

T.C
HİTİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YARI İLETKEN POLİMERLERDEN
ORGANİK BAZLI IŞIK YAYAN DİYOD ÜRETİMİ

Zeynep GÜNTEPE

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
Prof. Dr. Uğur Adnan SEVİL

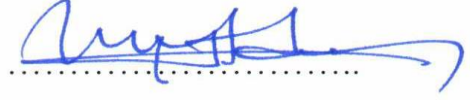
OCAK 2018
ÇORUM

Zeynep GÜNTEPE tarafından hazırlanan “Yarı İletken Polimerlerden Organik Bazlı Işık Yayan Diyot Üretimi” adlı tez çalışması 24/01/2018 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans / Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Satılmış BASAN (Başkan)



Prof. Dr. Uğur Adnan SEVİL (Tez Danışmanı)



Yrd.Doç.Dr. Hacıbayram ZENGİN



Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun 20/02/2018 tarih ve 2018/75 sayılı kararı ile Zeynep GÜNTEPE’nin Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans / Doktora derecesi alması onanmıştır.



Doç. Dr. Cengiz BAYKASOĞLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü V.

TEZ BEYANI

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını beyan ederim.



Zeynep GÜNTEPE

YARI İLETKEN POLİMERLERDEN ORGANİK BAZLI IŞIK YAYAN DİYOT ÜRETİMİ

Zeynep GÜNTEPE

HİTİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Ocak 2018

ÖZET

Bu çalışmada, elektriksel iletkenliği ve kimyasal direnci oldukça yüksek olan yarı iletken polimerlerden yararlanarak ve özellikle polianilin (PANI) sentezinde yeni bir yöntem olan buhar fazı polimerizasyonu yöntemi (BFP) kullanılarak OLED üretimi yapılmıştır. Bu yöntemde (+) yük merkezleri üretilmesinde kullanılan polimer İTO yüzeyine buhar fazı polimerizasyonu yöntemiyle (BFP) doğrudan monomerinden gerçek zamanlı olarak sentezlenerek kaplanmıştır. Bunun yanı sıra spin coating ya da çözeltiye daldırma gibi yöntemler de kullanılarak kaplama işlemi yapılmıştır.

OLED aygıtı, buhar fazı polimerizasyonu tekniği ile kaplanan organik yarı iletken katmanlar (TPD, Alq3) ve anorganik materyalin (Al) kaplanması ile karakterize edilmeye hazır hale getirilmiş ve fabrikasyonu tamamlanmıştır. İTO yüzeyine yapılan polimer kaplaması FTIR spektrometresi ve iletkenlik ölçüm sistemleri kullanılarak tespit edilmiş sonrasında İTO/KOT/TPD/Alq3/Al ve İTO/TPD/Alq3/Al konfigürasyonuna sahip OLED aygıtının elektriksel ve optiksel ölçümleri yapılmıştır. Polistiren sülfonat+Anilin karışımı ile yapılan deneyde diğer yöntemlere nazaran çok daha ince ve homojen bir yarı iletken tabaka elde edilmiş ve bu gelişme nedeniyle GE108 kaplanması ve diğer ardışık işlemler başarı ile elde edilebilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Organik Bazlı Işık Yayan Diyot, Buhar Fazı Polimerizasyonu, Yarı İletken Polimerler, Polianilin

USING SEMICONDUCTING POLYMERS PRODUCING ORGANIC LIGHT EMITTING DIODE

Zeynep GÜNTEPE

HITIT UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
January 2018

ABSTRACT

In this study, with the benefit from semiconductor polymers which has quite a lot high electrical conductivity and chemical resistance and particularly using new method of vapour phase polymerization method in the synthesis of polyaniline (PANI) for OLED production attempted. In this method polymer used in the production of (+) charge centers has synthesized and coated in real time to the ITO surface with the vapour phase polymerization method is synthesized in real time from direct monomer surface covered. And also by using of spin coating or solution dip methods, coating process is made.

OLED device prepared for characterization and fabrication completed by the vapour phase polymerization method, with the organic semiconductor layers (TPD, Alq3) and coated inorganic material (Al). Polymer coating on ITO surface determined using FTIR spectrometer and conductivity measurement systems afterwards OLED devices electrical and optical measurements are made that have ITO/KOT/TPD/Alq3/Al and ITO/TPD/Alq3/Al configuration.

As compared to other methods in the experiment with the mixture of polystyrene sulfonate+Aniline a much thinner and homogeneous semiconductor layer is obtained, and because of this development GE108 coating and other sequential processes have been successfully achieved.

Keywords: Organic Light Emitting Diode, Vapor Phase Polymerization, Polyaniline Semiconductor Polymers

TEŐEKKÖR

Çalıőmalarım boyunca engin bilgisini ve deneyimlerini benden esirgemeyen tez danıőmanım Prof. Dr. Uğur Adnan SEVİL'e teőekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca maddi manevi destekleriyle her zaman yanımda olan çok değerli aileme teőekkürü bir borç bilir ve bu yüksek lisans tezini çok sevgili aileme ithaf ederim.

Bu tez çalışmasına, MUH19004.15.001 numaralı proje kapsamında vermiş oldukları destekten dolayı, Hitit Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne teşekkr ederiz.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
RESİMLER DİZİNİ	xiv
SİMGE VE KISALTMALAR	xv
1.GİRİŞ	1
2.KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	3
2.1.Konjüge Polimerler Tarafından Işık Emisyonu	3
2.1.1.Lüminesans	4
2.1.2.Fotolüminesans (PL).....	4
2.1.3.Fluoresans	5
2.1.4.Fosforesans	6
2.1.5.Elektrolüminesans (EL)	6
2.2.Enerji Transfer Mekanizmaları	8
2.2.1.Förster enerji transferi (FRET)	9
2.2.2.Dexter enerji transferi	10
3.ORGANİK IŞIK YAYAN DİYOTLAR	12
3.1.OLED'lerin Tarihi	12
3.2.OLED Çalışma Prensibi.....	13
3.3.OLED'lerin Avantajları ve Dezavantajları	14
3.4.Cihaz Kurulumu.....	15
3.4.1.Cam/plastik substratlar (yüzeyler)	15

3.4.2.Anot malzemeler.....	15
3.4.3.Katot malzemeler.....	16
3.4.4.Yayıcı (ışık) katmanlar	16
3.5.OLED İmalatı	27
3.5.1.ITO yüzey temizleme.....	27
3.5.2.Delik transfer (PEDOT: PSS) katmanının döner kaplama ile kaplanması ve yayıcı katmanlar	28
3.5.3.Katot malzemelerinin termal buharlaşması	28
3.5.4.Kapsülleme/Giydirme	28
3.6.OLED Karakterizasyonu.....	29
3.6.1.Elektrolüminesans spektrum ve renk kalitesi	31
3.6.2.Cihaz verimliliği	31
3.6.3.Cihazın çalışma ömrü	32
3.7.OLED’lerde Bozunma	32
3.8.OLED Türleri.....	33
3.8.1.Pasif matris OLED (PMOLED).....	33
3.8.2.Aktif matris OLED (AMOLED).....	34
3.8.3.Şeffaf OLED	35
3.8.4.Kıvrılabilir OLED.....	36
3.8.5.Beyaz OLED (WOLED).....	37
3.9.OLED Uygulama Alanları	38
4.MATERYAL VE YÖNTEM.....	40
4.1.Anilin Klorür Sentezi.....	40
4.2.Başlatıcı Olarak Kullanılan Klor (Cl ₂) Gazının Sentezi	40
4.3.Karakterizasyon Teknikleri.....	41
4.3.1.İletkenlik ölçümleri.....	41

4.3.2. Işık verimi	43
4.3.3. Akım-gerilim ölçümleri (I-V)	44
4.4. METOD 1 (Saf Anilin)	45
4.4.1. Deney için gerekli malzemeler	45
4.4.2. Anilin-İTO elektronik aygıtın kurulumu	45
4.5. METOD 2 (Kloro Sülfolanmış Polietilen+Anilin Karışımı)	46
4.5.1. Deney için gerekli malzemeler	46
4.5.2. PECISO ₂ +THF çözeltisinin hazırlanması	46
4.5.3. Anilin+PECISO ₂ elektronik aygıtın kurulumu	47
4.6. METOD 3 (Viniliden Klorür-Akrilonitril Kopolimeri+Anilin Karışımı, 1/2)	47
4.6.1. Deney İçin Gerekli Malzemeler	47
4.6.2. Anilin+viniliden klorür-akrilonitril kopolimeri elektronik aygıtın kurulumu	47
4.7. METOD 4 (Polistiren Sülfonik Asit-Maleik Asit Kopolimeri+Anilin Klorür Karışımı)	48
4.7.1. Deney için gerekli malzemeler	48
4.7.2. Çözelti hazırlama	48
4.7.3. Polistiren sülfonik asit-maleik asit kopolimeri elektronik aygıtın kurulumu	48
4.8. METOD 5 (Vinil Klorür+Anilin Karışımı)	49
4.8.1. Deney için gerekli malzemeler	49
4.8.2. Çözelti hazırlama	49
4.8.3. Vinil Klorür+Anilin elektronik aygıtın kurulumu	49
4.9. METOD 6 (Polistiren +Anilin Karışımı)	50
4.9.1. Deney için gerekli malzemeler	50
4.9.2. Çözelti hazırlama	50
4.9.3. Polistiren+Anilin elektronik aygıtın kurulumu	50

5. SONUÇ VE TARTIŞMA	52
5.1.BFP ile ITO Yüzeyine Kaplanan Yarı İletken Polimerlerin Aygıt Performansına Etkilerinin İncelenmesi.....	52
5.2.FTIR Spektrumlarının Değerlendirilmesi	56
5.3.İşıma ve I-V Karakteristikleri	60
6.SONUÇ VE ÖNERİLER.....	64
EKLER.....	67
EK-1. Glove Box Sistemi,oksijensiz ortam vakumda buharlaştırma cihazı (1).....	67
EK-2. Glove Box Sistemi, oksijensiz ortam vakumda buharlaştırma cihazı (2)	67
EK-3. Aygıtların elektriksel özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan deneysel düzenek	68
EK-4. ITO/KOT/TPD/Alq3/Al konfigürasyonuna sahip OLED aygıtından elde edilen ışıma.	69
KAYNAKLAR	70
ÖZGEÇMİŞ	77

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1.Organik yarı iletkenlerde sigma ve pi bağlarının oluşumu.....	2
Şekil 2.1.Işık yayan konjüge polimerler	3
Şekil 2.2.Jablonski şeması	5
Şekil 2.3.Floresans ve fosforesans moleküllerden elektrolüminesans.....	7
Şekil 2.4.Förster enerji transfer mekanizması	9
Şekil 2.5.Vericinin soğurma spektrumu ve alıcının uyarımı spekturumunun çakışması	10
Şekil 2.6.Dexter enerji transfer mekanizması	11
Şekil 3.1.Oled'in yıllara göre kaydettiği gelişmeler.	13
Şekil 3.2.Bir OLED çalışması.....	14
Şekil 3. 3.Polimer tabanlı OLED veya PLED'in mimarisi.....	15
Şekil 3. 4.Polianilinin genel yapısı	18
Şekil 3. 5.Anilinin genel yapısı ve yükseltgenme-indirgenme ürünleri	19
Şekil 3. 6.İletken emeraldin tuzu	20
Şekil 3.7.Anilin radikal katyonunun oluşumu ve kararlı rezonans sınır formülleri	20
Şekil 3. 8.Çeşitli yükseltgenme durumlarında anilin monomeri ile büyüyen polianilin (zincirleri) arasında mümkün olabilen reaksiyonlar	22
Şekil 3.9. PAN'ın emeraldin tuzunun rezonans yapı formülleri	23
Şekil 3.10.PAN'ın bozunma mekanizması.....	26
Şekil 3.11.ITO/KOT/TPD/Alq3/Al konfigürasyonuna sahip OLED aygıtından elde edilen emisyonun uluslararası CIE standardına göre yapılan renk analizine ait sonuçlar.....	30
Şekil 3.12.OLED'de ayrılma-eşleme kayıpları (iç yansımalar)	31
Şekil 3.13.Pasif matris OLED konfigürasyonu	33
Şekil 3.14.Aktif matris OLED konfigürasyonu	34
Şekil 4.1.Dört nokta (four-probe) iletkenlik ölçüm tekniğinin şematik görünümü.....	42

Şekil 4.2. Anilin buharının BFP ile polimerleştirilmesinin deneysel gösterimi	46
Şekil 5.1. Polianiline ait numunelerin FT-IR spektrumu.....	56
Şekil 5.2. Saf Anilin için FT-IR Spektrumu	57
Şekil 5.3. Kloro sülfolanmış polietilen+Anilin karışımının FT-IR spektrumu.....	57
Şekil 5.4. Viniliden klorür-akrilonitril kopolimeri+Anilin karışımının FT-IR spektrumu	58
Şekil 5.5. Polistiren sülfonik asit-maleik asit kopolimeri+Anilin klorür karışımının FT-IR spektrumu.....	58
Şekil 5.6. Viniliden klorür+Anilin karışımının FT-IR spektrumu.....	59
Şekil 5.7. Polistiren +Anilin karışımının FT-IR spektrumu	59
Şekil 5.8. Alq3 temelli OLED'e ait ışıma ve I-V karakteristikleri (Saf Anilin).....	60
Şekil 5.9. Alq3 temelli OLED'e ait ışıma ve I-V karakteristikleri (Kloro sülfolanmış polietilen+Anilin karışımı)	60
Şekil 5.10. Alq3 temelli OLED'e ait ışıma ve I-V karakteristikleri (Viniliden klorür-akrilonitril kopolimeri+Anilin karışımı)	61
Şekil 5.11. Alq3 temelli OLED'e ait ışıma ve I-V karakteristikleri (Polistiren sülfonik asit-maleik asit kopolimeri+Anilin klorür karışımı) ...	61
Şekil 5.12. Alq3 temelli OLED'e ait ışıma ve I-V karakteristikleri (Vinilklorür+Anilin karışımı)	62
Şekil 5.13. Alq3 temelli OLED'e ait ışıma ve I-V karakteristikleri (Polistiren+Anilin karışımı)	62

RESİMLER DİZİNİ

Resim	Sayfa
Resim 2.1. Işık yayan malzemelerden lüminesans	4
Resim 3.1. Yeşil OLED modülü.	12
Resim 3.2. Akıllı telefonlar için Samsung esnek AMOLED ekran.	35
Resim 3.3. Şeffaf OLED	35
Resim 3.4. Kıvrılabilir OLED örneği a.....	36
Resim 3.5. Kıvrılabilir OLED örneği b	36
Resim 3.6. Beyaz ışık OLED paneller-Philips	38
Resim 3.7. Oled teknolojisi kullanılarak üretilmiş bir cep telefonu	39
Resim 5.1. Saf Anilin ile kaplanıp BFP ile polimerleştirilmiş film örneği	52
Resim 5.2. Kloro sülfolanmış polietilen+Anilin karışımı ile kaplanıp BFP ile polimerleştirilmiş film örneği	53
Resim 5.3. Viniliden klorür-Akrilonitril kopolimeri +Anilin karışımı ile kaplanıp BFP ile polimerleştirilmiş ITO örneği	53
Resim 5.4. Polistiren sülfonik asit-maleik asit kopolimeri+Anilin klorür karışımı ile kaplanıp BFP ile polimerleştirilmiş film örneği	54
Resim 5.5. Viniliden klorür+Anilin karışımı ile kaplanıp BFP ile polimerleştirilmiş film örneği	54
Resim 5.6. Polistiren+Anilin karışımı ile kaplanıp BFP ile polimerleştirilmiş film örneği	55

SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
λ	Dalga Boyu
Ω	Ohm
LmW	Aydınlık Verimi
$^{\circ}\text{C}$	Santigrad Derece

Kısaltmalar	Açıklama
ml	Mililitre
nm	Nanometre
g	Gram
mg	Miligram
M	Molar
V	Volt
eV	Elektron Volt
mA	Miliamper
mA/cm ²	Miliamper/Santimetrekare
Cd/m ²	Kandela/Metrekare
Cd/A	Kandela/Amper
APS	Amonyum Persülfat
PANI	Polianilin
PVC	Polivinil Klorür
THF	Tetrahidrofur
UV	Ultraviyole
PS	Polistiren
PPy	Polipirol
PE	Polietilen
PP	Polipropilen
ITO	İndiyum Kalay Oksit
HCL	Hidroklorik asit

ANCI	Anilinklorür
PET	Polietilenteraftalat
LED	Işık Yayan Diyot
OLED	Organik Işık Yayan Diyot
EL	Elektrolüminesans
PEDOT: PSS	Poli(3,4-etilendioksitiyofen) poli(stirensülfonat)
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
HTL	h + iletim tabakası (Hole transport layer)
ETL	Elektron iletim tabakası (Electron transport layer)
TPD	4,4'-Bis(fenil-m-tolilamino) bifenil
KOT	Kendiliğinden organize tek katman
Alq3	Tris-(8-hidroksikuinolato)alüminyum
EML	Emisyon tabakası (Emissive layer)
HOMO	En yüksek enerjili dolu orbital
LUMO	En düşük enerjili boş orbital

1.GİRİŞ

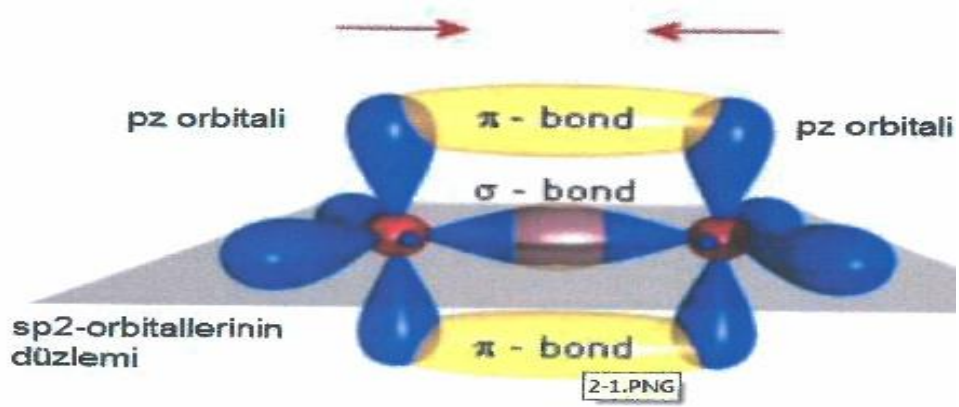
Polimerler ilk kullanımlarından beri iyi bir elektrik izolatörü olarak bilinirler. Kolay imal edilmeleri, hafiflik, elastikiyet, kimyasal inertliklerine ek olarak izolasyon kaliteleri yanında kablo kılıflama gibi çok önemli amaçlar için kullanılmışlardır.

Bununla birlikte son yıllarda polimerlerin elektriksel iletkenliğini ve diğer özelliklerini iyileştirmeyi amaçlayan yeni yaklaşımlar ve çalışmalar birçok araştırmacı tarafından yapılmaktadır. Bu araştırmacılardan Heeger, MacDiarmid ve Shirakawa birbirlerinden bağımsız olarak, yalıtkan poliasetilen filmlerin elektronik özelliklerini belirli miktarlarda Cl_2 , Br_2 , I_2 , AsF_5 v.b gazları ekleyerek incelemiş ve bu çalışmaları ile kimya alanında Nobel ödülü kazanmışlardır (C.K. Chiang, 1977).

İletken polimerlerin keşfi, yalıtkan yapıdaki konjuge polimerlere uygun katkı maddelerinin katılmasıyla iyi derecede iletkenliğin gözlenmesi mümkün olmuştur. Bu alanda gerçekleştirilen çok sayıda çalışmadan sonra, iletken polimerler elektronik teknolojinin en önemli araştırma, yatırım ve üretim malzemeleri haline gelerek oldukça geniş uygulama alanlarına sahip olmuştur.

İletken polimerlerin kimyasal yapıları incelendiğinde onları diğer polimerlerden ayıran en temel fark ana zincirleri boyunca gözlenen konjuge (yöresizleşmiş) çifte bağların varlığıdır.

Şekil 1.1'de gösterildiği gibi konjuge yapılarda gözlenen π bağları, yörüngesel çakışma ile elektronların zincir boyunca serbestçe hareket etmesine yardımcı olur (O.V. Mikhnenko, 2015). Π bağ-elektron sistemine sahip konjuge polimerler dikkate değer bir elektronik iletkenlik sağlarlar ve polimer zinciri boyunca akım, delik (+hole) türleri ve elektronlar aracılığıyla taşınır (O.V. Mikhnenko, 2015; Principles, 2004).



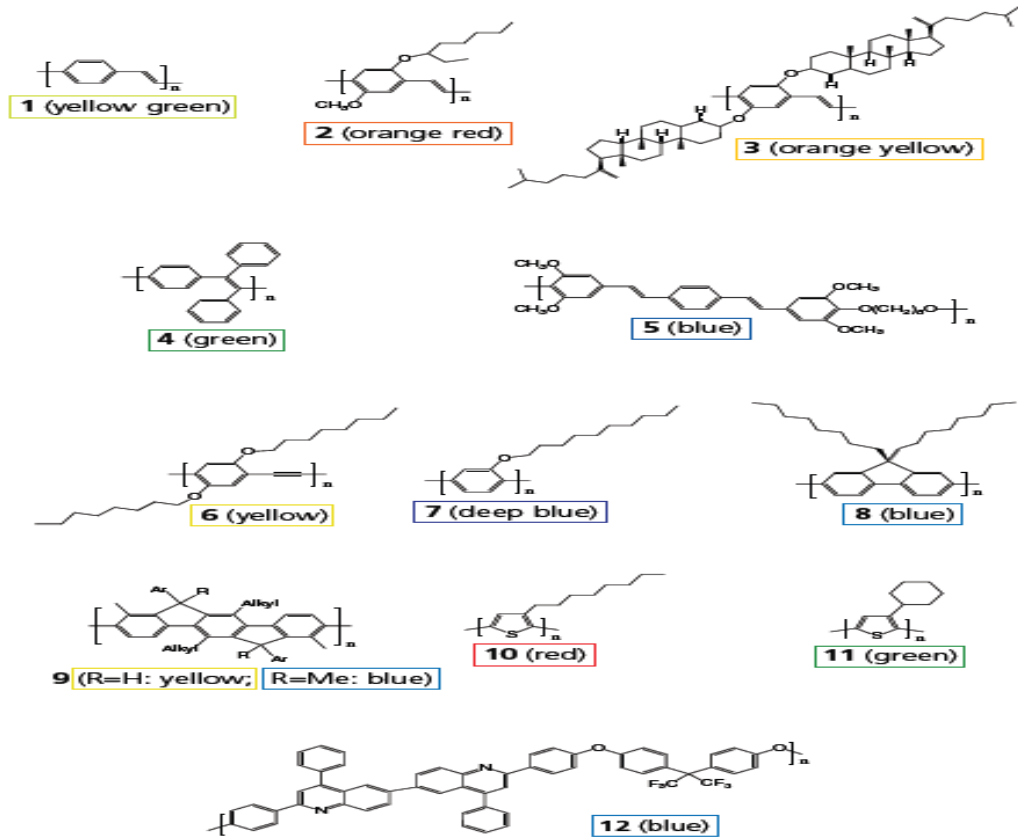
Şekil 1.1.Organik yarı iletkenlerde sigma ve pi bağlarının oluşumu.

Umut vaad eden iletken polimerlerin elektronik teknolojisinde kullanımı gün geçtikçe yaygınlaşmaktadır. Özellikle, esnek yapılu iletken polimerler, ışık yayan diyotların üretimi için faydalanılan konjüge polimerler, geleceğin aydınlatma ve görüntü teknolojisi için oldukça önemli malzemelerdir (C.R. McNeill, 2009).

2.KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1.Konjüge Polimerler Tarafından Işık Emisyonu

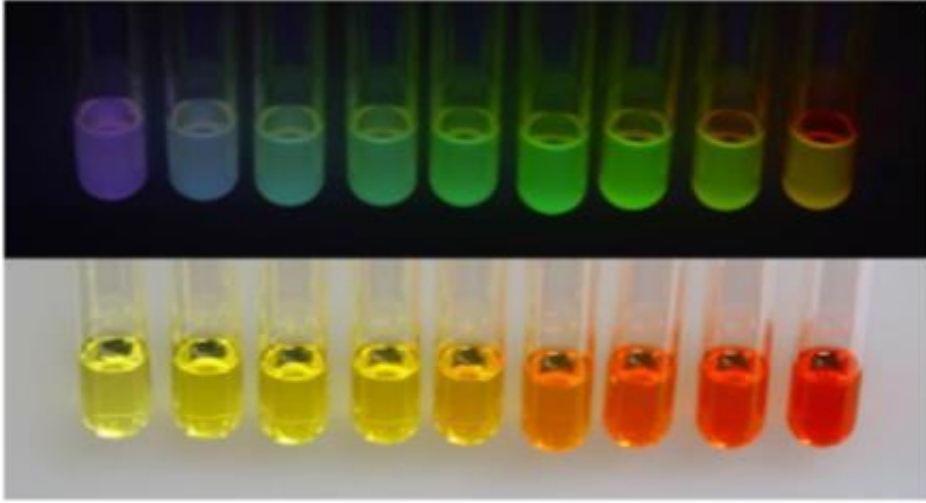
Elektronların enerji seviyesi, atomların veya moleküllerin enerji soğurumuna bağlı olarak değişmektedir. Enerji soğurumu üzerinden uyarılmış durumlar oluşturmanın birçok yolu vardır. Foton uyarımında, elektron bir fotonu soğurur ve onun enerjisini kazanır. Elektriksel uyarımda, birincil elektron bir diğer enerjik elektronun enerjisini soğurur. Son olarak termal enerji, atomun elektronlarını çarpışmaların olduğu daha yüksek bir enerjiye yükseltir. Bu nedenle, elektron kararlı yapıya ulaşmak için düşük enerji durumuna döndüğünde ışık yayılır. Eğer uyarılmış durum görünen ışık emisyonu altında parçalanırsa, buna tekabül eden emisyon lüminesans olarak adlandırılır (Electroluminescence of Polymers, 2014). Şekil 2.1’de konjüge π elektron sistemine sahip ışık yayan polimerler, yan grupları taşıyan doymuş omurgalı diğer polimerler ile de varolmaktadırlar. (Q. Pei, 2007).



Şekil 2.1. Işık yayan konjüge polimerler (Q. Pei, 2007).

2.1.1.Lüminesans

Enerjinin yenyüzyılı enerji israfı, elektriğin kıtlığı, geri dönüşümlü olmayan aydınlatma malzemeleri gibi sorunlar getirdiğinden; alışılmışın dışındaki aydınlatma sistemleri iyi bir alternatif olarak ön plana çıkmaktadır. Bu sistem ısı enerjisinden ışık üreten akkor yerine lüminesanstan faydalanmaktadır. Tungsten filament içeren klasik aydınlatma ampülleri çevre dostu değildir. Bununla beraber lüminesans ışığın hiçbir sıcak kaynak kullanmayan güzel bir formudur. Maddelerdeki elektron hareketine bağlı olarak, daha yüksek enerji düzeyinden daha düşük enerji seviyesine düşmesi ile sonuçlanır (B. Valeur,2011).



Resim 2.1. Işık yayan malzemelerden lüminesans (Nanonews,2015)

Lüminesans birçok organik ve inorganik maddelerde gözlemlenmektedir. Lüminofor örnekleri Resim 2.1.de gösterilmiştir ve birçok fiziksel işlemlerle üretilebilir (Nanonews,2015). Fotolüminesansa yol açan iki olası mekanizma: fotonların absorblanması veya elektrolüminesans olarak adlandırılan enjekte edilmiş yüklemelerin rekombinasyonundan (yeniden birleşmesi) oluşur.

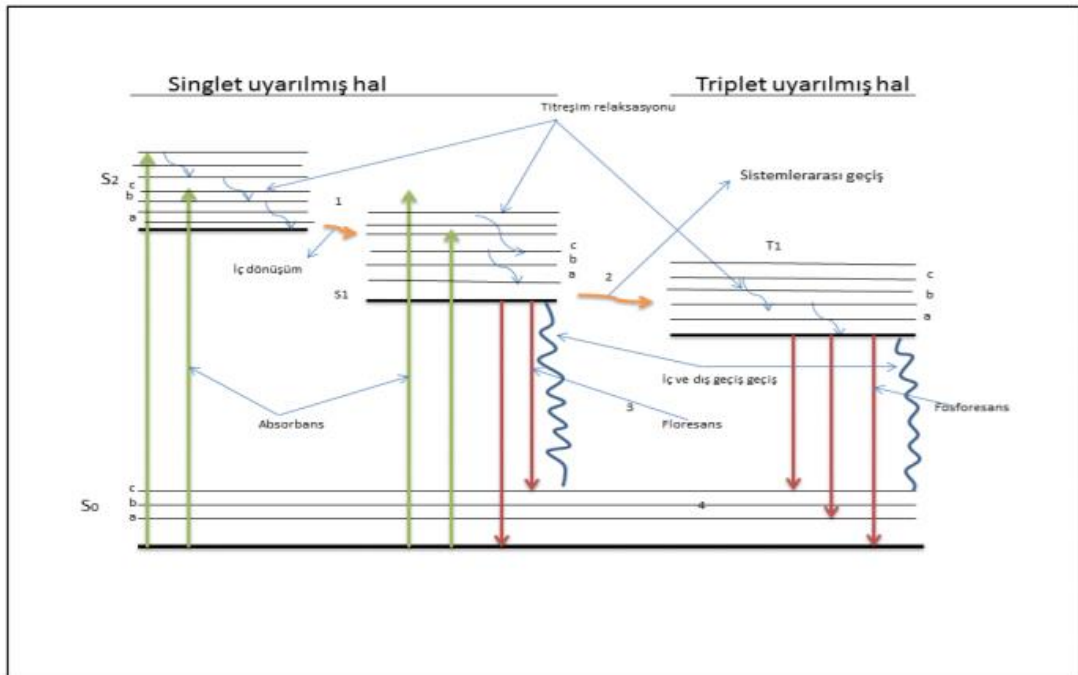
2.1.2.Fotolüminesans (PL)

Bir molekül üzerine yeterli ışık enerjisi yönlendirildiğinde fotonlar absorblanır ve sürekli uyarılma durumu oluşturulur. Sonuç olarak kararlılık seviyesine ulaşılır ve elektronlar temel seviyeye geri döner. Eğer temel seviyeye dönüş radyatif

(ışınımsal) ise, bu olay fotolüminesanstır (Principles of Fluorescence Spectroscopy,2006). Enerji kaybına bağlı olarak absorpsiyon dalga boyu emisyon (yayım) enerji konumundan daha kısadır.PL spektrumları elektronik enerji düzeylerinin belirlenmesinde avantaj olan geçiş enerjilerini gösterir.

2.1.3.Fluoresans

Fluoresans olayı elektron uyarımı olarak adlandırılan olayın sonucudur. Atomların bir seleksiyona (seçime) uğraması ultraviyole ışınlarla bağlı olurken bir foton, düşük enerji kabuğundaki elektronun yüksek enerji kabuğuna transferini başlatır. Kararlı duruma gelindiğinde düşen enerji düzeyi ek enerjiyi serbest bırakır (N. T. Kalyani,2012). Şekil 2.2’de bir lüminesent molekül tarafından bir fotonun absorblanmasına göre verilen enerji düzeyi diyagramı (Jablonski Şeması) gösterilmiştir (National Programme on Technology Enhanced Learning,2015).



Şekil 2.2. Jablonski diyagramı (Gündüz,2007)

S_0 temel halden uyarılan elektron yeterli enerji ve simetride S_1 veya daha yüksek enerji seviyelerine çıkarılabilir. Bu durumda elektron bu enerji seviyelerinden kararlı hale gelmek için tekrar temel hale dönmek isteyecektir. İşte bu olası geçişler S_0 temel hale fosferasans yaparak (F), ya da Singlet durumdan Triplet duruma geçerek ve oradan temel hale geldiğinde fosforesans yaparak geçmiş olur (P). Benzer şekilde dış

elektriksel alan ile eğer bir elektron polimere veya organik yarıiletkenine injekte edilirse, elektron LUMO enerji düzeyine çıkarılmış (uyarılmış) olur. Bu durumda elektrona enerji kazandırarak bir üst enerji düzeyine çıkarılmış olur fakat burada kararsız bir haldedir ve HOMO enerji düzeyine geri dönmek ister. Eğer elektronlar ve elektron boşlukları aynı anda materyal içerine injekte edilebilir ve oluşturulan eksitonlar, elektronların kararlı hale gelmesi için h^+ buluşması sağlanırsa kazanılan enerji ışık olarak yayınlanabilir. Işık yayan materyallerde emisyon, elektron ve hollerin kulombik etkileşimi ile oluşan ve zıt spinli olan singlet eksitonların temel enerji seviyesine dönmeleri ile oluşur. İdeal durumda injekte edilen her elektron bir h^+ ile birleşmelidir bunun anlamı aynı sayıda elektron ve h^+ injekte edildiğinde rekombinasyon maksimum olur. Bunu sağlamak için çoklu organik ve anorganik tabakadan oluşan OLED aygıtında malzemelerin çalışma potansiyelleri ya da Fermi enerji seviyeleri birbirine yakın olmalıdır (Sheats et al.,1996).

2.1.4. Fosforesans

Kararlı seviyeye ulaşma adımı bu olayda farklılık gösterir. Şekil 2.2' de gösterildiği üzere fosforesans özellikli malzeme absorblanmış enerjiyi floresans malzemedan daha yavaş olarak yeniden yayar. Zaman farklılığı engellenmiş enerji uyarımlarındaki geçişlere bağlıdır. (Basic Mechanisms of Photoluminescence, 2013). Uyarılmış triplet (üçlü) durumdaki bir molekül triplet-triplet geçişi devam ettirmeye singlet-singlet geçişten daha az meyillidir.

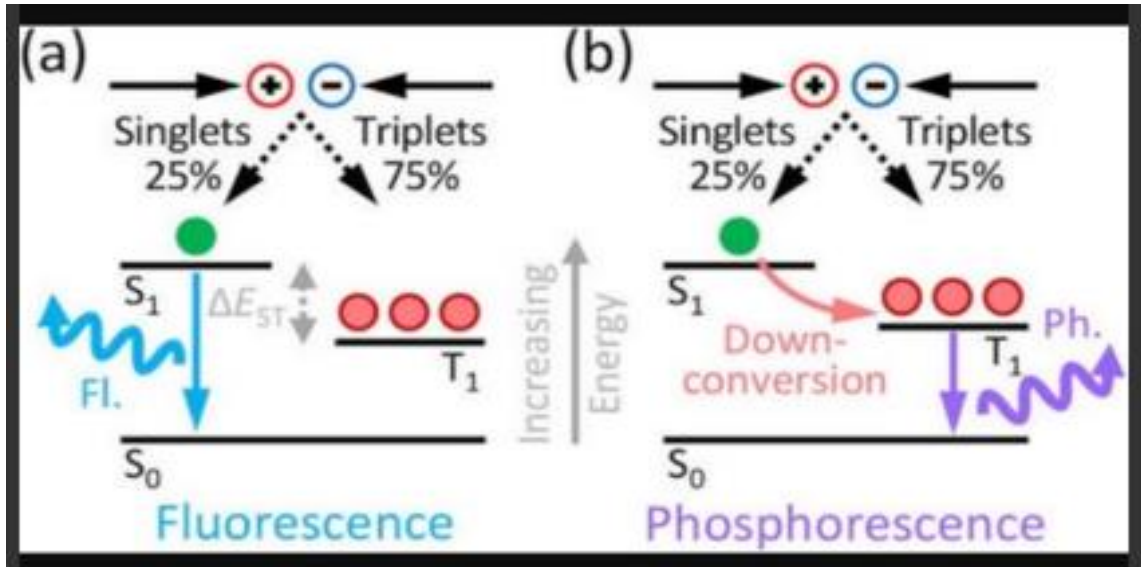
2.1.5.Elektrolüminesans (EL)

Elektrolüminesans (EL), H.J. Round tarafından Silisyum Karbür (SiC) kullanılarak 1907 yılında keşfedilmiştir. (H. J. Round,1907). Lüminesans dahili kullanılan voltaja bağlıdır. Lüminesans ise yük taşıyıcılar (elektronlar ve delikler) bir ışık kaynağı tarafından foton uyarımlıdır ve taşıyıcıların radyatif birleşiminden lüminesans emisyonu ortaya çıkar. Ancak elektrolüminesansta yüklemeler akım verme yolu ile üretildiği için performansı bir cihaz üzerinde ölçülür (C. H. Cheung,2004).

Elektrolüminesans olayı harici akım uygulandığında molekülde elektron-delik çift oluşumuna dayanır. Şekil 2.3'te gösterildiği gibidir ve Jablonsky enerji şemasının daha temel bir şeklidir. Organik moleküllerdeki temel hal/seviyesi elektriksel olarak

nötrdür ve sıfır spine (dönüşe) sahiptir. Eksitonlar (delik-elektron çiftleri) elektriksel olarak nötrdür ve temel hale dönerken kullanılan potansiyel enerjiye sahiptirler. Sıfır tura sahip eksitonlar tekli (S_0 , S_1) olarak adlandırılır ve üçlü eksitonlar (T_1) totalde bir spine (dönüşe) sahiptir. Floresans ve fosforesans emisyonlar değişik yüzdelerde eksitona sahiptirler.

Floresans ve fosforesans emisyonları (yayımları) farklı yüzdelerde uyarılma toplarlar. Floresans tekli eksiton üretim verimliliğinin %25 kısıtlamasına sahiptir. Bununla birlikte, elektrik akımından uyarım üzerine eksiton üretim oranı tekli eksitondan üçlüye (triplet) 1:3'tür. Böylelikle, fosforesans malzemeler eksiton üretim verimliliğinin %100 olduğu yüksek elektrolüminesans (EL) verimliliği için kritik öneme sahiptir.



Şekil 2.3. Floresans ve fosforesans moleküllerden elektrolüminesans.

Bu nedenle, ikinci jenerasyon organik ışık yayan diyotlar daha yüksek cihaz verimliliği için üçlü eksitonları toplayan fosforesans moleküllerden faydalanır.

2.2.Enerji Transfer Mekanizmaları

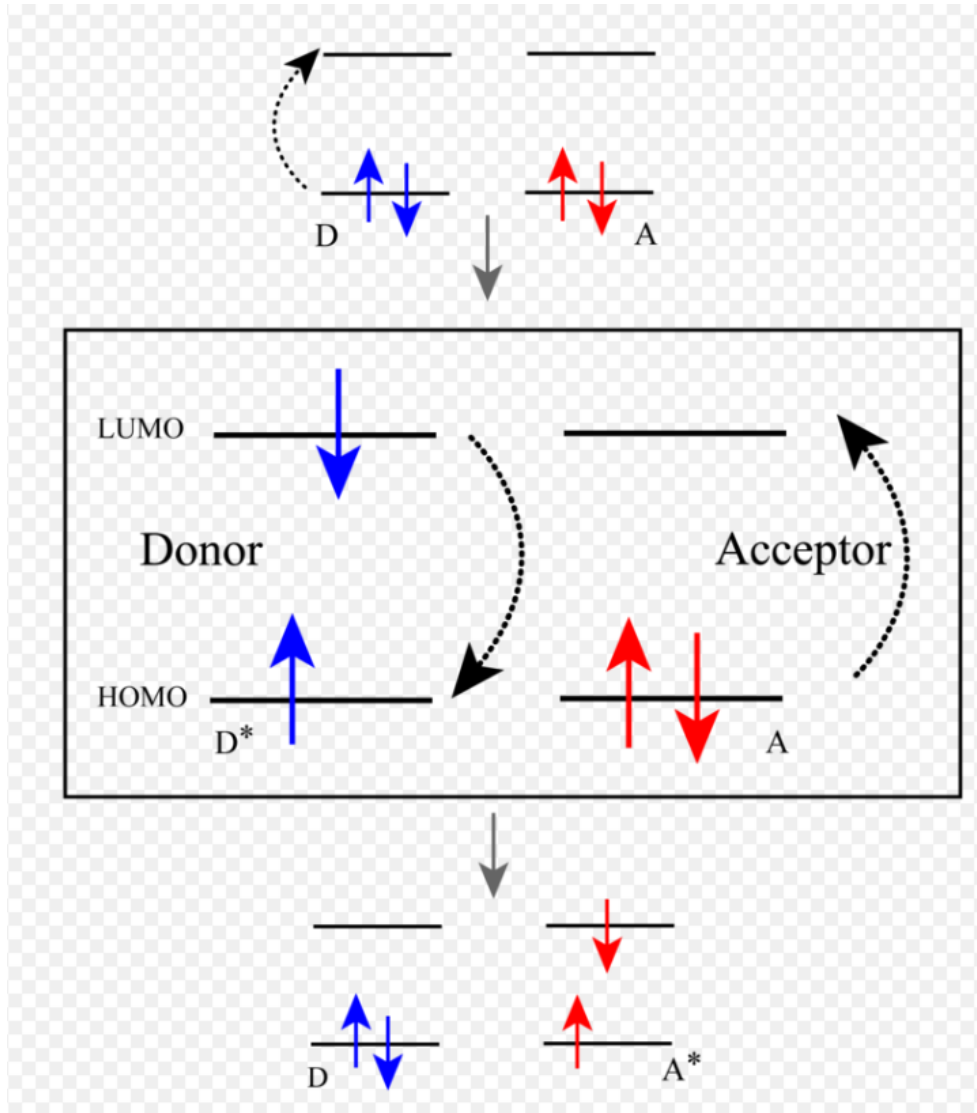
Enerji transfer olayı uyarılmış moleküllerin gevşeme boyunca izleyebilecekleri bir diğer yoldur. Bir delik-elektron çifti (eksiton) alıcı molekülden verici moleküle radyatif olmayan enerji transfer rotası aracılığıyla yer değiştirilebilir. Bu enerji transferinden sonra, verici molekül temel halde kalır ve alıcı molekül uyarılmış durumda yerleştirilir (C.Zhang,2011).Üst bant boşluğu verici malzemeler, tekli eksitonların uzun menzilli Förster rezonans enerji transferi veya üçlü eksitonların Dexter transferi aracılığıyla herhangi bir düşük bantlı alıcı malzemeye eksiton üretir (T.Förster,1948).Eksiton oluşumu enerji transfer olayında coulomb kuvvetleri sayesinde ve onun oluşumu moleküllerin üçlü (triplet) halleriyle değişkenlik gösterir. Bu haller molekül uyarıldığında üçlü (triplet) eksitonlar olarak kullanılabilir. Daha önce belirtildiği gibi, Dexter transferi bu üçlü eksitonları kullanır ve daha kısa etkileşime sahiptirler (J. Heine,2013).

2.2.1.Förster Enerji Transferi (FRET)

Förster Enerji Transferi (FRET) eksiton oluşumunu ve onun organik elektroniklerde kullanılabilirliğini analiz etmek için kullanılan bir yöntemdir (Y. Tao,2011; Y.K. Huang,2010). FRET'te, yüksek bantlı boşluk vericisi absorblanan enerjisini komşu alıcıya aşağıdaki denklemde açıklandığı gibi radyatif enerji aktarımı olmadan nakleder.

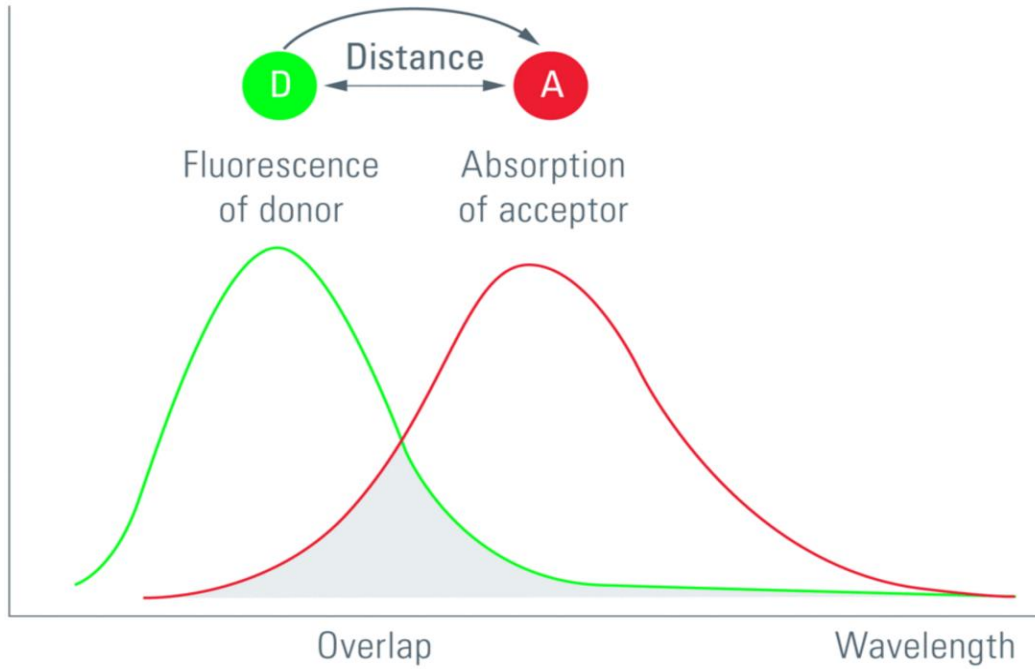


FRET mekanizması aynı zamanda Şekil 2.4' te verilmiştir. Verici malzemenin kendi eksiton enerjisini alıcıya naklettiğinde ve yükler başarılı bir şekilde yeniden birleştirildiğinde alıcı molekülden ışık yayıldığı görülebilir.



Şekil 2.4.Förster enerji transfer mekanizması.

Förster mekanizması ilkesel olarak alıcının soğurma spektrumlarının vericinin fotoluminesans spektrumlarıyla çakışması kriterlerine bağlıdır.

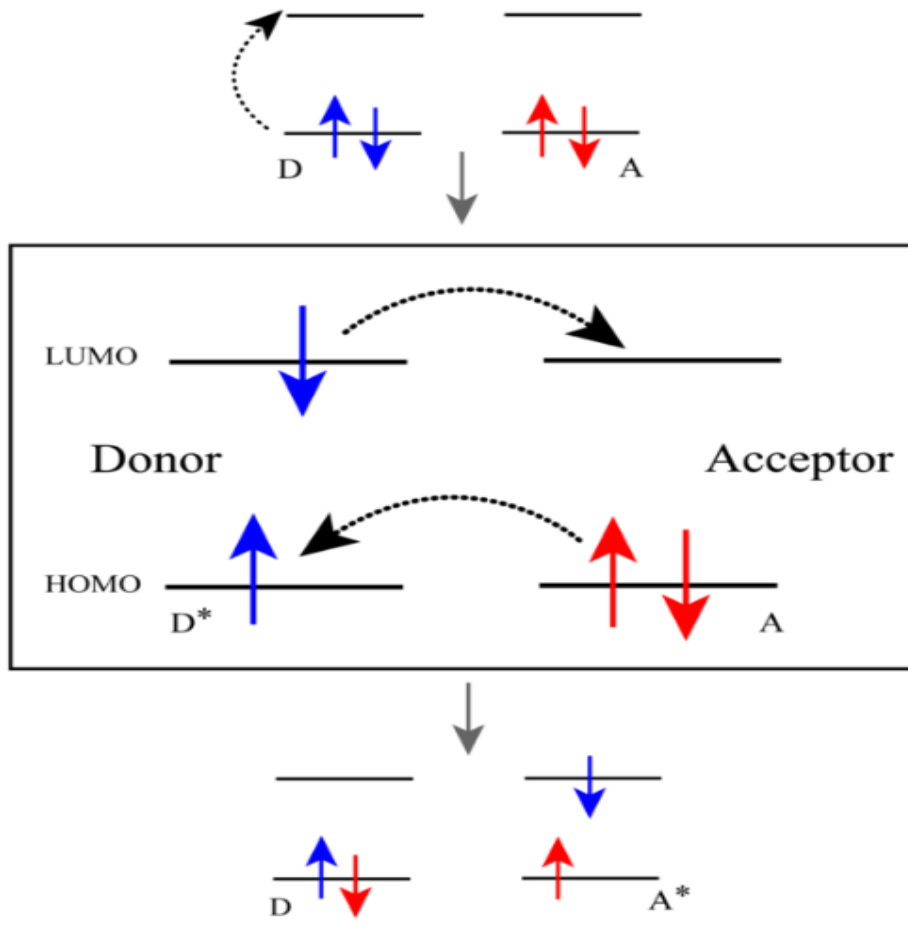


Şekil 2.5. Vericinin soğurma spektrumu ve alıcının uyarımı spektrumunun çakışması

FRET'in verimliliği aynı zamanda verici ve alıcı arasındaki mesafeye bağlıdır. Şekil 2.5'de gösterildiği gibi genellikle mesafenin 1-5 nm olduğu gözlemlenmiştir. Bu nedenle, verimli bir FRET için birçok parametre öne çıkmıştır; alıcının emisyon spektrumunun çakışması ve soğurması aynı zamanda radyatif olmayan enerji aktarımının ortaya çıktığı belirli mesafe (Förster radius) gibi (C. Berney,2003).

2.2.2.Dexter Enerji Transferi

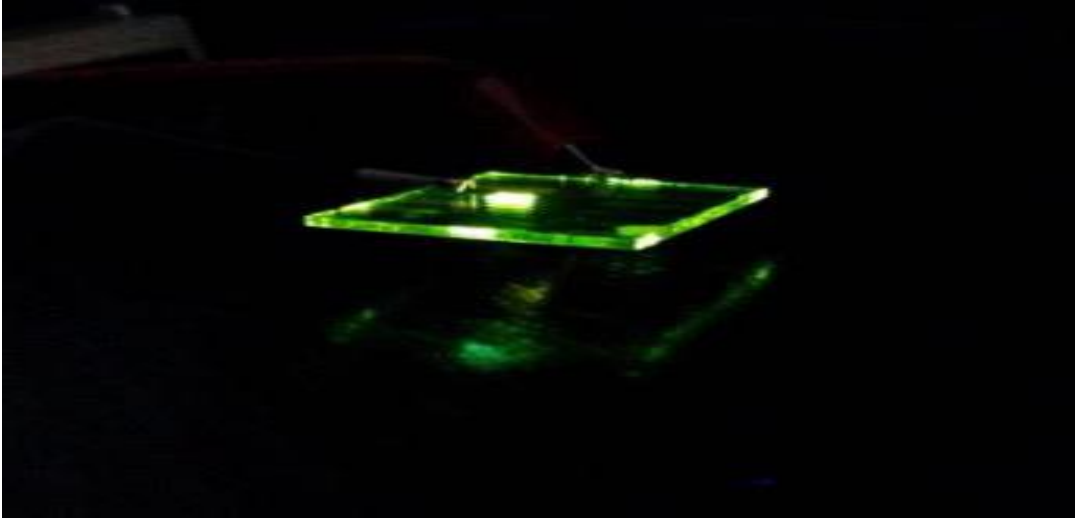
Daha önce belirtildiği ve Şekil 2.6' da gösterildiği gibi Dexter Enerji Transferi bir diğer radyatif olmayan elektron değişim mekanizmasıdır. Aktarım verici ve alıcı arasında değişilen elektronlar aracılığıyla yapılır (C.B. Murphy, 2004). Verimli bir Dexter enerji aktarımı için gerekli olan mesafe FRET'ten kısadır. Üçlü (triplet) eksitonlardan bu olayda istifade edilir ve iridyum gibi metal kompleksler üçlü (triplet) yayıcıların en yaygın örneklerindedir (S. H. Lin,1993).



Şekil 2.6. Dexter enerji transfer mekanizması.

3.ORGANİK IŞIK YAYAN DİYOTLAR

OLED iki metal arasına bir ya da daha fazla organik yarı iletken katmanın yerleştirilmesiyle hazırlanan katı bir elektronik hal cihazıdır ve gerekli görülen voltaj uygulandığında ışık Resim 3.1’de gösterildiği gibi yayılır(Organic Electronics,2006). Prensip olarak OLED’lerde yayılan ışığın özelliklerinden sorumlu yayıcı katman (EML) elektrotlar arasındadır. EML’nin artan voltaja maruz kalmasından ötürü yüksek fotolüminans kuantum verimliliği ile yüksek optiksel ve termal sabitliklerinin olması gerekir.



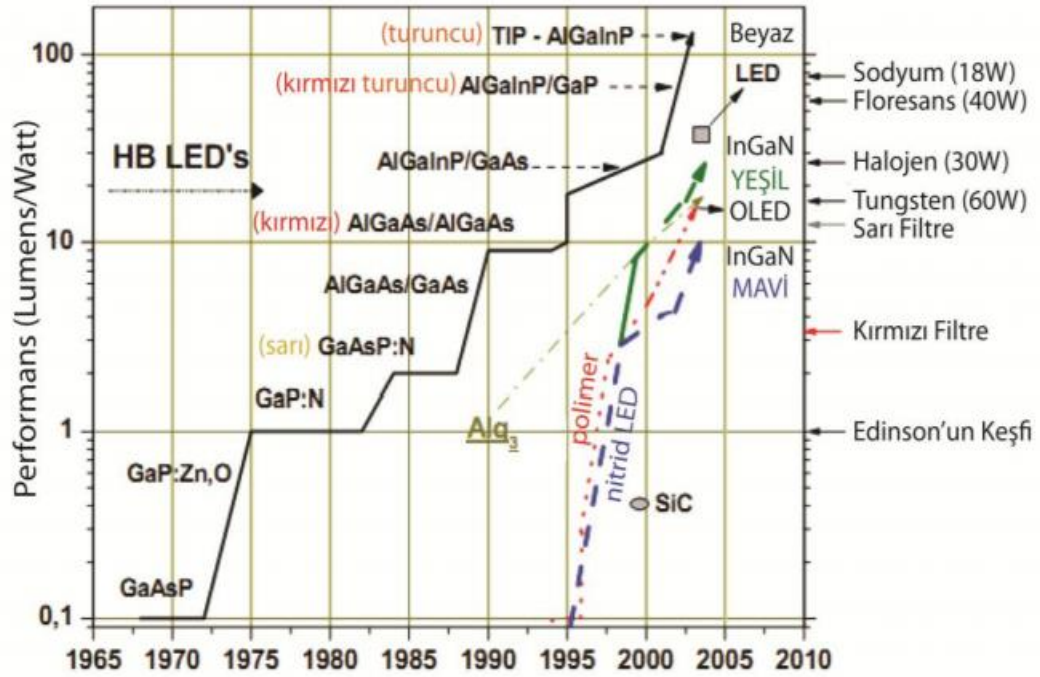
Resim 3.1.Yeşil OLED modülü.

3.1.OLED’lerin Tarihi

1987 yılında, daha önceki elektrolüminans araştırmalarında belirtildiği gibi ilk organik ışık yayan diyotlar, 10 V’den düşük voltajlarda işleyen %1 gibi çok küçük dışsal kuantum verimliliği ile ışıldayan (Alq3) esaslı ince moleküler film aygıtlar olarak kurulmuştur.

Aslında, organik moleküllerden elektrolüminans işleyen voltaj ve cihazın verimliliği düşük olsa bile ilk olarak Martin Pope ve ekibi tarafından 1963’te keşfedildi. 1990’daki geniş kapsamlı araştırmalar sonunda OLED temelli PPV de yapıldı ve bu

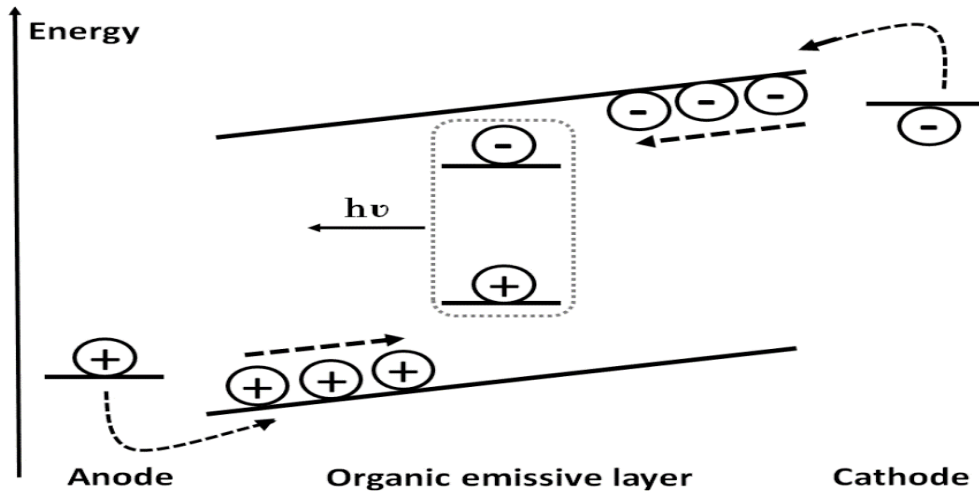
cihaz Polimer-LED veya PLED olarak adlandırıldı. Süregelen araştırmalar özellikle aydınlatma sanayisinde umut vaad edici olmuştur. OLED'lerin aydınlatma teknolojisinde yıllara göre kaydettiği gelişmeler aşağıda Şekil 3.1'de gsterildiği gibidir (Solid-State, 2012).



Şekil 3.1.Oled'in yıllara göre kaydettiği gelişmeler (Solid-State, 2012).

3.2.OLED alışma Prensibi

OLED'den ışık üretimi Şekil 3.2' de gsterilen 4 temel adımda gerçekleşir. İlk adım yük taşıyıcı enjeksiyonları (delik ve elektronlar) sırasıyla anot ve katota yerleştirilmesidir. İkinci adım kolombik çekim ile yük taşıyıcıların organik malzemelere naklidir. Daha sonra, eksitonlar (delik ve elektron çiftleri) oluşturulur. Son olarak, radyatif (ışınımsal) bozunmayla ışık yayılır.



Şekil 3.2. Bir OLED çalışması

OLED elektrotlarına uygun bir voltaj uygulandığı zaman, katotta bulunan elektronlar taşınır ve yayıcı katman bileşenlerinin LUMO enerji düzeyine yeniden eş zamanlı olarak enjekte edilir. Delikler anot tarafından enjekte edilir ve PEDOT: PSS gibi taşıyıcı ajanlar tarafından delik transferi yapılır veya PVK (Poly(9-vinylcarbazole) gibi yüksek elektron verme özelliği onları mükemmel bir delik transfer malzemesi yapmıştır. WF metalleri elektron transfer malzemeleri olarak yayıcı katman bileşenlerinin LUMO enerji seviyesi ile birlikte sahip olduğu uygun WF (İş fonksiyonu) metalinin vakyum (çekme) düzeyine yakın olmasından dolayı kullanılmaktadır. Bazı enerji bariyerleri/engelleri oluşabilir. Özellikle son derece farklı enerji seviyelerine sahip organik katmanda ve elektrotlarda olduğu gibi (Volz, 2015).

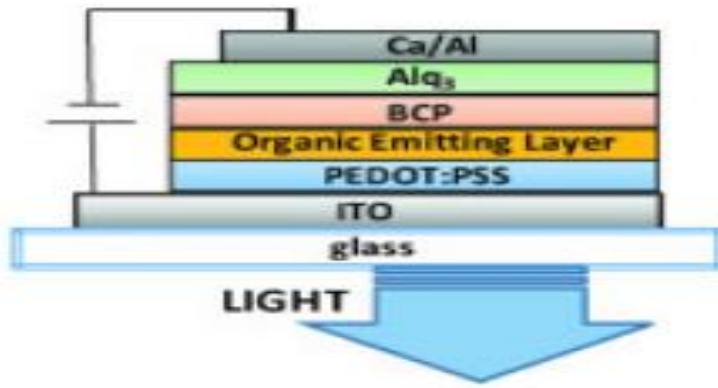
3.3.OLED'lerin Avantajları ve Dezavantajları

İnorganik cihazlara kıyasla OLED'lerin temel avantajları OLED'lerin aşırı ince, hafif, esnek ve bazı durumlarda yarı-şeffaf olması en önemli avantajlarıdır. Daha hızlı ulaşılabilen teknoloji ürünüdürler ve üretim maliyetleri daha düşüktür. Yine bu malzemelerin performansı artmakta ve diğer teknolojilere baskın gelmektedirler. Fosforlu malzeme (PHOLED)'ler temelli yeni OLED'lerdeki ilerlemeler %100'e yakın verimlilik değerlerine ulaşmaktadır (WOLEDs and Organic Photovoltaics, 2010).

OLED'lerin temel dezavantajları ise çevre koşullarına hassaslık, oksijen ve nem ile tepkimeleri ve UV ışınlarına maruz kalma gibi durumlar OLED'lerin zayıf yönleri arasında sayılabilir.

3.4.Cihaz Kurulumu

Polimer tabanlı OLED'in mimarisi Şekil 3.3'de gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Polimer tabanlı OLED veya PLED'in mimarisi.

3.4.1.Cam/Plastic Substratlat (Yüzeyler)

Alt malzemeler OLED'i desteklemektedir. Cam ve şeffaf plastikler en yaygın örneklerdir.

3.4.2.Anot Malzemeler

Anottan HTL materyaline $h+$ iyi iletilmesi için ITO cam veya esnek saydam malzemeler üzerine (mika) kaplanmaktadır. OLED ve diğer optoelektronik teknolojilerde anot materyali olarak ITO kullanımı yaygındır. 200 nm kalınlığında sahip ITO, yaklaşık olarak $10^{-3} \Omega$ dirence ve yaklaşık $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ mobilite değerine sahiptir. ITO'nun çalışma potansiyeli (Φ) 4,1 eV civarındadır ve içeriğindeki oksijen bileşeni arttıkça bu değer 5.1 eV'a kadar yükselir. (Hosokawa et al., 1995; Li et al., 1997a; Milliron et al., 2000; Nüesch et al., 2000). Bütün bu parametreler cihazın işlevini ve dayanıklılığını etkiler. ITO içerisinde, In, In₂O, InO, In₂O₃, Sn, SnO ve

SnO_2 sitokiyometrik olmayan bir karışım halinde bulunur. ITO nun çalışma fonksiyonu yükseldikçe $h+$ ler HTL materyalinin HOMO enerjisi düzeyine daha kolay bir şekilde injekte olmasından dolayı cihaz parlaklığının ve veriminin arttığı rapor edilmiştir (Shinar, 2004).

ITO dışında PEDOT: PSS saydam olması dolayısıyla OLED aygıtlarında anot olarak kullanılabilir. ITO gibi saydam olan ZnO bileşiminden iletken film oluşturulup anot elektrot olarak OLED'lerde kullanılmaktadır. Platin çalışma potansiyelinin -5,6 eV olması $h+$ iletimini kolaylaştırabilir ve ITO yüzeyine çok ince bir tabaka halinde ve saydam bir film oluşturacak şekilde kaplanarak kullanılabilir (Shinar, 2004).

3.4.3. Katot Malzemeler

Katot malzemeler, metal alaşımlar veya saf metallerdir. Malzeme seçimi elektrot ile komşu organik katman arasındaki düşen enerji seviyesinin nedeni gözönünde bulundurularak yapılır. Katot malzemeler bazı temel özelliklere sahiptirler (M. Stössel, 1999). Yüksek iletkenliğe, göreceli düşük çalışma fonksiyonuna (Φ) sahiptirler. Komşu organik katmanlarla iyi temas etmek için film oluşumu ve ıslanabilirlik önemlidir. Yüksek termal ve kimyasal kararlılık da gereklidir. Kalsiyum (Ca), magnezyum (Mg), Alüminyum (Al) gibi metaller ve onların alaşımları katot olarak kullanılır. Bu metaller toplama seviyesine yakın düşük çalışma işlevine sahip olduklarından, hava ve neme karşı özellikle dayanıksızdırlar. Katot malzemeler ışık yaymayan koyu noktaların genişlemesiyle çözünürler. Bu istenmeyen durumdan kurtulmak için çok ince bir tabaka (≤ 0.6 nm) LiF veya CsF eklenebilir (S. E. Shaheen, 1998).

3.4.4. Yayıcı (Işık) Katmanlar

Işık yayan malzemeler yani iletken polimerler yayıcı katmanlar olarak kullanılırlar. İletim katmanından farklı bir organik plastikten yapılır, katottan elektronları taşır, işte ışık burada oluşur. Yayıcı katmanda kullanılan iletken polimerlerden bazıları ve genel özellikleri şu şekildedir;

İletken polimer kavramı, kendi örgüsü içerisindeki elektronlarla yeterli düzeyde elektriksel iletkenliği sağlayan polimerler için kullanılır. Genellikle polimerler

yalıtkan ya da çok düşük elektriksel iletkenliğe sahiptirler. Konjuge yapıya sahip polimerlerde ise konjugasyon etkisi ile polimerler iletkenlik özellik kazanmaktadırlar. İletken polimerlerin teknolojide potansiyel uygulama alanı bulabilmesi bu polimerlere olan ilgiyi önemli ölçüde arttırmıştır.

İletken polimerler kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle sentezlenebilmeleri, metallere yakın elektriksel iletkenlik göstermeleri ve kolay işlenebilirliklerinden dolayı çok geniş uygulama alanına sahiptirler. İletken polimerler, düşük akım üretmeleri ve çok uzun ömürlü olmaları nedeniyle kalp pillerinde elektrot olarak kullanılmaktadır. Radyo frekansı ya da kızılötesi dalgalar, gönderilen bütün radyasyonu emdikleri için bu polimerler radar dalgalarına karşı görünmez cihazların yapımında kullanılan materyallerdir (Toppare,2003).

İletken polimerlerin ilginç özellikleri sadece kimya alanında değil fizik ve malzeme bilimi gibi diğer alanlarda da çalışan pek çok bilim adamının dikkatini çekmiştir. İletken polimerlerin kullanım alanları elektronik cihazlar, güneş pilleri, nanoyapılar, biyosensörler, ilaç salınım sistemleri, DNA sentezi, enzim tutuklama, elektrobiriktirme, fotovoltaiik cihazlar, bilgisayar yazıcıları, ışık yayan diyotlar, korozyon çalışmaları , ve şarj edilebilir pillerdir (Toppare, 2003).

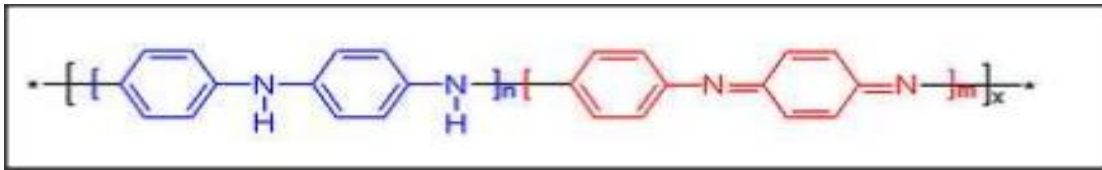
İletken polimerlerden en çok bilinen ve çalışılanlar, poliasetilen, poli(p-fenilen), polipirol, politiyofen, polianilin, polisülfürnitrat, polivinilferrosan polimerlerdir. İletken polimerler arasında polianilin (PANİ), kolay işlenebilirliği, yüksek dayanıklılığı, düşük maliyetli bir malzeme oluşu ve yüksek iletkenlik kontrolüne sahip oluşu gibi özellikleriyle, elektrokimyasal uygulamaların pek çoğunda kullanılmakta olan en gözde yarı iletken polimerlerden biridir (Sevil, 1998).

Polianilin (PANİ)

Polianilin bilinen en eski organik polimerdir. Polianilin ilk olarak 1934'de Runge tarafından hazırlanmıştır. Daha sonra Fritzsche bu polimeri anilin siyahı olarak adlandırmış ve analiz çalışmalarını başlatmıştır . Anilin siyahının ilk elektrokimyasal sentezi 1962'de yayınlanmıştır (Mohilner *et al.* 1962). Jozefowicz'in 1963-1971 yılları arasında yaptığı çalışmalar ile PAN'nin yapısı hakkında daha ayrıntılı bilgiler elde edilmiştir. 1980'li yıllarda Volkov (1983); MacDiarmid (1985) ve Genius

(1985) iletken polimerlerin incelenmesi sırasında ortaya çıkan birçok problemin aydınlatılmasında çok gayret göstermişlerdir. Ondokuzuncu yüzyıl başlarında yapılan incelemelerde polianilin dördü farklı yükseltgenme basamağı içerdiği belirtilmiştir (Green *et al.* 1912).

PAn'nın genel yapısı Şekil 3.4'de gösterildiği gibidir.

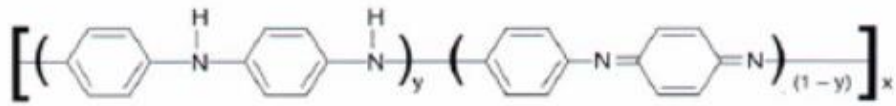


Şekil 3.4. Polianilin genel yapısı

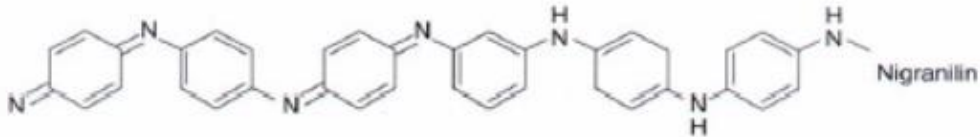
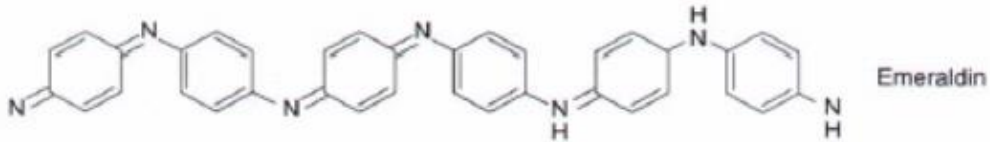
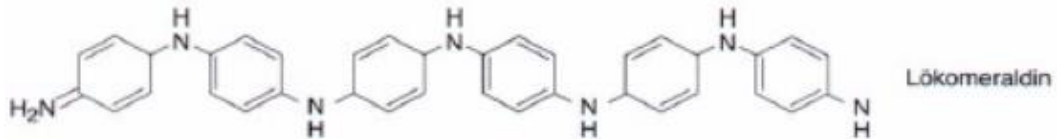
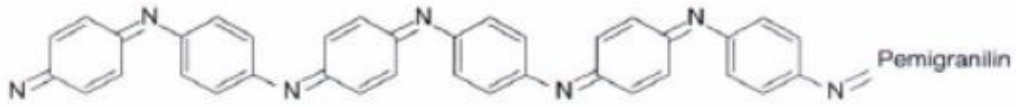
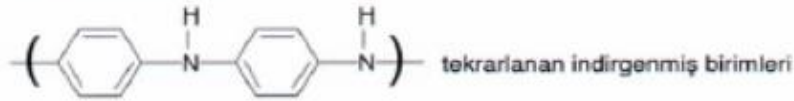
Konjuge polimerler sınıfında yer alan PAn'nın genel yapısında m indirgenmiş, n ise Yükseltgenmiş tekrar eden birimleri gösterir. Polianilin için temelde üç farklı yükseltgenme basamağı sözkonusudur. Bu yükseltgenme basamaklarının bazılarında PAn yalıtkan formundadır. Bunlar lökomeraldin ve pernigranilin olarak adlandırılır. Bunlardan başka emeraldin, protoemeraldin ve nigranilin olarak tanımlanan ara basamaklar vardır (MacDiarmid *et al.* 1987).

PAn'nin sentezindeki ürünlerden tamamen indirgenmiş yapıdaki amin ve tamamen yükseltgenmiş yapıdaki imin türlerinin yalıtkan özellik gösterdiği belirtilmiştir. (Kazanirov *et al.* 1990).

Yine bu konuda yapılan başka bir çalışmada da, kimyasal ya da elektrokimyasal yöntemle sentezlenen PAn'nın üç temel yapısı olan lökoemeraldin, emeraldin ve pernigranilin doping olmamış temel yapılarının yalıtkan olduğu vurgulanmıştır (Matveeva 1996). Bu PAn'lar çeşitli reaktifler kullanarak birbirlerine dönüştürülebilirler. PAn'nın tamamen yükseltgenmiş haline "pernigranilin", tamamen indirgenmiş haline "lökomeraldin", yarı yarıya yükseltgenmiş şekline "emeraldin" ve kısmen yükseltgenmiş şekline "nigranilin" adı verilmiştir. PAn yapısında bulunan imin azot atomlarının tamamen ya da kısmen protonlanması ile tuz yapısı oluşturabilmektedir. Aşağıda polianilin genel yapısı ve indirgenmiş-yükseltgenmiş formları olan pernigranilin, lökomeraldin, emeraldin, nigranilin yapıları gösterilmiştir (Mac Diarmid *et al.* 1987).

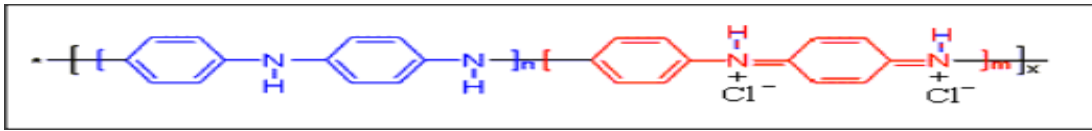


Bu yapı formülünde



Şekil 3.5. Anilinın yükseltgenme ve indirgenme ürünleri

Bununla ilgili yapılan bir çalışmada analitik saflıkta sentezlenen ve yalıtkan özellik gösteren emeraldin temel yapısındaki PAn ($\sigma = 1,0 \cdot 10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$), sulu asitlerle muamele edilerek iletken emeraldin tuzları sentezlenmiştir. Sentezlenen bu emeraldin tuzlarının iletkenliğinin de 10 S'ye kadar arttığı görülmüştür. Aşağıda iletken emeraldin tuz yapısı gösterilmiştir (Epstein *et al.* 1987).

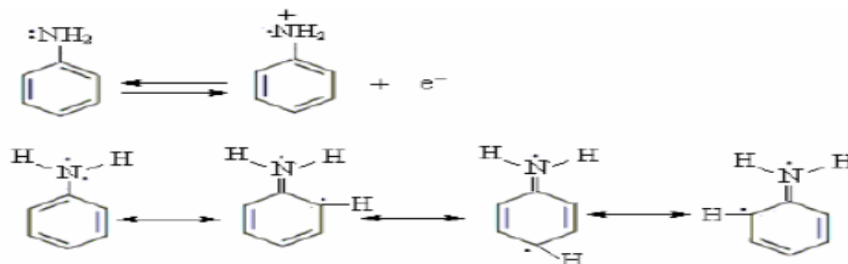


Şekil 3.6. İletken emeraldin tuzu

İletken polimerlerin çok sayıda uygulama alanı bulması, PAn'nın iyi iletken özelliğe sahip olması, çevresel kararlılığının iyi olması, çıkış maddesi olan anilinin diğer iletken polimerlerin çıkış maddesine göre ucuz olması ve sentezinin kolay olması PAn üzerine yapılan çalışmaların artmasına neden olmuştur.

Polianilin Polimerleşme Mekanizması

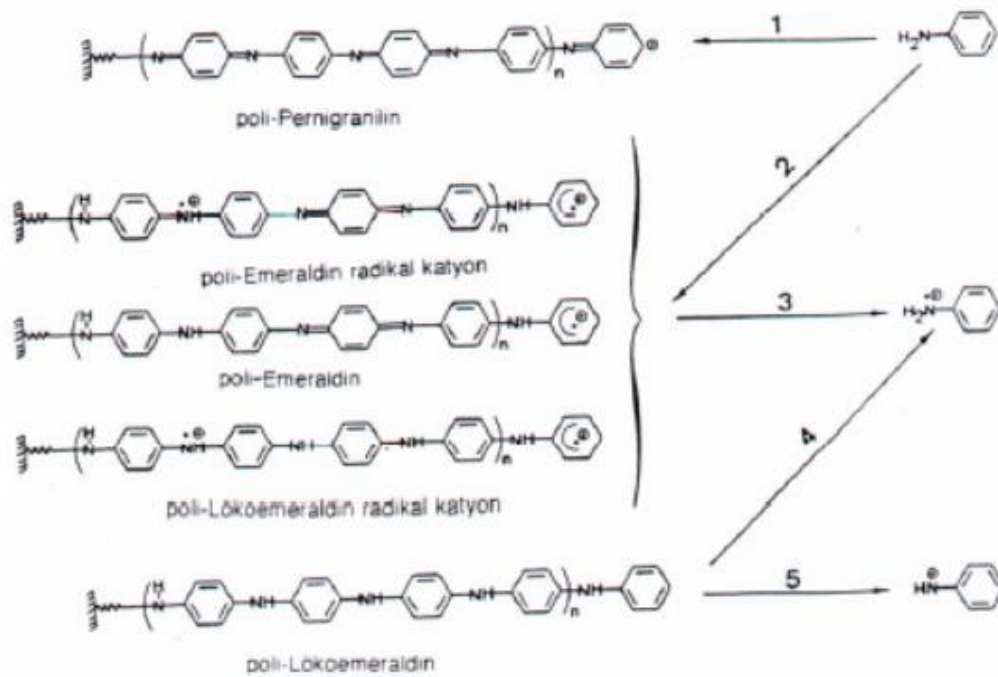
Polianilin ile ilgili literatürde yer alan çalışmaların çoğunluğunun anilinin polimerizasyon mekanizmasının aydınlatılmasına yönelik olduğu gözlenmiştir. Bunun nedeni yükseltgenme basamaklarındaki materyalin yapısı, redoks mekanizması, elektronik ve iyonik iletme mekanizmaları, doping iyonlarının, protonların ve solvasyonun rolünün ne olduğu konusundaki soruların tam olarak anlaşılmasından kaynaklanmaktadır. Polianilin özellikleri ile ilgili ayrıntılı bilgiler modern fizikokimyasal, elektrokimyasal ve spektroskopik metodlar kullanılarak yapılan son incelemelerle elde edilmiştir. Bu sonuçlardan elde edilen bilgiler, anilinin polimerizasyonu için bir mekanizma teklif etmek ve polimerizasyon sırasında oluşan ürünlerin yapısının aydınlatılmasında kullanılmıştır. Polianilin oluşum reaksiyonunda ilk basamak, anilin moleküllerinin yükseltgenerek radikal katyon oluşturmalarıdır (Şekil 3.7). Bu radikal katyonun oluşumu ortamın pH'ından bağımsızdır (Genies *et al.* 1990).



Şekil 3.7. Anilin radikal katyonunun oluşumu ve kararlı rezonans sınır formülleri

İlk basamakta oluşan radikal katyon hızlı bir şekilde para pozisyonundan büyüyen zincirlerle polimeri oluşturmaktadır. (Mohilner *et al.* 1962, Sasaki *et al.* 1986, Gospodinova *et al.* 1995). Bu şekilde oluşan radikal katyon da hızlı bir şekilde elektrokimyasal veya reaksiyonlarla para pozisyonundan büyüyen zincirlerle polimeri oluşturur (Mohilner *et al.* 1962, Sasaki *et al.* 1986, Kitani *et al.* 1987, Duic and Mandic 1992, Gospodinova *et al.* 1995). Oluşan radikal katyonun para pozisyonunda birleşmesinden ara ürün olarak paminodifenilamin (PADPA) oluşmaktadır. PADPA'nin yükseltgenmesi ile radikal katyon oluşmakta, buradan da tetramer, oktomer oluşmak suretiyle emeraldinin temel yapısı ortaya çıkmaktadır. HCl, H₂SO₄, HClO₄ ve HBF₄ ortamlarında gerçekleştirilen anilin polimerizasyonunun başlangıç basamağında ara ürün nitrenyum katyonunun rol aldığı spektroelektrokimyasal ölçümlerle gösterilmiştir. Bu çalışmada monomerin yükseltgenme pik potansiyelinin artması ile reaksiyon dengesini dikatyon C₆H₅NH₂²⁺ ve daha sonra nitrenyum katyonu C₆H₅NH⁺ oluşumuna doğru kaydırmıştır. Düşük potansiyelerde radikal katyon miktarı yüksek, nitrenyum katyon miktarı düşük olduğu için lineer polianilin elde edilebilmektedir. Çünkü ortamda nitrenyum katyonu derişimi artması durumunda nitrenyum katyonunun aktifliği anilin, polianilin ve su moleküllerinden daha yüksek olduğu için yan reaksiyonların olma olasılığını arttırdığı belirtilmektedir. Sonuç olarak lineer yapıda polianilin elde etmek için sistemdeki nitrenyum katyonu derişiminin azaltılması gerektiği belirtilmiştir (Lapkowski 1990).

Watanabe *et al.* (1989), yaptıkları çalışmada asidik ortamda anilin elektrokimyasal yükseltgenmesini şu mekanizma ile açıklamışlardır. Asidik ortamda anilin amin yapısının diimin yapısına yükseltgendiği ve diimin yapısının yükseltgenmesiyle de N üzerinde bir radikal katyon oluşmaktadır. Bu oligomer aminlerin radikal katyonlarının birleşmesi ile yükseltgenmiş yapı yani diimin yapısına sahip emeraldin yapısı elde edilmiştir. Yine sulu sülfürik asit çözeltisinde anilin Pt elektrot üzerinde anodik yükseltgenmesinin serbest radikal mekanizması ile ilerlediği ve oluşan son ürünün oktamer emeraldin olduğu ileri sürülmüştür. Bu mekanizma başlangıçtaki yük transfer basamağının kinetik parametrelerinin ölçümüne dayanılarak teklif edilmiştir (Mohilner *et al.* 1962).



Şekil 3.8. Çeşitli yükseltgenme durumlarında anilin monomeri ile büyüyen polianilin (zincirleri) arasında mümkün olabilen reaksiyonlar

Mekanizmalar şu şekilde sınıflandırılabilir:

- a) Anilin monomerinin nükleofilik katılma reaksiyonu (mekanizma 1 ve 2)
- b) Radikalik katılma reaksiyonu (mekanizma 3)
- c) Anilin monomerinin iki yükseltgenmiş yapısında elektrofilik katılma reaksiyonu (mekanizma 4 ve 5)

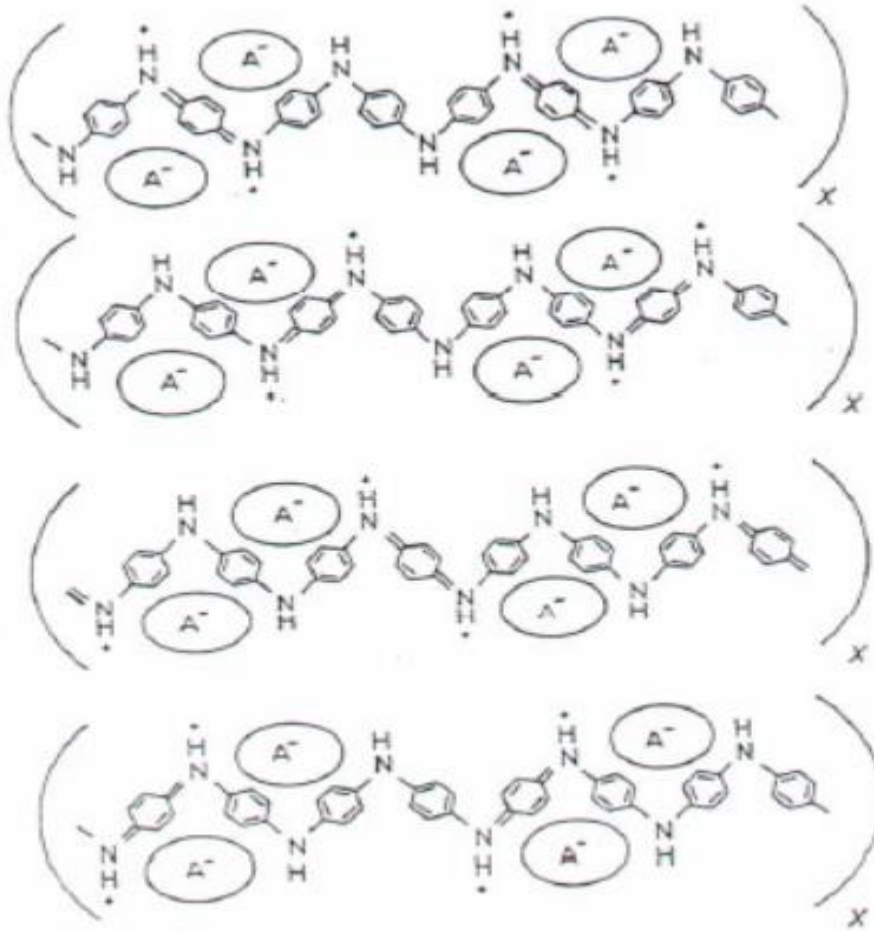
1. ve 2. mekanizmaların reaktiflikleri, 3., 4. ve 5. mekanizmaların reaktifliklerinden daha düşüktür. Çünkü, polimerin yük yoğunluğu, monomere göre daha fazla delokalize olmuştur. Bu 1. ve 2. reaksiyonların; 3. 4. ve 5. reaksiyonlardan kinetik olarak daha yavaş yürüdüğünü gösterir.

Polianilin'in iletkenlik mekanizması

Son zamanlarda yapılan çalışmalar, PAN'ın iletkenlik mekanizmasının poliasetilen ve polipirol gibi iletken polimerlerinkinden farklı olduğunu ortaya çıkarmıştır. PAN'ın tekrarlanan birimlerindeki proton ve elektron sayılarının farklılığı iletkenlik mekanizmasında oldukça önemli yer tutar. Wenk (1986), önerdiği iletkenlik

mekanizmasında, yarı-kinon yapısında radikal kasyonların disproporsiyon reaksiyonlarına uğradıklarını ve bunların iletkenlik artışından sorumlu olduklarını belirtilmiştir. PAN'ın emeraldin tuz yapısının yüksek iletkenlik göstermesi ve yüksek kararlılığa sahip olması, polimer zincirindeki π -bağı elektronlarının lokalizasyonundan kaynaklanan dört ayrı rezonans formülü ile gösterilebilmesinden kaynaklanır (Huang *et al.* 1986).

İletkenlik mekanizmasını gösteren bu rezonans formülleri Şekil 3.9'da gösterilmiştir.



Şekil 3.9. PAN'ın emeraldin tuzunun rezonans yapı formülleri (Huang *et al.* 1986)

Anilin/yükseltgen oranının PAN'nın elektriksel iletkenliğine etkisi çok düşüktür. Ancak oluşan polimer verimi bu orana bağlıdır. An/Ox oranı düştükçe PAN verimi düşmektedir. Bu durum yüksek oksidant derişiminde su ve metanolde çözünür büyük

miktarda oligomer oluşumu ile açıklanır (Cao *et al.* 1989). Polimerin iletken olması emeraldin baz ve emeraldin tuz formlarının karışımlarında görülmektedir. Monomerin oksidant oranı 0,5'den büyük olduğu durumlarda sentezlenen PAn'nın emeraldin tuzu olarak bilinen yeşil renkli formunun iletkenliği yüksektir. Bu durumdaki polimer zinciri kısmen yükseltgenmiş ve protonlanmıştır. Eğer oksidant konsantrasyonundan daha büyük olursa oksidantın fazlasının bulunduğu ortamda polimer zinciri tamamen yükseltgenir ve PAn'nın mor renkli iletken olmayan pernigranilin formu oluşur.

Polianilin'in iletkenliğine etki eden faktörler

PAn'ın iletkenliğini etkileyen faktörler şunlardır: Sıcaklık, nem, dopant etkisi, pH ve polimerin su içeriğine bağlıdır.

Sıcaklık

Metallerde ve metalik iletkenlik gösteren maddelerde sıcaklık artışı ile iletkenlik azalırken, yarı iletkenlerde ise keskin bir artışa sebep olur. PAn'ın termal yöntemle dopant anyonu uzaklaştırılarak iletkenliğin zamanla değişimi incelendiğinde iletkenliğin azaldığı yani metalik karakterde olduğu belirlenmiştir (Matveeva *et al.* 1994). H₂SO₄, HCl, H₃PO₄ ve HCOOH gibi asitlerle doping edilmiş PAn tuzları 150 °C ile 375°C aralığında ısıtılmış ve oda sıcaklığına kadar soğutulması sırasında PAn'ın iletkenliklerinde 10'un katları kadar önemli azalmalar görülmüştür (Palanaippan and Narayana 1994). Yapılan başka bir çalışmada, anilin H₂SO₄ ile doping yapılarak hazırlanan PAn'ın -13°C ile +2 °C aralığında iletkenlik ölçümleri yapılmış, -6 °C'a kadar iletkenlikte artış olduğunu, -6 °C'dan +2 °C'a kadar ise iletkenlikte keskin bir azalma olduğu gösterilmiştir (Lux,1994). Düşük sıcaklıktaki polimerizasyonda, uzun konjugasyonlu filmler elde edilmektedir ve bunlar yüksek iletkenliğe sahiptir (Bhadani, 1993). Genel olarak düşük sıcaklıkta hazırlanan PAn, hidroliz gibi yan reaksiyonların engellenmesinden dolayı iyi iletkenlik gösterir. Yüksek sıcaklıkta, hidroliz gibi yan reaksiyonlar meydana gelir ve polimerizasyon karışımında artan yan ürünler düşük iletkenliğe neden olur .

Nem

Sentezlenen PAN yapısında absorplanmış nem, iletkenlikte önemli bir parametredir (Syed and Dinesan 1991). PAN sentezinde, polimerin yapısında su absorplanması proton alışverişinde iletkenliğe yardımcı bir unsurdur. ¹H-NMR çalışmaları ile PAN'ın yapısında absorplanmış su miktarı belirlenmeye çalışılmıştır (Nechtschein *et al.* 1987). Polimerin katı fazı ile hareketli su fazı arasındaki proton değişimi gösterilerek, bu olayın elektron atlamasına yardımcı olduğu ve bunun sonucunda iletkenliğin sağlandığı önerilmiştir. İletkenliğe su buharının etkisi de, sulu ortamda sentezlenen PAN'ın emeraldin tuzunun absorpladığı nem miktarının, standart vakum tekniği uygulanarak uzaklaştırılması ve iletkenliğinin ölçülmesi ile araştırılmıştır. PAN sürekli vakum uygulanarak kurutulmuş ve iletkenliğinin 10 saatte 12 S cm⁻¹'ye, 60 saat sonunda ise 4,0 S cm⁻¹'ye düştüğü görülmüştür. Böylece vakum altında sürekli su kaybeden PAN'ın iletkenliğinde önemli azalmalar olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca su buharı basınçlarına maruz bırakılan PAN'ın protonlanması ile iletkenliğinde artışlar görülmüştür (Nechtschein and Travers 1987).

pH etkisi

PAN'nın iletkenliği ortamın pH'ına bağlıdır. pH'ı 3'den büyük olan çözeltilerden elde edilen polimer iletken değildir. Ortamın pH'ı arttıkça iletkenlikte azalmaktadır. PAN'nın sentezi için ortamın asidik olması gerekir. Çünkü pH azaldıkça polimerizasyon hızı artmaktadır. Bu sentez iletken PAN oluşumuyla sonuçlanmaktadır. Mac Diarmid *et al.* (1985), çalışmalarında polimerin sentezlendiği ortamın pH'ının, polimerin iletkenliği üzerine kuvvetli etkisine dikkat çekmiştir. Sentezlenen PAN'nın iletken olması için gerekli koşul, sentez ortamının pH'ının düşük olmasıdır.

Ortamın artan pH'ının etkisi ile protonlanma derecesi artmakta bu da PAN'nin yalıtkan formundan iletken formuna geçişte önemli rol oynamaktadır. Protonlamanın iletkenliğe katkısı politiyofen ve polipirol gibi diğer iletken polimerlerde gözlenmez. PAN'daki bu davranışın üç önemli sebebi vardır:

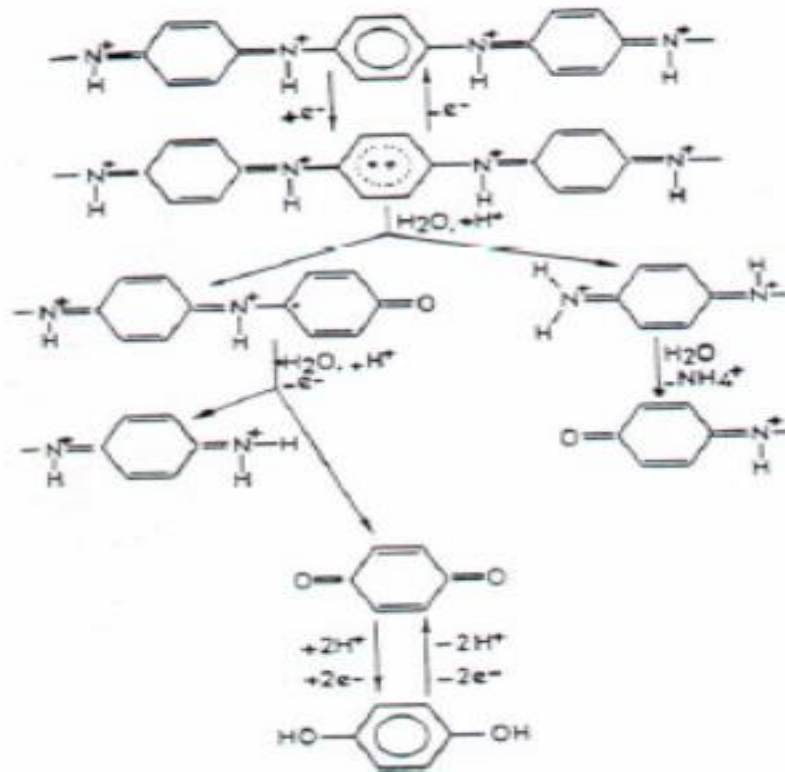
- i) PAN'daki yük dağılımı simetrik değildir. İletkenlik bandları tamamen asimetrik dağılım gösterdiğinden, iletkenlik bandı merkezlerinde band boşlukları oluşmaz. ii) Halkadaki C atomları ile N atomları π bağı elektron dağılımlarına yardımcı olan önemli etkenlerdir. Bu konfigürasyon diğer iletken polimerlerinkinden farklıdır.

Örneğin polipiroldaki heteroatomlar π bağı oluşumuna yardımcı olmazlar. iii) PAn'daki polimerin elektronik yapısı, elektron sayıları veya proton sayılarının değişmesi ile değişebilmektedir (Syed and Dinesan 1991). PAn'ın protonlanması, iç redoks reaksiyonları ile elektronik yapının yeniden düzenlenmesine ve polaronik yapıda radikal katyonlarının veya bipolaron yapıda dikatyonların oluşmasına neden olmaktadır.

PAn'ın kimyasal ve elektrokimyasal yöntemle yükseltgenerek sentezlenmesi sırasında iki farklı türde ürünler oluşabilir.

i) Redoks reaksiyonu ya polimer zincirinde değişikliğe ya da bozunma olmadan tersinir amin-imin türünde ürünlerin oluşumuna sebep olabilir.

ii) Redoks reaksiyonu sonucunda polimer zinciri kırılarak, oluşan ürünlerin hidrolizi sonucunda kinon türünde yan ürünler oluşabilir. Polimerleşme esnasında kinon türünde ürünlerin oluşması da PAn'ın iletkenliğinde azalmalara sebep olmaktadır.



Şekil 3.10.PAn'ın bozunma mekanizması (Genies *et al.* 1990)

Dopant etkisi

Polaron türlerin bipolaron türlere geçişinde dopant anyonunun yapısı etkili olduğundan, PAn'nın sentezinde dopantın rolü büyüktür. PAn'nın oluşma hızı anyonun kuvvetliliğine bağlıdır. Polimerin oluşma hızının $\text{HSO}_4^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{ClO}_4^-$ sırasına göre azaldığı tespit edilmiştir (Duic *et al.* 1992). Farklı dopant anyonun ve polimerizasyon sıcaklığının aynı sentez koşulları altında polimer verimine ve iletkenliğe etkisi üzerine yapılan çalışmada DBSA anyonunun önemli ölçüde PAn'nın iletkenliğini etkileyebildiği gözlenmiştir. Dop edici maddelerin türü ve konsantrasyonunda, iletken polimerlerin iletkenliğini etkileyen önemli faktörlerdendir. PAn'ın doping işleminde iki farklı mekanizma ileri sürülmektedir (Matveeva, 1996). Birincisi redoks dopingi, ikincisi ise asit dopingidir. Redoks dopingi, protonlanma etkisi ile beraber yürür ve emeraldin temel yapısı için polimer zincirinde yük taşıyıcıların hareketliliği ile ortaya çıkan iletkenlikte 10'un katları kadar artışa sebep olabilen bir faktördür. Asit dopingi ise, kuvvetli anorganik asitler kullanılarak emeraldin temel halinin emeraldin tuzuna dönüştürüldüğü ve bu olaya eş zamanlı olarak polimer zincirinin bileşiminin değiştiği bir işlemdir. Bu durum, emeraldin temel yapısı ile diğer iletken polimerlerin redoks dopingi arasındaki önemli bir farktır. Asit dopingi, polimer zincirindeki elektron sayılarında herhangi bir değişiklik olmadan gerçekleşir ve protonlar polimer zinciri üzerinde tutunurlar. Başka bir deyişle, asit dopingi emeraldin temel yapısındaki polimerin kimyasal yapısını, emeraldin tuzuna dönüştürür.

3.5.OLED İmalatı

3.5.1.ITO Yüzey Temizleme

ITO yüzeyi cihaz imalatında en kritik adım olduğundan birçok temizleme aşamasına maruz kalmaktadır. Temizliğin ilk adımında sulu ve organik solventlerden istifade edilir. Daha sonra kalan kontaminasyonları (artık maddeler) yüzeyden taşımak için ya oksijen plazma ya da UV ışınlama teknikleri kullanılır. ITO yüzeyi temizlik adımlarından oldukça etkilenmektedir. Bundan dolayı ilk temizleme süreci oksijen ve plazma gücü daha detaylı bir hassasiyete gereksinim duyar.

3.5.2.Delik Transfer (PEDOT:PSS) Katmanının Döner Kaplama ile Kaplanması ve Yayıcı Katmanlar

PEDOT: PSS katmanı 3 fonksiyonu icra eder (J.H.Cook,2014).ITO yüzeyini pürüzsüzleştirerek yayıcı tabakanın iyi kalitede kaplamasına yardımcı olur, ITO nun HOMO enerji seviyesiyle uyumlu çalışma işleviyle (iş fonksiyonu) delik taşıma özelliğine sahiptir ve HOMO seviyesinin yayıcı katmanıdır. PEDOT: PSS kaplaması ITO yüzeyinin çok temiz ve hidrofilik olduğu garanti edildikten sonra yapılır. PEDOT: PSS' nin ITO yüzeyine temas açısı oksijen plazma uygulamasının ardından büyük oranda azalmıştır. En iyi performans için, PEDOT: PSS sıcak bir plakada tavlanmalıdır. PEDOT: PSS uygulamasından sonra, ışık yayan polimer filtrelenir ve uygun bir solventle çözünür. Kaplama oksijen içinde ve nem geçirmez Glove Box Sistemi'nde yapılır. Dönme oranı ve solvent seçimleri ise bu adımda kritiktir. AFM (Atomik Kuvvet Mikroskobu) çalışmaları, toluenden daha etkili bir uçucu solvent olan kloroform yayıcı katmanın, daha fazla film kalınlığı sağladığını göstermiştir.

3.5.3.Katot Malzemelerinin Termal Buharlaşması

Metallerin buharlaşması aynı zamanda yüksek vakumlu Glove Box sistemlerinde gerçekleştirilir. Ca/Al (20 nm/80 nm) metallere bu aşamada istifade edilir. Düşük çalışma işlevine (iş fonksiyonu) sahip olduğundan kalsiyumdan katot olarak faydalanılır. Nem ve oksijene karşı hassaslığından dolayı, Alminyum (Al) metali de, cihazı bozulmalardan sakınmak ve korumak için buharlaştırılır (Transparent Conducting Thin Films,2013). Yüksek vakumlama sistemlerinde, metaller düşük sıcaklıklarda buharlaştırılır ve böylece kullanılan polimerler zarar görmezler.

3.5.4.Kapsülleme/Giydirme

Hazırladığımız OLED cihazını ömür boyu kullanabilmek, cihaz imalatı içinde en önemli aşama olmuştur. Metalleri arındırdıktan sonra, cihazın aktif alanı epoksi kaplı bir cam kapakla oksijen (O₂) ve neme maruz kalmasını diye kuşatılır.

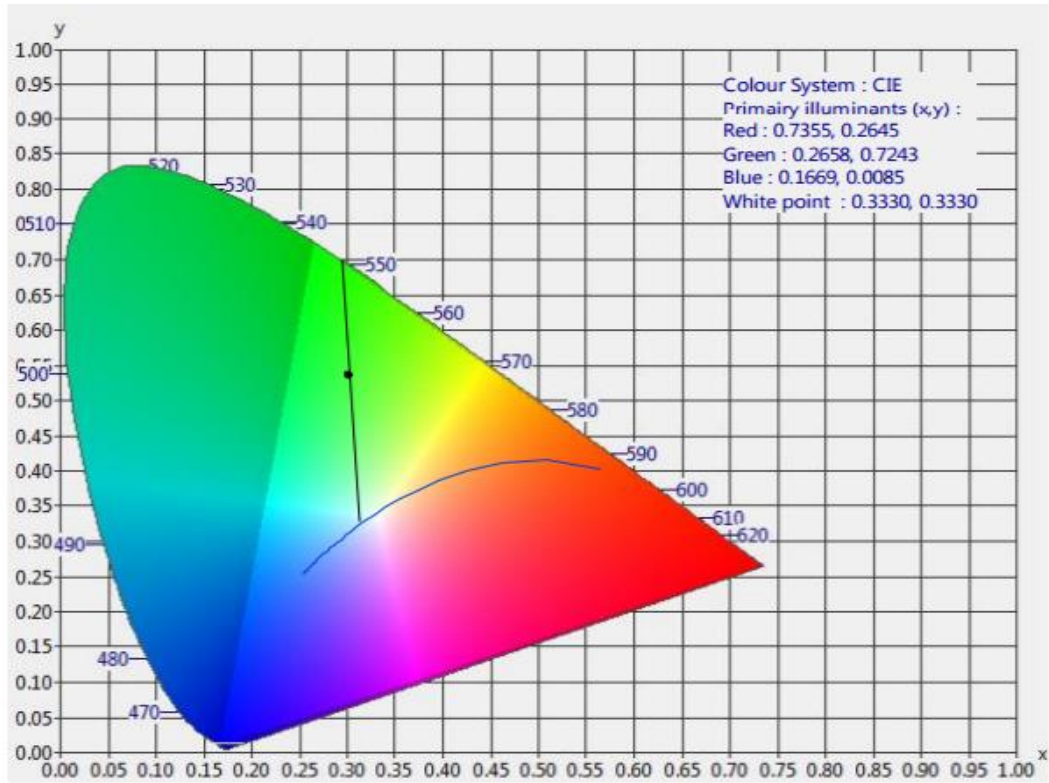
3.6.OLED Karakterizasyonu

OLED'ler sadece iki metalik elektrot arasına bir elektrik alan (potansiyel farklılık) uygulandığında çalışabilir. OLED'in herhangi bir farkedilebilir renkte ışık yaydığı voltaj turn-on voltaj olarak isimlendirilmiştir. Katmanlar arası enerji bariyerleri cihazın turn-on voltajı ile ilgilidir. Düşük turn-on voltajları ise yüksek olanlardan daha iyidir çünkü yüksek voltajda organik malzemeler belli bir zamandan sonra aşınmaya/bozunmaya başlarlar (OLED Fundamentals,2015). OLED'lerin karakterizasyonu için şartlar şu şekilde açıklanmıştır (OLED Display Fundamentals and Applications ,2012).

Lüminans (L): Lüminans cihazın belirli bir alandaki cd/m^2 olarak verilen parlaklığıdır.

Kandela (Cd): Bir ışık kaynağı tarafından yayılan parlaklık yoğunluğu birimi.

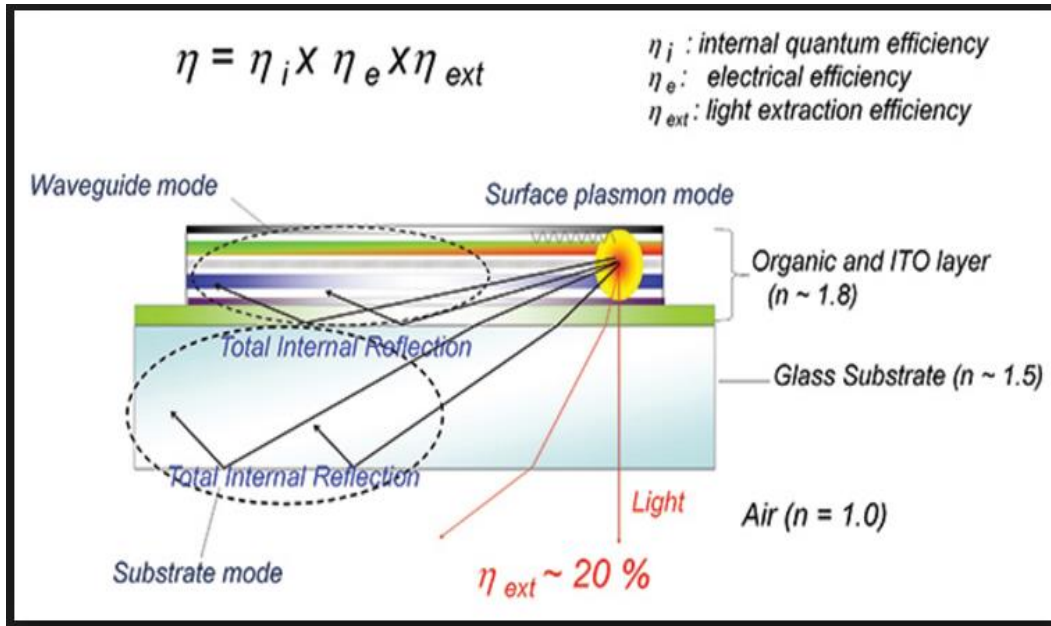
Renk/Renkserlik: Işığın renk koordinatları, geniş renk aralığı sağlayan ve eşit enerji renk noktalarını x ve y koordinatlarıyla gösteren CIE renkserlik şeması tarafından belirlenir. Aynı zamanda yeşil ışık olarak alınan yeşil renk bölgesi vardır (Rensselaer, 2015). Literatürde yeşil ışığın ortalama CIE parametreleri x ve y göre sırasıyla 0,23 ve 0,55 olarak verilmiştir. Şekil 3.11'e göre ITO/KOT/TPD/Alq3/Al konfigürasyonuna sahip OLED aygıtından elde edilen yeşil ışığın ADM-Brontes-LL renk ölçüm sistemine göre CIE (x, y) koordinatları; 0,2658 ve 0,7243 olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlar literatür ile uyumlu olduğu görülmektedir.



Şekil 3.11. ITO/KOT/TPD/Alq₃/Al konfigürasyonuna sahip OLED aygıtından elde edilen emisyonun uluslararası CIE standardına göre yapılan renk analizine ait sonuçlar. (M. Shukla, 2011)

- **Lümen (lm):** Lümen ışık yoğunluğu birimidir. $1 \text{ lm} = 1 \text{ cd} \times \text{steradyan (sr)}$
- **Güç Verimi:** Güç verimi watt başına düşen lümen(lm/w) ya da amper başına düşen kandela (Cd/A) olarak tanımlanmıştır. Elektriksel güç girişi başına düşen ışık çıkışını belirler.
- **Harici Kuantum Etkisi/Verimliliği (EQE):** Enerji tüketimi düşünüldüğünde verimlilik en önemli konudur. Cihazların düşük voltajlarda belirli lüminans ile çalışabiliyor olması EQE ile doğrudan alakalıdır. Cihaz düşük voltajda çalışmaya başladığında (turn-on voltaj) bir iletken tarafından elektrik akımı geçmesiyle ısıl direnç oluşur ve cihazın ömrü buna bağlı olarak artar (Q. Yue, 2012).

- **Ayrılma-eşleme kayıpları:** cihaz içinde üretilen bütün fotonlar cihazdan kaçabilir. Şekil 3.12 de tarif edildiği gibi geniş bir aralıktaki ayrılma-eşleme kayıpları düzlemsel basit bir cihazda frekans yönlendiricisine ve dahili absorblamaya bağlıdır.



Şekil 3.12. OLED’de ayrılma-eşleme kayıpları (İç yansımalar).

Hızla ayrılma kayıpları zayıf yük etkinliğine neden olur. Yine de gelecek çalışmaların yaklaşık %60-80 arası EQE gelişimine yol açacağı tahmin edilmektedir (S.R. Forrest, 2003).

3.6.1. Elektrolüminesans Spektrum ve Renk Kalitesi

Belirli spektrofotometreler ve güç kaynağı kullanılarak voltajlar cihaza uygulanır, elektrolüminesans veri elde edilir.

3.6.2. Cihaz Verimliliği

Elektriksel olarak enjekte edilmiş yüklerin yeniden birleşmesi sonucu oluşan ışık çıktısı spektrofotometre ve fiber optik kablo birleştiren alan kurulumuyla karakterize edilmiştir. Ölçüm mutlaka karanlık bir odada yapılmalıdır. Son olarak, uygulanan

voltaj ve lüminans (cd/m^2) dağılmış bir şema olarak birbirlerine karşı çizilmelidir. Lüminans özel olarak akım yoğunluğu ile alakalıdır. Bu nedenle; cihaz ne kadar parlaksa, ömrü o kadar kısa olur (Polikarpov, 2007). Lüminans verimlilik karakterizasyonu cihaz verimliliğinin belirlenmesi için bilindik bir parametre sağlar. Elektrik gücünü optik güce çevirme süreci ise araştırılmaktadır. Düşük lüminans verimliliği genellikle radyatif olmayan süreçlerle (eksitonların termal gevşemesi, iç yansıma ve fotonların emilimi) alakalıdır (S. Reineke, 45).

3.6.3.Cihazın Çalışma Ömrü

Günümüzde, OLED topluluğu $t=0$ 'da lüminansın %50 bozulma noktasını OLED'in ömrünün sonu olarak tanımlamaktadır. İlk seviye hedefinin maksimum 850 cd/m^2 'de %20 lüminans kaybı ile 20000 saat olduğu konusunda hem fikir olunmuştur. Bir OLED'in ömrü kimyasal ve termal bozulma, yük aktarım bileşenleri, oksijen ve nem gibi birçok etmenden etkilenmektedir (WonderfulEngineering,<http://cdn>).

3.7.OLED'lerde Bozunma

Bozunma işlemini etkileyen mekanizmalar, kullanılan materyalin fiziksel özellikleri ile sıkı sıkıya bağlıdır ve organik ve inorganik LED'ler arasında bu sebeple farklı bozunma özellikleri bulunur. OLED'lerin bozunma mekanizması, bozunma süreçlerinin geniş bir şekilde anlaşıldığı ve ömrü çok daha uzun olan inorganik LED'lerle karşılaştırıldığında derin bir biçimde açıklığa kavuşturulmamıştır. OLED teknolojisinin gelişimi daha uzun bir ömür sağlamasına karşın, bu süre inorganik LED'lerinki ile karşılaştırıldığında hala çok kısa kalmaktadır. Bunun sebebi, yapılarındaki organik materyallerin OLED 'leri çevresel değişiklik ve bozunmalara karşı çok daha duyarlı yapılarıdır.

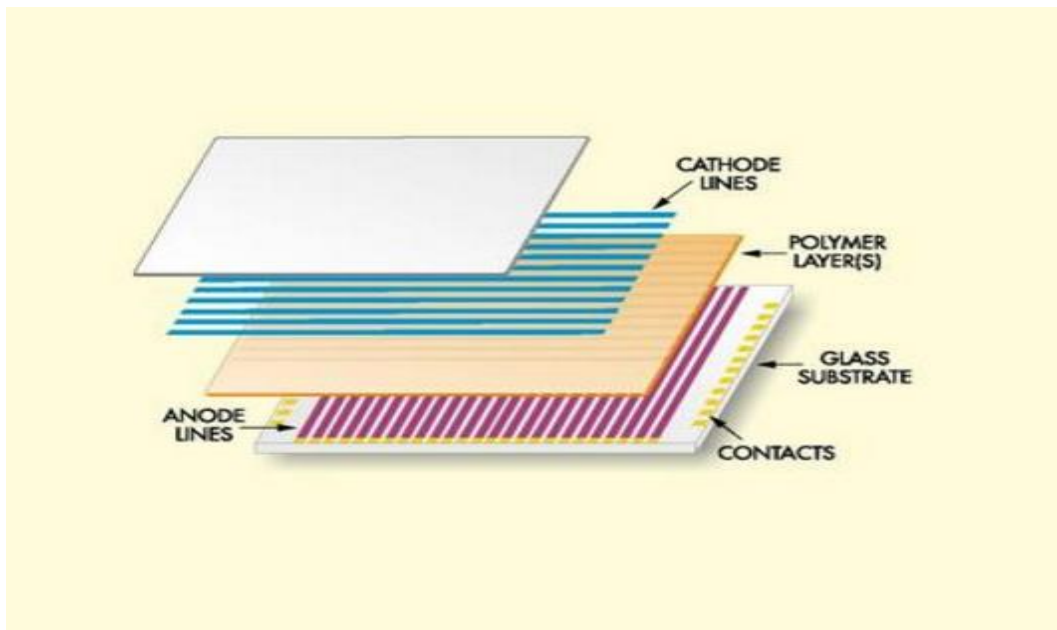
Ömrü etkileyen bir diğer önemli faktör de görüntüleme cihazının koruyucu bir maddeyle kaplanmasıdır. Açık havada bırakılan bir OLED cihazı bir süre sonra oksitlenme sebebiyle bozunacaktır. İnert bir ortamda yapılacak koruyucu bir maddeyle kaplama işlemiyle, görüntüleme cihazı tabakalara nüfus eden oksijen ve nemden korunacaktır. Verimli bir koruyucu kaplamanın dezavantajı ise artan ağırlık ve cihazın azalan esnekliğidir.

3.8.OLED Türleri

Kullanım alanlarına göre farklı tiplerde OLED'ler bulunmaktadır. Pasif Matris ve Aktif Matris tipi OLED'ler piksel sürmeye dayalı tiplerken, Şeffaf, Kıvrılabilen, Tepeden Işık Yayan ve Beyaz Işık Yayan OLED'ler de katman ve karakteristiğe göre sınıflandırılmaktadır.

3.8.1.Pasif matris OLED (PMOLED)

Pasif matris ekran üretimi için, elektrot malzemesi satır-sütun matrisinde yerleştirilmelidir. Bir OLED, matrisin her bir birleşme noktasında oluşturulur. Her OLED'in aydınlatması yani her pikseli uygun satır ve sütunu çekerek elde edilir. Sonuçta, video görüntüsü yaratmak için bütün satırlar ve sütunlar incelenmelidir böylece her kareyi oluşturmak için gerekli bütün pikseller hızlıca açılır ve kapatılır. Bu nedenle, büyüyen ekran boyutuyla ve tabiki piksel numarasıyla tarama oranları daha çabuklaşır ve pikselin açık olduğu zaman azalır. Bu durum parlaklığın azalmasına neden olur. Ayrıca, satır ve sütun uzunlukları sürücü dizaynını daha zorlayıcı hale getiren voltaj kesintilerine yol açar. Boyut ve aydınlatma arasındaki bu uzlaşma PMOLED'lerin performansını kısıtlar ve onları küçük ekranlarla sınırlandırır (How OLEDs Work,2015). Ayarlama aşağıdaki Şekil 3.13'de verilmiştir.

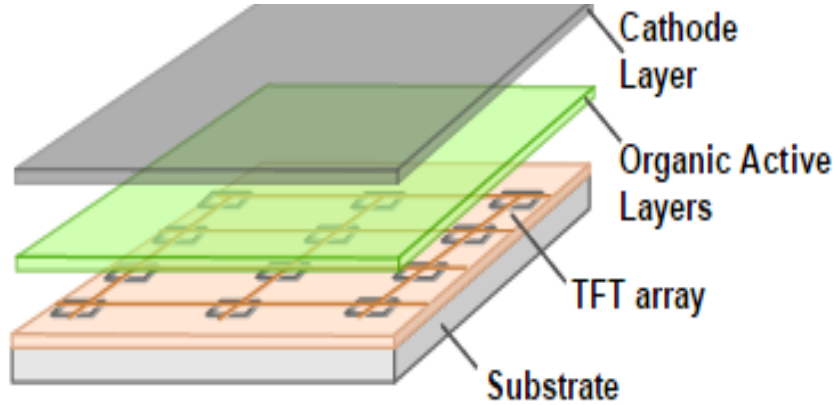


Şekil 3.13. Pasif matris OLED konfigürasyonu

3.8.2. Aktif matris oled (AMOLED)

Aktif matris ekranlar her bir pikseli yürütmek için ince film transistörlerinden (TFT) faydalanırlar. Her OLED hücresi en az iki transistör tarafından manipüle edilmektedir. (How OLEDs Work,2005). Dizideki her transistöre ayrı olarak satır-sütun formatında ulaşılabilir. Pasif-matris ekrandan farklı olarak, transistör devreleri açma/kapama halini korur ve ekran sürücüsü tarafından seviye bilgileri programlanmıştır. Bu nedenle, yüksek akımla titreşmek yerine her pikselin ışık çıkışı durmaksızın verim alınır durumdadır.

Aktif-matris ekranlar pasif-matris ekranlara nazaran daha pahalıdır çünkü daha parlak, daha keskin görüntüye sahip ve daha az enerji tüketir. En yeni AMOLED ekran teknolojilerinden biri Samsung tarafından sunulmuştur (www.sammobile.com),(Resim 3.2). AMOLED daha az enerji faydası katar ve daha geniş alanlar için yeterlidir (J.W. Hamer, 2008). Konfigürasyonu aşağıda Şekil 3.14'de gösterilmiştir.



Şekil 3.14. Aktif matris OLED konfigürasyonu



Resim 3.2. Akıllı telefonlar için Samsung esnek AMOLED ekran.

3.8.3.Şeffaf OLED

Şeffaf OLED olarak anılan cihazların bütün tabakaları şeffaftır, cihaz kapatıldığında, görevi yataklık ve destek olan substrat tabakası dahil, ışığı %85 geçirgendir. Şeffaf OLED açıldığında ise, her iki tarafından da ışık geçebilir. Pikselleri aktif veya pasif matris ile sürülebilir.



Resim 3.3. Şeffaf OLED

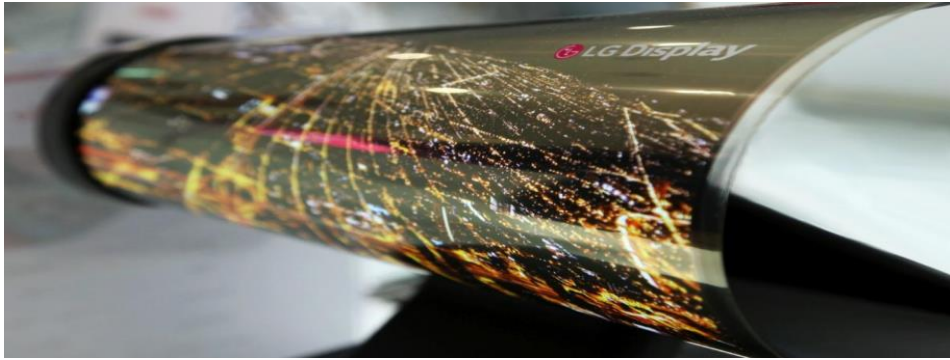
Ayrıca, bu teknoloji ile HUD tipi görüntüleyici imal edilebilir. Bu sayede araçların camında görüntü elde edilebilmektedir. Savaş uçaklarında daha ilkel hali görülen

HUD görüntüleyicinin çok daha iyisi OLED kullanımıyla ilerde otomobillerde de kullanılabilir.

Dünyanın en büyük OLED panel üreticileri Samsung ve LG firmaları tarafından şeffaf OLED ekran üretimine 2016 itibari ile başlandı. İlk prototipleri daha önce tanıtılan şeffaf OLED ekranlar piyasadaki mevcut OLED ekranlardan daha yüksek parlaklık ve daha yüksek kontrast sunuyor. Tabii bu ekranların sahip oldukları en önemli özelliği şeffaf yapıları olacak.

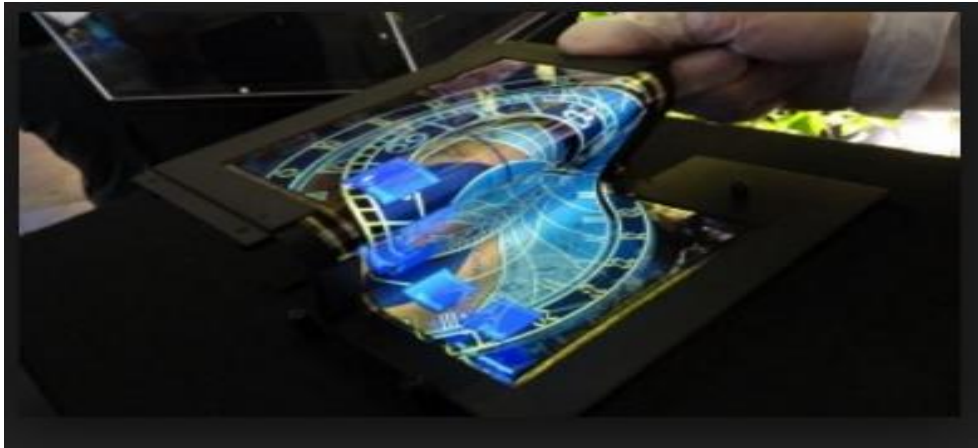
3.8.4.Kıvrılabilir OLED

Substrat tabakaları çok esnek metal yapraklardan veya plastiklerden üretilmektedir.



Resim 3.4. Kıvrılabilir OLED örneği a

Çok hafif ve dayanıklıdır. Ekran çatlama ve kırılmalarını azaltmasından dolayı PDA, cep telefonu gibi cihazlarda kullanılmaktadır.



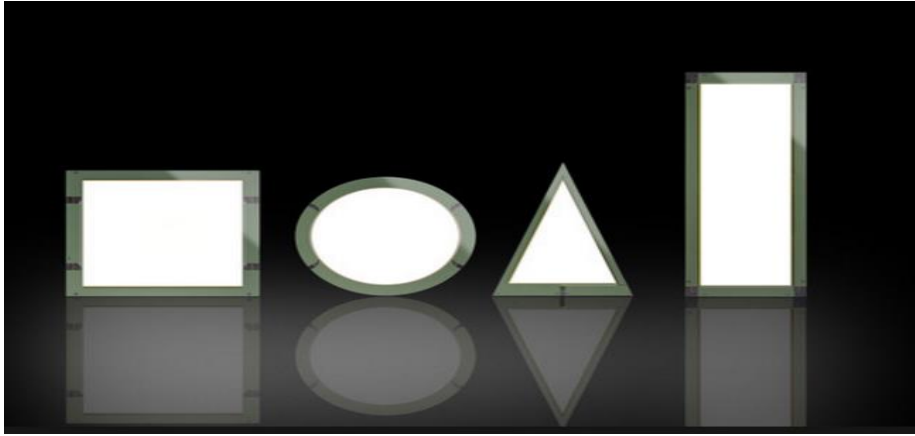
Resim 3.5. Kıvrılabilir OLED örneği b

Bu tip OLED görüntüleyiciler, elbiselere de uygulanabilmektedir. Japonlar bu uygulama ile bir nevi görünmezlik veren, önü arkaya, arkayı öne görüntü olarak aktaran, yani sizi aradan çıkararak, şeffaf görüntüsü veren, kamuflaj için kullanışlı yağmurluk tarzı bir elbise hazırlamışlardır.

3.8.5.Beyaz OLED (WOLED)

Günümüzde katı hal aydınlatması (SSL) geleneksel aydınlatma teknolojilerinden daha fazla önem kazanmaya başlamıştır. ABD Enerji Bakanlığı'na göre, 2025 yılına kadar, SSL verimliliği, akkor lambalardan ve flüoresan tüplerden iki kat daha büyük olacaktır. OLED ve LED'ler geleneksel akkor kaynaklardan daha ekonomiktir; aslında floresan tüplerle kıyaslanabilir değerlere de ulaşabilirler. Tipik bir floresan tüpünün lüminansı yaklaşık 2000 cd/m^2 'dir. Işık kaynağını daha geniş alanlara genişletme ve rengi ayarlama imkanı, ortam aydınlatmasına yeni bir bakış açısı getirmiştir (Sammobile,2015). Bu paneller aydınlatma için harcanan enerjinin %50'sini tasarruf ettiğinden oldukça avantajlıdır. (J.W. Hamer,2008). Uzun ömürlü, etkin OLED'ler (WOLED'ler)'de ilerleme kaydetmek için büyük çabalar sarfedilmektedir. Son zamanlarda, Philips Araştırma, doğrudan bir elektrik kaynağından güç alan ilk organik ışık yayan diyot modülünü geliştirmiştir. Bu yenilikçi paneller sadece 0,7 mm kalınlığına sahip ancak diğer ışık kaynaklarıyla rakipsiz görsel bir kalite ile parlak aydınlatma üretebiliyorlar. OLED paneller akıllı modülerin tasarımı sayesinde çok yönlü ışıklı yüzeyler oluşturmak için yan yana veya üst üste yerleştirilebilirler. WOLED aydınlatma uygulamaları için bu büyük bir ilerlemedir (Yılmaz, 2007).

Daha verimli organik materyallerin geliştirmesi için çok sayıda çalışma yapılmıştır. Belirli bir rengi elde etme önceliği mavi ışık emisyonuna verilmiştir. Yoğun mavi ışık emisyonunun uzun ömür ve verimliliği oldukça zordur ve bu durum beyaz ışık üretiminde de de birçok zorluğa yol açmıştır.



Resim 3.6. Beyaz ışık OLED Paneller-Philips (Yılmaz, 2007).

Buna göre verimli beyaz OLED'lerin (WOLED) elde edilmesi mavi emisyonla sınırlandırılmıştır. Mavi emisyonunda yaşanan bu olumsuzluk, daha yüksek açma ve çalışma voltajlarını gerektiren, sonuç olarak bozulmayı arttıran ve kullanım ömrünü kısaltan kendi içsel geniş bant aralığından kaynaklanmaktadır (Yılmaz, 2007).

3.9.OLED Uygulama Alanları

OLED'ler bize katlanabilen bir gelecek vaat ediyor. LCD'lerden daha yüksek bir dikey tazeleme oranıyla işleyen OLED'ler, gözü yormayan yepyeni "incecik ekranlar" anlamına geliyor. Örneğin, uçakta dokunmatik ekranı dizinize serer ve film izlersiniz. Bu yeni bilgisayarların sadece kalın ekranlara değil, kabloları da ihtiyacı kalmayacak. Bu yeni aydınlatma yöntemi sayesinde esnek televizyon ekranları, ışıklı duvarlar ya da camlar, gerçek anlamda elektronik gazeteler üretilebilecek.

OLED teknolojisi için en çok istenen uygulamalar çok hafif TV ekranları, esnek ekranlar (elektronik kağıt) ve çevresel aydınlatma panelleridir. Televizyonlar çok üst seviye çözünürlük talep etmez ama yine de iyi renk ayrımı, geniş görüş açısı ve yüksek kontrast tipik OLED özellikleridir (J.Kalinowski,2007).



Resim 3.7.Oled teknolojisi kullanılarak üretilmiş bir cep telefonu

Dünyanın en geniş OLED televizyonu LG firması tarafından tanıtılmıştır LG'nin bu özel televizyonu 77 inç ekrana sahiptir ve kullanıcılarının uzaktan kumanda sayesinde kavis açısını kontrol edebilmelerine izin vermektedir. Bunu ekran ölçüsünün etmenleri ile yapmakta ve optimum görüş deneyimi sağlamak için TV'nin hangi mesafeden izlendiğini ayarlayabilmektedir. Bunlardan başka ayrıca; dizüstü bilgisayarlar, cep telefonları, mp3, mp4 çalarlar, klavyeler, dijital fotoğraf makineleri, bluetooth kulaklıklar, araç panelleri, kol saatleri ve aydınlatmalar sayılabilir.

4.MATERYAL VE YÖNTEM

Deneysel çalışmaların tümünde kullanılan anilin monomeri, amonyumpersülfat ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, THF, Su, DMF gibi çözücüler, polivinil klorür (PVC), polistiren (PS), vinilidenklorür-vinilasetat-kopolimeri, polistiren sülfonat (PSSO_4Na) ve diğer kimyasallar Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.

Anilinklorür ise anilin ve HCl kullanılarak kendi imkanlarımızla sentezlendi. Anilin monomeri kullanılmadan önce iki kez destile edilmiş ve taze olarak kullanılmıştır. Oksidant (başlatıcı) olarak kullanılan amonyum persülfat (APS), tetrahidrofuran (THF) ve diğer kimyasallar kullanılmadan önce herhangi bir işleme tabi tutulmamıştır.

Spin coating ile PANİ çözeltilerinin kaplamasında her bir kaplama işlemi 3000 dev/dak ve 3 dk kuruma süresi ile yapılmıştır. Işık yayan (lüminesans) boya maddesi olarak kullanılan GE108 1mg/100ml kloform çözeltisi hazırlanmış ve 3000 dev/dk hızla ve 3 dk süre ile kaplanmıştır.

Anot olarak kullanılan Al+LiF kaplanması glovebooks içinde Nanovac üretimi PVP (fiziksel buharlaştırma yöntemi) cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

FTIR spektrumları Thermo marka ATR-FTIR spektrometre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Örneklerin ışık parlaklığı ve verimini ölçmek için Keithley 2401 marka akım voltaj kaynağı kullanılmıştır.

4.1.Anilinklorür Sentezi

Eşit hacimde anilin monomeri üzerine stok HCl damla damla karıştırılarak ilave edilmiş ve elde edilen beyaz kristaller daha sonra süzülüp kurutularak kullanıma hazır hale getirilmiştir. Kristaller su, THF, DMF ve polar çözücülerde kolayca çözünebilmektedir.

4.2. Başlatıcı Olarak Kullanılan Klor (Cl_2) Gazının Sentezi

Klor gazı bilindiği gibi çok güçlü bir yükseltgendir. Klor gazı endüstride birçok yöntemle sentezlenebilmektedir. Örneğin MnO_4 'ün HCl ile reaksiyonu sonucu Cl_2 gazı üretilmektedir. Biz bu çalışmada, anilinin sentezinde kullanılan başlatıcı çözeltilisinden üretilen Cl_2 gazını başlatıcı olarak kullandık. Bilindiği gibi anilinin

çözelti polimerizasyonu radikal katılma polimerizasyonudur ve APS+HCl çözeltisi başlatıcı olarak kullanılır. Bu çözelti tartışmasız olarak en yüksek verimle PANi-tuz sentezini sağlar ve uzun yıllardır da kullanılır. Fakat, literatür çalışmalarında bu çözültiden üretilen Cl₂ gazının varlığından hiç bahsedilmemiştir. Özellikle, yıllarca PANİ-tuz sentezi ve karakterizasyonu yapan birçok çalışmada sadece çözelti ve PANİ'nin özellikleri noktasında yayınlar yapmışlardır. Bizim grubumuz, APS+HCl çözültisinden Cl₂ gazının üretildiğini ve bu gazın anilin buharını, sıvısını ve kristallerini PANİ-tuza dönüştürdüğünü tespit etmiştir(Orhan,2016).

OLED üretimini geleneksel yöntemlerden farklı bir süreçte tasarladığımız bu çalışmada amaç: Cl₂ gazı üreterek buharfazı polimerleşmesi ile çukur (+ yük) üreten PANİ polimerini, İTO yüzeyine, yerinde üreterek kaplamaktır.

Elektronik Aygıtın İnşası

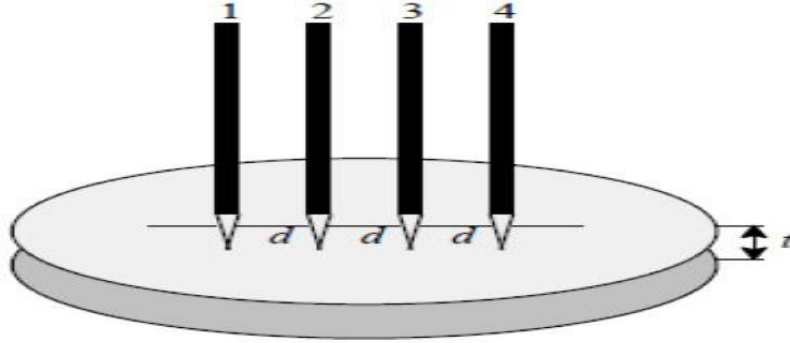
- 1-İTO yüzeyinin temizlenmesi (deterjanlı su, propanol, aseton ve kurutma)
- 2-Anilin yüklenmesi ve BFP ile polimerleştirilmesi
- 3-GE108 kaplanması, 3000 dev/dak-3 dk
- 4-Katod Al+LiF kaplanması (PVP)
- 5-Işık/Akım-Voltaj ölçümleri

4.3.Karakterizasyon Teknikleri

4.3.1.İletkenlik ölçümleri

Bir polimerin elektriksel iletkenliği akım yoğunluğunun (J) elektrik alanına (E) oranı şeklinde tanımlanır. $\sigma = J/E$ İletken polimerlerin yaygın çözücülerdeki zayıf çözünürlüğü katı halde iletkenlik ölçümlerinin alınması için önemli bir nedendir. Polimerlerin iletkenliği hem DC (doğru akım) hem de AC (alternatif akım) kullanılarak dört nokta veya iki nokta tekniği ile ölçülmektedir. DC (doğru akım) iletkenlik ölçümlerinde yalnız polimerin içinden geçen net yük ölçülür. Aksine AC (alternatif akım) iletkenlik ölçümlerinde, elektriksel iletkenlik değişen elektrik alanının frekansının bir fonksiyonu olarak ölçülür.

Sıkıştırılarak hazırlanan peletlerin veya polimer filmlerinin katı durumda iletkenliğini ölçen dört nokta tekniği (four-probe) Van der Pauw tarafından geliştirilmiştir. Dört nokta tekniğinde sıkıştırılarak pellet haline getirilen ve böylece belirli kalınlık ve alanlarda hazırlanan polimere dört adet elektrot yerleştirilir. Elektrotların ikisine belirli potansiyeller uygulanırken diğer ikisinden de akım ölçülür.



Şekil 4.1. Dört nokta (four-probe) iletkenlik ölçüm tekniğinin şematik görünümü (Schroder,2006)

Dört nokta ölçüm yönteminde çok ince (kalınlık $\ll s$) ve çapı problemler arası mesafeden çok geniş (yatay boyutta $\text{çap} \gg s$), s burada problemler arasındaki mesafedir, olan bir örneğin direncini veren eşitlik;

$$\rho = (\pi / \ln(2)) t (V/I)$$

Burada ρ direnç, t pelet kalınlığı, V uygulanan potansiyel ve I pelet içinden geçen akımdır. Sonlu bir genişliğe ve ihmal edilemeyecek bir kalınlığa sahip örnekler için, bu eşitlik f_1 ve f_2 düzeltme katsayıları ile çarpılmalıdır.

$$\rho = [(\pi / \ln(2)) t (V/I)] f_1 f_2$$

$f_1 = f_1(t/s)$ = sonlu kalınlık düzeltme faktörü:

$f_1 = f_{11}(t/s)$ = yalıtkan alt sınır

$$f_{11} = \ln(2) / \ln[\sinh(t/s) / \sinh(t/2s)]$$

$$f_1 = f_2 (t/s) = \text{iletken alt sınır}$$

$$f_2 = \ln(2) / \ln[\cosh(t/s) / \cosh(t/2s)]$$

$$t \ll s \text{ ise } f_1 \approx 1 \text{ ve } \rho \approx [(\pi / \ln(2)) t (V/I)] f_2 = 4,5324 t (V/I) f_2$$

$$f_2 \approx 8/3 \ln(2) (s^2 / t^2) \text{ ve } \rho \approx 8\pi/3 (s^2 / t) (V/I) f_2$$

$$t \gg s \text{ ise } f_1 = f_2 \approx 2 \ln(2) (s/t) \text{ ve } \rho \approx 2\pi s (V/I) f_2$$

$f_2 =$ sonlu genişlik düzeltme faktörü

$f_2 = f_2C (d/s) =$ çapı d olan daire biçimli örnek için

$f_2 = f_2R (a/d, d/s) =$ genişliği d , uzunluğu a olan dikdörtgen biçimli örnek için

$$d/s \gg 1 \text{ ise } f_2R = f_2C \approx 1$$

4.3.2. Işık verimi

Işık verimi, bir ışık kaynağının yaydığı görünür ışığın ne derece iyi olduğunun ölçüsü olan fiziksel bir verimliliktir. Işık akısının güce oranı ile ifade edilir. Ortama bağlı olarak güç, ya bir kaynak çıkışındaki ışınım akısı ya da (elektriksel güç, kimyasal enerji, vb. gibi) toplam güç olabilir. Bir kaynağın ışık verimi kaynağın elektrik enerjisinin görünür ışık olarak yaydığı verimliliğin bir ölçüsüdür. Radyasyonun ışık verimi, bir kaynaktan yayılan görünür ışığın elektromanyetik ışınımın ne derece büyük olduğunu şöyle açıklar: Işık akısı bölü ışınım akısı. Işığın bazı dalga boyları, insan gözünün tayfsal duyarlılığından dolayı tamamen görülebilir.

Elektromanyetik ışınımın kızılötesi ve morötesi kısımları aydınlatma için kullanılamaz. Bir kaynağın tam ışık verimi, elektromanyetik ışınımın enerjiye ne derece iyi dönüştürüldüğü ve yayılan ışınımın insan gözü tarafından ne derece algılandığı ile ilgilidir.

Işık verimliliği iki farklı şekilde gösterilebilir. Bir kaynağın ürettiği ışık akısı kaynağın ürettiği toplam elektromanyetik güce bölünür Sonuç lm/W birimiyle verilir.

$$\eta = \frac{\Phi}{P}$$

Bir kaynağın ürettiği ışık akısı sadece 555 nm dalga boyunda üretim yapan aynı güçteki bir kaynağın ışık akısına (Gücün 683 misli) bölünür. Sonuç % oranıyla ifade edilir.

$$\eta = \frac{\Phi}{680 \cdot P}$$

Burada Φ kaynağın ürettiği ışık akısı ve P de kaynağın gücüdür.

4.3.3.Akım-gerilim ölçümleri (I-V)

OLED aygıtı buhar fazı polimerizasyonu tekniği ile kaplanan organik yarı iletken katmanlar (TPD, Alq3) ve anorganik materyalin (Al) kaplanması ile karakterize edilmeye hazır hale getirilmiştir. Fabrikasyonu yapılan organik ışık yayıcı diyotların voltaj ve lüminans ölçümleri yapılmıştır. ITO/KOT/TPD/Alq3/Al ve ITO/TPDAlq3/Al konfigrasyonuna sahip OLED aygıtının I-V karakteristiğini incelemek için 2420 Keithley cihazı kullanılmıştır.

Bu çalışmada İTO yüzeyinde ince ve düzgün bir polianilin film tabakası oluşturmak için ilk önce çeşitli karışımlar (saf anilin, anilin-PVC; anilin-PS) hazırlandı. Bu karışımlar kullanılarak spin coating yöntemi ile İTO yüzeyinde ince filmler oluşturuldu. Oluşturulan kaplama filmler içinde bulunan anilin daha sonra buhar fazı polimerleşmesi yöntemi ile polianiline dönüştürüldü. Bu kapsamda yapılan çalışmalar aşağıda sıralanmış ve sonuçlar ifade edilmiştir.

4.4.METOD 1 (Saf Anilin)

4.4.1.Deney için gerekli malzemeler

1 adet cam üzerine kaplanmış İndiyum Kalay Oksit (ITO)

50 ml 5M HCL, 0.8 gram Amonyum Persülfat (APS)

1 ml taze damıtılmış Anilin ($C_6H_5NH_2$)

2 adet kapaklı cam reaktör

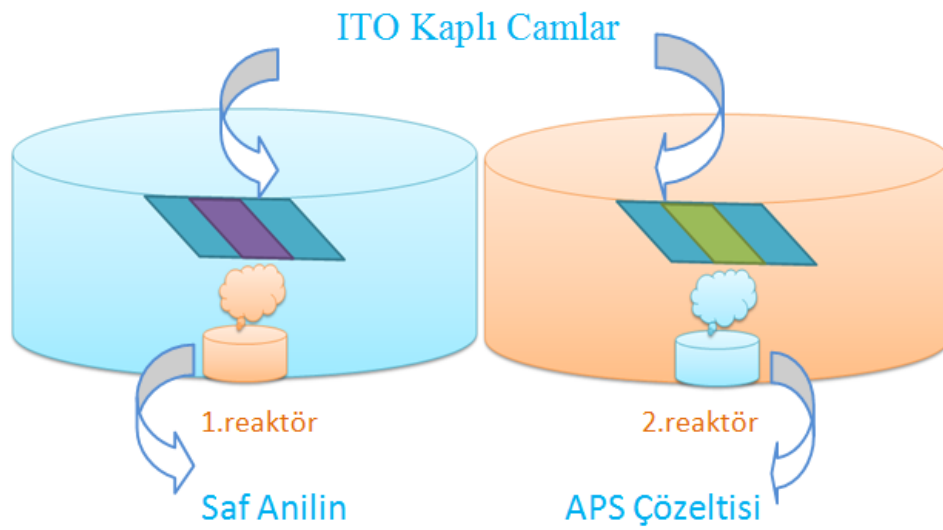
Makas, maske, eldiven, bant yapıştırıcı

Laboratuvar Sıcaklığı: 20.3 °C

Yüzey: Cam üzerine kaplanmış ITO

4.4.2.Anilin-İTO elektronik aygıtın kurulumu

Sıcaklığın 20.3 °C olarak ölçüldüğü laboratuvar ortamında, bu çalışmada anot olarak görev yapan cam üzerine kaplanmış İndiyum kalay oksit (ITO) örneği, kapaklı cam kavanozda/reaktörde bulunan 1 ml taze damıtılmış anilinde yaklaşık 1 saat bekletildi. Bu şekilde anilin buharında bekletilen İTO film yüzeyine buhar fazında difüzyon ile monomer biriktirilmiş oldu. Anilin biriktirilmiş İTO cam, 1 saat sonunda, 100 ml 5M HCl+2.5 gram APS kullanılarak hazırlanmış başlatıcı çözeltisinin bulunduğu reaktöre alındı. Bir başka deyişle, ITO yüzeyinde buhar fazı polimerleşmesinin gerçekleştirileceği reaktöre alındı. Buhar fazı polimerizasyon (BFP) yöntemi ile anilin buharının polimerleşmesi sağlandı ve yaklaşık 4 dk sonunda ITO yüzeyinde oluşan filmin, satha düzgün dağılmamış (homojen olmayan) ve oldukça kalın bir tabaka olduğu gözlemlendi. Bu olumsuzluk nedeniyle GE108 kaplanması ile diğer ardışık işlemler (Katod Al+LiF) ve elektriksel ölçümler kısa devre oluşumları nedeniyle elde edilemedi. Şekil 4.2'de anilin buharının BFP ile polimerleştirilmesinin deneysel düzeni gösterilmiştir.



Şekil 4.2. Anilin buharının BFP ile polimerleştirilmesinin deneysel gösterimi

4.5.METOD 2 (Kloro Sülfolanmış Polietilen+Anilin Karışımı)

4.5.1.Deney için gerekli malzemeler

Cam üzerine kaplanmış İndiyum Kalay Oksit (ITO)

1 ml Kloro-sülfolanmış-polietilen ($PEClSO_2$)

10 ml Tetrahidrofuran (THF)

50 ml 5M HCL, 0.8 gram Amonyum Persülfat (APS)

Makas, maske, eldiven, bant yapıştırıcı

4.5.2.Kloro sülfolanmış polietilen +THF çözeltisi hazırlanması

Öncelikle 3 gram katı polietilen 10 ml THF’de üzerindeki pudranın temizlenmesi amacıyla belli bir süre bekletildi. Üzerindeki pudradan arındırılan polietilen süzülerek ayrıştırıldı. Bu işlemin ardından yaklaşık 1 cm boyutlarında parçalara ayrılan polietilen 50 ml THF’e konuldu ve cam çubukla karıştırılarak THF içinde iyice çözünmesi sağlandı. Bu karışım 100 ml’lik balon jöjeye alınarak üzerine 50 ml THF daha eklendi ve 100 ml’e tamamlandı sonrasında çözelti homojen hale getirilerek süzüldü.

Laboratuvar Sıcaklığı: 20.5 °C

Yüzey: Cam üzerine kaplanmış ITO

4.5.3. Anilin+kloro sülfolanmış polietilen elektronik aygıtın kurulumu

Cam üzerine kaplanmış ITO örneği üzerine, 1ml PECISO₂ (kloro sülfolanmış polietilen) +10 ml THF +10 damla anilin çözeltisinden konuldu ve 3000 dev/dak hızla 3 dakika döndürülerek ince film hazırlanmaya çalışıldı. Kurutulmuş film 50 ml 5M HCL, 0.8 gram APS içeren reaktöre alınarak buharfazı polimerizasyonuna tabi tutuldu ve 30 dakika sonunda ITO yüzeyinde oluşan filmde topaklanma ve buna bağlı olarak satha düzgün dağılmama ve oldukça kalın bir tabaka gözlemlendi. Bu olumsuzluk nedeniyle GE108 kaplanması ve diğer ardışık işlemler gerçekleştirilemedi.

4.6.METOD 3 (Viniliden Klorür-Akrilonitril Kopolimeri+Anilin Karışımı,1/2)

4.6.1.Deney için gerekli malzemeler

Cam üzerine kaplanmış İndiyum Kalay Oksit (ITO)

0.5 ml Viniliden Klorür-Akrilonitril Kopolimeri

50 ml 5M HCL, 0.8 gram Amonyum Persülfat (APS)

5 ml Tetrahidrofuran (THF)

15 damla Anilin (C₆H₅NH₂)

Makas, maske, eldiven, bant yapıştırıcı

Laboratuvar Sıcaklığı: 20.4 °C

Yüzey: Cam üzerine kaplanmış ITO

4.6.2. Anilin+viniliden klorür-akrilonitril kopolimeri elektronik aygıt kurulumu

Cam üzerine kaplanmış ITO örneği üzerine, 0.5 ml Viniliden klorür-akrilonitril kopolimeri +5 ml THF +15 damla anilin çözeltisinden konuldu ve 3000 dev/dak hızla 3 dakika döndürülerek ince film hazırlandı. Kurutulmuş film 50 ml 5M HCL, 0.8 gram APS içeren reaktörde buhar fazı polimerizasyonuna tabi tutuldu ve 20

dakika sonunda ITO yüzeyinde oluşan filmin, satha düzgün dağılmamış (homojen olmayan) ve oldukça kalın bir tabaka olduğu gözlemlendi. Bu olumsuzluk nedeniyle GE108 kaplanması ve diğer ardışık işlemler gerçekleştirilemedi.

4.7.METOD 4 (Polistiren Sülfonik Asit-Maleik Asit Kopolimeri+Anilin Klorür Karışımı)

4.7.1.Deney için gerekli malzemeler

Cam üzerine kaplanmış İndiyum Kalay Oksit (ITO)

100 ml saf su

1 gram Polistiren Sülfonik Asit-Maleik Asit Kopolimeri

0.5 ml Anilin Klorür (ANCI)

Makas, maske, eldiven, bant yapıştırıcı

4.7.2.Çözeltinin hazırlanışı

1 gram Polistiren sülfonik asit-maleik asit kopolimeri 50 ml suda çözüldü ve üzerine 0,1 g anilin klorür ilave edildi ve çözelti homojen hale getirilerek süzüldü.

Laboratuar Sıcaklığı: 20.8 °C

Yüzey: Cam üzerine kaplanmış ITO

4.7.3.Polistiren sülfonik asit-maleik asit kopolimeri elektronik aygıtın kurulumu

Cam üzerine kaplanmış ITO örneği üzerine, polistiren sülfonik asit-maleik asit kopolimeri + anilin klorür çözeltisinden konuldu ve 3000 dev/dak hızla 3 dk döndürülerek ince film hazırlandı. Kurutulmuş film 5M HCL, 0.8 gram APS içeren reaktörde buhar fazı polimerizasyonuna tabi tutuldu ve 20 dakika sonunda ITO yüzeyinde oluşan filmin, satha düzgün dağılmamış ve oldukça kalın bir tabaka olduğu gözlemlendi. Bu olumsuzluk nedeniyle GE108 kaplanması ile diğer ardışık işlemler (Katod Al+LiF) gerçekleştirilemedi ve elektriksel ölçümler kısa devre oluşumları nedeniyle elde edilemedi.

4.8.METOD 5 (Polivinil Klorür+Anilin Karışımı)

4.8.1.Deney için gerekli malzemeler

Cam üzerine kaplanmış İndiyum Kalay Oksit (ITO)
 100 ml Tetrahidrofuran (THF)
 4 g Polivinil klorür (PVC)
 0.5 ml Anilin (C₆H₅NH₂)
 50 ml 5M HCL, 0.8 gram Amonyum Persülfat (APS)
 Makas, maske, eldiven, bant yapıştırıcı

4.8.2.Çözelti hazırlanışı

4 gram katı Polivinil klorür (PVC) tartılarak 100 ml THF içerisinde katı partiküller kalmayacak şekilde bir cam çubuk yardımıyla homojen bir görünüm elde edilene kadar iyice çözüldü. Bu şekilde 4 gram polivinil klorür (PVC) +100 ml THF çözeltisi hazırlanmış oldu. Hazırlanmış olan bu çözültiden 5 ml alınıp üzerine 0.5 ml anilin eklenerek bir tüp içerisinde karışım hazırlandı. Daha sonra bu karışımdan bir miktar pipetle alınarak spin coater cihazı üzerine yerleştirilen film örneğine cihaz durağan haldeyken 1 damla damlatılarak oldukça yavaş bir devirde çevrildi.2.turda ise filme 4 damla daha damlatılarak cihaz tekrardan bir tur daha çevrilerek kaplama işlemi yapılmış oldu.

Laboratuar Sıcaklığı: 20.6 °C

Yüzey: Cam üzerine kaplanmış ITO

4.8.3.Polivinil klorür+anilin elektronik aygıtının kurulumu

Cam üzerine kaplanmış ITO örneği üzerine, PVC+ anilin çözeltisinden konularak 3000 dev/dak hızla 3 dk döndürülerek ince film hazırlandı.Kurutulmuş film 50 ml 5M HCL, 0.8 gram APS içeren reaktörde 20 dakika buhar fazı polimerizasyonuna tabi tutuldu.İTO yüzeyinde gerçekleşen filmin diğer yöntemlerde elde edilen sonuçlara göre daha ince ve homojen olduğu gözlemlendi ve bu gelişme nedeniyle GE108 kaplanması ve diğer ardışık işlemler (Katod Al+LiF) gerçekleştirilebilmiş,

aynı zamanda kısa devre oluşumları da gerçekleşmediği için elektriksel ölçümler başarı ile elde edilebilmiştir.

4.9.METOD 6 (Polistiren +Anilin Karışımı)

4.9.1.Deney için gerekli malzemeler

Cam üzerine kaplanmış İndiyum Kalay Oksit (ITO)

100 ml Tetrahidrofur (THF)

4 g Polistiren (PS)

0.5 ml Anilin ($C_6H_5NH_2$)

Amonyum persülfat ($(NH_4)_2S_2O_8$)

4.9.2.Çözelti hazırlama

İlk olarak ,4 gram katı polistiren 100 ml THF içerisinde katı partiküller kalmayacak şekilde bir cam çubuk yardımıyla homojen bir görünüm elde edilene kadar iyice çözüldü. Böylece 4 gram polistiren+100 ml THF çözeltisi hazırlanmış oldu. Hazırlanan bu çözülden 5 ml alınarak üzerine 0.5 ml anilin eklenerek bir tüp te karışım hazırlandı.Daha sonra bu karışımdan bir miktar pipetle alınarak spin coater cihazı üzerine yerleştirilen film örneğine cihazını durağan haldeyken 1 damla damlatıp oldukça yavaş devirde çevrildi.2.turda ise pipet içerisindeki çözülden filme 4 damla daha damlatılarak cihaz tekrardan bir tur daha çevrildi.Bu şekilde iyice şeffaf ve oldukça ince olarak kaplanan film örneği APS'ye alınarak istenilen zümrüt yeşili ton elde edilene kadar bekletildi. İşlem sonunda film, önceki deneylerde elde edilen film örneklerine göre oldukça iyi sonuçlar verdi.

Laboratuvar Sıcaklığı: 20.5 °C

Yüzey: Cam üzerine kaplanmış ITO

4.9.3.Polistiren (PS)+anilin elektronik aygıtın kurulumu

Cam üzerine kaplanmış ITO örneği üzerine, PS + anilin çözeltisinden konuldu ve 3000 dev/dak hızla 3 dk. döndürülerek ince film hazırlandı. Kurutulmuş film 50 ml 5M HCL, 0.8 gram APS içeren reaktörde buharfazı polimerizasyonuna tabi tutuldu

ve 20 dakika sonunda ITO yüzeyinde gerçekleşen filmin oldukça ince ve homojen olduğu gözlemlendi. Bu gelişme nedeniyle GE108 kaplanması ve diğer ardışık işlemler (Katod Al+LiF) aynı zamanda elektriksel ölçümler kısa devre oluşumları gerçekleşmediği için başarı ile elde edilmiştir.

5.SONUÇLAR VE TARTIŞMA

FTIR spektrum cihazı organik bileşiklerin tanımlanmasında kullanılır. Optik izomerler dışında bütün bileşiklerin IR spektrumu birbirinden farklıdır. IR bölgesi elektromanyetik spektrumun görünür bölgesi ile mikro dalga bölgesi arasında yer alır. Bu bölge $4000-450\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu arasındadır. IR spektrumu organik maddenin yapısı ile ilgili direkt bilgiler sağlar. Ancak bir maddenin saf olup olmadığı hakkında bizi bilgilendirmez.

.Saf polianiline ait numunelerin FTIR spektrumları, Hitit Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi' nde bulunan Thermo Scientific Nicolet 6700 marka ATR-FTIR cihazı ile yapılmıştır.

5.1.BFP ile ITO Yüzeyine Kaplanan Yarı İletken Polimerlerin Aygıt Performansına Etkilerinin İncelenmesi



Resim 5.1.Saf anilin ile kaplanıp BFP yöntemi ile polimerleştirilmiş film örneği



Resim 5.2. Kloro-sülfolanmış-polietilen+anilin karışımı ile kaplanıp buhar fazı polimerizasyonu ile polimerleştirilmiş film örneği



Resim 5.3. Vinil klorür-akrilonitril kopolimeri +Anilin karışımı ile kaplanıp buhar fazı polimerizasyonu ile polimerleştirilmiş ITO örneği



Resim 5.4. Polistiren sülfonik asit-maleik asit kopolimeri+Anilin klorür karışımı ile kaplanıp BFP ile polimerleştirilmiş film örneği.

Polimerleşme hızı ve verimi açısından oldukça başarılı olan bu çalışmalarda en önemli sorun ITO yüzeyinde oluşan filmin, satha düzgün dağılmamış olmasıdır. Bu olumsuzluk nedeniyle GE108 kaplanması ile diğer ardışık işlemler (Katod Al+LiF) ve elektriksel ölçümler kısa devre oluşumları nedeniyle elde edilememiştir.



Resim 5.5. Polivinil klorür+Anilin karışımı ile kaplanıp BFP ile polimerleştirilmiş film örneği

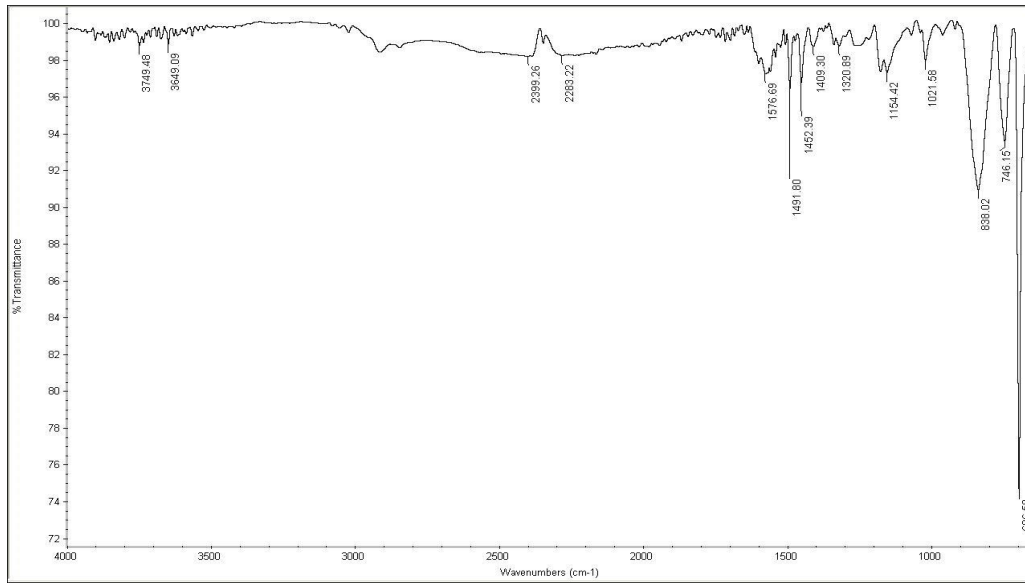
Polimerleşme hızı ve verimi açısından oldukça iyi sonuçlar elde edilen bu çalışmada olumlu olan husus İTO yüzeyinde gerçekleşen filmin diğerlerine göre oldukça ince ve homojen olmasıdır. Bu gelişme nedeniyle GE108 kaplanması ve diğer ardışık işlemler (Katod Al+LiF) aynı zamanda ekriksel ölçümler kısa devre oluşumları gerçekleşmediği için başarı ile elde edilebilmiştir.



Resim 5.6.Polistiren +Anilin karışımı ile kaplanıp BFP ile polimerleştirilmiş film örneği

Polimerleşme hızı ve verimi açısından oldukça başarılı olan bu çalışmada olumlu olan husus İTO yüzeyinde gerçekleşen filmin önceki uyguladığımız yöntemlere göre çok daha ince ve homojen olmasıdır. Bu gelişme nedeniyle GE108 kaplanması ve diğer ardışık işlemler (Katod Al+LiF) ve kısa devre oluşumları gerçekleşmediği için elektriksel ölçümler başarı ile elde edilebilmiştir.

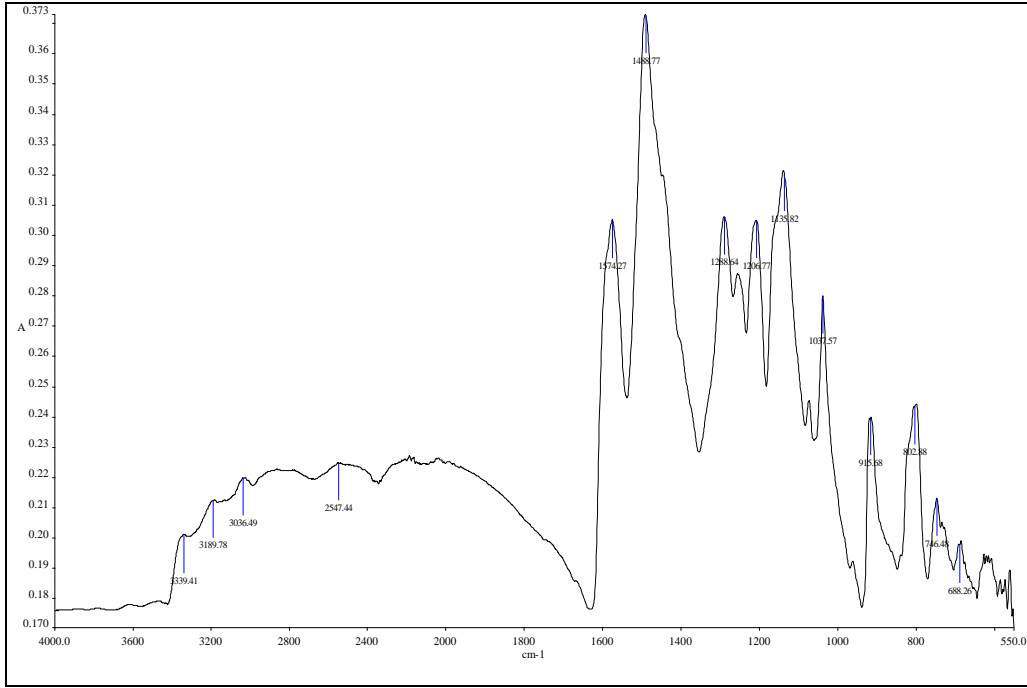
5.2.FT-IR Spektrumlarının Değerlendirilmesi



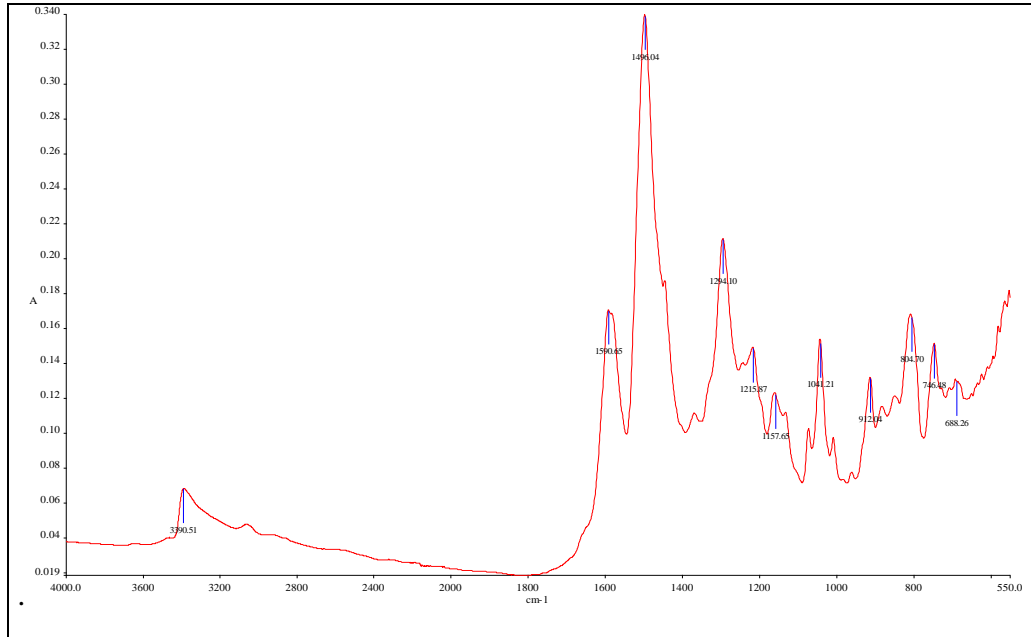
Şekil 5.1. Polianiline ait numunelerin FT-IR spektrumu

Yukarıdaki şekilde görüldüğü gibi polianilinin FTIR spektrumuna ait absorpsiyon pikleri şu şekildedir:

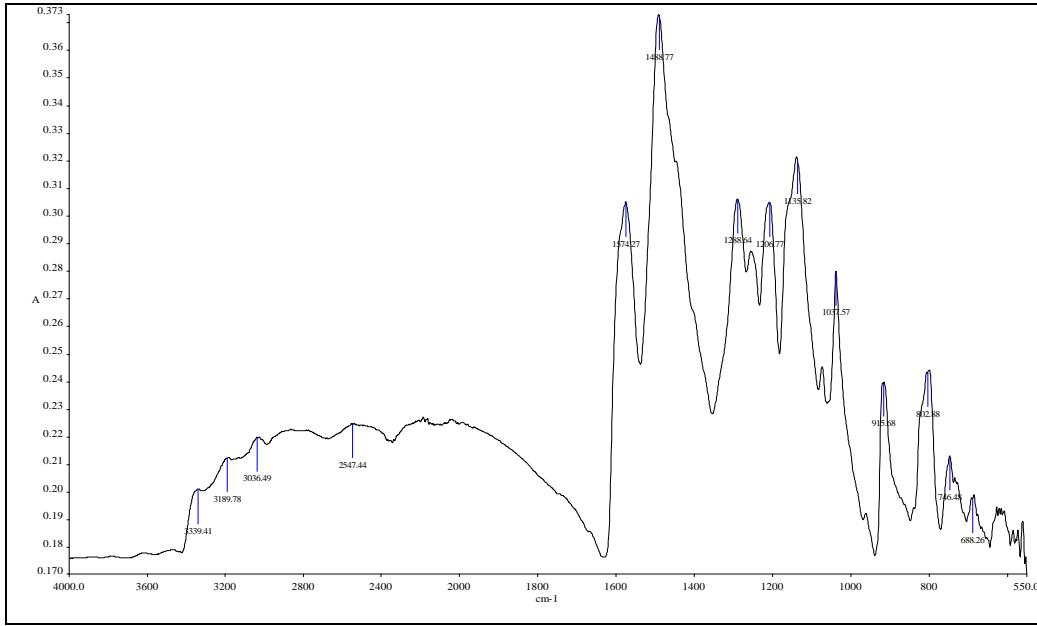
1450-1600 cm^{-1} aralığında gözlenen pikler, aromatik halkaya ait C=C bağına ait gerilmeleri göstermektedir. 3000 cm^{-1} üzerindeki absorpsiyon bantları polimer zincirindeki N-H grubuna aittir. 2804-2799 cm^{-1} N-H2 grubuna ait gerilmeler, 800-900 cm^{-1} aralığında gözlenen pikler p-süstitüe aromatik halkaya ait olup polimerleşmenin baş kuyruk şeklinde büyüyen zincirlerden oluştuğunu göstermektedir. 1576 cm^{-1} deki bandlar sırası ile kinoid halkasında C-C gerilme titreşimlerine aittir. 1320 cm^{-1} de görülen pik benzonoid halkalarındaki gerilmelerden ve benzonoid halkasındaki C-N gerilmesinden. 838 cm^{-1} deki band 1,4 süstitüe benzen halkasının düzlem içi gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 1491 cm^{-1} de görülen band quinoid halkasındaki C=N ve benzoid halkadaki C-C gerilmesinden, 1154 cm^{-1} de görülen pik N-quinoid halkasından gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.



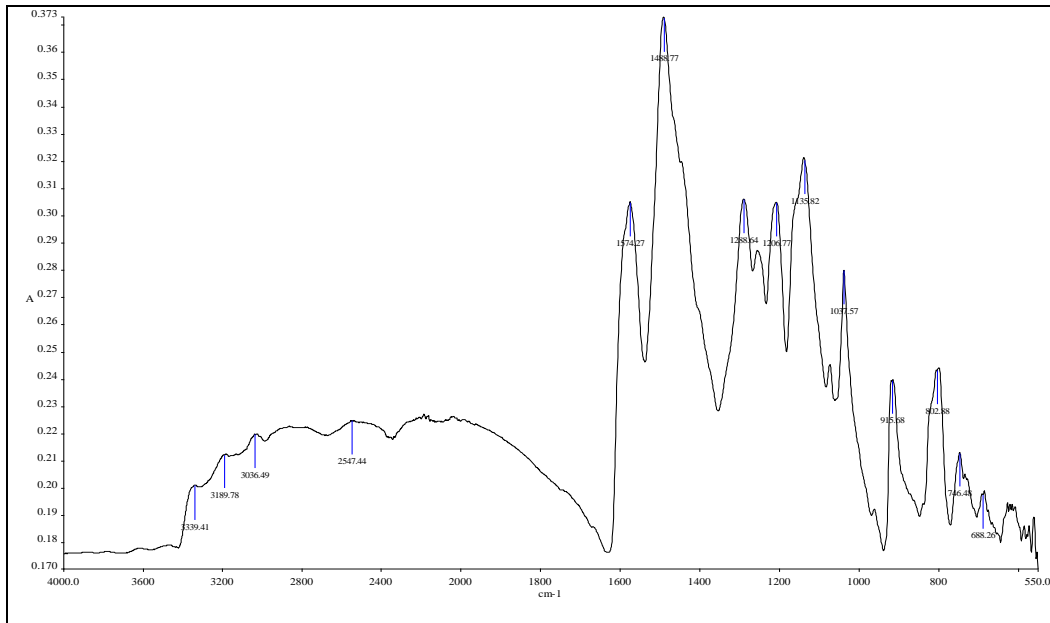
Şekil 5.2.Saf Aniline ait FTIR spektrumu



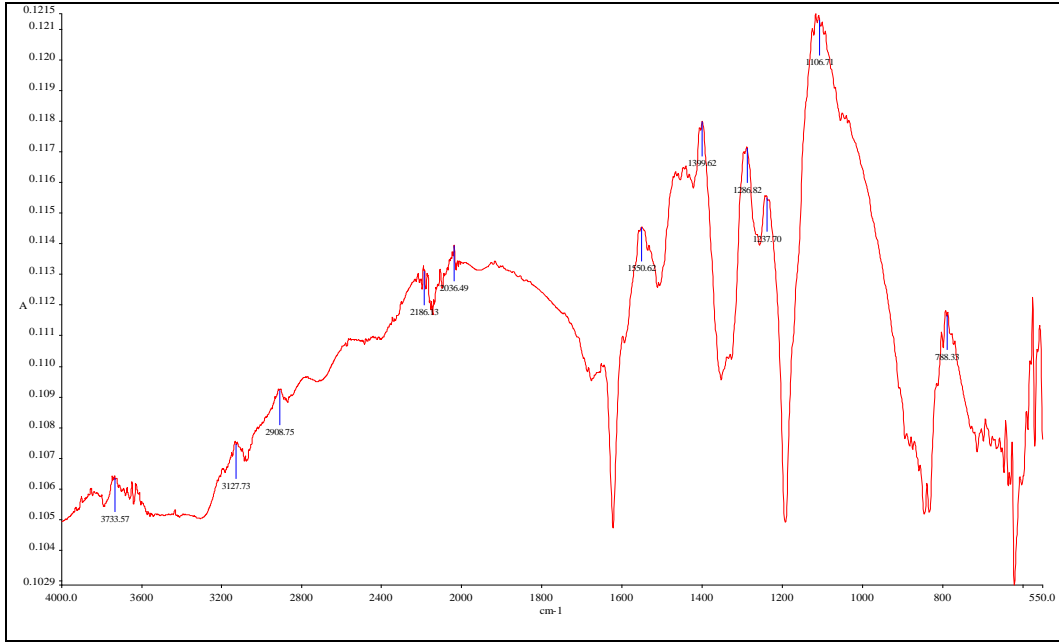
Şekil 5.3. Kloro sülfolanmış polietilen+Anilin karışımına ait FTIR spektrumu



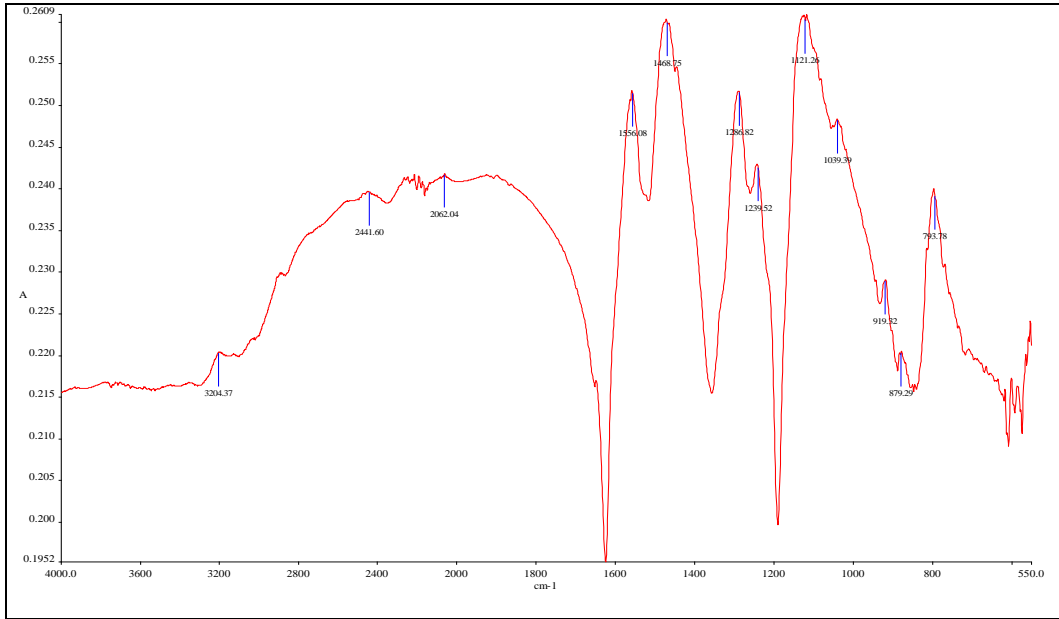
Şekil 5.4. Polivinil klorür-akrilonitril kopolimeri+Anilin karışımına ait
FTIR spektrumu



Şekil 5.5. Polistiren sülfonik asit-maleik asit kopolimeri+Anilin klorür
karışımına ait FTIR spektrumu



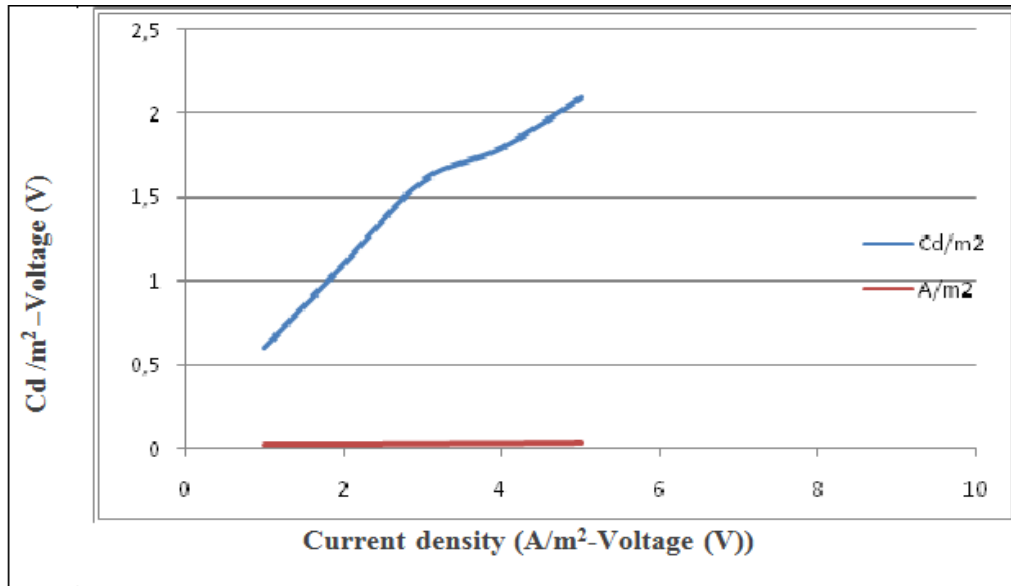
Şekil 5.6.Polivinil klorür+Anilin karışımına ait FTIR spektrumu



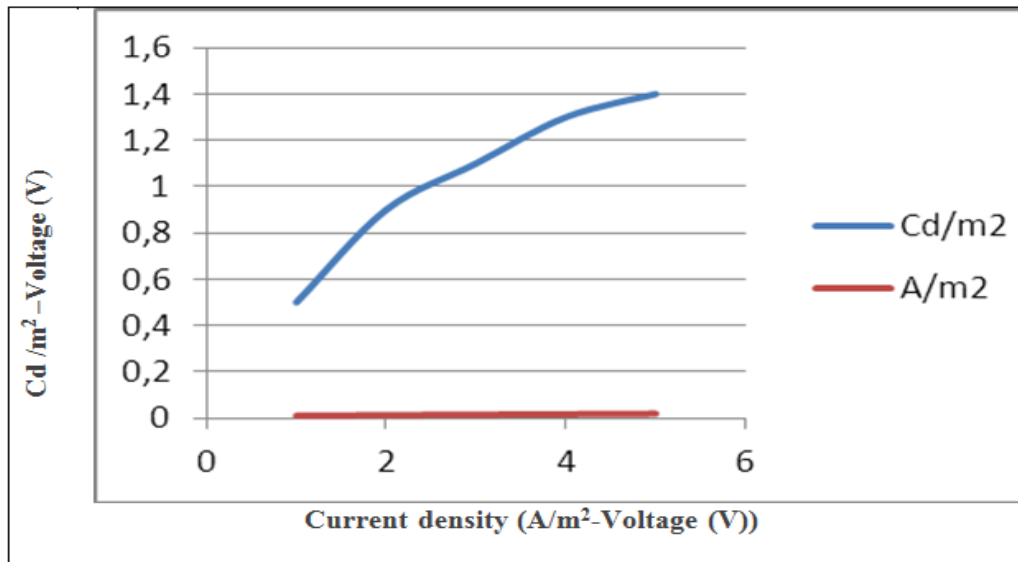
Şekil 5.7.Polistiren +Anilin Karışımına ait FTIR spektrumu

Genel olarak FTIR spektrumları incelendiğinde oluşan yeşil renkli maddenin PANI-tuz olduğu kolaylıkla görülmektedir. Bu sonuç bize, BFP tekniği ile yerinde polimerizasyon yaparak çukur (+ yük) üreten polimerin İTO yüzeyine çok kolaylıkla kaplanabildiğini göstermiştir.

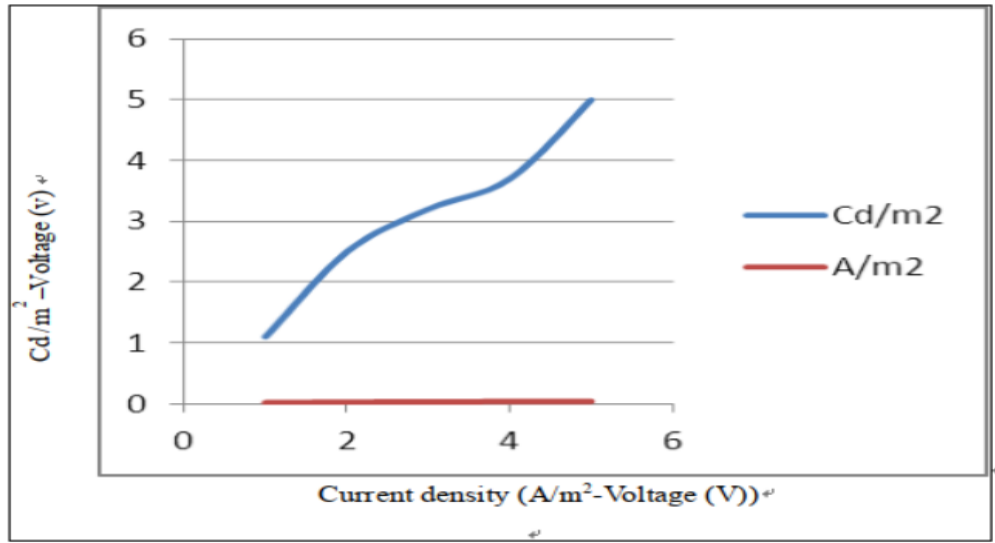
5.3.İşıma ve I-V Karakteristikleri



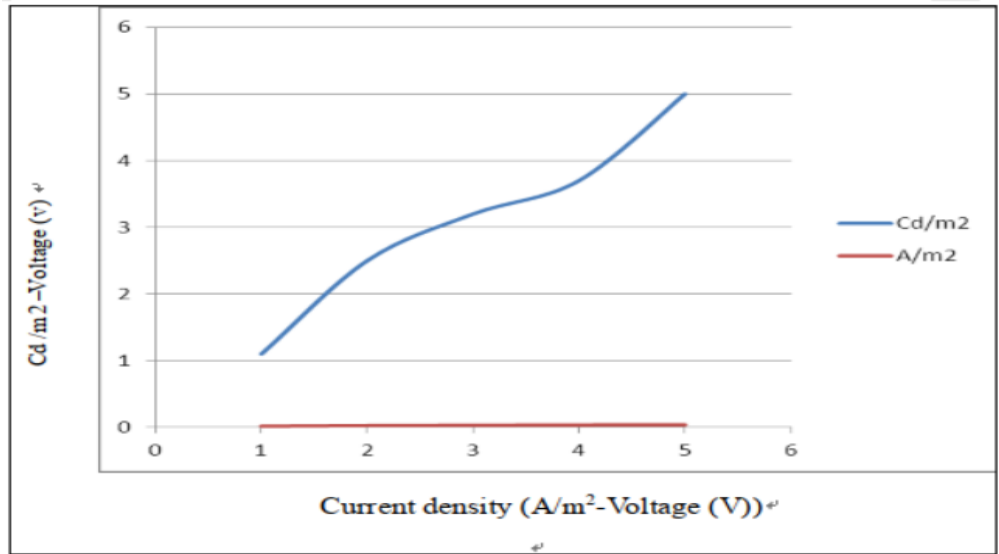
Şekil 5.8. Alq3 temelli OLED'e ait ışıma ve I-V karakteristikleri (Saf Anilin)



Şekil 5.9. Alq3 temelli OLED'e ait ışıma ve I-V karakteristikleri
(Kloro sülfolanmış polietilen +Anilin karışımı)

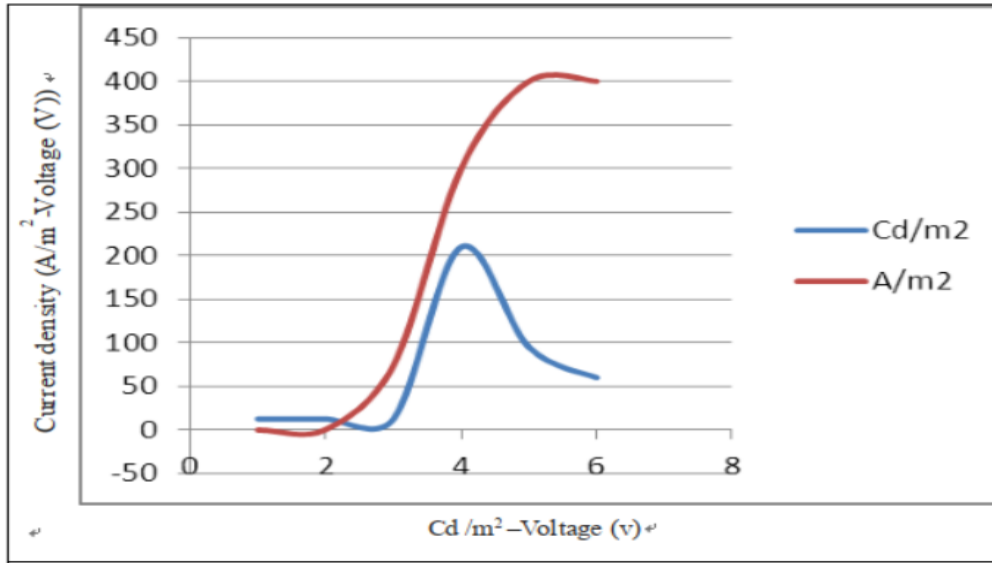


Şekil 5.10. Alq3 temelli OLED'e ait ışım ve I-V karakteristikleri
(Viniliden klorür-akrilonitril kopolimeri+Anilin karışımı)



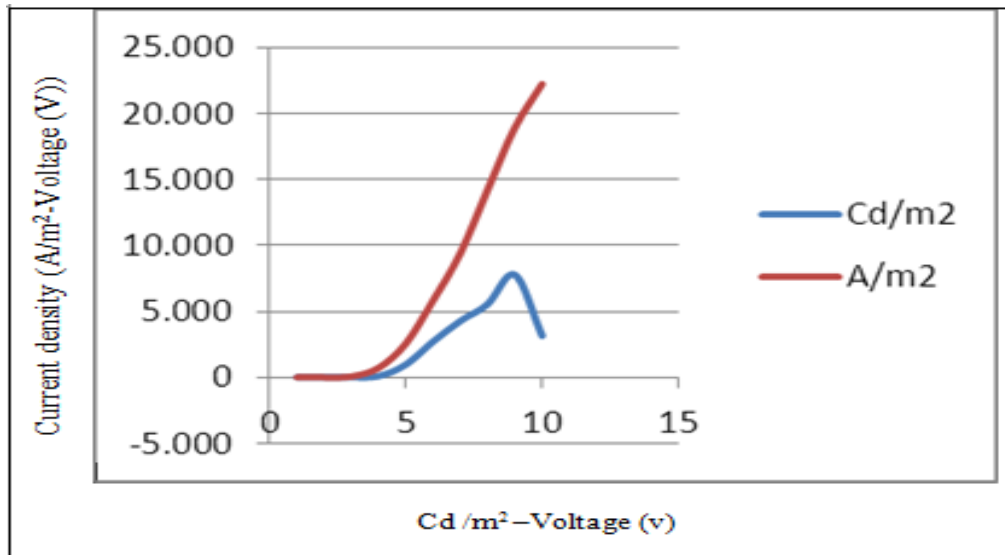
Şekil 5.11. Alq3 temelli OLED'e ait ışım ve I-V karakteristikleri
(Polistiren sülfonik asit-maleik asit kopolimeri+Anilin klorür karışımı)

Yukarıdaki şekillerde OLED elektronik aygıtına (farklı karışımlarda hazırlanan yarı iletken polimerlerden oluşan) ait ışım ve I-V karakteristikleri görülmektedir. Bu şekillere göre çok veri alınamayışı hem kısa devreyi hem de buna bağlı olarak ışık verimin düşük olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.12. Alq3 temelli OLED'e ait ışırma ve I-V karakteristikleri
(Vinil klorür+Anilin karışımı)

Şekil 5.12'de ışırma ve I-V karakteristikleri görölmektedir. Vinil klorür+Anilin karışımı ile kaplanan film tabakasının homojen oluşu ve kısa devre olmayışı nedeniyle çok veri alınabilmiştir. Ayrıca ışık veriminin diğeri örneklere göre çok daha yüksek olduğu görölmektedir.



Şekil 5.13. Alq3 temelli OLED'e ait ışırma ve I-V karakteristikleri
(Polistiren+Anilin karışımı)

Şekilde 5.13’de Polistiren+Anilin elektronik aygıtı için ışıma ve I-V karakteristikleri görölmektedir. Bu şekle göre Polistiren+Anilin karışımı ile kaplanan film tabakasının homojen oluşu ve kısa devre olmaması nedeniyle çok veri alınabilmiştir. Ayrıca ışık veriminin PVC+Anilin elektronik aygıtına göre çok daha yüksek olduğu görölmektedir.

6.SONUÇ VE ÖNERİLER

Tezde yapılan çalışmaları sırasıyla şu şekilde sıralayabiliriz:

- Bu çalışmada ilk önce şeffaf Anod (ITO) yüzey üzerine monomer buhar fazında difüzyonla biriktirildi ve daha sonra başlatıcı ile polimerleştirilmesi sağlandı.
- Hazırlanan kaplamanın karakterizasyon ve elektriksel ölçümleri yapıldı.
- Karakterizasyon işlemi yapıldıktan sonra, yarı iletken tabaka üzerine ışık saçan lüminesans molekülleri dope edildi (katkılandı).
- İletken ve lüminesans tabakalar kaplandıktan sonra Katod olarak Al metal yerleştirilerek OLED yapımı şematik olarak tamamlanmış oldu.
- Cihaz tamamlandıktan sonra ışık ölçümleri deneyleri yapıldı.
- ITO yüzeyine yapılacak polimer kaplaması FTIR ve iletkenlik ölçüm sistemleri kullanılarak tespit edildi.
- Lüminesans (ışık) ölçümleri için lüminesans spektrometresi kullanıldı.

Bu çalışmanın amacı buhar fazı polimerizasyonu yöntemi ile OLED aygıtının en temel katmanı olan e-delik yapıları üretecek PANİ polimerini İTO yüzeyine yerinde polimerleşme ile kaplamaktır. Bu yöntemle hem PSS-PEDOT'dan farklı bir polimeri kullanmak hem de kaplama tekniğinde yenilik oluşturmak amaçlanmıştır. Buhar fazı polimerleşmesi çok bilinen bir polimerleşme yöntemi olup; bu çalışmada yeni olan Cl₂ gazının yükseltgeyici etkisinden yararlanarak, monomeri bulunduğu yüzeyde hızlı, saf, temiz, ince ve homojen bir şekilde polimerine dönüştürerek kaplama fiili gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmada, elektriksel iletkenliği yüksek, kimyasal direnci oldukça iyi olan polianilin, polistiren, polietilen, polivinil klorür gibi yarı iletken polimerlerden yararlanarak OLED üretimi yapılmıştır. Özellikle polianilinin sentezinde yeni bir yöntem olan gaz fazında polimerizasyon ve kaplama yöntemi denenmiştir. Bu çalışmada, anod (ITO) yüzeyi yeni bir kaplama yöntemi kullanarak yarı iletken polimerler ile kaplandı. Bu yöntemle, OLED üretiminde kullanılacak yarı iletken polimerin doğrudan yüzey üzerine kaplanması amaçlandı ve bunun yanı sıra spin coating ya da çözeltiliye daldırma gibi yöntemler de kullanılarak kaplama işlemi yapılmıştır. Bu amaçla, polianilin, polistiren, polietilen, polivinil klorür gibi

polimerlerle kaplama polimerizasyonu için buhar fazı polimerizasyonu yöntemi uygulandı.

OLED üretiminde uyguladığımız BFP yöntemini literatüre ilk kez biz kazandırmış olduk. Bu yöntemde polimerizasyon reaksiyonunu, istenildiği anda istenilen basamakta müdahale edilerek durdurulabilmekte ve istenildiğinde tekrar aynı noktadan başlatılabilmektedir. Polimerizasyon sürecine müdahale etmek çok kolay olup, aynı anda polimerizasyon ortamına gaz yada sıvı madde katkısı ile ürünün üzerinde çeşitlemeler yapmak çok mümkün olmaktadır. Bu yöntem tabaka tabaka (layer by layer) polimerizasyona son derece elverişli olup çok kısa zamanda onlarca tabaka oluşturulabilmektedir. Tek tabaka kaplamalarda, yüzey üzerinde biriktirilen anilin miktarına bağlı olarak nanometreden mikrometreye kadar değişik kalınlıkta tabaka üretmek çok kolay olmaktadır. Genel olarak, ıslak ortamda yürütülen kimyasal oksidasyon ve elektrokimyasal oksidasyon yöntemlerine göre bu yöntem; hızlı, ucuz, kısa süreli, işlem sayısı az, reaksiyon süresince modifikasyona çok elverişli, reaksiyonu istenilen anda durdurma ve başlatma imkanı veren yeni ve özgün bir polimerizasyon yöntemidir.

Bu çalışmada yeni olan ya da katkı olacak bilimsel buluş, ilk kez uygulanacak olan buhar fazı polimerizasyonudur. OLED üretiminde buhar fazı polimerizasyonu yöntemi ilk olarak uygulandı. Bu yöntem, yarıiletken polimer kaplama aşamasında uygulanan şu 4 basamağı ortadan kaldırmaktadır. Bu aşamalar:

- Sulu fazda polimerleşme
- Kurutma
- Çözelti haline getirme
- Spin coating veya spre yöntemi ile kaplama

Bunlardan spin coating yönteminde kullanılacak cihaz epeyce pahalıdır. Bizim uyguladığımız yöntem ise ucuz ve pratiktir. Ürün saflığı da oldukça yüksektir.

Bu çalışmada yeni olan ya da katkı olacak bir başka bilimsel buluş ise ITO yüzey temizleme işlemi için gerekli birçok basamağı ortadan kaldırmaktadır. Dakikalarca kimyasallarla yıkanarak temizleme işlemi yapılmaya çalışılan ITO'larda yalnızca başlatıcı buharında minimum 10 dakika bekletilerek yapılan temizleme işlemi önemli

bir sonuçtur ve bütün bu zorlu uğraşlarla yapılan ITO yüzey temizleme işlemine olan gereksinimi ortadan kaldırır. Böylelikle uzun süre buhara tutulan ITO 'nun iletkenliğinin bozulduğu yapılan ölçümler sonunda saptanmaktadır.

Saf anilin, viniliden klorür+anilin, kloro-sülfolanmış-polietilen+anilin, polistiren sülfonat+anilin, karışımları kullanılarak yapılan bu deney çalışması sonunda elde edilen verilere göre; Saf anilin ve polistiren sülfonik asit-maleik asit kopolimeri+anilin klorür ile yapılan deneyler sonunda homojen olmayan kalın bir tabaka , polietilen+anilin karışımı ile yapılan deneyde film yüzeyinde topaklanma, polivinil klorür+anilin karışımı ile yapılan deneyde İTO yüzeyinde oluşan filmin diğer yöntemlerden elde edilen sonuca göre daha ince ve daha homojen olduğu gözlemlenmiştir. Fakat polistiren sülfonat +anilin karışımı ile yapılan deneylerde ise önceki yöntemlere nazaran çok çok daha ince ve homojen bir yarı iletken tabaka elde edilmiştir. Bu gelişme nedeniyle GE108 kaplanması ve diğer ardışık işlemler (Katod Al+LiF) aynı zamanda ektriksel ölçümler kısa devre oluşumları gerçekleşmediği için başarı ile elde edilebilmiştir.

EKLER

Ek 1. Glove Box Sistemi, oksijensiz ortam vakumda buharlaştırma cihazı (1)

OLED Test Eldivizi, kontrollü bir temiz oda ortamında Organik Işık Yayan Diyotların (OLED) araştırma ve geliştirme ve üretimini sağlamak için tasarlanmış bir OLED prototipleme hattıdır. OLED Glovebox, 4 ve 6 inç boyutlarında yüzeyleri çalıştırma özelliğine sahiptir.



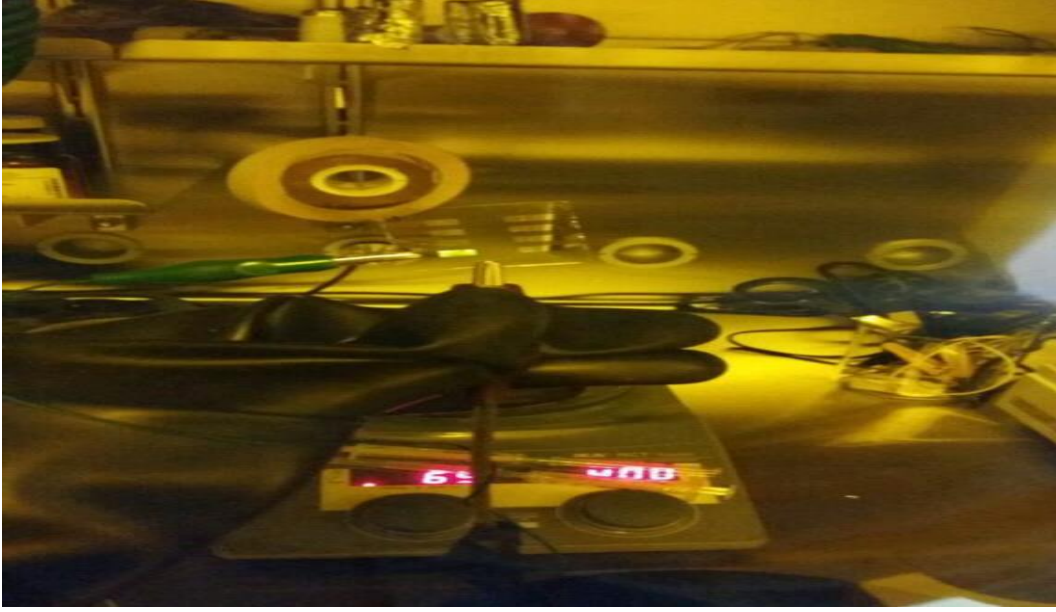
Ek 2. Glove Box Sistemi, oksijensiz ortam vakumda buharlaştırma cihazı (2)

Sistem, küçük moleküllü OLED cihazlarının test edilmesine uygun olarak tasarlanmıştır ve hava duyarlı malzemeler için uygundur.



Ek 3. Aygıtların elektriksel özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan deneysel düzenek

ITO/KOT/TPD/Alq₃/Al konfigrasyonuna sahip OLED aygıtından elde edilen ışımaya ait fotoğraf Ek 4'de verilmiştir. Bu grafiğe göre KOT modifiye ITO camlardan hazırlanan OLED aygıtlarının başlangıç çalışma potansiyelinde (turnon voltage) önemli ölçüde bir iyileşme gözlenmiştir. MZ25 ve PBA KOT materyalini içeren OLED aygıtı en düşük çalışma potansiyelinde çalıştığı gözlenmiş ve bu değer yaklaşık 5 V olarak ölçülmüştür. Bunun olası nedeni MZ25 moleküllü yük iletimini yani h⁺ leri donör özelliği olan SNS grupları üzerinden kolay bir şekilde organik yarı iletken olan TPD bileşiğinin HOMO enerji seviyesine, diğer KOT materyallerine göre çok daha verimli aktardığı düşünülmektedir.



EK 4. ITO/KOT/TPD/Alq3/Al konfigrasyonuna sahip OLED aygıtından elde edilen ışımının fotoğrafı

Ayrıca PBA ve MZ25 moleküldeki metil grubundan kaynaklanan sterik etki nedeniyle bu bileşik moleküllerinin ITO üzerinde daha organize bir şekilde yerleşmelerini sağladığı düşünülmektedir. Bunun yanı sıra metil grubu amin grubuna yük transfer ederek yükün tünellemesine katkıda bulunduğu söylenebilir.

KAYNAKLAR

- B. Valeur and M.N. Berberan-Santos, A Brief History of Fluorescence and Phosphorescence before the Emergence of Quantum Theory, *J. Chem. Educ.*, 88, 731–738, 2011.
- Basic Mechanisms of Photoluminescence, Springer Series in Materials Science, 2013.
- Bhadani, S.N. Gupta, M.K. and Gupta S.K. 1993. Cyclic voltammetry and conductivity investigation of polyaniline. *J. Applied Polymer Science*, 49; 397-403.
- Cao, Y., Andreatta, A. Heeger, A.J. and Smith, P. 1989. Influence of chemical polymerization on the properties of polyaniline, *Polymer*, 30, 2305-2311.
- C. Berney and G. Danuser, FRET or no FRET: A Quantitative Comparison, *Biophys. J.*, 84, 3992-4010, 2003.
- C. H. Cheung, A.B. Djuricic, C. Y. Kwong, Hoi-Lam Tam, K. W. Cheah, Z. T. Lui, W K Chan, P. C. Chui, J. Chan, and A.D. Rakic, Change of the Emission Spectra in Organic Light-Emitting Diodes by Layer Thickness Optimization, *Applied Physics Letters*, 85, 2944-2946, 2004.
- C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, and A. G. MacDiarmid, Electrical conductivity in doped Polyacetylene, *Phys. Rev. Lett.*, 39, 1098–1101, 1977.
- C.R. McNeill and N. C. Greenham, Conjugated-Polymer Blends for Optoelectronics, *Adv. Mater.*, 21, 3840–3850, 2009.
- C. Zhang, Y. S. Zhao, and J. Yao, Organic composite nanomaterials: energy transfers and tunable luminescent behaviors, *New J. Chem.*, 35, 973–978, 2011.
- C.B. Murphy, Y. Zhang, T. Troxler, V. Ferry, J. J. Martin, and W. E. Jones, Jr., Probing Förster and Dexter Energy-Transfer Mechanisms in Fluorescent Conjugated Polymer Chemosensors, *J. Phys. Chem. B*, 108, 1537–1543, 2004.
- D. Volz, M. Wallesch, C. Fléchon, M. Danz, A. Verma, J. M. Navarro, D. M. Zink, S. Bräse, and T. Baumann, From iridium and platinum to copper and carbon: new avenues for more sustainability in organic light-emitting diodes, *Green Chem.*, 17, 1988, 2015.
- Duic, L.J. and Mandic, Z. 1992. Counter-ion and pH effect on the electrochemical synthesis of polyaniline. *J. Electroanal. Chem.* 335; 207-221.

- E. Polikarpov and M. E. Thompson, Achieving High Efficiency in Organic LightEmitting Devices, *Material Matters*, 2-3, 2007.
- Electroluminescence of Polymers, Universität Potsdam, Institute of Physics and Astronomy, 2014.
- Epstein, A. J., Ginder, J. M., Zuo, F., Bigelow, R. W., Woo, H. S., Taner, D. B., Richter, A. F., Huang, W. S. and Mac Diarmid, A. G., 1987, Insulator-to-metal transition in polyaniline, *Synth. Met.*, 18, 303-309.
- Genies, E.M., Boyle, A., Lapkowski, M. and Tsintavis, C.1990. Polyaniline: A historical survey. *Synth. Met.*, 36; 139-182.
- Gündüz, T., *İnstrümental analiz. Gazi Kitabevi, Ankara, 2007*
- Gospodinova, N., Mokreva, P. and Terlemezyan, L., 1995, Oxidative polymerization of aniline: A new area in cationic polymerization, *Polymer*, 36, 18, 3585-3587.
- Green, A.G. and Woodhead, A. Z., 1912. Oxidative polymerization of aniline, *J. Chem.Soc. Trans.*, 101, 1117.
- H. J. Round, A note on carborundum, *Electrical World*, 49, 309, 1907.
- Hosokawa, C., Higashi, H., Nakamura, H., and Kusumoto, T., 1995, Highly efficient blue electroluminescence from a distyrylarylene emitting layer with a new dopant, *Applied Physics Letters*, 67, 3853p.
- How OLEDs Work, F. Craig., 2005.
- How OLEDs Work, <http://electronics.howstuffworks.com/oled.htm>, last visited on September 2, 2015.
- Huang, J. and Kaner, B. R. 2004. A General Chemical Route to Polyaniline Nanofibers. *J. Am. Chem. Soc.*, 126; 851.
- Huang, J., Virji, S., Weiller, B.H. and Kaner, B. R. 2003. Polyaniline Nanofibers: Facile Synthesis and Chemical Sensors. *J. Am. Chem. Soc.*, 125; 314.
- J. H. Cook, H.A. Al-Attar, and A. P. Monkman, Effect of PEDOT–PSS resistivity and work function on PLED performance, *Organic Electronics*, 15, 245–250, 2014.
- J. Heine and K. Müller-Buschbaum, Engineering metal-based luminescence in coordination polymers and metal–organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.*, 42, 9232, 2013.

- J. Kalinowski, M. Cocchi, D. Virgili, V. Fattori, and J.A.G. Williams, Mixing of excimer and exciplex emission: a new way to improve white light emitting organic electrophosphorescent diodes, *Advanced Materials*, 19, 4000-4005, 2007.
- J. W. Hamer, A. D. Arnold, M. L. Boroson, M. Itoh, T. K. Hatwar, M.J. Helber, K. Miwa, C.I. Levey, M. Long, J.E. Ludwicki, D.C. Scheirer, J.P. Spindler, and S.A. Van Slyke, System design for a wide-color-gamut TV-sized AMOLED display, *Journal of the Society for Information Display*, 16 (3), 2008.
- Kazarinov, V.E., Andreev, V.N., Spytzin, M.A. and Shiepakov, A.V. 1990. Role of anions in the electrochemical transformation processes of polyaniline. *Electrochimica Acta*, 35(5); 899-904. *Japan*, 57, 8, 2254-2257.
- Kitani, A., Izumi, J., Yano J., Hiromoto, Y. and Sasaki, K., 1984, Basic behaviors and properties of the electrodeposited polyaniline, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 57, 8, 2254-2257
- Lapkowski, M. 1990. Electrochemical synthesis of linear polyaniline in aqueous solutions. *Synth. Met.*, 35; 169-182.
- Li, F., Tang, H., Shinar, J., Resto, O., and Weisz, S. Z., 1997a, Effects of aquaregia treatment of indium--tin--oxide substrates on the behavior of double layered organic light-emitting diodes, *Applied Physics Letters*, 70, 2741p.
- Lux, F. 1994. Properties of electronically conductive polyaniline: A comparison between well known literature data and some recent experimental findings. *Polymer*, 35; 14, 2915-2936
- M. Shukla, N. Brahme, R.S. Kher, and M.S.K. Khokhar, Elementary approach to calculate quantum efficiency of polymer light emitting diodes, *Indian Journal of Pure and Applied Physics*, 49, 142-145, 2011.
- M. Stössel J. Staudigel, F. Steuber, J. Simmerer, and A. Winnacker, Impact of the cathode metal work function on the performance of vacuum-deposited organic light emitting-devices, *Appl. Phys. A*, 68, 387–390, 1999.
- MacDiarmid, A.G., Chiang, J.C., Richter, A.F. and Epstein, A.J. 1987. Polyaniline: A new concept in conducting polymers. *Synthetic Metals*, 18; 285-290.
- MacDiarmid, Yang, L.S., Huang, V.S., Humprey B.D., Somasiri, M.L.D., Wu, W. And Yaniger, S.I. 1987. Polyaniline: Electrochemistry and application to rechargeable batteries. *Synthetic Metals*, 18; 393-398.

- Matveeva, E. S., 1996, Could the acid doping of polyaniline represent the charge transfer interaction, *Synth. Met.* 83, 89-96
- Matveeva, E.S., Calleja, R.D. and Martinez, E.S. 1994. AC conductivity of thermally dedoped polyaniline. *Synthetic Metals*, 67; 207-210.
- Milliron, D., Hill, I., Shen, C., Kahn, A., and Schwartz, J., 2000, Surface oxidation activates indium tin oxide for hole injection, *Journal of Applied Physics*, 87, 572p.
- M. Shukla, N. Brahme, R.S. Kher, and M.S.K. Khokhar, Elementary approach to calculate quantum efficiency of polymer light emitting diodes, *Indian Journal of Pure and Applied Physics*, 49, 142-145, 2011.
- Mohilner, D. M., Adams R. N. and Argersinger, W. J., 1962. Investigation of the kinetics and mechanism of the anodic oxidation of aniline in aqueous sulfuric acid solution at a platinum electrode, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 3618-3622.
- N. T. Kalyani and S.J. Dhoble, Organic light emitting diodes: Energy saving lighting technology, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 2696– 2723, 2012. 92
- Nanonews, <http://www.nanonewsnet.ru/NanocoTechnologies/SciencePhoto> Library, last visited on September 1, 2015.
- National Programme on Technology Enhanced Learning, <http://nptel.ac.in/courses/102103044/module2/lec6/images/1.png>, last visited on August 30, 2015.
- Nechtschein, M., Santier, C., Travers, J.P. Chrobuczek, J., Alix, A. and Ripert, M. 1987. Water effects in polyaniline NMR and transport properties. *Synthetic Metals*, 18; 311-316.
- Nüesch, F., Forsythe, E., Le, Q., Gao, Y., and Rothberg, L., 2000, Importance of indium tin oxide surface acid basicity for charge injection into organic materials based light emitting diodes, *Journal of applied physics*, 87, 7973p.
- O.V. Mikhnenko, P. W. M. Blom, and T. Nguyen, Exciton diffusion in organic semiconductors, *Energy Environ. Sci.*, 8, 1867-1888, 2015.
- OLED Display Fundamentals and Applications, John Wiley and Sons, 2012. 95
- OLED Fundamentals: Materials, Devices, and Processing of Organic LightEmitting Diodes, CRC Press Book, 2015.

- Organic Electronics: Materials, Manufacturing and Applications, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2006.
- Orhan, C. 2016. Polianilin'in Buhar Fazı Polimerizasyonu Yöntemiyle Sentezlenmesi, Elde Edilen Polimerin Morfolojisine, Malzeme Yüzeyi, Sıcaklık Ve Elektrik Akımının Etkisinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çorum.
- Özcan, L., 2008. Polipirol İletken Polimerinin Biyosensör Olarak Kullanımı. Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Palanaippan, S. and Narayana, B.H. 1994. Temperature effect on conducting polyaniline salts. Thermal and spectral studies. J. Polym. Sci: Part A, Polym. Chem., 32; 2431-2436
- Principles of Fluorescence Spectroscopy, Springer Science and Business Media, 2006.
- Principles of Polymerization, John Wiley and Sons, 2004.
- Q. Pei., Light-Emitting Polymers, Material Matters, 26, 2 (3), 2007.
- Q. Yue, W. Li, F. Kong, and K. Li, Enhancing the Out-Coupling Efficiency of Organic Light-Emitting Diodes Using Two-Dimensional Periodic Nanostructures, Advances in Materials Science and Engineering, 2012.
- Rensselaer Polytechnic Institute, <http://www.ecse.rpi.edu/~schubert/LightEmitting-Diodes-dot-org/chaP17/F17-04%20Chromaticity%20diagram.jpg>, last visited on September 10, 2015.
- Sasaki, K., Kaya, M., Yana, J., Kitani, A. and Kunai, A., 1986. Growth mechanism in the electropolymerization of aniline and p-aminodiphenylamine, J. Electroanal. Chem., 215, 401-407.
- Sevil, U.A., 1998, Poli(anilin) Esaslı Poli (vinilklorür) Kompozitlerin ve Karışımların Radyasyon Duyarlılığı. Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- S. E. Shaheen, G. E. Jabbour, M. M. Morrell, Yutaka Kawabe, Bernard Kippelen, N. Peyghambarian, M. F. Nabor, Rudy Schlaf, E. A. Mash, and N. R. Armstrong, Bright blue organic light-emitting diode with improved color purity using a LiF/Al cathode, J. Appl. Phys. 84, 2324, 1998.
- S. H. Lin, W. Z. Xiao, and W. Dietz, Generalized Förster-Dexter theory of photoinduced intramolecular energy transfer, Phys. Rev. E, 47, 3698, 1993.

- S. R. Forrest, The road to high efficiency organic light emitting devices, *Organic Electronics*, 4, 45–48, 2003.
- S. Reineke, M. Thomschke, B. Lüssem, and K. Leo, White organic light-emitting diodes: Status and perspective, *Rev. Mod. Phys.*, 85, 1245, 2013.
- Sammobile, <http://www.sammobile.com/wp-content/uploads/2012/11/3186-samsung-flex.jpg>, last visited on September 1, 2015. 96
- Schroder, D.K., 2006. *Semiconductor Material and Device Characterization*. WileyInterscience, Arizona, 781.
- Solid-State Lighting Multi-Year Market Development Support Plan, U.S. Department of Energy, 2012.
- Solid-State Lighting Research and Development: Multi-Year Program Plan, Navigant Consulting, Inc., 2012. 94
- Sheats, J. R., Antoniadis, H., Hueschen, M., Leonard, W., Miller, J., Moon, R., Roitman, D., and Stocking, A., 1996, Organic electroluminescent devices, *Science*, 273, 884p.
- Syed, A.A. and Dinesan, M.K. 1991. Review. Polyaniline-a novel polymeric material. *Talanta*, 38(8); 815-837.
- Shinar, J., 2004a, *Organic light-emitting devices: a survey*, Springer Verlag.
- T. Förster, Zwischenmolekulare energiewanderung und fluoreszenz, *Annalen der Physik*, 437, 55–75, 1948.
- Toppare, L., 2003. *Bilim ve Teknik Dergisi Yayınları*, Kasım, 86-87.
- Transparent Conducting Thin Films, *Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs): Materials, Devices and Applications*, 2013.
- Watanabe, A., Mori, K., Iwasaki, Y. and Nakamura, Y., 1997. Electrochromism of Polyaniline film prepared by electrochemical polymerization, *Macromolecules*, 20, 1793, 1796.
- WOLEDs and Organic Photovoltaics, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010.
- WonderfulEngineering, <http://cdn.wonderfulengineering.com/wpcontent/uploads/2014/01/LG-and-OLED-610x457.jpg>, last visited on September 2, 2015.
- Y. Tao, C. Yang, and J. Qin, Organic donor materials for phosphorescent organic light-emitting diodes, *Chem. Soc. Rev.*, 40, 2943–2970, 2011.
- Y.K. Huang, T.H. Jen, Y.T. Chang, N.J. Yang, H.H. Lu, and S.A. Chen, Enhancing Shielding of Triplet Energy Transfer to Poly(p-phenylene)s from Phosphor

Acceptor by Addition of Branched Alcohol for Highly Efficient Electrophosphorescence, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2, 1094-1099, 2010.

Yılmaz, F. 2007. Polyaniline: Synthesis, Characterization, Solution Properties and Composites. Doktora Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : GÜNTEPE,Zeynep
Uyruğu : T.C.
Doğum Tarihi ve Yeri : 27.03.1984 - Almanya
Medeni hali : Evli
Telefon : 0(553) 307 46 68
e-mail : zeyazgan@hotmail.com

Eğitim Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Lisans	İnönü Üniversitesi/Kimya Mühendisliği Bölümü	2007
Lise	Behice Yazgan Kız Anadolu Lisesi	2002

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2008	Laborkimya/İstanbul	Satış Danışmanı
2009	Umut Tekstil/İstanbul	Kalite-Kontrol

Yabancı Dil

İngilizce
Almanca