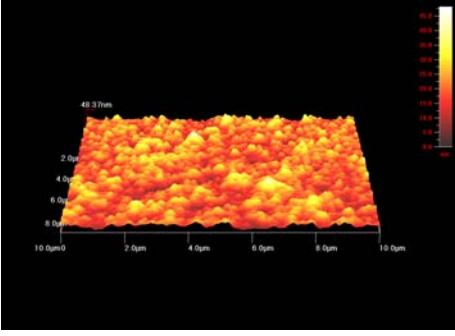


c)

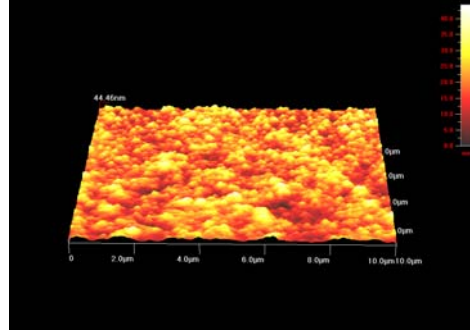


Ek 1.10 a) ITO/PEDOT:PSS/PFH/Alq₃/Ca/Al, b) ITO/PEDOT:PSS/PFH:%10 HHPER/Alq₃/Ca/Al, c) ITO/PEDOT:PSS/PFH/15nm HHPER/Alq₃/Ca/Al empedansları.

a)

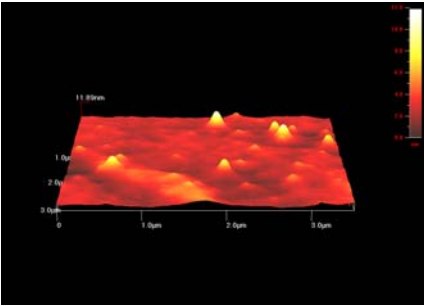


b)

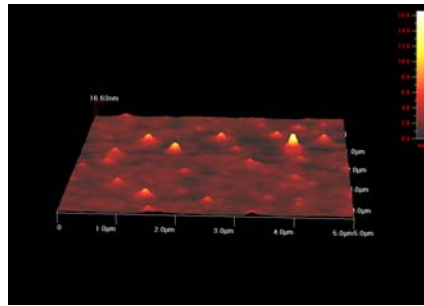


Ek 1.11 Lam üzerine a) 2000rpm' de ve b) 3000rpm' de kaplanan PEDOT:PSS AFM görüntüleri.

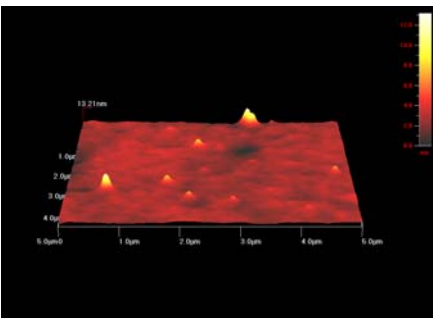
a)



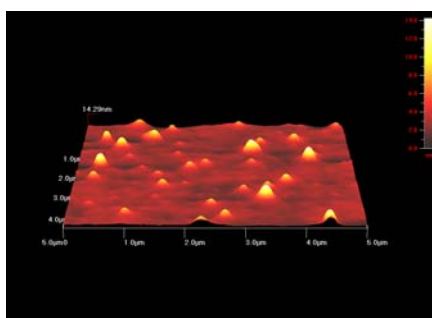
b)



c)



d)



Ek 1.12 15mg/ml PFH kaplamalarının AFM görüntüleri a)1000rpm, b)1500rpm, c)2000rpm, d)2500rpm.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : GÖRKEM MEMİŞOĞLU

Doğum Tarihi : Ekim, 1982

Yazışma Adresi : Ege Üniversitesi Güneş Enerjisi Enstitüsü

İzmir/Türkiye

Telefon : 232-3884000

Fax : 232- 3886023

e-posta : gorkem.memisoglu@hotmail.com

EĞİTİM BİLGİLERİ

Yüksek Lisans : Ege Üniversitesi, Güneş Enerjisi Enstitüsü, Enerji Bölümü,
(2008-2010)

Lisans : Ege Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, (2002-2007)

TEZLER

Yüksek Lisans : An Impedance Study On The Effect Of A Perylene Diimide
Usage In A Blue Organic Light Emitting Diodes , 2010, Danışman : Doç. Dr.
Canan VARLIKLI.

Lisans : FTIR Spektroskopisi, 2007, Danışman : Prof. Dr. Nadide

KAZANCI.

AKADEMİK PROJELER

1- Doç. Dr. Canan VARLIKLI, 'Impedance Analysis Of Aromatic Imides As Dopant At Organic Light Emitting Diodes' , 2008-2009, 12 ay, 09-GEE-009, (devam etmekte), Araştırmacı: Gökem MEMİŞOĞLU.

2- DPT, Foto-Elektronik Teknoloji Üretimleri : Organik LED Lambalar – OLED, Organik Alan Etkili Transistörler – OFET, 07DPT002 (-2008' de sonlandı).

ULUSAL SEMPOZYUM VE KONGRE KATILIMI

MEMİŞOĞLU, G., VARLIKLI, C., ICLI, S., 'The Effect of Spin-Coating Rate and Annealing Temperature on PFH Based OLEDs', 24-27 Eylül 2009. 26.

Uluslararası Fizik Kongresi, Muğla Üniversitesi. Poster.