

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TERSİNİR ORGANİK IŞIK YAYAN DİYOTLARIN VERİMİNİN
ARTTIRILMASI İÇİN ARAKATMAN
MODİFİKASYONLARI

RİFAT KAÇAR
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

GEBZE
2017

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TERSİNİR ORGANİK IŞIK YAYAN
DİYOTLARIN VERİMİNİN ARTTIRILMASI
İÇİN ARAKATMAN MODİFİKASYONLARI

RİFAT KAÇAR
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
DOÇ. DR. FİKRET YILDIZ
II. DANIŞMANI
DOÇ. DR. EMİNE TEKİN

GEBZE
2017

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

**INTERLAYER MODIFICATIONS TO
ENHANCE THE EFFICIENCY OF
INVERTED ORGANIC LIGHT EMITTING
DIODES**

RİFAT KAÇAR
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF PHYSICS

THESIS SUPERVISOR
ASSOC. PROF. DR. FİKRET YILDIZ
II. THESIS SUPERVISOR
ASSOC. PROF. DR. EMİNE TEKİN

GEBZE

2017



YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 15/06/2017 tarih ve 2017/31 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 22/06/2017 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Rifat KAÇAR'ın tez çalışması Fizik Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Doç. Dr. Fikret YILDIZ

ÜYE

: Doç. Dr. Leyla ÇOLAKEROL ARSLAN

ÜYE

: Doç. Dr. Hüseyin KIZIL

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

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

İMZA/MÜHÜR

Doç. Dr. Arif Çağdaş AYDINOĞLU
Gebze Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖZET

Organik ışık yayan diyotlar (OLEDs) yeni nesil görüntüleme ve aydınlatma teknolojilerindeki uygulamaları nedeniyle hem akademik hem de endüstriyel alanda artan bir eğilimle ilgi odağı haline gelmiş ve geniş bir araştırma sahası yaratmıştır. Hızla gelişen bu teknolojinin, günümüzde ulaştığı noktada verim ve kararlılık rekabet edebilir ticari ürünlerin geliştirilmesinde hala engel teşkil eden ve araştırmacılar tarafından çözüm aranan temel zorluklar arasında yer almaktadır. Yüksek verim elde etmek için katmanlar arası etkili bir yük enjeksiyonun/iletiminin sağlanması ve olası kayıpların önlenerek emisyon tabakasında dengeli yük yoğunluğunun sağlanması elzemdir.

Bu bağlamda, tersinir alt-emisyon OLED’lerde (IBOLEDs) ITO’nun elektron enjeksiyonunu kolaylaştıracak ve aynı zamanda katmanlar arası enerji seviyesi uyumsuzluklarından ve yük taşıyıcıları arasındaki mobilité farkından kaynaklı çoğunluk yük taşıyıcılarının (boşluk) katot/organik ara yüzeyinde sönümlenmesini önlemek gayesiyle emisyon katmanında hapsedilmesini sağlayacak yöntemlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu amaç doğrultusunda birçok işlevi eş zamanlı olarak tek bir katmanda toplayacak hibrid/kompozit uygulamaların geliştirilmesi son derece önemlidir. Bu tarz uygulamalar aygıt yapısını sadeleştireceğinden hızlı ve ucuz üretim süreçlerinin de yolunu açacaktır.

Bu çalışmada, nano-kompozit (NC) ara katman sistemi tasarlanarak tersinir OLED aygıt mimarisinde karşılaşılan kritik problemler aşılmaya çalışılmıştır. Bu amaçla, düşük sıcaklık ve çözeltiden işleme sürecine imkân veren ZnO:PEI ve ZnO:PEI:TPBi NC ara katmanları, IBOLED aygıt mimarisine dahil edilmiş ve konsantrasyon, kalınlık, tavlama sıcaklığının kontrolü ile tam olarak optimize edilmiştir. NC filminin fiziksel ve morfolojik özellikleri film oluşturma kabiliyeti hakkında bilgi edinilmek için ayrıca incelenmiştir. Sonuç olarak, NC ara katman sistemi homojen film oluşturabilme kabiliyetinin yanı sıra verimli bir elektron enjeksiyonu ve boşluk bloke etmeyi eş zamanlı sağlayarak, emisyon katmanında dengeli bir yük yoğunluğu yaratmış ve aygıt performanslarını ciddi şekilde iyileştirmiştir.

Anahtar Kelimeler: Nano-Kompozit, Tersinir Alt-Emisyon OLED, Elektron Enjeksiyon, Boşluk Engelleme, Film Oluşturma Kabiliyeti.

SUMMARY

Organic light-emitting diodes (OLEDs) have become a focus of interest with a growing tendency in both academic and industrial area because of their use in next generation display and lighting technologies which have created broad range of research field. Efficiency and stability at the point where this rapidly evolving technology has reached today is one of the main challenges that still remain an obstacle for researchers to develop competitive products. In order to obtain high efficiency, it is essential to provide an effective charge injection/transporting between the layers and to achieve balanced charge density in the emissive layer by avoiding possible losses.

In this context, it is significant that the development of methods to simplify electron injection of ITO and at the same time to restrain excess charge carriers in the emission zone while prevent quenching of excess load carriers in the cathode/organic interface due to energy level mismatches between layers and mobility differences between charge carriers in inverted bottom emission OLEDs (IBOLEDs). In accordance with this purpose, it is highly desirable develop hybrid/composite systems that incorporate multiple functions in a single-layer, simultaneously. This kind of applications will lead easy and inexpensive route for fabrication processes.

In this study, we attempt to solve the critical problems facing inverted OLED architecture by designing nano-composite (NC) interlayer system. For this purpose, low temperature and solution processable ZnO:PEI, ZnO:PEI:TPBi NC interlayers were inserted into the IBOLED device architecture and fully optimized by controlling the concentration, thickness and annealing temperature. The physical and morphological properties of NC film were also examined to get information about film forming ability. Consequently, the NC cathode system has high film forming ability, as well as providing an efficient electron injection and hole blocking simultaneously, resulting in a balanced charge density in the emission layer and significantly improved device performance.

Key Words: Nano-composite, Inverted Bottom-Emission OLED, Electron Injection, Hole Blocking, Film Forming Ability.

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tez çalışmamın planlanması ve yürütülmesinde bilgisini, desteğini ve sabrını benden esirgemeyen, bana bilimsel çalışma yapabilme özgüveni ve bilgisini veren, TÜBİTAK'a adım atmamı sağlayan, yakın ilgilerini her zaman hissettiğim değerli danışman hocam Başuzman Araştırmacı Doç. Dr. Emine TEKİN'e;

Çalışmalarım boyunca değerli bilgi ve deneyimlerini benden esirgemeyen, hoşgörüsü ve yapıcı yaklaşımıyla beni motive eden ve her konuda bana yol gösteren saygıdeğer danışman hocam Doç. Dr. Fikret YILDIZ'a;

TÜBİTAK'a adım attığım ilk günden bu yana ihtiyaç duyduğum her an yanımda olan, sabrını ve hoşgörüsünü benden esirgemeyen, engin fizik bilgisi ve mütevazı yol göstericiliği sayesinde gelişmemde büyük pay sahibi olan kıymetli hocam Araştırmacı Dr. Selin PIRAVADILI MUCUR'a;

Pozitif enerjisi ve sıcak kişiliği sayesinde her anımızın keyifli geçmesini sağlayan değerli hocam Uzman Araştırmacı Dr. Elif ALTÜRK PARLAK'a;

Değerli proje yürütücümüz Malz. Enst. Müdür Yrd. Başuzman Araştırmacı Dr. Salih DABAK'a ve Fotonik Teknolojiler Grup sorumlumuz Başuzman Araştırmacı Dr. Arif Sinan ALAGÖZ'e;

113G035 numaralı (TÜBİTAK 1007) proje kapsamında tez çalışmalarına sağladığı destekten dolayı TÜBİTAK'a;

Beni yetiştiren ve bu günlere getiren, bu dünyadaki en büyük şansım AİLEM'e, (Emine & Mehmet KAÇAR);

Tüm içtenliğimle teşekkür eder saygılarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	2
2. ORGANİK IŞIK YAYAN DİYOTLAR	4
2.1. Giriş	4
2.2. OLED Aygıt Yapısı ve İşleyişi	6
2.3. OLED’lerde Terminoloji ve Verim	8
2.4. Tersinir OLED Yapısı, Karşılaşılan Sorunlar ve Çözüm Önerileri	9
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	14
3.1. Giriş	14
3.2. Çinko Oksit Nanoparçacık Sentezi	14
3.3. ZnO:PEI Nano-Kompozit Çözeltilisinin Hazırlanması	16
3.4. Tersinir OLED Aygıt Fabrikasyon	17
3.4.1. Altaş Temizliği	17
3.4.2. Fonksiyonel Katmanların Büyütülmesi	18
3.4.3. Enkapsülasyon	21
3.4.4. Karakterizasyon	22
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	24
4.1. ZnO:PEI Nano-Kompozit Çözelti Stabilesi ve Film Oluşturma Kabiliyetinin Araştırılması	24
4.2. ZnO:PEI NC Katman Optimizasyonu ve Aygıt Performansına Etkisinin Araştırılması	28
4.2.1. ZnO Derişim Optimizasyonu	29

4.2.2. ZnO:PEI Nano-Kompozit Katman Kalınlığı Optimizasyonu	32
4.2.3. ZnO:PEI Nano-Kompozit Katman Isıl İşlem Optimizasyonu	35
4.3. ZnO:PEI:TPBi Üçlü Nano-Kompozit Katman Uygulaması	41
5. SONUÇLAR ve YORUMLAR	48
KAYNAKLAR	50
ÖZGEÇMİŞ	56
EKLER	57

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u>	<u>Açıklamalar</u>
<u>Kısaltmalar</u>	
A	: Amper
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
Al	: Alüminyum
AMOLED	: Aktif Matris Organik Işık Yayan Diyot
CB	: Conduction Band (İletim Bandı)
CFL	: Compact Fluorescent Lamb (Kompakt Floresan Lamba)
CE	: Current Efficiency (Akım/Parıltı Verimliliği)
EL	: Electroluminescence (Elektrolüminesans)
EBL	: Electron Blocking Layer (Elektron Engelleme Katmanı)
EIL	: Electron Injection Layer (Elektron Enjekte Katmanı)
EML	: Emissive Layer (Emisyon Katmanı)
ETL	: Electron Transport Layer (Elektron İletim Katmanı)
EQE	: External Quantum Efficiency (Dış Kuantum Verimi)
GTÜ	: Gebze Teknik Üniversitesi
HBL	: Hole Blocking Layer (Boşluk Engelleme Katmanı)
HIL	: Hole Injection Layer (Boşluk Enjekte Katmanı)
HTL	: Hole Transport Layer (Boşluk İletim Katmanı)
HOMO	: Highest Occupied Molecular Orbital (Dolu olan en yüksek moleküler orbital)
IBOLED	: Inverted Bottom-Emission Organic Light Emitting Diode (Tersinir Alt-Emisyon Organik Işık Yayan Diyot)
ITO	: Indium Tin Oxide (İndiyum Kalay Oksit)
IQE	: Internal Quantum Efficiency (İç kuantum Verimi)
J	: Akım Yoğunluğu
L	: Luminans
LCD	: Liquid Crystal Display
LED	: Light Emitting Diode (Işık Yayıncı Diyot)
LUMO	: Lowest Unoccupied Molecular Orbital (Boş olan en düşük enerjili

	moleküler orbital
NC	: Nano-kompozit
OLED	: Organik Light Emitting Diode (Organik Işık Yayan Diyot)
PE	: Power Efficiency (Güç Verimi)
PEDOT	: Poly(ethylenedioxythiophene):Poly:(styrenesulfonate)
:PSS	
TEM	: Transmission Electron Microscopy (Geçirimli Elektron Mikroskobu)
TFT	: Thin Film Transistör
TPBi	: 1,3,5-tris(N-phenylbenzimidazol-2-yl)benzene
TÜBİTAK	: Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu
WF	: Work Function (iş Fonksiyonu)

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
1.1: OLED teknolojilerindeki son 30 yılda akademik ve endüstriyel alanda yaşanan gelişmeler.	1
2.1: Geleneksel OLED aygıt mimarisi.	4
2.2: LCD, LED ve OLED TV'lerin karşılaştırması.	5
2.3: Aydınlatma armatürlerinin yıllar içindeki değişimi.	6
2.4: OLED aygıtın çalışma prensibi.	7
2.5: Çok katmanlı OLED aygıtlarda gerçekleşen EL süreci.	8
2.6: Tersinir (inverted) OLED aygıt mimarisi.	10
2.7: IBOLED katmanlar arası enerji seviye diyagramı ve yük hareketi	11
2.8: ZnO yüzeyinin negatif ve pozitif dipol momente sahip karboksilik asitle modifikasyonu ve iş fonksiyonunda meydana gelen değişimler	12
2.9: PEI'nin IBOLED aygıt performansı ve WF değişimi üzerindeki etkisini gösteren çalışma a) akım verimliliği vs. luminans (ekli resim- aygıt mimarisi), b) XPS ölçüm ve bağlanma enerjilerinde kaymaların gösterildiği grafik	13
2.10: ITO/PEIE katot sistemi için atmosferik maruziyet durumunda WF değişiminin incelenmesi	13
3.1: ZnO NP sentez prosedürü ve elde edilen NP'lerin TEM görüntüsü.	15
3.2: Polietilenimin (branched) kimyasal yapısı.	16
3.3: a) Desen verilmiş formdaki ITO kaplı 1x1 inç kare cam alttaş, b) fabrikasyonu tamamlanmış IBOLED aygıt (üstten görünüm)	17
3.4: a) Kimyasal ITO temizlik işlemi, b) O ₂ plazma cihazı.	18
3.5: Dönel kaplama (spin costing) yöntemi.	19
3.6: Aktif emisyon katmanı olarak kullanılan ticari polimerlerin kimyasal yapıları	19
3.7: OLED aygıt yapımında kullanılan eldivenli kutu sistemi.	20
3.8: Işık karakterizasyon sistemi ve şematik gösterimi.	21
3.9: Karakterizasyonda kullanılan a) iğneli profilometre (KLA Tencor P-6), b) atomik kuvvet mikroskobu (AFM, Park Systems XE-150), c) optik mikroskop (SOIF Inst.), d) UV-vis spektrofлюorometre.	22

4.1:	Yapısına proton kazanmış fonksiyonel amin grupları.	23
4.2:	Zeta potansiyeli ölçüm sonuçları a) ZnO, b) ZnO:PEI NC.	24
4.3:	Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) görüntüleri a) ZnO, b) ZnO:PEI NC film.	26
4.4:	Optik mikroskop görüntüleri a) ZnO, b) ZnO:PEI NC film.	27
4.5:	UV-Vis optik geçirgenlik ölçüm sonuçları.	28
4.6:	IBOLED aygıt mimarisi ve katman kalınlıkları.	28
4.7:	Katmanlar arası enerji seviye diyagramı.	29
4.8:	ZnO ve ZnO(ağırlıkça % x):PEI (x = 2.0, 2.5, 3.0, 3.5) NC ara katmanına ilişkin akım yoğunluğu vs. voltaj (J-V) grafiği.	30
4.9:	ZnO ve ZnO(ağırlıkça % x):PEI (x = 2.0, 2.5, 3.0, 3.5) NC ara katmanına ilişkin parlıltı vs. voltaj (L-V) grafiği.	31
4.10:	ZnO ve ZnO(ağırlıkça % x):PEI (x = 2.0, 2.5, 3.0, 3.5) NC ara katmanına ilişkin akım / güç verimi vs. akım yoğunluğu (CE/PE-J) grafiği.	31
4.11:	IBOLED kesitsel TEM görüntüsü.	33
4.12:	ZnO(ağırlıkça % 3):PEI NC kalınlık optimizasyonuna ilişkin akım yoğunluğu vs. voltaj (J-V) grafiği.	33
4.13:	ZnO(ağırlıkça % 3):PEI NC kalınlık optimizasyonuna ilişkin parlıltı vs. voltaj (L-V) grafiği.	34
4.14:	ZnO(ağırlıkça % 3):PEI NC kalınlık optimizasyonuna ilişkin akım / güç verimi vs. akım yoğunluğu (CE/PE-J) grafiği.	34
4.15:	ZnO(ağırlıkça % 3):PEI NC katman ısıtım işlem sürecinin aygıt performansına etkisi; akım yoğunluğu vs. voltaj (J-V) grafiği.	36
4.16:	ZnO(ağırlıkça % 3):PEI NC katman ısıtım işlem sürecinin aygıt performansına etkisi; parlıltı vs. voltaj (J-V) grafiği.	36
4.17:	ZnO(ağırlıkça % 3):PEI NC katman ısıtım işlem sürecinin aygıt performansına etkisi; akım / güç verimi vs akım yoğunluğu (CE/PE-J) grafiği.	37
4.18:	ZnO:PEI NC katmanı kullanılarak üretilmiş RGB IBOLED aygıt karakteristikleri; akım yoğunluğu vs. voltage (J-V) grafiği.	38
4.19:	ZnO:PEI NC katmanı sistemi kullanılarak üretilmiş RGB IBOLED aygıt karakteristikleri; parlıltı vs. voltage (L-V) grafiği.	38

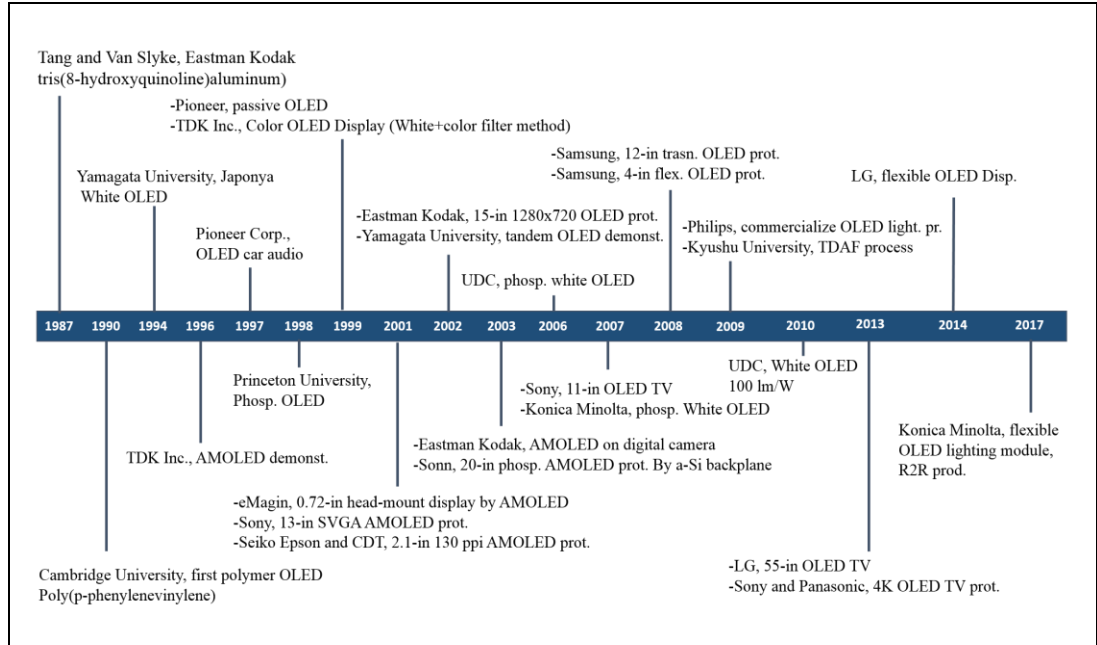
4.20:	ZnO:PEI NC katmanı kullanılarak üretilmiş RGB IBOLED aygıt karakteristikleri; akım / güç verimi vs. akım yoğunluğu (CE/PE-J) grafiği.	39
4.21:	ZnO:PEI NC katmanı kullanılarak üretilmiş RGB IBOLED aygıt karakteristikleri; dış kuantum verimi vs akım yoğunluğu (EQE-J) grafiği.	39
4.22:	ZnO:PEI NC katmanı kullanılarak üretilmiş RGB IBOLED aygıt karakteristikleri; elektroluminesans spektrumu ve aygıtların gerilim altındaki görüntüleri.	40
4.23:	IBOLED aygıt mimarisi ve katman kalınlıkları.	42
4.24:	Katmanlar arası enerji seviye diyagramı.	43
4.25:	Farklı ara katmanların (ZnO, ZnO/PEI, ZnO:PEI) IBOLED aygıt performansına etkisi; akım yoğunluğu vs. voltaj (J-V) grafiği.	44
4.26:	Farklı ara katmanların (ZnO, ZnO/PEI, ZnO:PEI) IBOLED aygıt performansına etkisi; parıltı vs. voltaj (L-V) grafiği.	44
4.27:	Farklı ara katmanların (ZnO, ZnO/PEI, ZnO:PEI) IBOLED aygıt performansına etkisi; akım / güç verimi vs. akım yoğunluğu (CE/PE-J) grafiği.	45
4.28:	İkili ve üçlü NC ara katmanların IBOLED aygıt performansına etkisi; akım yoğunluğu vs. voltaj (J-V) grafiği. Ekli resim; akım / güç verimi vs. parıltı (CE/PE-L) grafiği	46
4.29:	İkili ve üçlü NC ara katmanların IBOLED aygıt performansına etkisi; dış kuantum verimi vs. akım yoğunluğu (EQE-V) grafiği.	46
4.30:	Uygulanan ara katmanların EL grafiği üzerindeki etkisini gösteren grafik.	47

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
4.1: ZnO derişim optimizasyonu aygıt performans verileri.	32
4.2: ZnO:PEI NC katman kalınlık optimizasyonu aygıt performans verileri.	35
4.3: ZnO:PEI NC katman ısıı işlem optimizasyonu aygıt performans verileri.	37
4.4: Geleneksel ve tersinir RGB OLED aygıt performans verileri.	41
4.5: Özet OLED aygıt performans verileri, emisyon katmanı: PDY-132.	47

1. GİRİŞ

Son yıllarda malzeme teknolojilerindeki karbon tabanlı malzemelerde yaşanan gelişmeler (organik yarı-iletken polimerler & küçük moleküller) ve bu malzemelerin elektronik endüstrideki aktif kullanımı, yeni bir teknoloji ve araştırma kolu olan organik elektroniği ortaya çıkarmıştır [1]. Organik tabanlı (opto) elektronik, organik yarı-iletken malzemelerin getirdikleri düşük altyapı maliyeti, geniş ve esnek yüzeylere uygulanabilme kolaylığı, uygulama alanına özgü sentezlenebilen malzeme özellikleri ve çözültüden işleme süreçlerine uygunluğu (yüksek hacim & düşük maliyet) sayesinde günümüz kilit teknolojilerinden biri haline gelmiştir. Bu yeni alan üzerine en fazla araştırma ve yatırım yapılan cihazların başında ise “organik ışık yayan diyotlar” (OLEDs) gelmektedir. OLED araştırmaları ilk kez 1963 yılında başlamış olup 1980’lerin sonunda Tang & Van Slyke, Burroughes ve arkadaşlarının öncü çalışmalarıyla hız kazanmıştır [2]-[4]. O tarihten bu yana OLED’ler, yeni nesil görüntüleme ve aydınlatma teknolojilerindeki uygulamaları nedeniyle hem akademik hem de endüstriyel alanda (bkz. Şekil 1.1) artan bir eğilimle ilgi odağı haline gelmiş ve geniş bir araştırma sahası yaratmıştır [5]-[8].



Şekil 1.1: OLED teknolojilerindeki son 30 yılda akademik ve endüstriyel alanda yaşanan gelişmeler.

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

OLED'ler dünya elektronik sektöründe en çok ilerleme kaydedilen alanların başında gelmektedir. Bunun en önemli sebepleri arasında organik malzemelerin kimyasal yapılarının çok çeşitli olması, elektro-optik özelliklerinin ihtiyaca göre çok geniş bir spektrumda kolaylıkla değiştirilebilmesi ve düşük gerilim gereksinimleri gösterilebilir. Bunun yanında aydınlatma ve görüntüleme sistemleri üreten dünyaca ünlü şirketlerin organik elektronik alanındaki artan yatırımları bu konulardaki araştırmalar için lokomotif durumundadır.

OLED ekranlarda ışık yayan katmanın ince film transistör (TFT) devresi üzerine doğrudan büyütülebilmesi maliyet açısından önemli kazanımlar getirmektedir. Bu yolla üretilen ekranlarda renk filtresi ve geri aydınlatmaya olan ihtiyaç ortadan kalkmakta ve böylelikle ekran maliyeti ekranın boyutlarına göre % 20-45 oranında düşmektedir. Ayrıca, aktif matris (AM) OLED'ler yeni bir uygulama alanı olan bükülebilir (esnek taban), şeffaf ve geniş yüzeye uygulanabilen ekranlara da imkân vermektedir. Öte yandan elektron ve boşluk (hole) mobiliteleri arasındaki fark, malzemelerin yetersiz film oluşturma kabiliyeti ve fonksiyonel OLED katmanları arasındaki enerji seviye uyumsuzlukları nihai ürünlerin daha verimli, uzun ömürlü ve rekabetçi olması yolunda ciddi engel teşkil etmektedir. Bu sebeple, yapıda kullanılacak fonksiyonel OLED malzemelerinin, aygıt mimarisinin ve fabrikasyon yönteminin seçimi önem arz etmektedir.

OLED'lerde yüksek verim eldesi, düşük gerilim değerlerinde parlaltı değerinin arttırılması esasına dayanmaktadır. Bunun için katmanlar arası etkili bir yük enjeksiyonun/iletiminin sağlanması ve olası kayıpların önlenerek emisyon tabakasında dengeli yük yoğunluğu elde edilmesi gerekmektedir. Çeşitli aygıt konfigürasyonları arasında, tersinir alt-emisyon (inverted bottom-emission) OLED'ler (IBOLEDs) sergiledikleri yüksek atmosferik kararlılık ve aktif matris (AM) OLED ekranlarda kullanılan n-kanallı TFT yapısına sağladığı entegrasyon kolaylığı nedeniyle tercih edilmektedir. Öte yandan, tipik bir IBOLED aygıt mimarisinde katot malzemesi olarak tercih edilen indiyum kalay oksit'in (ITO) sahip olduğu yüksek iş fonksiyonu elektron enjeksiyonunu sınırlandırmaktadır. Bununla birlikte elektron enjekte katmanı (EIL) olarak yapıda yer alan çinko oksitin (ZnO) iletim bandının (CB) emisyon katmanının boş olan en düşük enerjili molekül orbitali

(E_{LUMO}) seviyesinden daha derin olması aralarında enerji bariyeri oluşmasına neden olmakta ve elektron geçişini güçleştirmektedir. Bunlara ek olarak elektrot/organik ara yüzündeki yük seçiciliği (charge selectivity, tercih edilmeyen bölgeye doğru yük taşıyıcı akışının engellenmesi), emisyon bölgesindeki elektron/boşluk dengesinin sağlanmasında önemli rol oynamaktadır. Aksi takdirde, fazlalık taşıyıcılar elektrotlar tarafından kolaylıkla sönmümlenerek (exciton quenching) ışımsız birleşime (non-radiative recombination) ve bunun sonucu olarak aygıt performansında ciddi kayıplara sebebiyet verecektir.

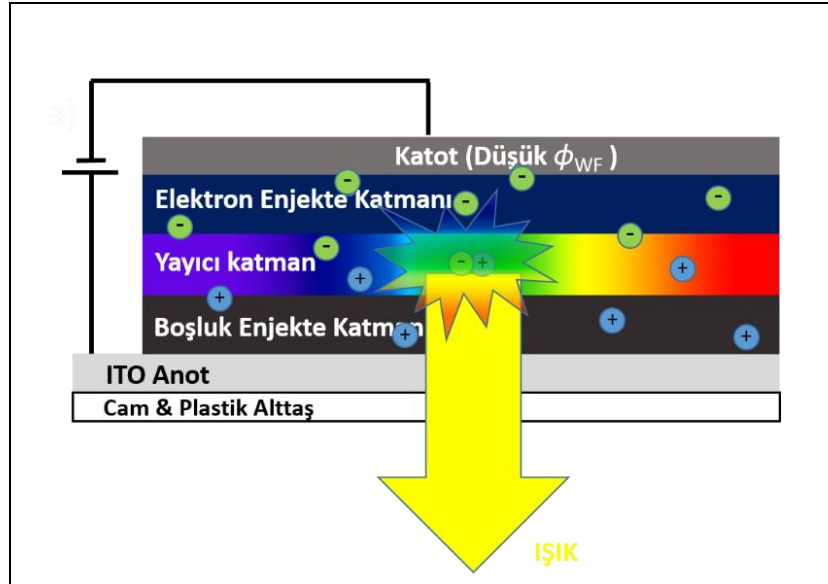
Bu tez çalışmasında çözültiden işleme süreciyle nano-kompozit (NC) ara katman sistemi tasarlanmış olup (ZnO:PEI ve ZnO:PEI:TPBi NC) IBOLED mimarisinde karşılaşılan katot/emisyon katmanı arasındaki enerji seviye uyumsuzluğu giderilerek emisyon katmanında dengeli bir yük yoğunluğu sağlanmış ve aygıt performansları ciddi biçimde iyileştirilmiştir. Aynı zamanda aygıt yapısının sadeleştirilmesi sağlanarak üretim maliyeti ve kompleksitesi azaltılmıştır. Genel hatlarıyla elde edilen kazanımları şu şekilde özetleyebiliriz:

- Artan çözülti stabilitesi,
- Homojen film oluşturabilme kabiliyeti,
- Düşük ısı işlem sıcaklıkları,
- Kontrol edilebilir kalınlık,
- Yüksek optik geçirgenlik,
- Etkili elektron enjeksiyon ve boşluk bloke kabiliyeti,
- Yüksek verim.

2. ORGANİK IŞIK YAYAN DİYOTLAR (OLEDs)

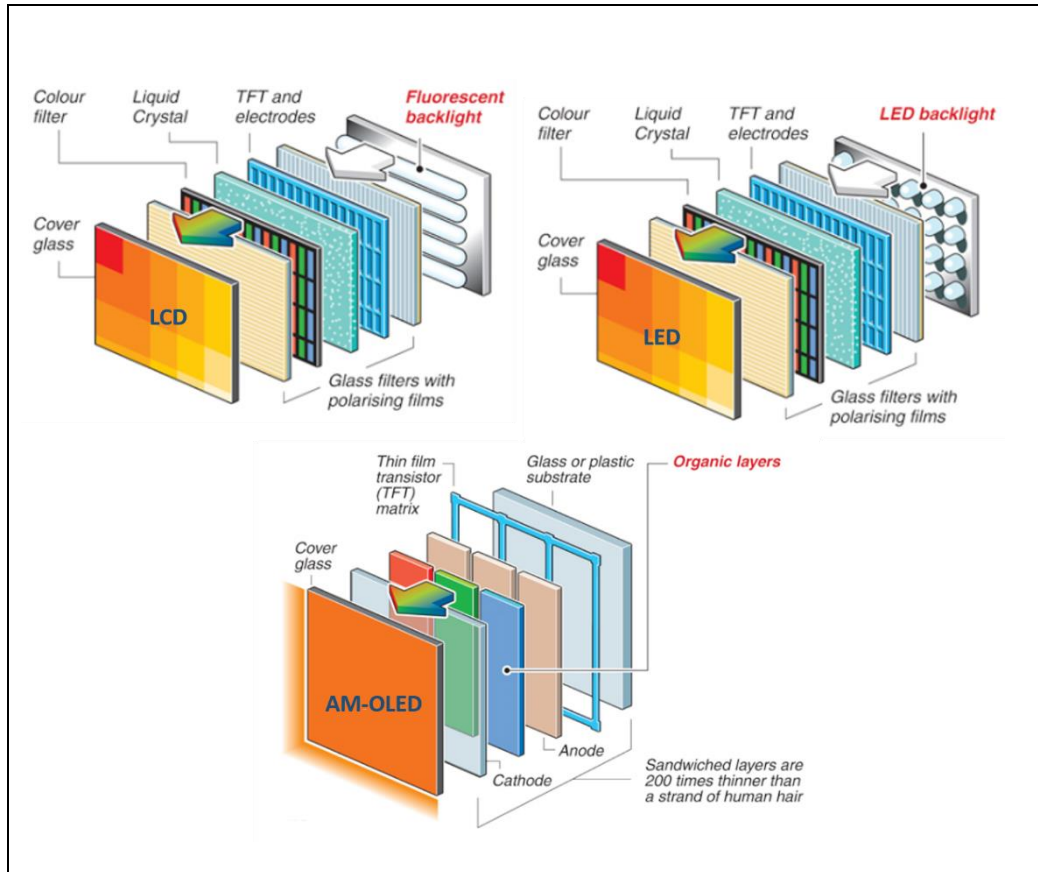
2.1. Giriş

OLED aygıtlar temel olarak yapı iskeletini oluşturan, istenilen mekanik ve optik özellikleri sağlayan saydam bir alt tabaka (cam veya plastik) ile başlar. Bu tabakayı yüksek iş fonksiyonuna sahip modellenmiş, şeffaf ve iletken bir katman (anot, genellikle ITO) takip eder. Fonksiyonel organik katmanlar vakum buharlaştırma (küçük molekül) ya da çözeltiden işleme (polimer) süreciyle ince film formunda anot üzerine uygulanır. Düşük iş fonksiyonuna sahip ikinci bir elektrot (katot) eklenerek elektriksel yapı tamamlanır (bkz. Şekil 2.1). Aygıt üzerine gerilim uygulandığında aktif tabaka olarak kullanılan organik yarı iletken malzemenin enerji bant aralığına göre değişen belirli bir dalga boyunda ışık saçar. Yayılan ışığın dalga boyunu emisyon malzemesinin HOMO (dolu en yüksek enerjili moleküler orbital) – LUMO (boş en düşük enerjili moleküler orbital) enerji bandı belirler. Organik yarı-iletken malzemelerin enerji bant aralığı organik yapıya farklı yan gruplar eklenerek istenilen aralıkta kontrol edilebilmektedir. Böylelikle görünür bölgede bütün spektrumun elde edilmesi mümkün olur (fine color tuning).



Şekil 2.1: Geleneksel OLED aygıt mimarisi.

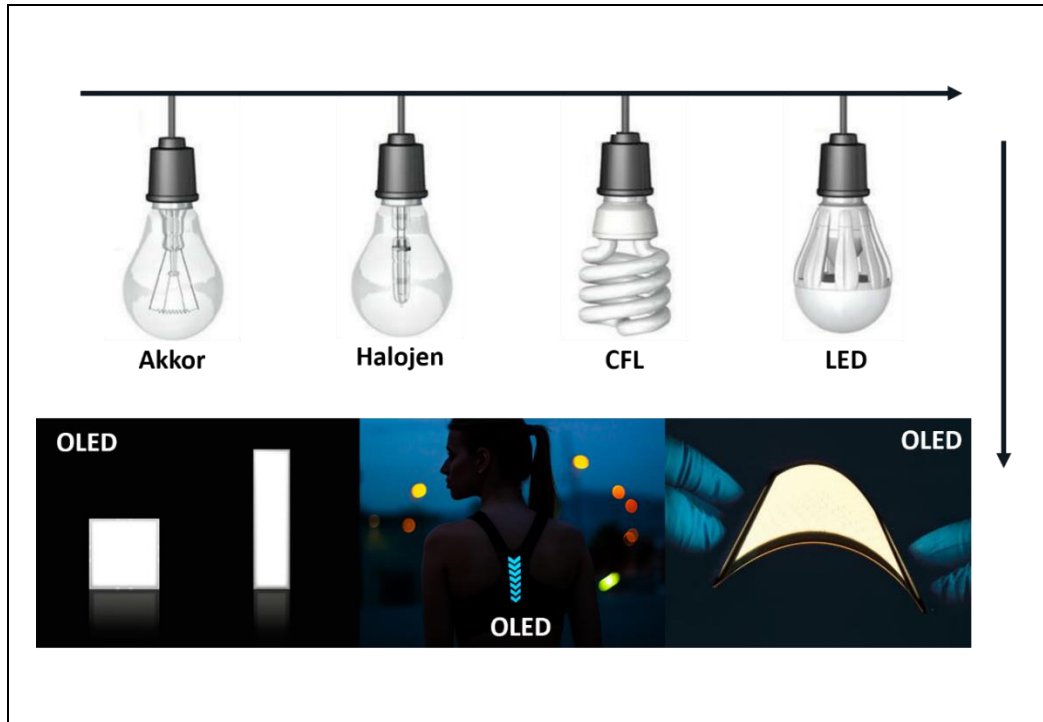
OLED’ler yeni nesil görüntüleme ve aydınlatma teknolojilerindeki potansiyel uygulamaları nedeniyle temel akademik çalışmaların ötesine geçerek endüstriyel alanda da ciddi bir araştırma sahası yaratmıştır. Çözültiden işleme kolaylığı ve düşük maliyetleri OLED’leri oldukça cazip kılmaktadır (yüksek hacim & düşük maliyet). Diğer muadilleriyle karşılaştırıldığında (LCD ve LED, bkz. Şekil 2.2 [9]) aktif matris (AM) OLED ekranlarda her bir piksel kendinden ışığa yapabildiğinden arka aydınlatma, renk filtresi ve kutuplayıcıya olan ihtiyaç ortadan kalkmıştır (yüksek kontrast & görüntü kalitesi – düşük güç tüketimi). Bu durum nihai ürünlerin daha hafif & kompakt olmasının önünü açmış ve ekran üretim maliyetini % 20-45 oranında düşürmüştür.



Şekil 2.2: LCD, LED ve OLED TV’lerin karşılaştırması.

OLED ekran uygulamalarına ek olarak OLED aydınlatma uygulamaları da hızla gelişmektedir. OLED aydınlatma teknolojileri son birkaç yıldır yüksek maliyetlerine rağmen temiz ve verimli teknolojiler başlığı altında büyük yatırım desteği alarak güçlenmiştir. Neredeyse tüm büyük aydınlatma şirketlerinde

(Universal Display, Novaled, Philips ve OSRAM gibi) aktif OLED aydınlatma programları mevcuttur. OLED aydınlatma modülleri diğer aydınlatma armatürlerinden farklı olarak daha geniş bir yüzey alanından homojen ve yumuşak ışık çıkışı sağlayarak doğal ışık oluşturur (bkz. Şekil 2.3). Enerji verildiğinde hızlı ve gürültüsüz çalışır, geniş renk sıcaklıklarına (color temperature) sahiptirler. Son teknolojik gelişmelerle birlikte OLED’lerde güç verimi 100 lm W^{-1} seviyelerine ulaşmıştır [10]. OLED’ler şu an maliyetli gözükseler de yakın gelecekte üretim teknolojilerinin ucuzlayacağı ve büyük boyutlu panel üretiminin sağlanarak LED ve CFL (compact fluorescent lamb) lambalar ile birlikte aydınlatma pazarına yön vereceği öngörülmektedir. OLED aydınlatma teknolojilerinin niş bir teknoloji olarak kalmayacak kadar güçlü olduğu açık bir şekilde görülmektedir.



Şekil 2.3: Aydınlatma armatürlerinin yıllar içindeki değişimi.

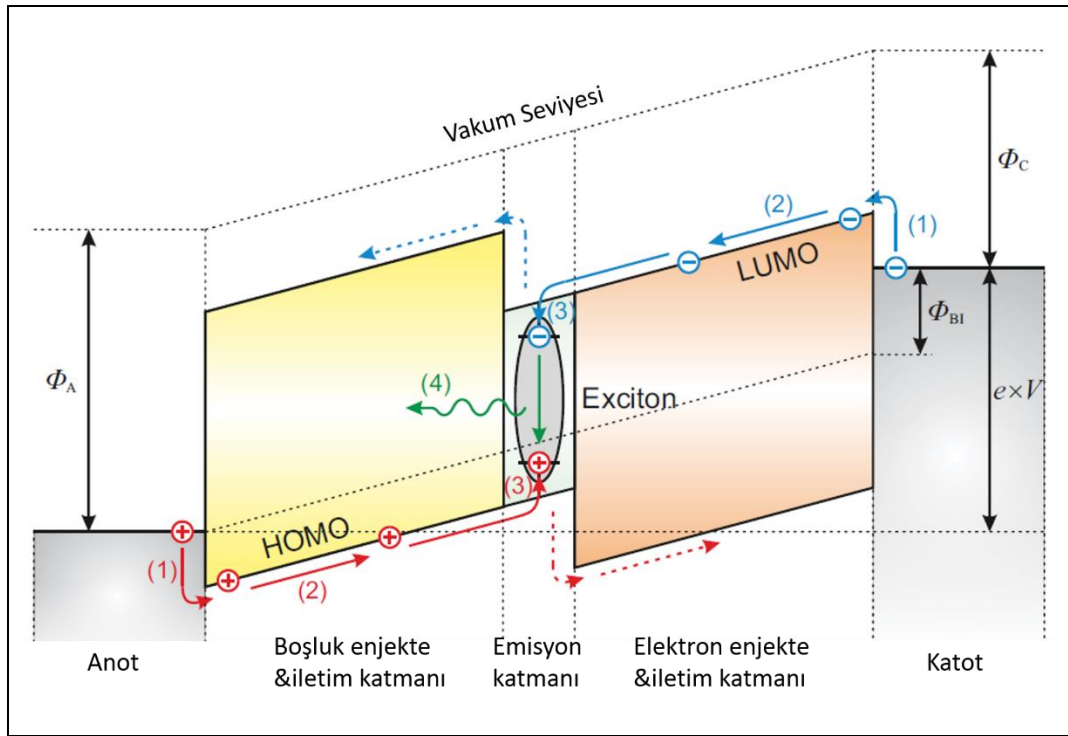
2.2. OLED Aygıt İşleyişi

Uygun bir dış gerilim altında, anot katoda göre daha pozitif potansiyele sahip olacağından boşluk oluşumları anottan elektronların çekilmesi suretiyle boşluk iletim katmanına (HTL) doğru gerçekleşirken, elektronlar da katottan elektron iletim katmanına (ETL) doğru harekete geçer. Yaratılan bu yük taşıyıcıları (charge carriers)

elektrik alan altında birbirine zıt yönlerde hareketlerine devam ederek emisyon katmanına iletilir. Yükler yarı-iletken bir noktada buluştuklarında elektron-boşluk çifti (eksiton) oluştururlar. Oluşan bu eksitonların birleşimiyle de ışık açığa çıkar.

Temel OLED aygıt çalışma prensibini ve EL oluşumunu gösteren enerji seviyeleri diyagramı Şekil 2.4'te verilmiştir [11]:

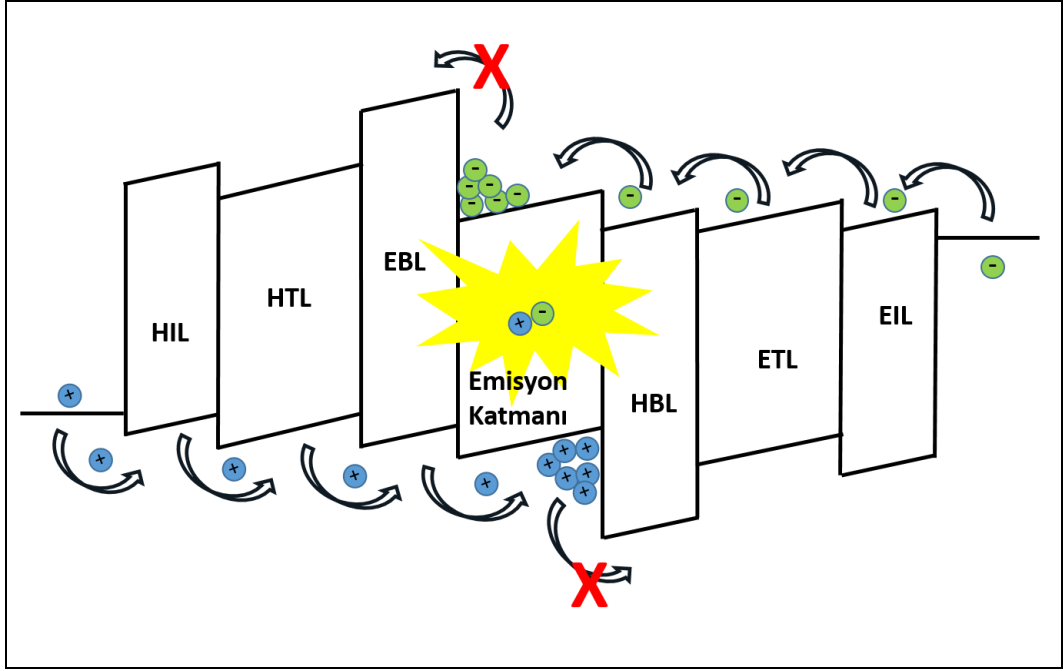
- elektrotlardan elektron ve boşluk enjekte edilmesi,
- yük taşıyıcılarının yarı-iletken organik emisyon katmanına iletilmesi,
- bağlanmış elektron-boşluk çiftlerinin oluşumu,
- birleşim ve emisyon (radiative recombination).



Şekil 2.4: OLED aygıtın çalışma prensibi.

Yukarıda bahsedildiği üzere OLED'lerin veriminin artırılmasında elektron-boşluk çiftinin kontrolü önemlidir. Ancak, OLED'lerde, organik/katot arayüzeyinde elektron enjeksiyon engelinin yüksek ve çoğu organik molekülde mobilité farkından kaynaklı olarak baskın yük taşıyıcıların boşluklar olması, rekombinasyon bölgesini düşük mobiliteli taşıyıcının olduğu tarafa doğru (katot/organik arayüzü) kaydırır. Bu nedenle, aygıt içerisinde yaratılmış fazlalık boşluklar, organik/katot ara yüzeyinde henüz organik emisyon malzemenin LUMO enerjisi seviyesine ulaşmamış elektronlar

ile birleşerek sönmölenir (exciton quenching & ışınımsız birleşim) ve aygıt verimliliğinde ciddi düşüşlere sebebiyet verir. Yük ileten ve engelleyen katmanlar kullanılarak, yüksek mobiliteli taşıyıcılar emisyon katmanında hapsedilebilmektedir (bkz. Şekil 2.5). Böyle bir tasarım aygıt verimini, eksiton sayısı ve yoğunluğundaki artışa (overall electron-hole balance) bağılı olarak önemli ölçüde iyileştirmektedir.



Şekil 2.5: Çok katmanlı OLED aygıtlarda gerçekleşen EL süreci.

2.3. OLED’lerde Terminoloji ve Verim Hesabı

OLED’lerde yüksek verim eldesi, düşük gerilim değerlerinde parlıltı değeriinin arttırılması esasına dayanmaktadır. Bunun için katmanlar arası etkili bir yük enjeksiyonun/iletiminin sağlanması ve olası kayıpların önlenerek emisyon tabakasında dengeli yük yoğunluğunun sağlanması elzem bir konudur. OLED’lerde verim, enerji tüketiminin yanı sıra aygıt ömrü açısından da önem arz etmektedir. OLED aygıtların istenilen parlıltı (cd m^{-2}) değerlerinde daha düşük güçle çalıştırılması Joule (omik) ısınmasını ve bozunma hızını azaltarak aygıt ömrünü uzatmaktadır. OLED aygıt verimi aşağıdaki değeriilere bakılarak karakterize edilir:

- Akım (parlıltı) verimi (cd A^{-1})

- Güç verimi (lm W^{-1})
- Kuantum verimi (%)

Akım (parıltı) verimi, elde edilen parıltı (cd m^{-2}) değerinin dışarıdan uygulanan gerilim ile oluşturduğu akım yoğunluğuna (J , mA cm^{-2}) olan oranı olarak tanımlanır. CE (Current Efficiency) simgesi ile ifade edilmiştir ve birimi kandela/amper'dir.

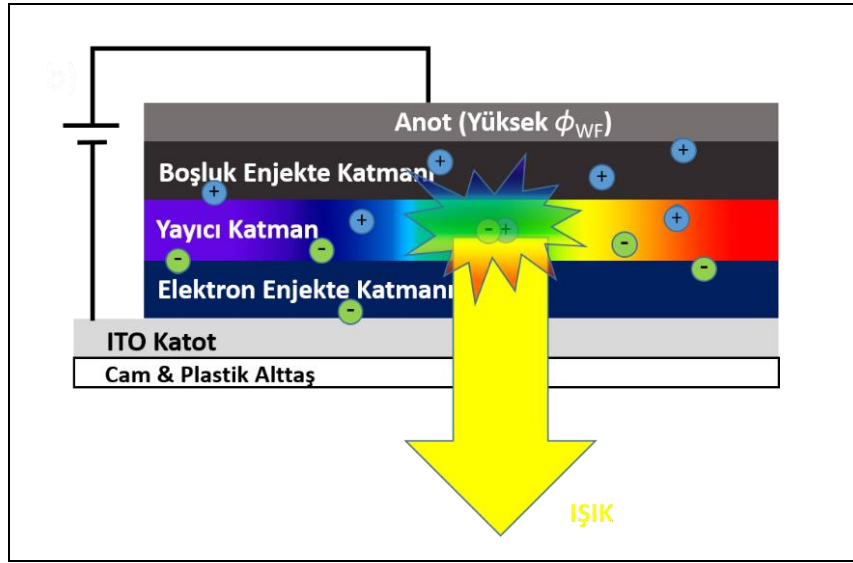
Güç verimi, ışık akısının elektriksel olarak uygulanan güce oranıdır. PE (Power Efficiency) simgesi ile ifade edilmiştir ve birimi lümen/watt'tır. Güç verimi katı hal aydınlatma uygulamalarında sıklıkla kullanılır ve doğrudan enerji bilgisi sağlar.

Kuantum verimi, iç kuantum verimi (IQE, Internal Quantum Efficiency) ve dış kuantum verimi (EQE, External Quantum Efficiency) olmak üzere iki kısımda incelenir. IQE, aygıtın içinde oluşan foton sayısının enjekte edilen elektron sayısına oranıdır. EQE, aygıttan elde edilen foton sayısının (extraction or out-coupling efficiency) aygıtı enjekte edilen elektron sayısına oranıdır [12].

2.4. Tersinir OLED Yapısı, Karşılaşılan Sorunlar ve Çözüm Önerileri

Şekil 2.1'de gösterildiği üzere OLED'ler farklı iş fonksiyonuna sahip iki elektrot arasına ince film formunda yerleştirilmiş her biri yaklaşık 10-100 nanometre kalınlığa sahip organik tabakalardan oluşan basit yapıli cihazlardır. Bununla birlikte, düşük WF'ye sahip metaller doğası gereği neme ve oksijene karşı oldukça duyarlıdır [13]. Bu nedenle, geleneksel aygıt mimarisi (düşük WF üst katot) atmosferik koşullarda cihaz üretimini sınırlamakta ve hızlı bozunuma neden olmaktadır. Bu sorunların çözümü için pahalı imalat tekniklerine (vakum sistemleri & kontrollü atmosfer) ve çok sıkı enkapsülasyon proseslerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu durum nihai ürünün fabrikasyon maliyetini doğrudan etkilemekte, böylelikle ticari rekabet edebilirliğini ve uygulanabilirliğini azaltmaktadır. Literatürde, pratik ihtiyaçların (yüksek verim & kararlılık) karşılanması amacıyla yeni fonksiyonel malzemelerin sentezi, etkin ışık çıkarma yapılarının tasarımı (light out-coupling efficiency) ve aygıt mimarilerinin tasarımı gibi birçok araştırma bulunmaktadır. Tersinir OLED aygıt mimarisinde (bkz. Şekil 2.6), geleneksel aygıt işleyişinin aksine yük hareketi tersine dönmektedir. Bu mimaride alt elektrot (ITO, katot) elektronları enjekte ederken yüksek WF'ye sahip (kararlı) üst elektrot (anot) boşluk oluşumunu

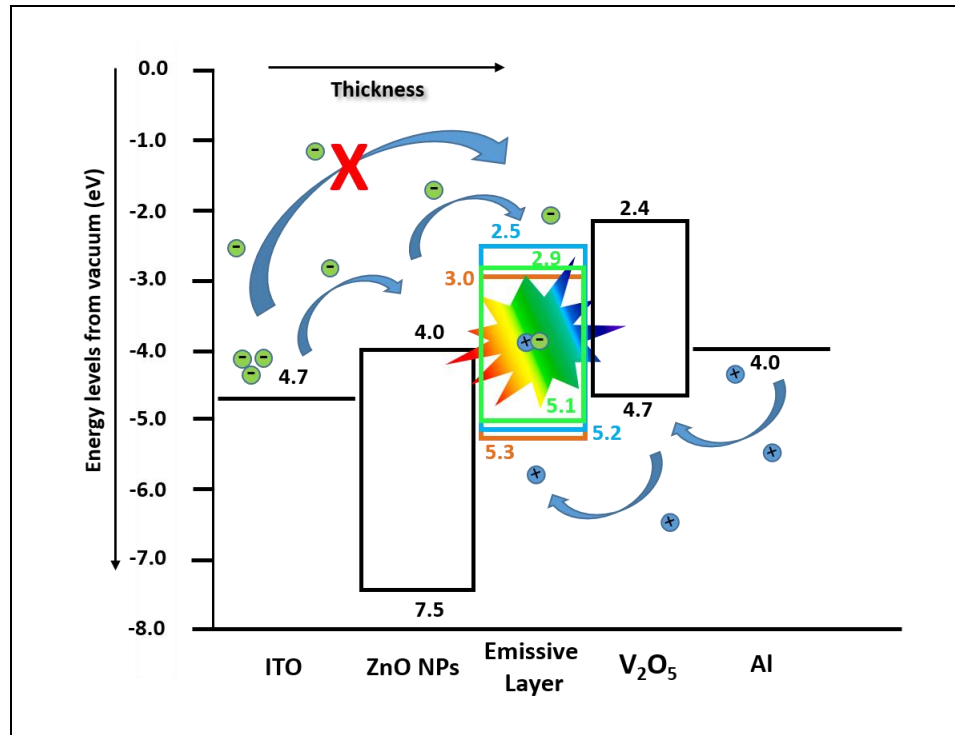
sağlamaktadır. Ayrıca, yapıda kullanılan metal oksit katmanlar, elektron enjekte katmanı (EIL: ZrO_2 , TiO_2 ve ZnO) [14]-[16] ve boşluk enjeksiyon katmanı (HIL: V_2O_5 , WO_3 ve MoO_3) [17], yüksek oksijen ve nem tutuculuğu sayesinde kendiliğinden (intrinsic) enkapsülasyon sağlar ve aygıtın çevresel kararlılığı artırır [18], [19]. Tersinir OLED’ler aynı zamanda aktif matris (AM) OLED ekranlarda kullanılan n-kanallı TFT devre sistemine sağladığı entegrasyon kolaylığı nedeniyle de oldukça caziptir [20]-[22].



Şekil 2.6: Tersinir (inverted) OLED aygıt mimarisi.

OLED yapısında kullanılan fonksiyonel katmanlar ve ara yüz özellikleri, yük enjeksiyonu, iletimi, bloke edilmesi ve buna bağlı olarak ışımsal birleşme karakteristiklerinin düzenlenmesinde kritik öneme sahiptir. IBOLED’lerde karşılaşılan en büyük zorluk, yapıda katot görevi görmeye başlayan ITO’nun sahip olduğu yüksek WF’den (4.1 eV – 5.5 eV) kaynaklı yetersiz elektron enjeksiyonudur [23]. Tersinir mimaride EIL olarak yerleştirilen n-tipi metal oksitler, elektron enjeksiyonunu kolaylaştıran malzemelerdir. Çinko oksit (ZnO), n-tipi özelliği, çevresel kararlılığı, çözeltiden işlenebilirliği ve ayarlanabilir elektriksel-optik özelliklerinden ötürü en çok tercih edilen metal oksit katmanlarından biridir. Öte yandan, ZnO ’nun iletim bandının seviyesi (CB $\sim$ 4.0 eV) [24], [25] genellikle, ışık yayan polimerlerin en düşük boş molekül orbitali (LUMO) seviyesinden ($E_{\text{LUMO}} \sim$ 2.5-3.0 eV) çok daha derinde bulunmaktadır [26]-[30]. Bu durum katmanlar arası enerji uyumsuzluğuna sebebiyet vererek yük enjeksiyon ve iletimini sınırlamaktadır

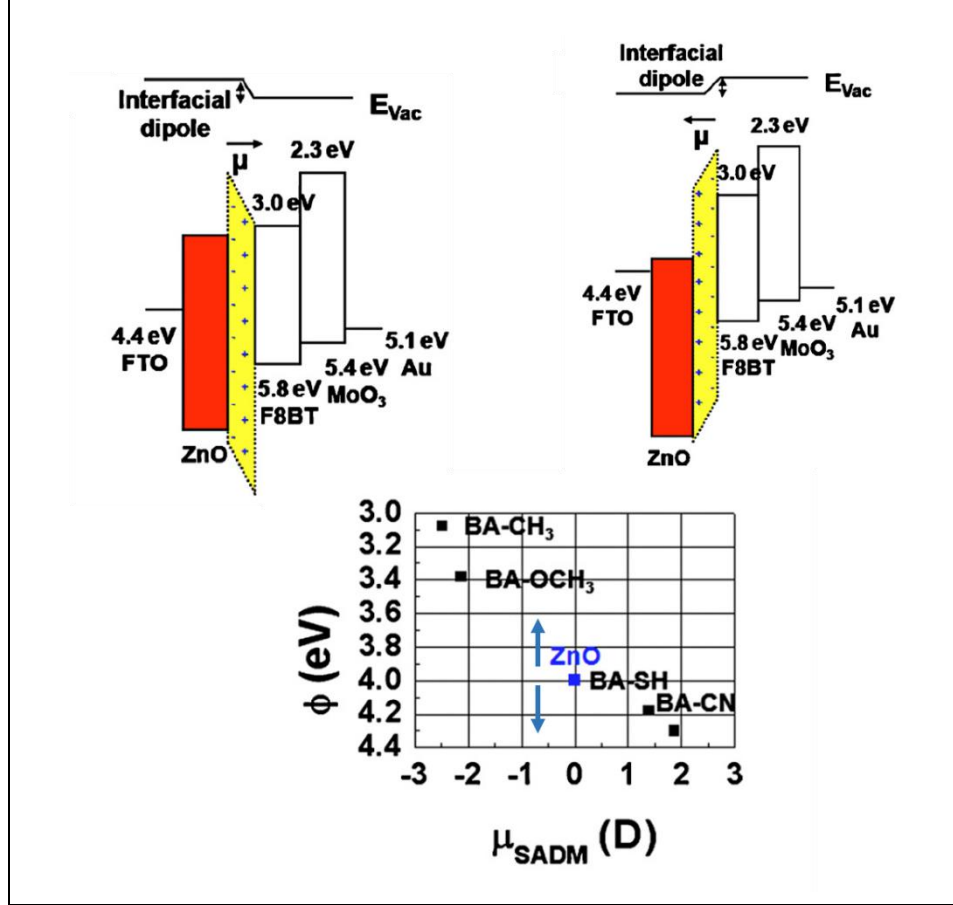
(bkz. Şekil 2.7). Sonuç olarak, karşılaşılan enerji bariyeri, ara yüzeyler boyunca artan potansiyel düşüşlerine yol açmakta ve buna bağlı olarak, emisyon katmanında elektron/boşluk dengesi yeteri düzeyde sağlanamamaktadır. Bu durum enerji ve verimlilik kayıplarına (omik kayıplar) neden olmakta; ayrıca, aygıtın ömrünü olumsuz etkileyen joule ısınmasına sebebiyet vermektedir. Daha düşük çalışma gerilimi elde etmek, yüksek verimlilik değerlerini ve aygıt kararlılığını arttırmak için tersinir OLED mimarisindeki katot/organik ara yüzündeki enerji bariyerinin yeniden düzenlenmesi kritik önem arz etmektedir. Bu bağlamda, ITO'nun elektron enjeksiyonunu kolaylaştıracak ve aynı zamanda yük taşıyıcıları arasındaki mobilité farkından kaynaklı fazlalık yük taşıyıcılarının diğer elektrot tarafından çekilmesini (quenching) önleyerek emisyon katmanında hapsedilmesini sağlayacak yöntemlerin geliştirilmesi elzemdir.



Şekil 2.7: IBOLED katmanlar arası enerji seviye diyagramı ve yük hareketi.

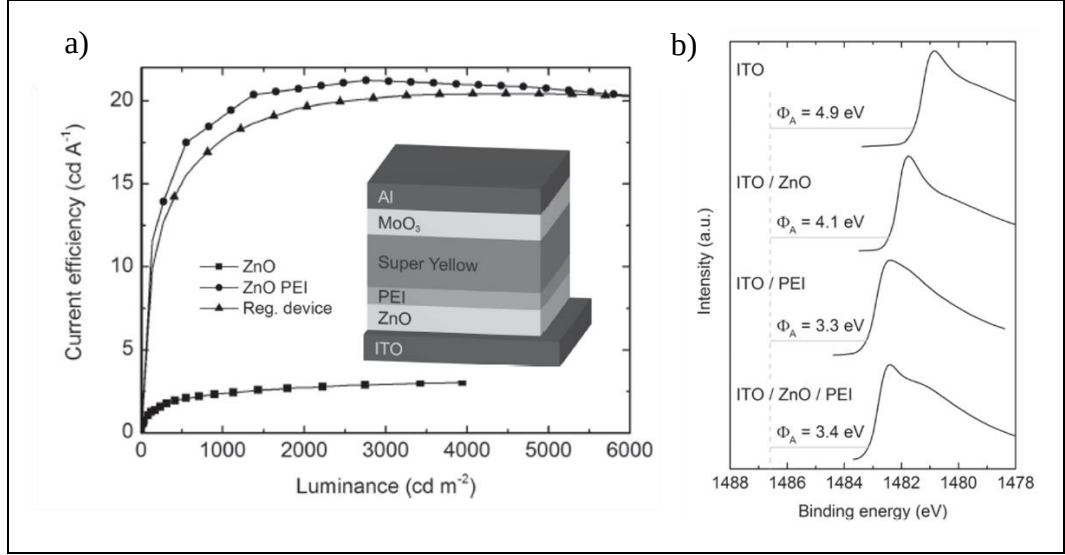
Elektrot/organik ara yüzey özelliklerini ve elektrotların iş fonksiyonunu modifiye etmek için literatürde bazı çalışmalar mevcuttur. ITO veya ZnO katmanı yüzeyine kimyasal veya fiziksel olarak tutturulan ultra-ince modifiye edici materyallerin (silanlar, karboksilik/fosfonik asitler, amin esaslı moleküller, iyonik sıvılar... gibi) yüzeyde kuvvetli bir moleküler dipol yaratarak vakum seviyesinde

kaymalara (vacuum level shift, bkz Şekil 2.8) neden olduğu, dipol yönüne bağlı olarak WF'yi değiştirdiği ve aygıt performansını iyileştirdiği literatürde gösterilmiştir [31]-[35].



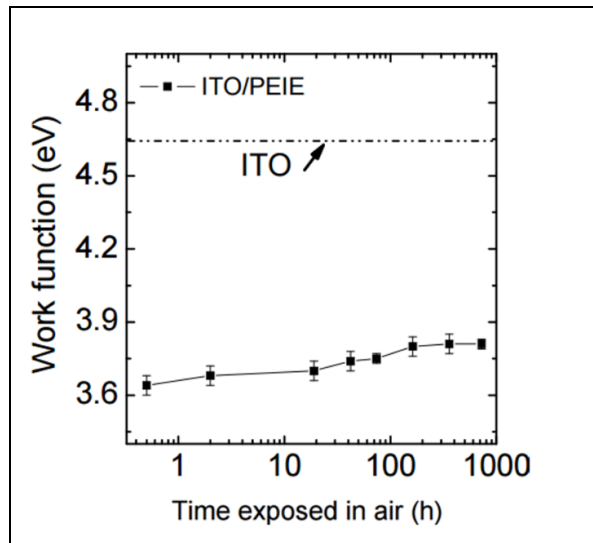
Şekil 2.8: ZnO yüzeyinin negatif ve pozitif dipol momente sahip karboksilik asitle modifikasyonu ve iş fonksiyonunda meydana gelen değişimler.

Yakın zamanda, Zhou ve çalışma arkadaşları tarafından, ana iskelet üzerinde ve yan zincirlerinde basit alifatik amin (-NH₂) fonksiyonel grupları taşıyan ve polietilenemin (dallanmış (PEI) ve etoksilenmiş (PEIE) iki türü mevcuttur) olarak adlandırılan polimerik malzemenin ITO üzerindeki yüzey modifikasyon etkisi gösterilmiş ve organik (opto)elektronik uygulamalarda yoğun bir şekilde çalışılmaya başlanmıştır [36]. Umut verici bir şekilde, yapılan çalışmalar ITO/PEI(E) veya ZnO/PEI(E) katot sistemine sahip aygıt performanslarının standart düşük WF'ye sahip metal kontakları ile kıyaslanabilir seviyelerde olduğunu açıkça bize göstermektedir. (bkz. Şekil 2.9) [37].



Şekil 2.9: PEI'nin IBOLED aygıt performansı ve WF değişimi üzerindeki etkisini gösteren çalışma a) akım verimliliği vs. luminans (ekli resim aygıt mimarisi), b) XPS ölçüm ve bağlanma enerjilerinde kaymaların gösterildiği grafik.

Mükemmel WF modifikasyon karakteristiğinin yanı sıra, PEI(E) filmleri, atmosferik koşullar altında, katot malzemesinin WF'sinde önemli değişikliklere sebebiyet vermeksizin bir aydan daha fazla kararlı kalabilmektedirler (bkz. Şekil 2.10 [36]). Dahası, PEI(E) 'nin sulu çözeltileri atmosfer koşullarında 1 yıldan fazla kararlıdır. Bu 1 yıllık dönemde, yüzeyin modifikasyonuna yönelik etkin ajanlar bir değişikliğe uğramadan aynı kalabilmektedir [36]. Dolayısıyla, atmosfer koşullarında çözeltiden işleme sürecine elverişli bir yöntemdir.



Şekil 2.10: ITO/PEIE katot sistemi için atmosferik maruziyet durumunda WF değişiminin incelenmesi.

3. DENEYSEL YÖNTEM

3.1. Giriş

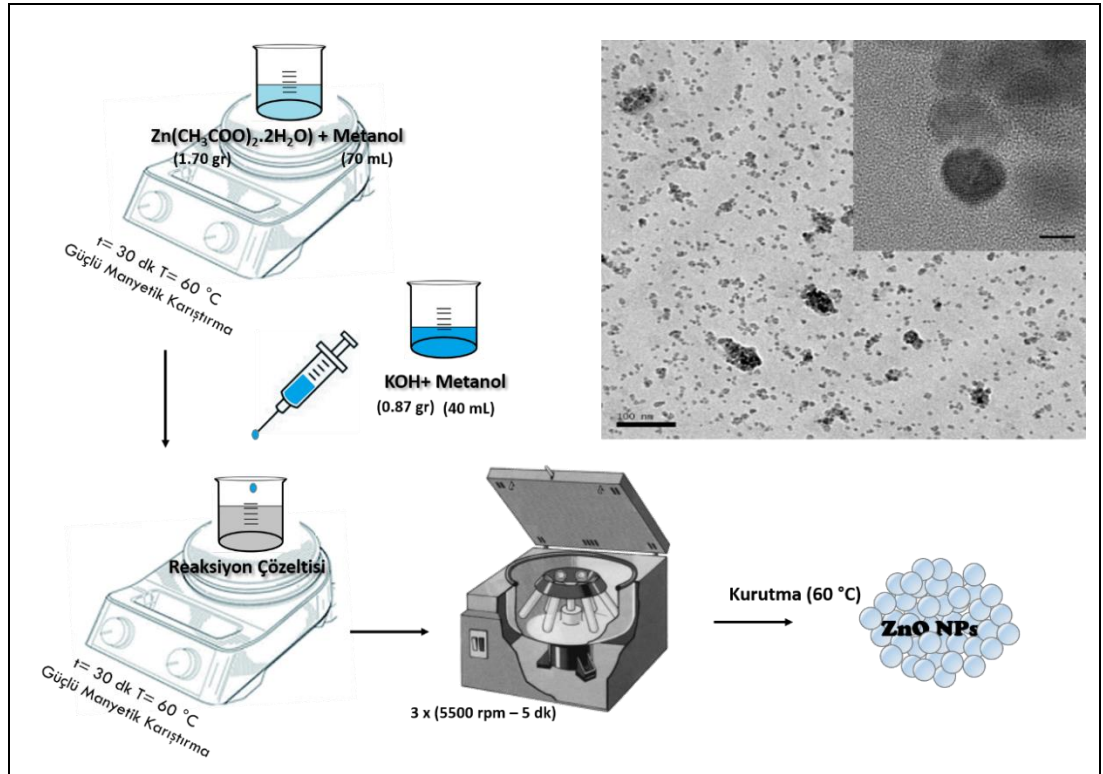
Bugüne kadar yapılan tüm araştırmalar PEI(E)'yi ITO [38]-[40] veya ZnO [18], [37], [41]-[47] katmanının üzerinde kullanarak iki katmanlı katot sistemi uygulamasına odaklanmıştır. Lakin, PEI(E) katmanlarının yalıtkan doğası gereği ultra-ince (<10 nm) formda olması üniform kalınlık ve tekrarlanabilir performans açısından sıkıntılar doğurmaktadır. Ayrıca, OLED mimarisine ilave edilen her katman ek bir maliyet getirmekle birlikte ve üretim kompleksitesini de ciddi biçimde artırmaktadır. Bu nedenle birçok işlevi eş zamanlı olarak tek bir katmanda toplayacak kompozit uygulamaların geliştirilmesi son derece önemlidir; minimum katman-maksimum verim. Bu tarz uygulamalar aygıt yapısını sadeleştireceğinden hızlı ve ucuz üretim süreçlerinin yolunu açacaktır.

Bu çalışmada, nano-kompozit (NC) ara katman sistemi tasarlanarak (ZnO:PEI [48] ve ZnO:PEI:TPBi NC interlayer) tersinir OLED aygıt mimarisinde karşılaşılan ve tezin önceki kısımlarında belirtilen kritik problemler aşılmaya çalışılmıştır. Bu amaçla, düşük sıcaklık ve çözültiden işleme sürecine imkân veren ZnO:PEI ve ZnO:PEI:TPBi NC ara katmanlar, tersinir aygıt mimarisine dahil edilmiş ve konsantrasyon, kalınlık, tavlama sıcaklığı da dahil tamamen optimize edilmiştir. NC filminin fiziksel ve morfolojik özellikleri film oluşturma kabiliyeti hakkında bilgi edinmek için ayrıca incelenmiştir. Sonuç olarak, NC katot sistemi yüksek film oluşturabilme kabiliyetinin yanı sıra verimli bir elektron enjeksiyonu ve boşluk bloke etmeyi eş zamanlı sağlayarak, emisyon katmanında dengeli bir yük yoğunluğu yaratmış ve aygıt performanslarını ciddi şekilde iyileştirmiştir.

3.2. Çinko Oksit Nanoparçacık (ZnO NP) Sentezi

ZnO NP sentezi, araştırma grubumuzun daha önce yayınlanmış olduğu çalışma baz alınarak gerçekleştirilmiştir [49]. Geleneksel sol-gel yönteminin aksine (ZnO öncü stok çözelti), kimyasal çöktürme yönteminin sağladığı en büyük avantaj yüksek ısı işlem sıcaklığı gerektirmemesidir. Özet olarak, çinko asetat dihidrat

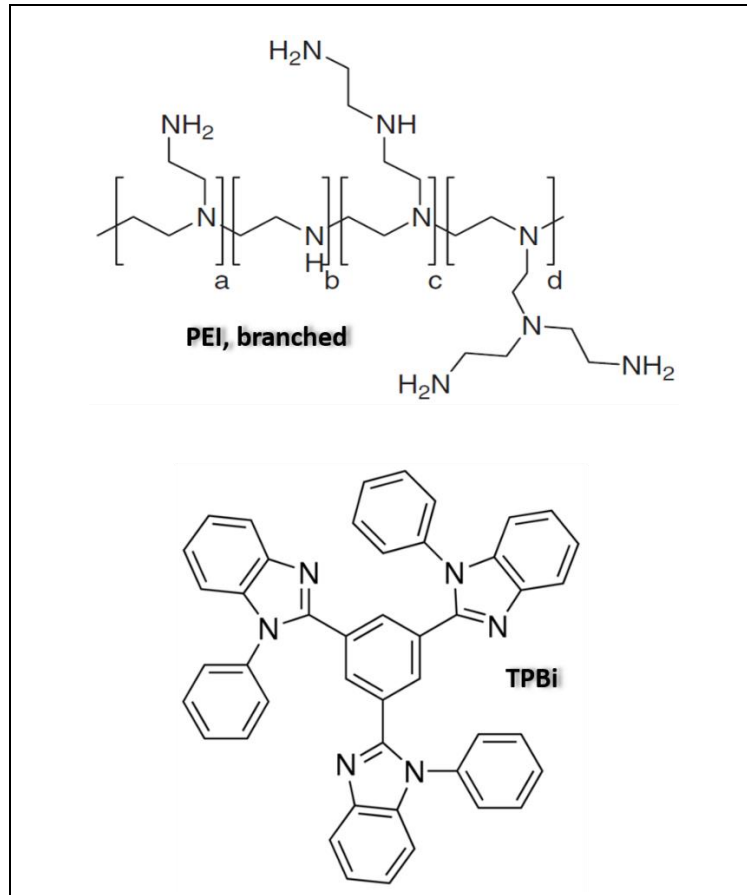
($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 1.70 g, $\geq 99.0\%$, Sigma-Aldrich) metanol içerisinde (70 mL, $\geq 99.8\%$, Sigma-Aldrich) 30 dakika 60°C 'de kuvvetli manyetik karıştırma altında çözülmüştür. Ayrı olarak, potasyum hidroksit (KOH; 1.70 g, $\geq 99.0\%$, Sigma-Aldrich) oda sıcaklığında metanol (40 mL) içerisinde çözülerek hazır edilmiştir. Akabinde, KOH çözeltisi 10 dakika boyunca çinko asetat dihidrat çözeltisine damla damla ilave edilmiştir. İşlem sonrası reaksiyon karışımı 30 dakika daha 60°C 'de karıştırılmış ve oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. Daha sonra, 5500 rpm de 5 dakika boyunca santrifüj yardımıyla ZnO NP'ler çöktürülerek çözeltiden ayrılmıştır. Fazlalık reaktantlardan kurtulmak ve safsızlığı arttırmak için temiz metanol kullanılarak 3 kez daha dispersiyon/santrifüj prosedürü uygulanmıştır. Elde edilen çökelti vakum etüvünde 60°C 'de kurutularak ZnO NP toz sentez prosedürü tamamlanmıştır. Bu reçeteyle sentez sonrası yaklaşık 0,6 gram toz elde edilebilmektedir. Sentez prosedürü Şekil 3.1'de gösterilmiştir. ZnO NP'lerin parçacık boyutu (≈ 10 nm) ve şekli (küresel) geçirimli elektron mikroskobu (TEM) yardımıyla karakterize edilmiş ve aynı şekil üzerinde gösterilmiştir.



Şekil 3.1: ZnO NP sentez prosedürü ve elde edilen NP'lerin TEM görüntüsü.

3.3. Nano-Kompozit Çözelti Karışımının Hazırlanması

Polyethyleneimine (PEI, M.N. 60 000, bkz. Şekil 3.2 [36]) su içerisinde kütlece % 50 seyreltilmiş durumda Across Organics firmasından temin edilmiştir. Daha sonra, PEI, methanol içerisinde 50 kat daha seyreltilerek bir süre ultrasonik banyoda tutulmuştur. Akabinde, ZnO NP tozları farklı konsantrasyonlarda (ağırlıkça % 2.0, 2.5, 3.0, ve 3.5) PEI-metanol ortamında dağıtılmış ve ultrasonik banyo içinde 2 saat daha karıştırılmıştır. Bu yolla hazırlanan NC çözeltilerin 2 haftaya kadar çökmeden stabil kaldığı gözlemlenmiştir. NC katmanının hole engelleme ve elektron iletim kabiliyetini arttırmak için küçük molekül 1,3,5-tris(N-phenylbenzimidazol-2-yl)benzene (ticari isim: TPBi, Lumtec LT-E302, bkz. Şekil 3.2 [50]) eser miktarda (ağırlıkça % 0.05) PEI-metanol ortamında çözdürülmüştür ve daha sonra ZnO (ağırlıkça % 3.0) ortam içerisinde dağıtılmıştır. ZnO/PEI uygulaması için, PEI 2-metoksietanol içerisinde 50 kat seyreltilerek kullanılmıştır.

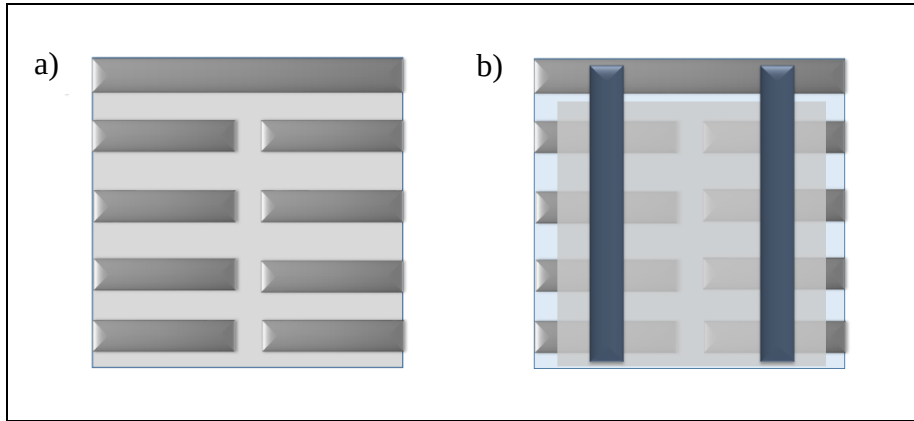


Şekil 3.2: Polietilenimin (branched) ve TPBi kimyasal yapıları.

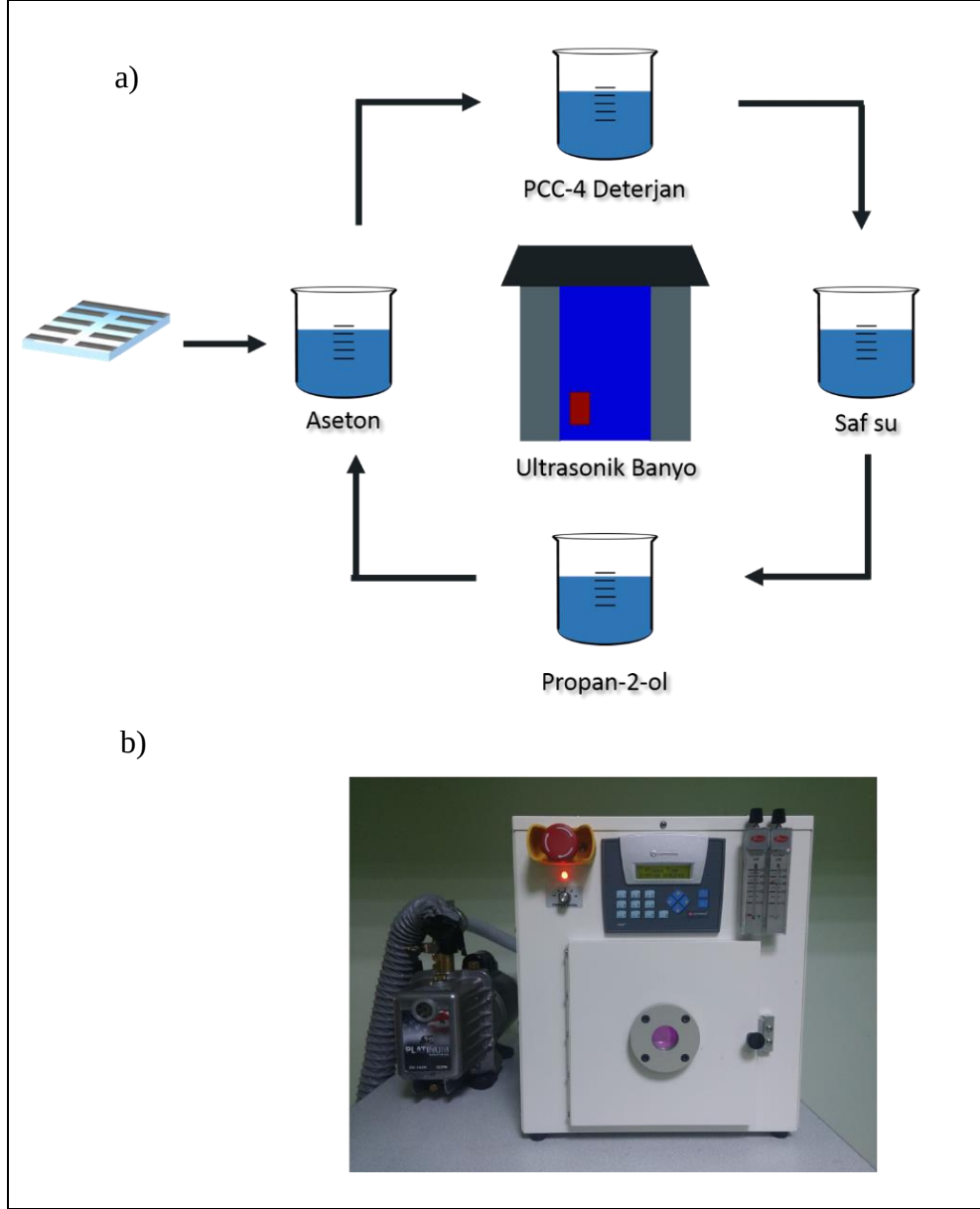
3.4. Tersinir OLED Aygıt Fabrikasyonu

3.4.1. Alttaş Temizliği

OLED aygıt fabrikasyonunda 1x1 inç boyutlarında ITO kaplı (desen verilmiş formda tedarik edildi, bkz. Şekil 3.3) cam alttaşlar kullanılmıştır (120 nm, 15Ω/sq, Kintec Company). Aygıt üretimine başlamadan önce, alttaşlar sırasıyla aseton, deterjan (PCC-4, su içerisinde hacimce % 2 seyreltilmiş durumda), deiyonize saf su ve izopropil alkol içerisinde ultrasonik banyoda 15'er dakika bekletildikten sonra çekir ocak içerisinde azot tabancasıyla kurutulmuştur. Akabinde, altlıklar 5 dakika boyunca O₂ plazmaya maruz bırakılmış ve yüzey tüm organik kirliliklerden arındırılmıştır (bkz. Şekil 3.4).



Şekil 3.3: a) Desen verilmiş formdaki ITO kaplı 1x1 inç kare cam alttaş, b) fabrikasyonu tamamlanmış IBOLED aygıt (üstten görünüm).

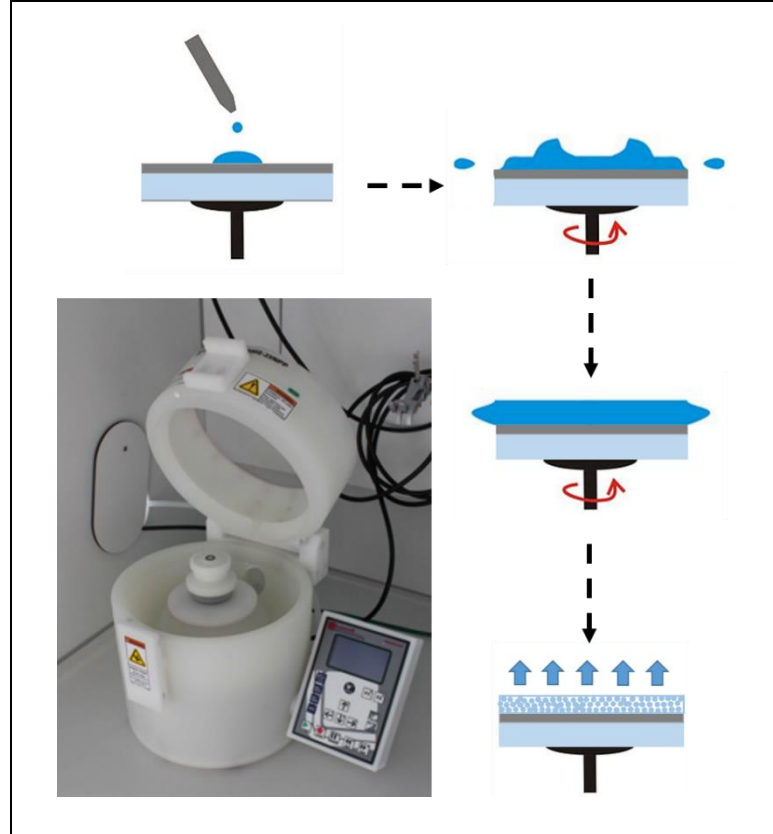


Şekil 3.4: a) Kimyasal ITO temizlik işlemi, b) O₂ plazma cihazı.

3.4.2. Fonksiyonel Katmanların Büyütülmesi

ZnO:PEI ve ZnO:PEI:TPBi nano-kompozit katmanlar döndürmeli kaplama (spin-coating) yöntemi kullanılarak cam/ITO alttaş üzerine büyütülmüştür (bkz. Şekil 3.5). Elde edilecek film özellikleri döndürme hızına, dönüş süresine ve çözelti konsantrasyonuna bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Uygun döndürme profilinin belirlenmesi için çalışmalar yapılmış ve aygıt performansına göre NC katman kaplama hızı ve süresi optimize edilmiştir (optimum parametreler 2500 rpm 60 san. olarak belirlenmiştir). Elde edilen filmler atmosferik koşullarda ısıtılma işlemine tabi

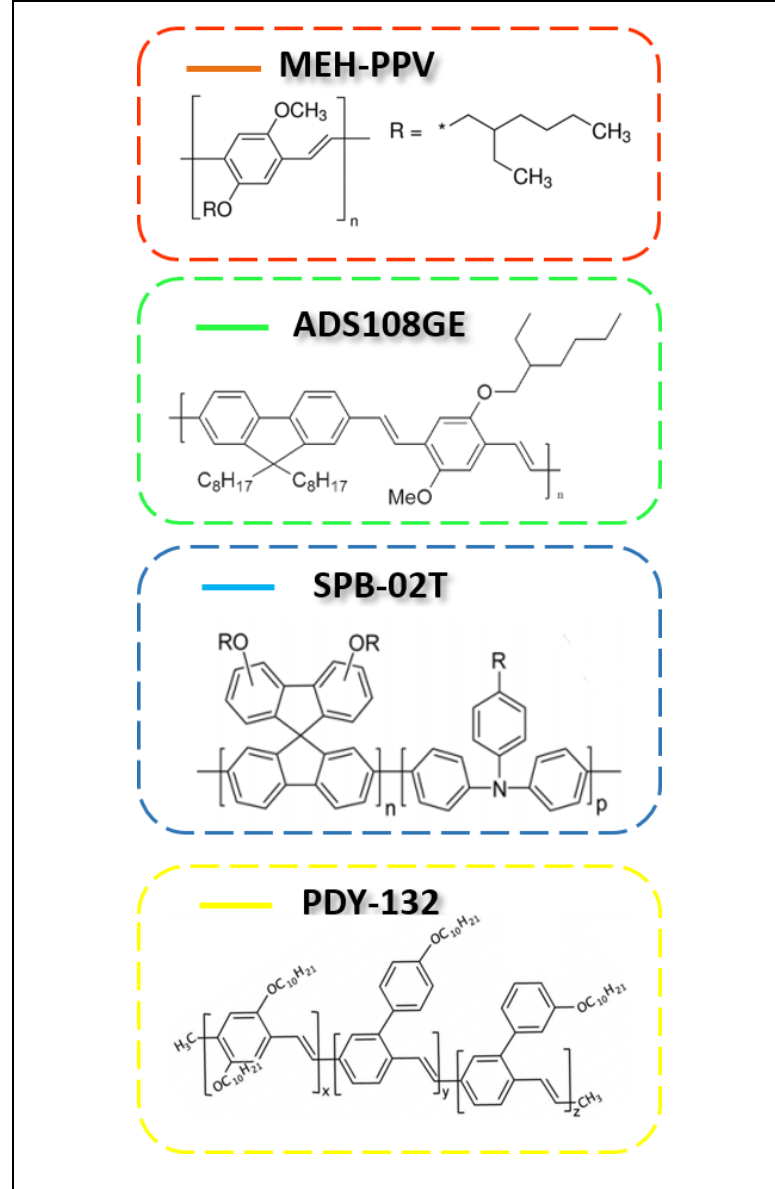
tutulmuş ve optimum ısı işlem koşulları 120 °C - 90 dk. olarak belirlenmiştir. ZnO/PEI iki katmanlı uygulama için hazırlanan karışım ZnO katmanı üzerine 5000 rpm hızda 50 saniye süreyle kaplanmış ve atmosferik koşullarda ısı işlemine tabi tutulmuştur (100 °C - 10 dk.) [41], [51]. Sonrasında, ışık yayıcı aktif katmanın büyütülmesi için alttaşlar eldivenli kutu sistemi içerisine transfer edilmiştir.



Şekil 3.5: Dönel kaplama (spin costing) yöntemi.

Işık yayıcı katman olarak poli[2-metoksi-5-(2-etilhekziloksi)-1,4-fenilenvinilen] (ticari isim: MEH-PPV, tedarik edilen firma: Sigma Aldrich, renk: turuncu, çözücü: tolüen, derişim: 8 mg mL⁻¹, kaplama parametreleri: 1500 rpm 40 sn.), polifloren türevi poly[(9,9-dioctyl-2,7-divinylene-fluorenylene)-alt-co-{2-metoksi-5(2etilhekziloksi)1,4fenilen}] (ticari isim: ADS108GE, tedarik edilen firma: American Dye Source, renk: yeşil, çözücü: tolüen derişim: 11 mg mL⁻¹, kaplama parametleri: 3000 rpm 40 sn.), spirobifloren-trifenilamin konjüge kopolimer (ticari isim: SPB-02T, tedarik edilen firma: Merck, renk: mavi, çözücü: tolüen, derişim: 10 mg mL⁻¹, kaplama parametreleri: 6000 rpm 40 sn.) ve ve poli(para-fenilen vinilen) (PPV) türevi (ticari isim: PDY-132, tedarik edilen firma: Merck, renk: süper sarı,

çözücü: tolüen, derişim: 4 mg mL⁻¹, kaplama parametreleri: 1200 rpm 40 sn.) olmak üzere dört farklı ticari polimer kullanılmıştır. Polimerlerin kimyasal yapıları Şekil 3.6'da gösterilmiştir [27], [52]-[54]. Kaplama öncesi tüm çözeltiler 0,45 µm Milipore PTFE filtre kullanılarak süzölmüş ve uygun reçetelerde kaplanmıştır. Kaplama işleminde sonra emisyon katmanı 120 °C'de 10 dk. ısıtıl işleme tabi tutulmuştur.



Şekil 3.6: Aktif emisyon katmanı olarak kullanılan ticari polimerlerin kimyasal yapıları.

OLED fabrikasyon sürecinin son ayağı olan boşluk enjekte ve anot katmanının büyütölmese işlemi eldivenli kutuya entegre vaziyette bulunan termal vakum buharlaştırma sistemi (2×10^{-6} mbar) kullanılarak gerçekleştirilmiştir (bkz. Şekil 3.7).

Boşluk enjekte katmanı olarak vanadyum pentoksit (V_2O_5 - Sigma Aldrich %99) tercih edilmiştir (kaplama hızı: 0,2 kA/s, kalınlık: 10 nm). Anot katmanı olarak alüminyum (Al - Kurt J. Lesker %99.99) kullanılmıştır (kaplama hızı: 2,5 kA/s, kalınlık 120 nm). Üretilen OLED’lerde aktif yanan alan her bir piksel için 9.0 mm²’dir.



Şekil 3.7: OLED aygıt yapımında kullanılan eldivenli kutu sistemi.

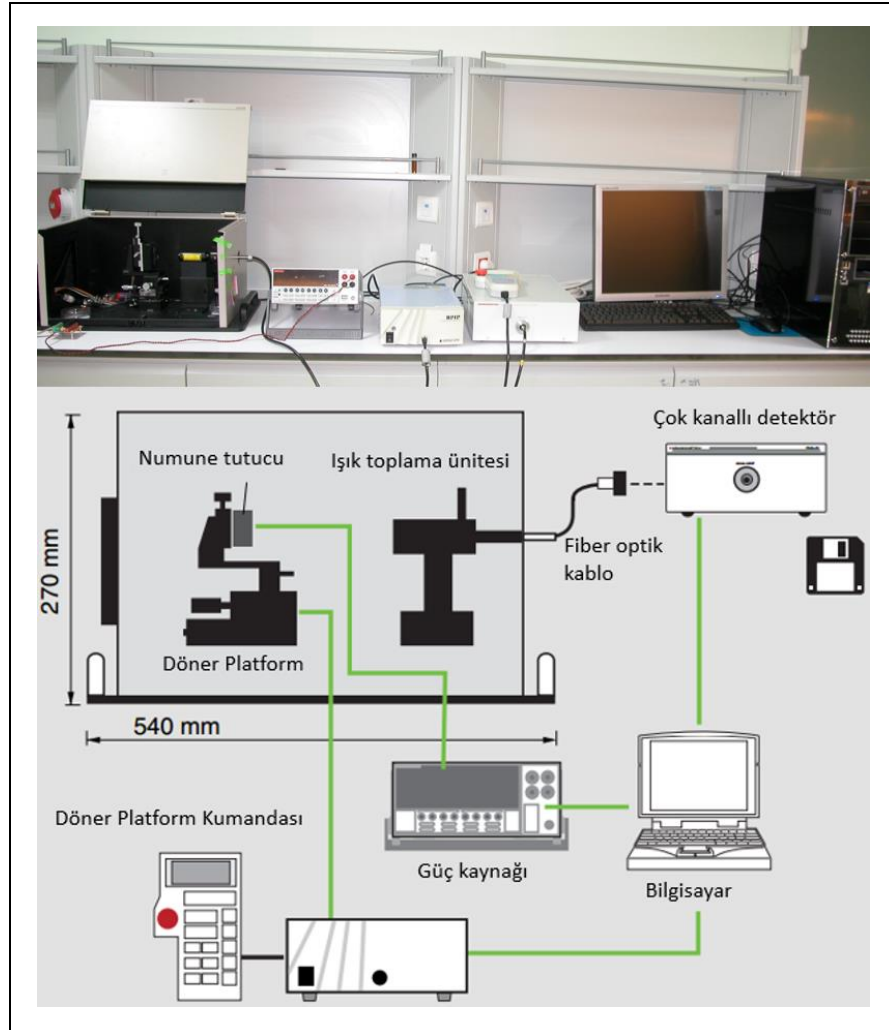
3.4.3. Enkapsülasyon

Fonksiyonel OLED katmanlarının nem ve oksijen duyarlılığı cihaz ömrünü ve kararlılığını ciddi şekilde etkilemektedir. Bu bağlamda, cihazın atmosferik maruziyetinin minimuma indirilmesi gerekmektedir. UV ışık altında sertleşebilen reçine ve cam ile yapılan enkapsülasyona alternatif olarak günümüzde atomik katman biriktirme (Atomic Layer Deposition – ALD) yöntemi kullanılmaktadır. Hem performans hem de maliyet açısından daha avantajlı olan bu yöntem esnek taban OLED teknolojileri için de endüstriyel olarak gelecek vadetmektedir. IBOLED aygıt yapısının özünde sergilediği yüksek atmosferik kararlılıktan dolayı bu çalışmada daha pratik bir yöntem olan enkapsülasyon bandı (Adhesives Research, EL-92734)

kullanılarak aygıtlar dış ortamdan izole hale getirilmiş ve sonrasında eldivenli kutudan dış ortama çıkarılarak karakterizasyon sürecine geçilmiştir.

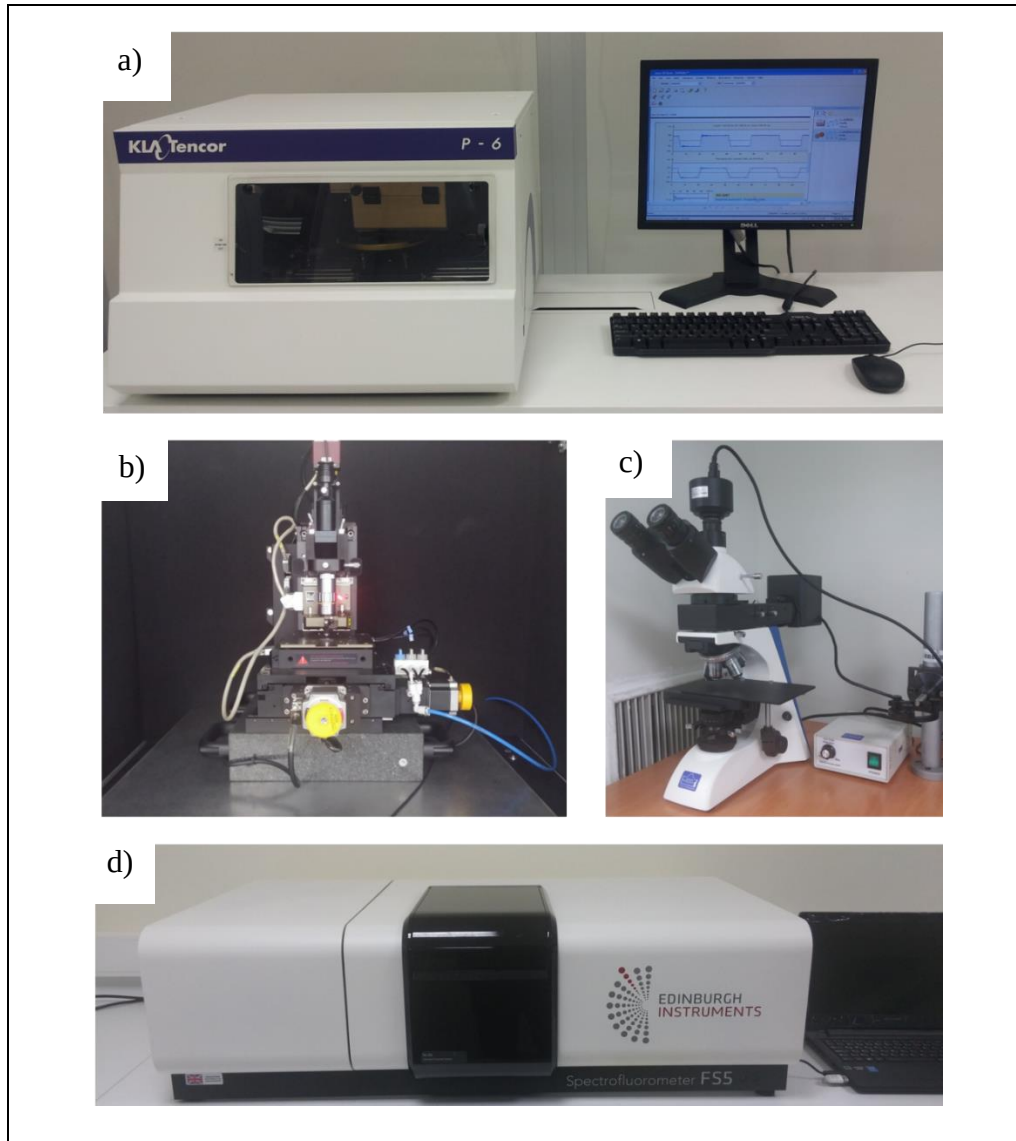
3.4.4. Karakterizasyon

Fabrikasyonu tamamlanan aygıtlar Hamamatsu PMA-12 C10027 Işık Karakterizasyon Sistemi (C9920-11, integrated with 2427-C 3A Keithley) yardımıyla 2-14 V arası uygulanan gerilim altında parlılık (luminance, cd m^{-2}), renk koordinatları, akım yoğunluğu (current density, mA cm^{-2}), dış kuantum verimi (external quantum efficiency, %) ve akım&güç verimi (current&power efficiency; cd A^{-1} , lm W^{-1}) açısından karakterize edilmiştir. Ölçüm sistemi, Şekil 3.8’de gösterilmiştir.



Şekil 3.8: Işık karakterizasyon sistemi ve şematik gösterimi.

Buharlaştırma yöntemiyle biriktirilen katmanların kalınlıkları buharlaştırma sistemine entegre vaziyette bulunan kuartz kristal monitörler yardımıyla belirlenmiştir. Çözeltiden işlenen filmlerin kalınlığı profilometre yardımıyla ölçülmüştür. Atomik kuvvet mikroskobu (temassız modda) ve optik mikroskop kullanılarak film oluşturma kabiliyeti ve yüzey morfolojisi karakterize edilmiştir. UV-vis Spektroflüorometre yardımıyla kaplanan filmlerin optik geçirgenlikleri incelenmiştir. Ayrıca, çözeltilerin muhtemel çökme davranışlarının karakterize edilmesi için zeta potansiyel ölçümüne başvurulmuştur (Nano-ZS Malvern Zetasizer).

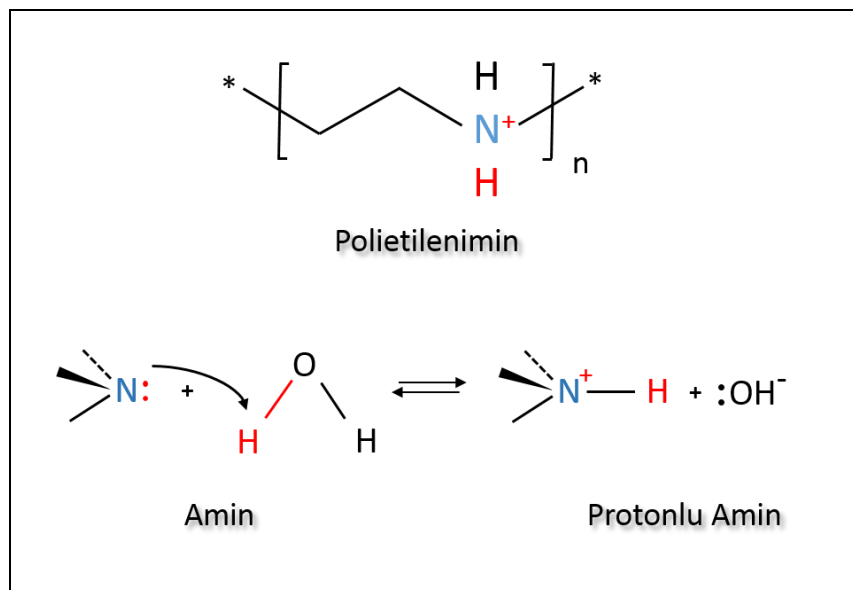


Şekil 3.9: Karakterizasyonda kullanılan a) iğneli profilometre (KLA Tencor P-6), b) atomik kuvvet mikroskobu (AFM, Park Systems XE-150), c) optik mikroskop (SOIF Inst.), d) UV-vis spektroflüorometre (Edinburg Inst., FS5) cihaz resimleri.

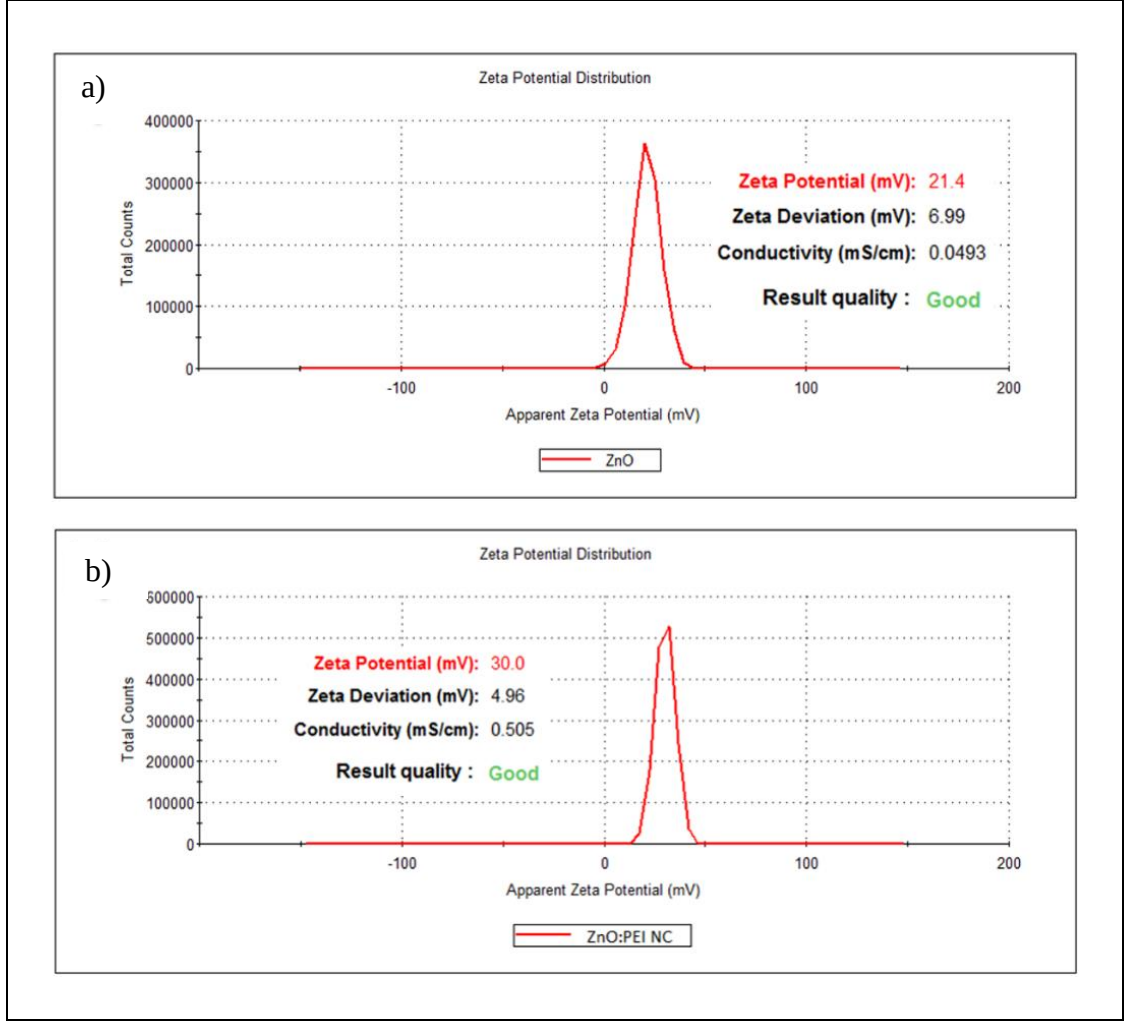
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. ZnO:PEI Nano-Kompozit Çözelti Stabilitesi ve Film Oluşturma Kabiliyetinin Araştırılması

Homojen film oluşturma kabiliyeti aygıt performansı ve geniş alan uygulamaları açısından kritik parametrelerden biridir. Dispers edilmiş ZnO NP'ler tek başına çözelti içerisinde kararsız durumdadırlar ve zamanla aglomere olma/çökme eğilimi göstermektedirler [55], [56]. Nano-kompozit stratejisinde, PEI molekülleri üzerindeki pozitif yükler (protonlu amin gruplarına dayanılarak, bkz Şekil 4.1), ZnO NP yüzeyi ile elektrostatik veya dipol-dipol etkileşimleri meydana getirerek fiziksel olarak yüzeye tutunur [45], [46]. Bu yükler birbirlerini şiddetle ittiğinden, PEI ile çevrili ZnO NP'lerin çözelti içinde çok daha iyi dağıldığı ve 2 haftaya kadar çökmeden stabil kaldığı gözlemlenmiştir. Bu durumu daha iyi analiz etmek için çözeltilerin muhtemel çökme davranışını belirleyen zeta potansiyeli ölçümü yapılmıştır. -30 ile $+30$ mV arasında bir yüzey potansiyeline sahip parçacıkların hızlı çökme eğiliminde olduğu bilinmektedir. Yapılan ölçümlerde zeta potansiyelinin PEI yardımıyla $+21.4$ mV seviyelerinden $+30$ mV seviyesine çıkarak ZnO NP dağılımını nispeten daha kararlı bölgeye doğru kaydırıldığı gösterilmiştir (bkz. Şekil 4.2).



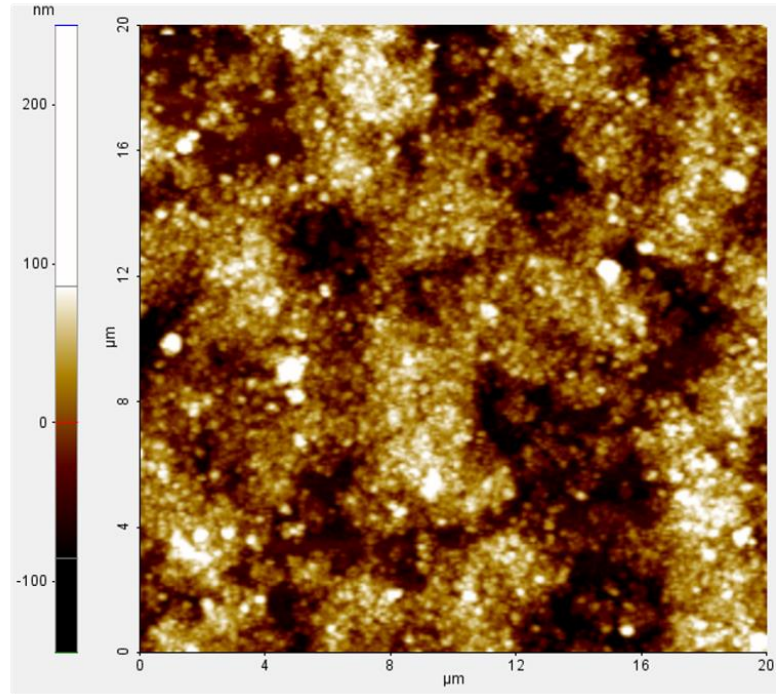
Şekil 4.1: Yapısına proton kazanmış fonksiyonel amin grupları.



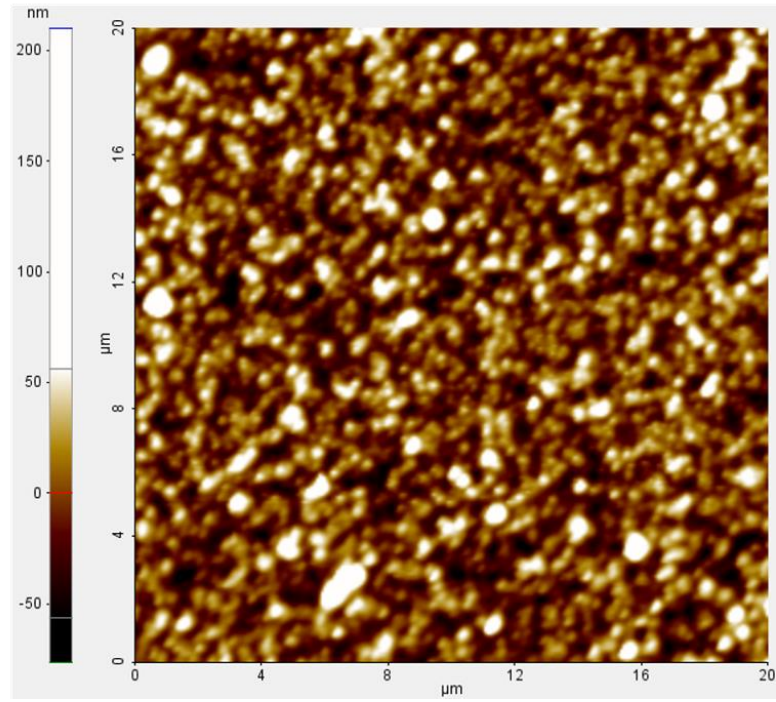
Şekil 4.2: Zeta potansiyeli ölçüm sonuçları a) ZnO, b) ZnO:PEI NC.

ZnO:PEI NC ikili karışımının film oluşturma yeteneğini karakterize etmek için, dönel kaplamayla büyütülen filmlerin yüzey özellikleri incelenmiştir. Şekil 4.3 ve Şekil 4.4’de sırasıyla ITO üzerine kaplanmış olan ZnO ve ZnO:PEI NC filmlerine ait AFM ($20 \times 20 \mu\text{m}^2$) ve optik mikroskop görüntülerini gösterilmektedir. ZnO katmanının yüzey pürüzlüğü (root mean square, rms) NP’lerin aglomerasyonuna bağlı olarak yaklaşık 50 nm seviyelerindedir. Ayrıca, optik mikroskop görüntülerinden filmin yüzeye homojen bir şekilde kaplanmadığı görülmektedir. Bunun aksine, ZnO:PEI karışımına ait film, homojen ve daha pürüzsüz bir yüzeye (rms: 25 nm) sahiptir. Karakterizasyon sonuçları açıkça göstermektedir ki geliştirilen bu yöntem film oluşturma kabiliyetini ciddi biçimde iyileştirmiştir.

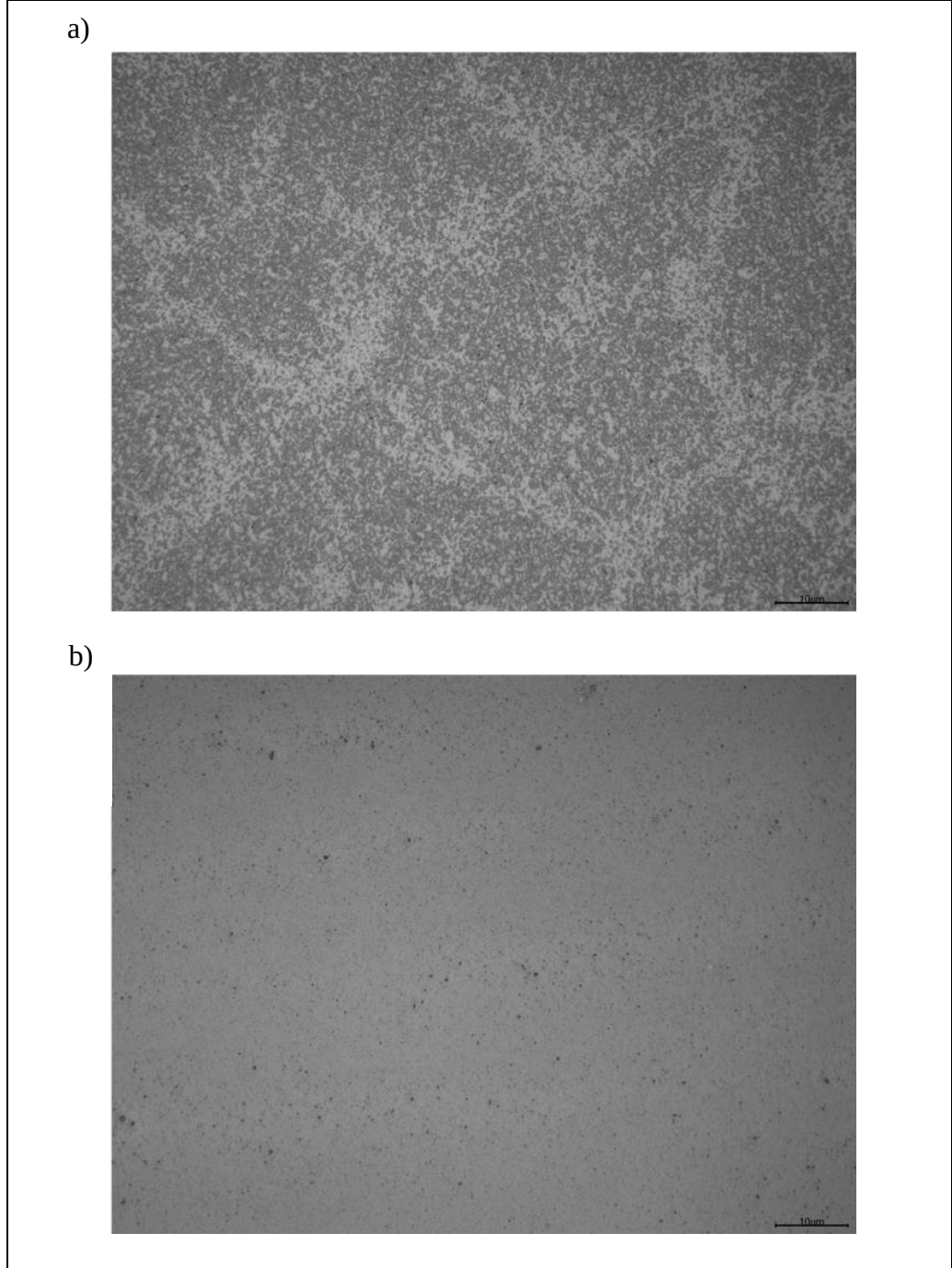
a)



b)

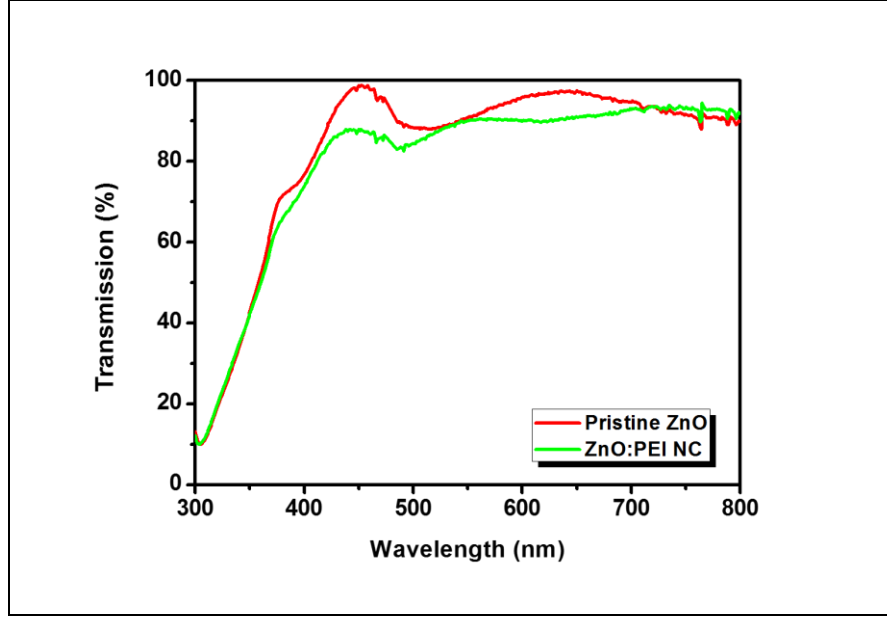


Şekil 4.3: Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) yükseklik görüntüleri a) ZnO, b) ZnO:PEI NC film.



Şekil 4.4: Optik mikroskop görüntüleri a) ZnO, b) ZnO:PEI NC film.

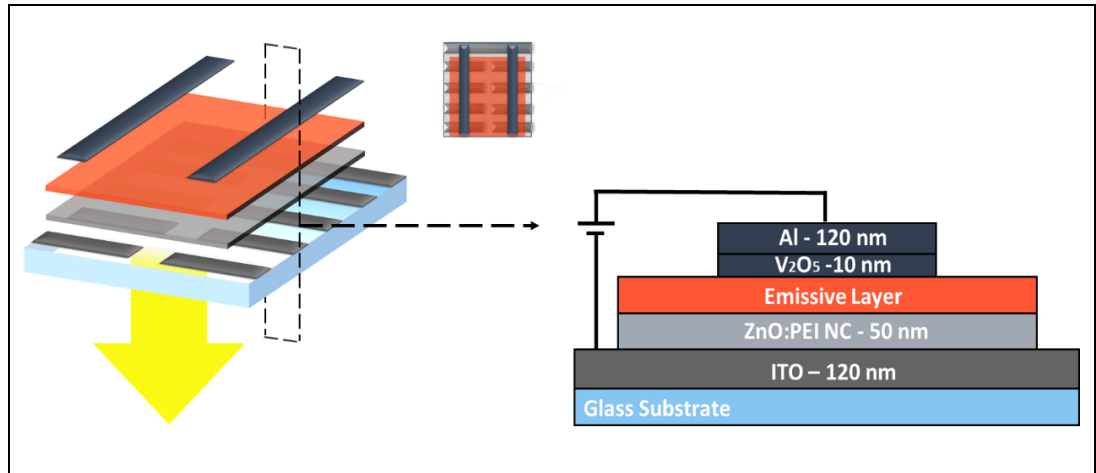
Aygıt mimarisinde yer alan katmanların optik geçirgenlik özellikleri, ışık çıkarma verimliliği için de önemlidir. Karakterizasyon sonuçlarına göre, ZnO:PEI karışımının, görünür bölgede (400-700 nm) % 90 gibi yüksek geçirgenliğe sahip olduğunu görülmektedir (bkz. Şekil 4.5). Bu nedenle, ZnO:PEI karışımı IBOLED uygulamalarının yanı sıra transparan OLED uygulamalarında da başarıyla kullanılabilir.



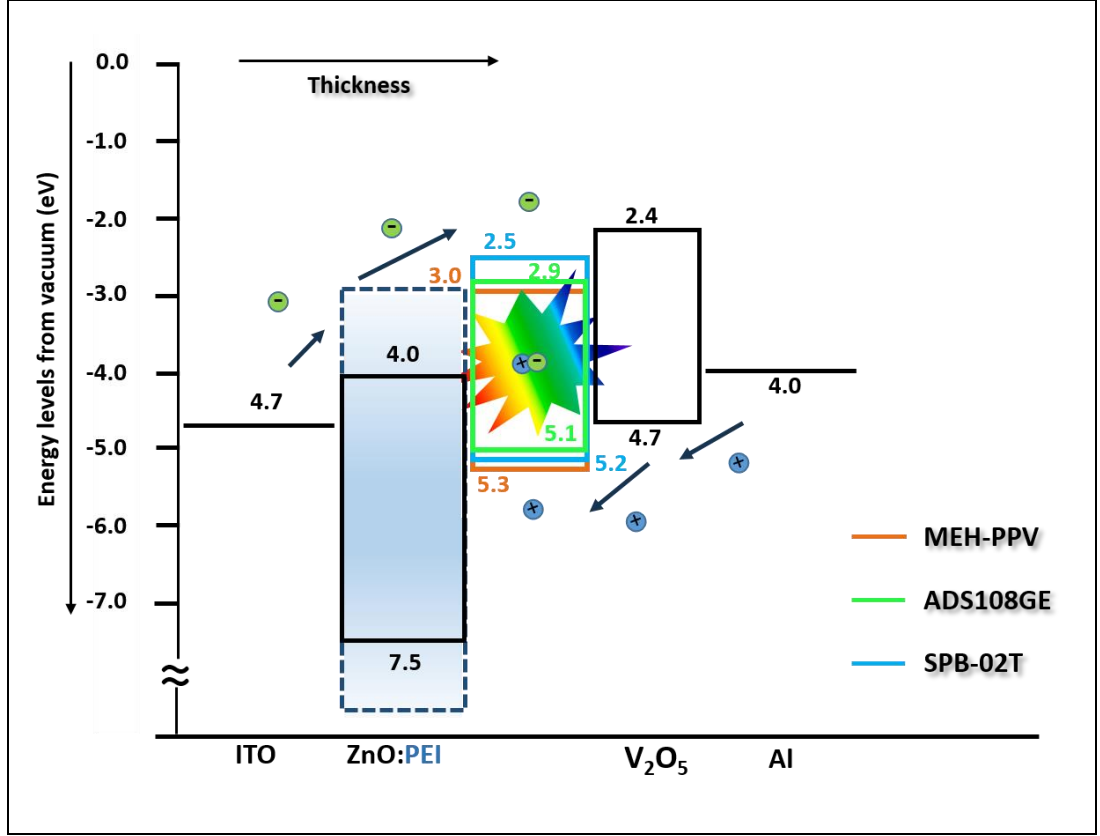
Şekil 4.5: UV-Vis optik geçirgenlik ölçüm sonuçları.

4.2. ZnO:PEI NC Katman Optimizasyonu ve Aygıt Performansına Etkisi

IBOLED aygıt mimarisi ve katmanlara ilişkin enerji seviyeleri Şekil 4.6 ve şekil 4.7’ de gösterilmektedir. NC katmanının aygıt performansı üzerindeki etkilerinin incelenmesi ve optimize edilmesi için aktif katman olarak MEH-PPV kullanılmıştır. Aynı mimari daha sonra farklı aktif emisyon katmanlarına da (ADS108GE, SPB-02T ve PDY-132) başarıyla uygulanmıştır.



Şekil 4.6: IBOLED aygıt mimarisi ve katman kalınlıkları.

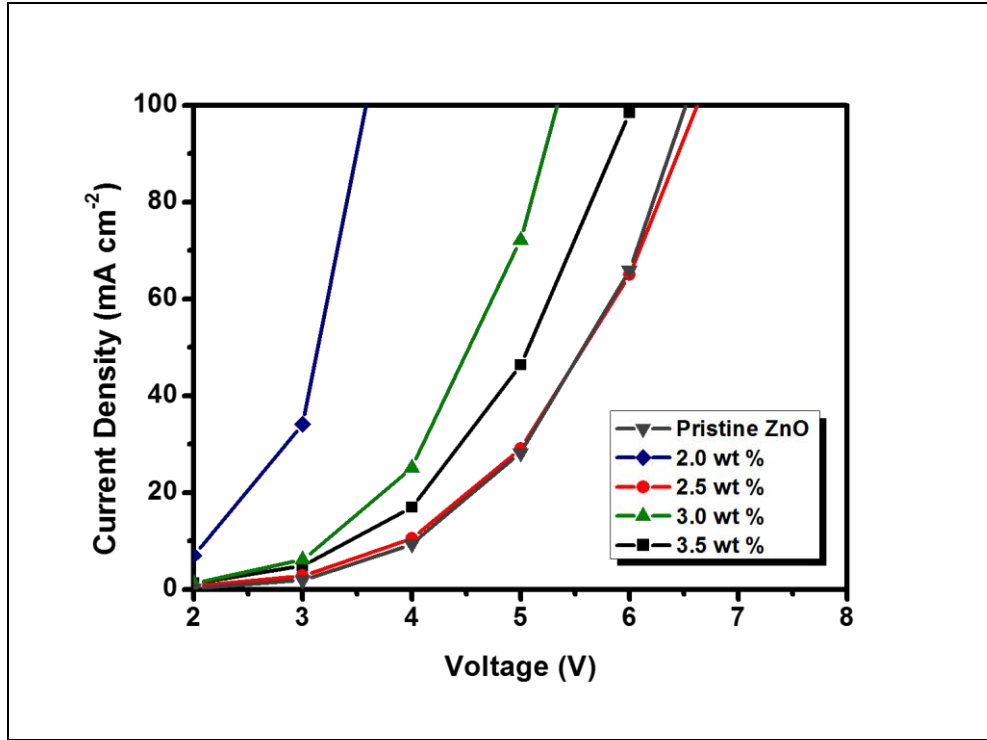


Şekil 4.7: Katmanlar arası enerji seviye diyagramı.

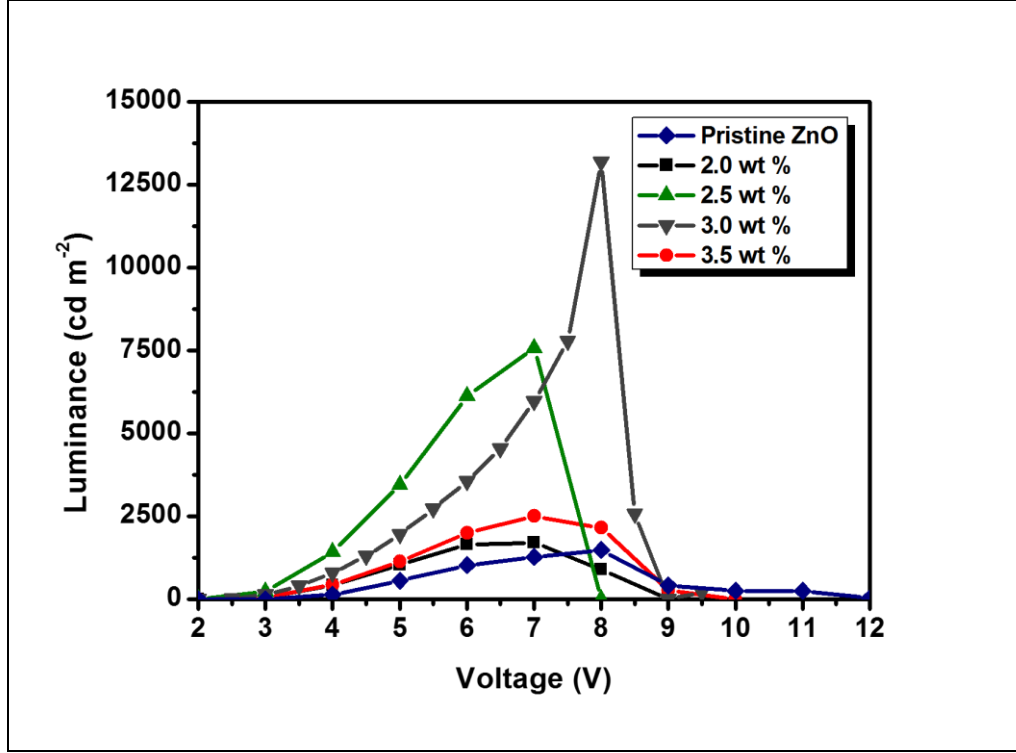
4.2.1. ZnO Derişim Optimizasyonu

Işık yayıcı tabakada MEH-PPV polimeri kullanılan aygıt, NC katmanının aygıt performansına etkisini araştırmak için referans kontrol aygıtı olarak seçilmiştir. Optimum konsantrasyon değerini bulmak için, ZnO NP'ler değişen konsantrasyonlarda PEI-metanol ortamında dağıtılmıştır. Şekil 4.8 ve Şekil 4.9, farklı konsantrasyonlarda ZnO(ağırlıkça % x):PEI NC katmana sahip aygıtların akım yoğunluğu - parlaklık - gerilim (J-L-V) karakteristiklerini göstermektedir. Burada x ağırlıkça % 2.0, 2.5, 3.0 ve 3.5 değerlerini ifade etmektedir. Tekli ZnO katmanına sahip aygıt sonuçları karşılaştırma yapmak için grafiğe eklenmiştir. Grafiklerde görüldüğü üzere ZnO NP'li aygıt yüksek akım yoğunluğuna sahip olmasına rağmen düşük parlaklık değerine sahip olması emisyon katmanında etkili bir birleşmenin olmadığını göstermektedir (exciton quenching). Elektrot/organik ara yüzündeki yük seçiciliği, tercih edilmeyen bölgeye doğru yük taşıyıcı akışını engelleyerek birleşme bölgesinde etkili taşıyıcı dengesinin belirlenmesinde önemli rol oynamaktadır. Aksi takdirde, fazlalık taşıyıcılar katot/organik ara yüzünde sönmülerek ışımasız

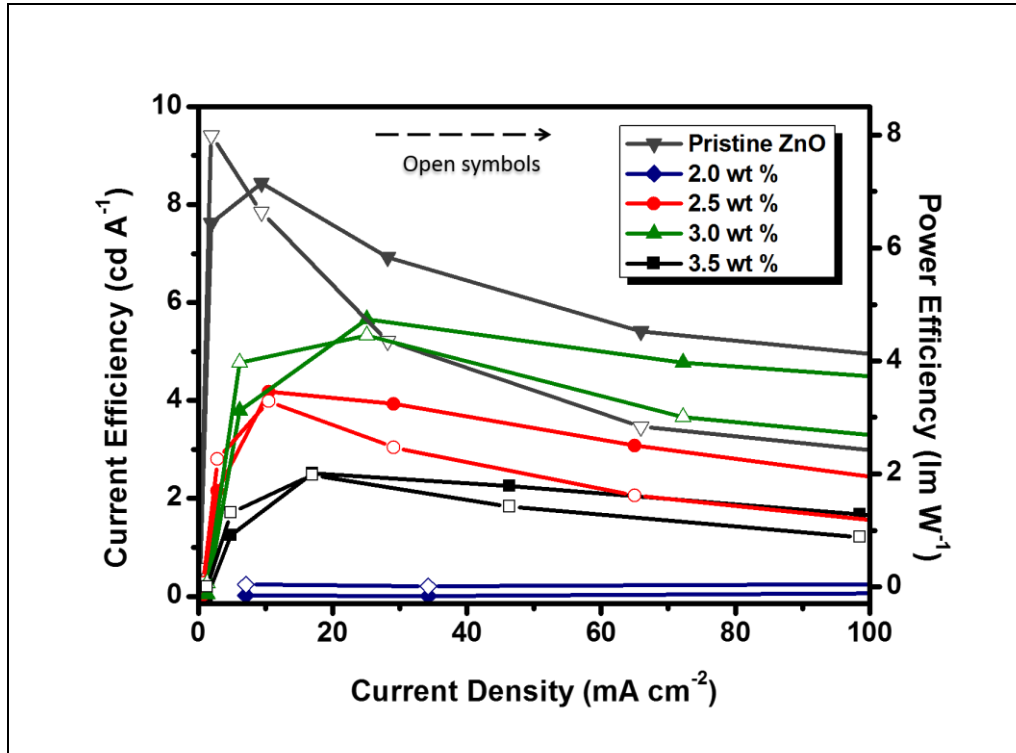
radasyona sebebiyet verir ve bu da performans kaybı olarak yansır. ZnO:PEI NC katmanının kullanımı, ışık yayılımını arttırmış ve aynı zamanda akım yoğunluğunu azaltmıştır. Bu da ZnO:PEI NC katmanının etkin bir elektron enjeksiyon ve boşluk engelleme tabakası olarak çalıştığını göstermiş ve aygıtın dengeli elektron-boşluk yoğunluğuna sahip olduğunu ayrıca yüklerin verimli bir şekilde emisyon katmanında birleştiğini kanıtlamaktadır [36], [43], [57], [58]. ZnO:PEI çözeltisinin optimum konsantrasyonu ağırlıkça yaklaşık % 3.0 olduğu açıkça görülmektedir. En iyi performansa sahip aygıt, kontrol aygıtının performansı ile karşılaştırıldığında (L: 1205 cd A⁻¹, CE: 0.2 cd A⁻¹) daha yüksek olan 13270 cd m⁻²'lik bir parlaklığa ve 8.71 cd A⁻¹ maksimum bir akım verimliliğine sahiptir.



Şekil 4.8: ZnO ve ZnO(ağırlıkça % x):PEI (x = 2.0, 2.5, 3.0, 3.5) NC ara katmanına ilişkin akım yoğunluğu vs. voltaj (J-V) grafiği.



Şekil 4.9: ZnO ve ZnO(ağırlıkça % x):PEI ($x = 2.0, 2.5, 3.0, 3.5$) NC ara katmanına ilişkin parlaklık vs. voltaj (L-V) grafiği.



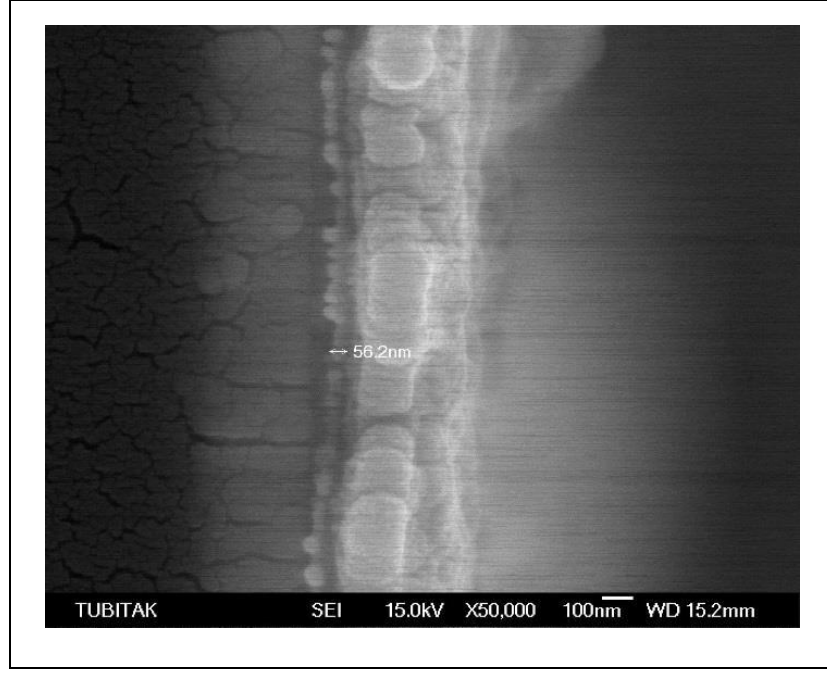
Şekil 4.10: ZnO ve ZnO(ağırlıkça % x):PEI ($x = 2.0, 2.5, 3.0, 3.5$) NC ara katmanına ilişkin akım / güç verimi vs. akım yoğunluğu (CE/PE-J) grafiği.

Tablo 1: ZnO derişim optimizasyonuna ait aygıt performans verileri.

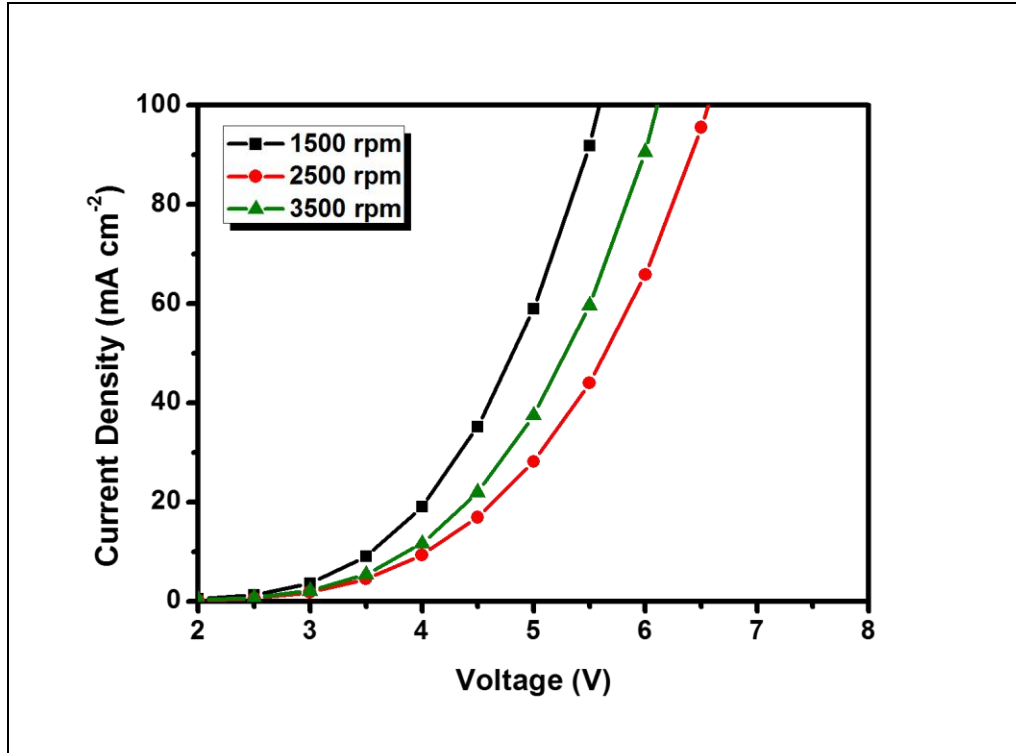
ZnO:PEI:NC		CE (cd A ⁻¹) ^b	PE (lm W ⁻¹) ^b	EQE (%) ^b	L (cd m ⁻²) ^b
ZnO Derişim (Ağırlıkça %)	2.0	2.51	1.97	1.18	1699
	2.5	5.66	4.44	2.87	7574
	3.0	8.71	7.98	4.81	13170
	3.5	4.17	3.28	2.14	2501

4.2.2. ZnO:PEI Nano-Kompozit Katman Kalınlığı Optimizasyonu

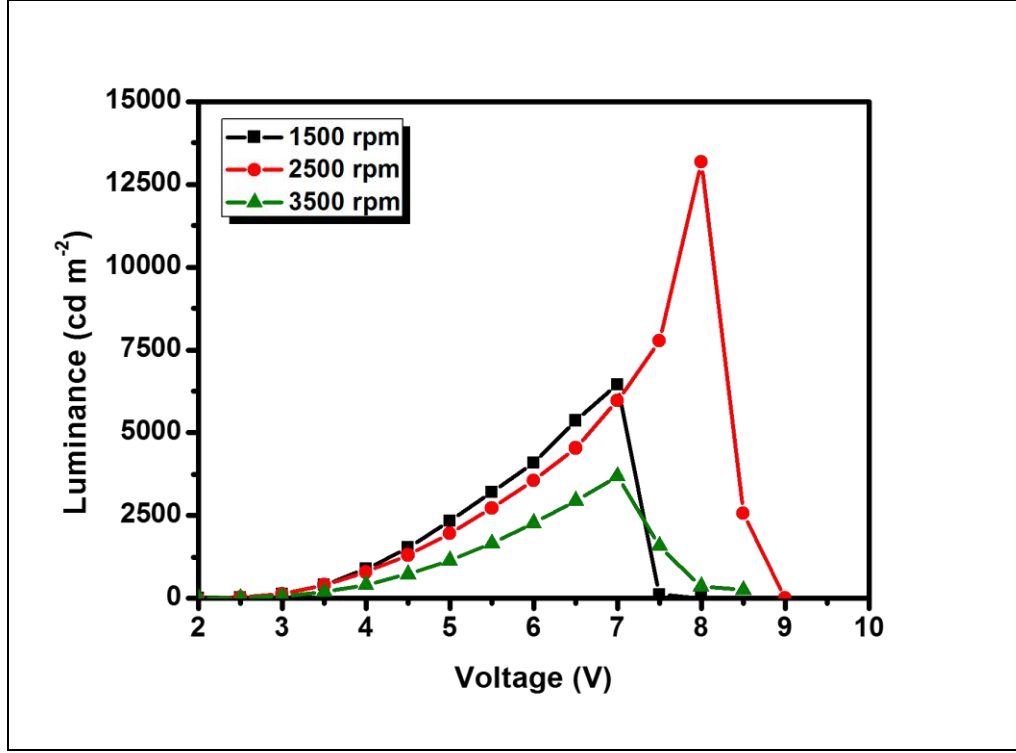
OLED’ler hetero-eklem aygıtlardır ve bu nedenle katman kalınlığı optimizasyonu, aygıt fiziğı açısından bir diğér önemli parametredir. Seri direnci en aza indirmek için NC film kalınlığı yeterince ince tutulmalıdır. Eşzamanlı olarak, arayüz özelliklerini etkin bir şekilde modifiye edilmesi için optimum bir kalınlığa sahip olması gerekmektedir. ZnO:PEI NC tabakası kalınlığının aygıt performansı üzerindeki etkisini incelemek için, NC filmleri, optimum konsantrasyon kullanılarak (ağırlıkça % 3.0) 1500, 2500 ve 3500 rpm gibi farklı dönel kaplama hızları ile kaplandı. NC filmlerin kalınlığı kaplama hızına bağılı olarak, sırasıyla yaklaşık 80 nm, 50 nm ve 30 nm olarak belirlenmiştir. OLED aygıtın kesitsel görünümü Şekil 4.11’da gösterilmiş ve 56 nm olarak ölçülmüştür. Şekil Şekil 4.12-13-14’te gösterildiğı gibi, 2500 rpm’de dönüş hızında kaplanan NC film en iyi aygıt performansına sahiptir. Sonuçlara bakıldığında ZnO: PEI NC ara katman kalınlığının kolay kontrol edilebilir seviyelerde olduğı görülmektedir. Bu yöntem sayesinde iki katmanlı ITO/PEI (E) veya ZnO/PEI (E) uygulamalarında karşılaşılan kalınlık hassasiyet sorunu (< 10 nm) ortadan kaldırılmıştır.



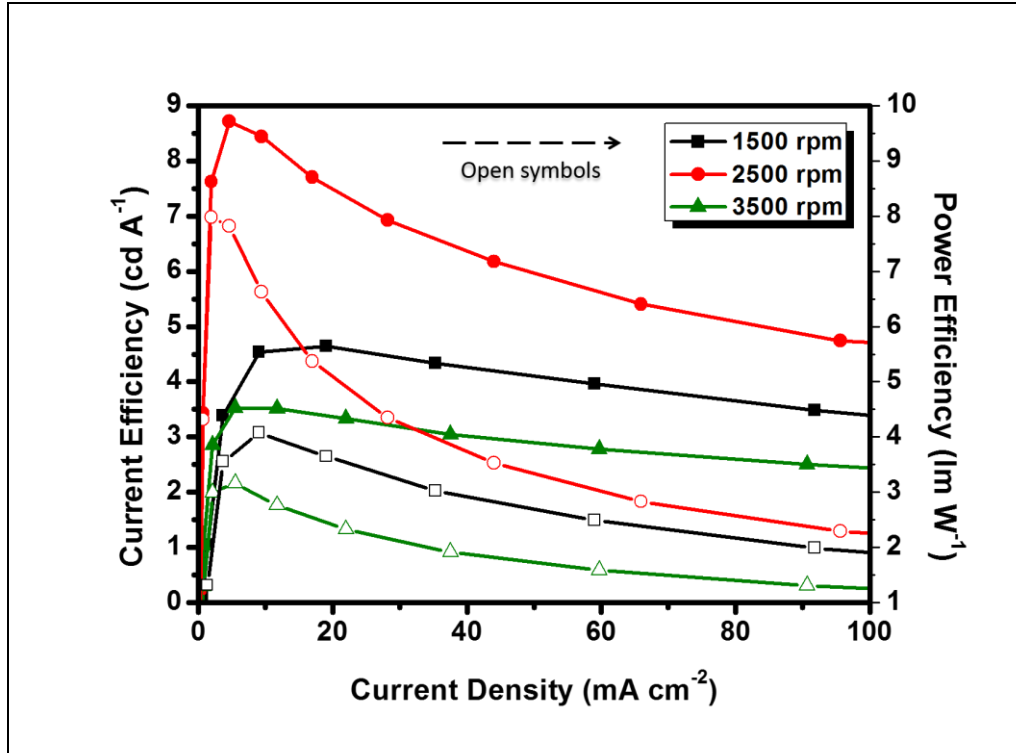
Şekil 4.11: IBOLED kesitsel TEM görüntüsü.



Şekil 4.12: ZnO(ağırlıkça % 3):PEI NC kalınlık optimizasyonuna ilişkin akım yoğunluğu vs. voltaj (J-V) grafiği.



Şekil 4.13: ZnO(ağırlıkça % 3):PEI NC kalınlık optimizasyonuna ilişkin parlaklık vs. voltaj (L-V) grafiği.



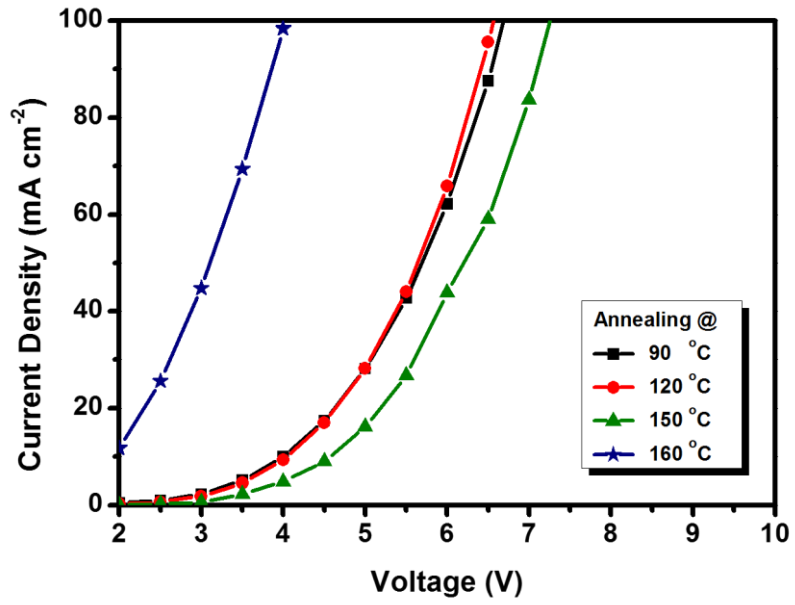
Şekil 4.14: ZnO(ağırlıkça % 3):PEI NC kalınlık optimizasyonuna ilişkin akım / güç verimi vs. akım yoğunluğu (CE/PE-J) grafiği.

Tablo 2: ZnO:PEI NC katman kalınlık optimizasyonuna ait aygıt performans verileri.

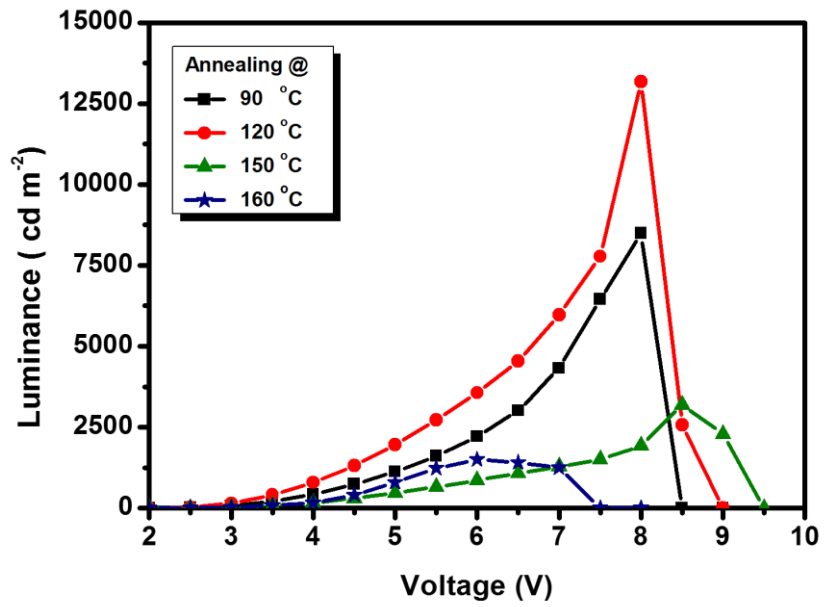
ZnO:PEI NC		CE (cd A ⁻¹) ^b	PE (lm W ⁻¹) ^b	EQE (%) ^b	L (cd m ⁻²) ^b
Kaplama hızı (rpm)	1500	4.64	4.07	2.54	6450
	2500	8.71	7.98	4.81	13170
	3500	3.52	3.16	1.94	3684

4.2.3. ZnO:PEI Nano-Kompozit Katman Isıl İşlem Optimizasyonu

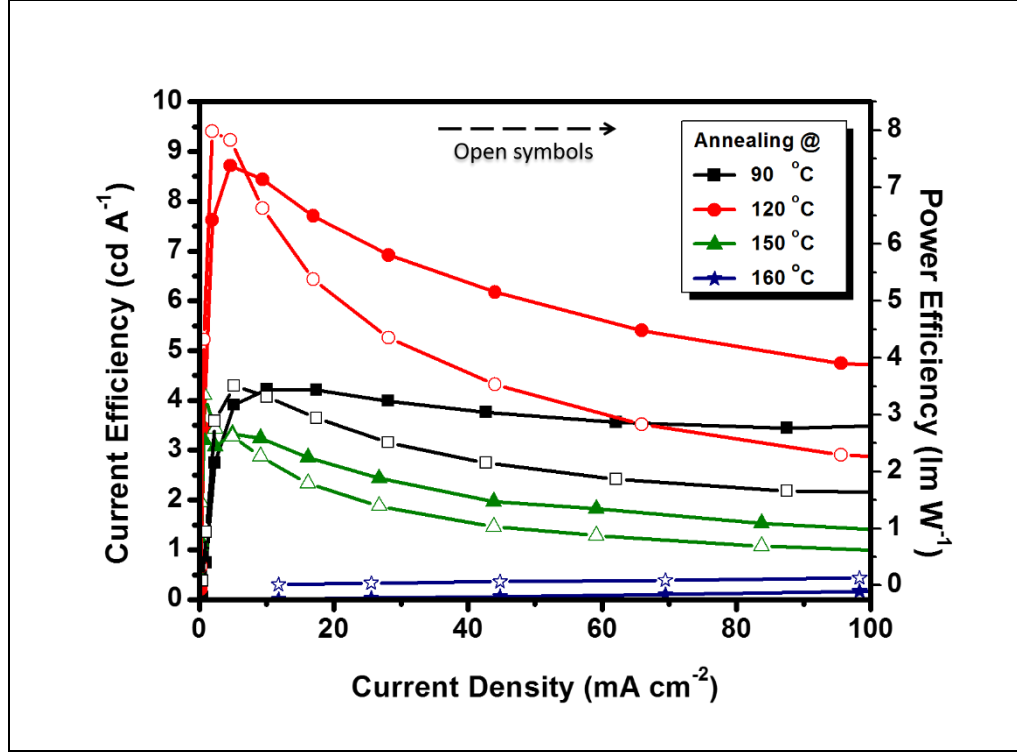
Tavlama işlemi, NC yapıda yer alan organik bileşenlerinin termal kararlılığı için kritik öneme sahiptir. Bu nedenle, 90 dakika tavlama süresinde, 90 – 160 °C aralığında NC film tavlama sıcaklığının aygıt performansına etkisi araştırılmıştır. Aygıtların J-V karakteristikleri 160 °C'nin altındaki tavlama sıcaklıklarında NC katmanının boşluk engelleme kabiliyetinin koruduğunu açıkça göstermektedir (bkz. Şekil 4.15). Tavlama sıcaklığının 150 °C'ye ulaştığında aygıt performansı kötüleşmektedir. Bu durum ITO ve NC katman arasındaki artan sıcaklıkla birlikte oksijen atomu difüzyonundan kaynaklanan yüzey direnci artışının bir sonucudur. Bununla birlikte, tavlama sıcaklığında 150 °C aşıldığında aygıt performansında ani bir düşüş gözlemlenmiştir (bkz. Şekil 4.16-17, L: 1500 cd m⁻², CE: 0.4 cd A⁻¹). Akım yoğunluğundaki ani artış (bkz. Şekil 4.15), NC katmanındaki organik malzeme PEI'nin bozunduğunu ve böylece boşluk engelleme kabiliyetinin kaybedildiğini açıkça göstermektedir (NC katmanı, ZnO NPs karakteristiğine geri dönmüştür; bkz. Şekil 4.8-9-10 - L: 1205 cd A⁻¹, CE: 0.2 cd A⁻¹). Isıl işlem süreci PEI'nin kritik tavlama sıcaklığı (≈ 150 °C) dikkate alınarak gerçekleştirilmelidir. Sonuç olarak, optimum tavlama sıcaklığı 120 °C olarak seçilmiştir, bu da ZnO: PEI NC katmanını plastik alt katmandaki esnek aygıtlarda da kullanılabilirliğini sağlamaktadır.



Şekil 4.15: ZnO(ağırlıkça % 3):PEI NC katmanı ısıtılma sürecinin aygıt performansına etkisi; akım yoğunluğu vs. voltaj (J-V) grafiği.



Şekil 4.16: ZnO(ağırlıkça % 3):PEI NC katmanı ısıtılma sürecinin aygıt performansına etkisi; parlaklık vs. voltaj (J-V) grafiği.



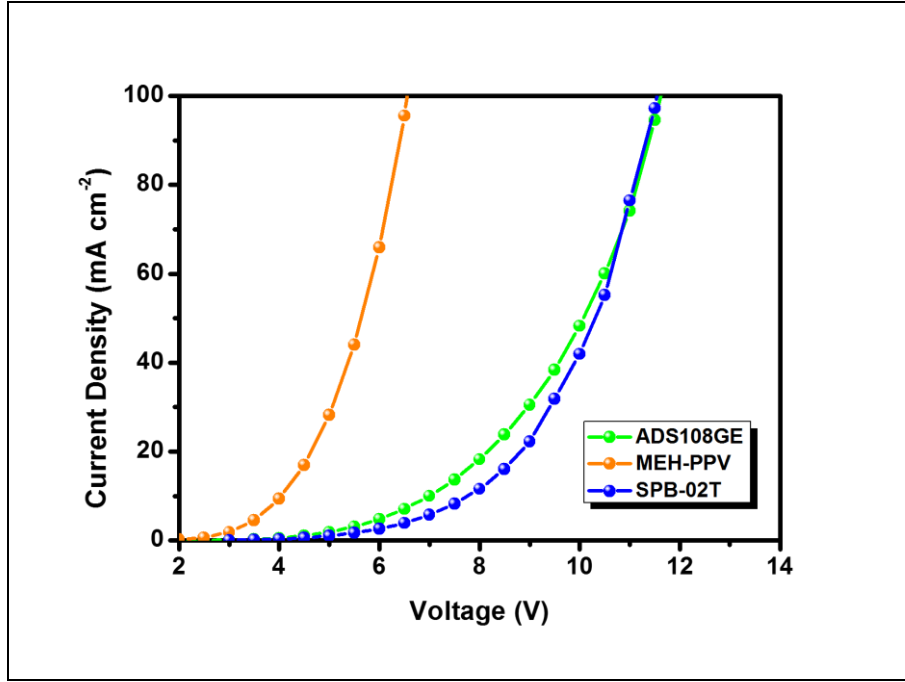
Şekil 4.17: ZnO(ağırlıkça % 3):PEI NC katmanı ısıtılma sürecinin aygıt performansına etkisi; akım / güç verimi vs. akım yoğunluğu (CE/PE-J) grafiği.

Tablo 3: ZnO:PEI NC katman ısıtılma optimizasyonuna ait aygıt performans verileri.

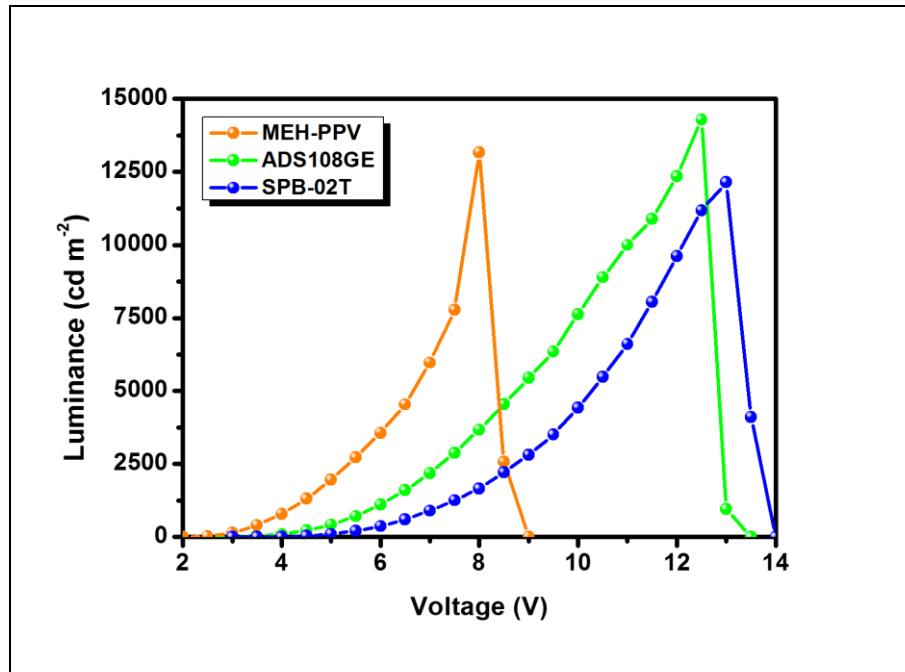
ZnO:PEI NC		CE (cd A ⁻¹) ^b	PE (lm W ⁻¹) ^b	EQE (%) ^b	L (cd m ⁻²) ^b
Tavlama Sıcaklığı (°C)	90	4.22	3.50	2.45	6448
	120	8.71	7.98	4.81	13170
	150	3.32	3.35	1.98	3188
	160	0.49	0.27	0.24	1503

Optimizasyon işleminden sonra, yeşil (L: 14290 cd m⁻², CE: 22.96 cd A⁻¹) ve mavi (L: 12150 cd m⁻² CE:15.48 cd A⁻¹) ışık yayan IBOLED'lerde, ZnO:PEI NC ara katmanına ait optimize edilmiş koşullar başarıyla uygulanmış ve aygıtlar üstün performans sergilediği gözlemlenmiş ve sonuçlar tablo Turuncu-kırmızı, yeşil ve mavi IBOLED'lerin J-V, L-V, CE/PE-J, EQE-J ve EL karakteristikleri Şekil 4.18-19-20-21-22'de ayrıntılı olarak gösterilmiş ve sonuçlar tablo 4.4'te özetlenmiştir.

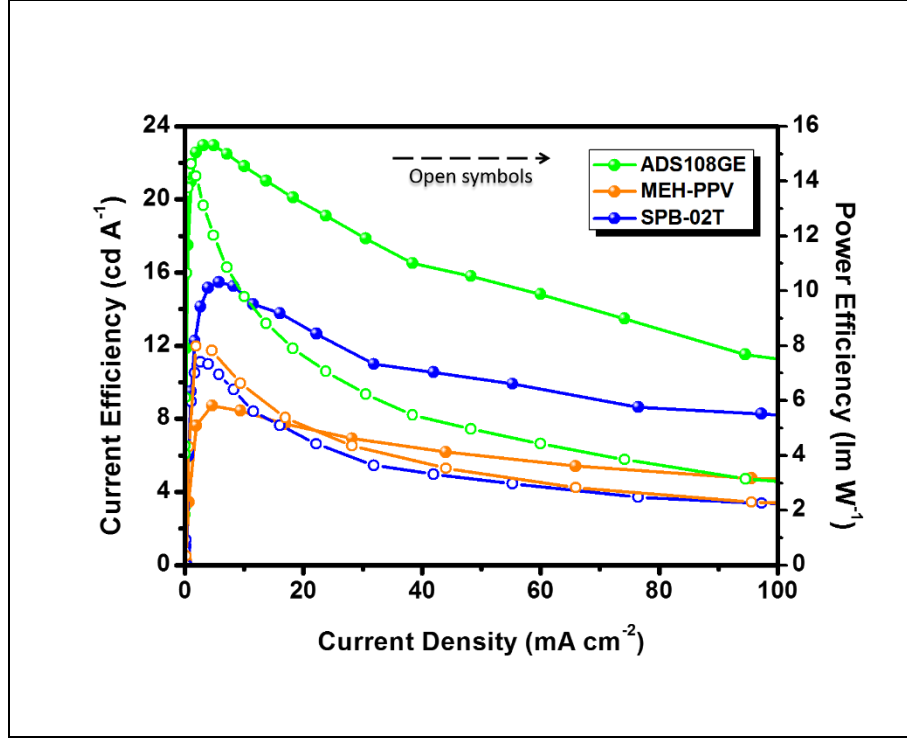
Karakterizasyon sonuçları, ZnO:PEI NC ara katman katot sisteminin tersinir OLED mimarisi için umut verici ve pratik bir yol olduğunu açıkça göstermiştir.



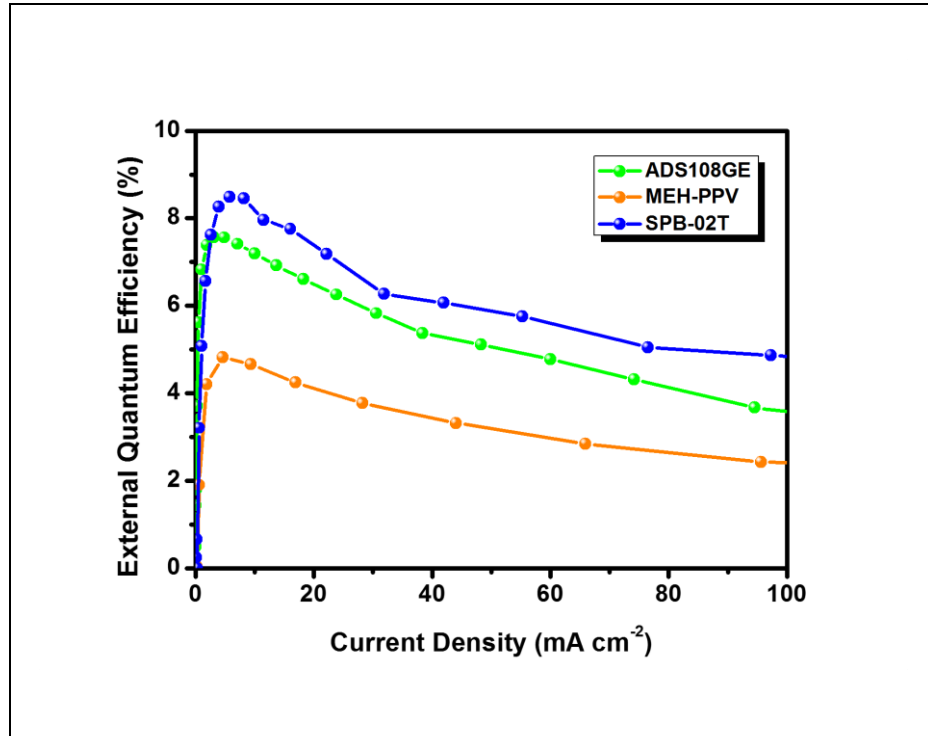
Şekil 4.18: ZnO:PEI NC katmanı kullanılarak üretilmiş RGB IBOLED aygıt karakteristikleri; akım yoğunluğu vs. voltaj (J-V) grafiği.



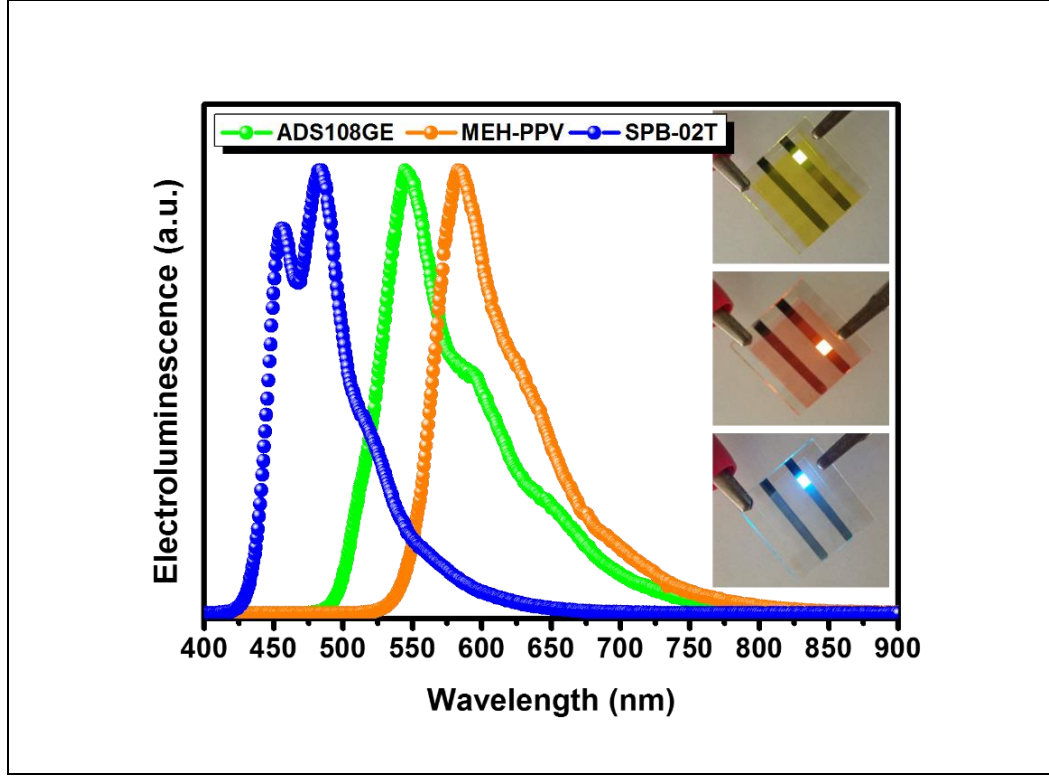
Şekil 4.19: ZnO:PEI NC katmanı kullanılarak üretilmiş RGB IBOLED aygıt karakteristikleri; parlaklık vs. voltaj (L-V) grafiği.



Şekil 4.20: ZnO:PEI NC katmanı kullanılarak üretilmiş RGB IBOLED aygıt karakteristikleri; akım / güç verimi vs. akım yoğunluğu (CE/PE-J) grafiği.



Şekil 4.21: ZnO:PEI NC katmanı kullanılarak üretilmiş RGB IBOLED aygıt karakteristikleri; dış kuantum verimi vs. akım yoğunluğu (EQE-J) grafiği.



Şekil 4.22: ZnO:PEI NC katmanı kullanılarak üretilmiş RGB IBOLED aygıt karakteristikleri; elektroluminesans spektrumu ve aygıtların gerilim altındaki görüntüleri.

Geliştirilen NC yöntemin geleneksel OLED aygıt yapısı ve sadece ZnO NPs katmanını içeren tersinir aygıt yapısı (IBOLED) üzerindeki üstünlüğünü daha açık bir şekilde gösterebilmek için aygıt üretimleri gerçekleştirmiş ve karşılaştırmalar yapılmıştır. Temel (ITO/PEDOT:PSS/EML/Ca/Al) ve tersinir (ITO/ZnO NPs/EML/V₂O₅/Al) yapıdaki OLED'lerin karakterizasyon sonuçları EK A'da sunulmuştur. Elde edilen tüm sonuçlar tablo 4.4'te özetlenmiştir.

Tablo 4.4: Geleneksel ve tersinir RGB OLED aygıt performans verileri.

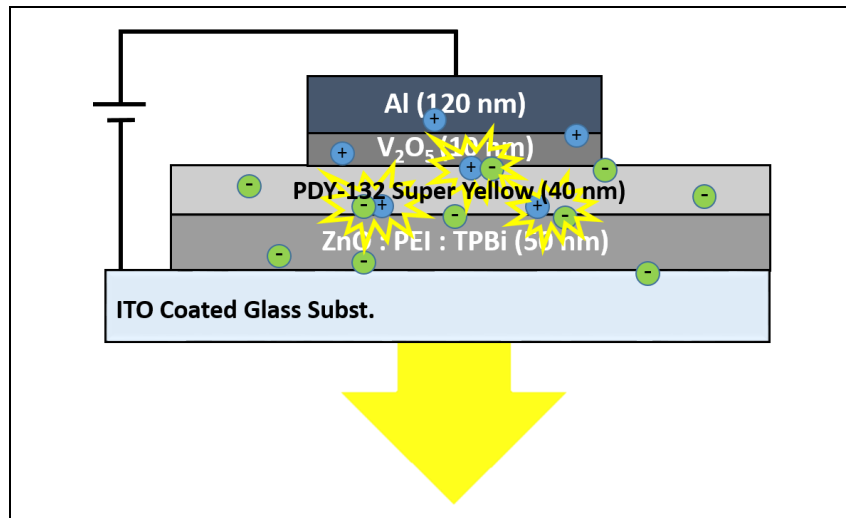
OLED		V_{on} (V) ^a	CE (cd A ⁻¹) ^b	PE (lm W ⁻¹) ^b	EQE (%) ^b	L (cd m ⁻²) ^b
EML: MEH-PPV	Temel OLED	3.1	0.95	0.69	0.73	4567
	ITO/PEDOT:PSS/EML/Ca/Al					
	IBOLED (ZnO NPs)	3.1	0.22	0.10	0.10	1205
	IBOLED (ZnO:PEI)	2.0	8.71	7.98	4.81	13170
EML: ADS108GE	Temel OLED	2.8	4.24	2.79	1.26	7598
	ITO/PEDOT:PSS/EML/Ca/Al					
	IBOLED (ZnO NPs)	1.2	0.35	0.27	0.09	1905
	IBOLED (ZnO:PEI)	2.4	22.96	14.63	7.56	14290
EML: SPB-02T	Temel OLED	3.3	5.25	2.19	2.39	21930
	ITO/PEDOT:PSS/EML/Ca/Al					
	IBOLED (ZnO NPs)	3.8	0.68	0.29	0.38	280
	IBOLED (ZnO:PEI)	3.2	15.48	7.40	8.48	12150
^a Luminansın 1 cd m ⁻² olduğu voltaj değeri, ^b Maksimum değerler.						

4.3. ZnO:PEI:TPBi Üçlü Nano-Kompozit Katman Uygulaması

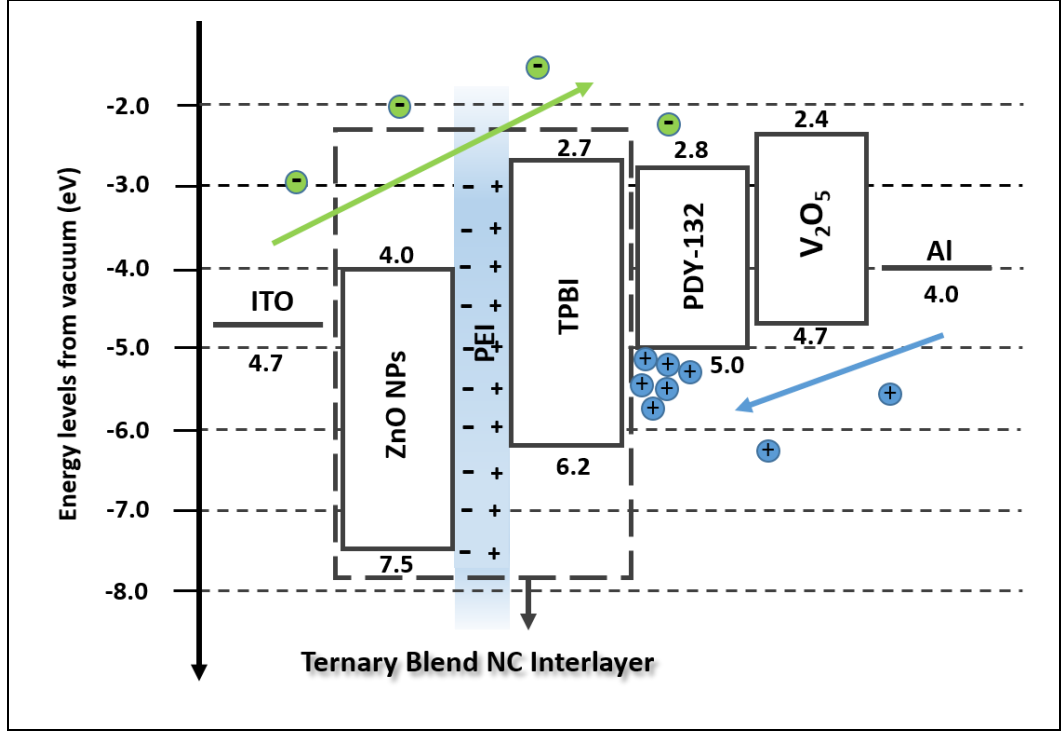
Bu çalışmada IBOLED aygıt performansını daha da ileriye taşıyabilme amacıyla, optimize edilen ZnO:PEI NC ara katmanın elektron iletim/boşluk engelleme kabiliyeti arttırılmaya çalışılmıştır. Bu amaca uygun olarak çok düşük miktarda (ağırlıkça % 0.05) küçük molekül 1,3,5-tris(N-fenilbenzimidazol-2-yl)benzen (TPBi) elektron iletim ve boşluk engelleme karakteristiğini arttırıcı üçüncü bir bileşen olarak ZnO ve PEI ikili çözeltisine ilave edilmiştir. Üçlü ZnO:PEI:TPBi

NC ara katmanına sahip aygıt, ışımda ($L: 95580 \text{ cd m}^{-2}$) ciddi bir kayıp olmaksızın 39.26 cd A^{-1} akım verimliliğine (CE) ve 30.58 lm W^{-1} güç verimliliğine (PE) ulaşmıştır. Bu değerler, tersinir aygıt mimarisi için oldukça yüksek seviyelerdedir. Bu performans artışının daha iyi anlaşılabilmesi için ZnO, ZnO/PEI ve ZnO:PEI NC katmanlarına sahip aygıt üretimleri gerçekleştirilerek karakterizasyon sonuçları doğrudan karşılaştırılmış ve tartışılmıştır.

Fabrikasyonu gerçekleştirilen IBOLED aygıt mimarisi ve yapıda kullanılan fonksiyonel katmanlara ilişkin enerji seviye diyagramı Şekil 4.23 ve 4.24'te gösterilmiştir. IBOLED aygıt mimarisinde (ITO/ZnO/SY/ V_2O_5 /Al) katot/organik ara yüzeyinde elektron enjeksiyon engelini yüksek olması (bkz. Şekil 4.24) ve çoğu organik molekülde mobilité farkından kaynaklı olarak baskın yük taşıyıcıların boşluklar olması (SY için boşluk mobilitesi elektron mobilitésinden 1.5 kat daha yüksektir [59]), rekombinasyon bölgesini düşük mobiliteli taşıyıcının olduğu tarafa doğru yani ZnO/SY ara yüzeyine doğru kaydırır. Buna ek olarak, çözelti ile işlenmiş nano-metal oksitler, NP yüzeyleri üzerinde yüksek adsorpsiyonlu oksijen içeren tuzakların/kusurların varlığına bağlı olarak elektron taşıma yeteneğini son derece güçleştiren elektron tuzaklanmasına (trapping) ve yüksek bir seri dirence sahip olabilmektedirler. Bu nedenle, cihaz içerisinde yaratılmış fazlalık boşluklar, katot/organik ara yüzeyinde henüz organik emisyon malzemenin LUMO enerji seviyesine ulaşmamış elektronlar ile birleşerek sönmülenir (exciton quenching & ışıınımsız birleşim) ve aygıt verimliliğinde ciddi düşüşlere sebebiyet verir.

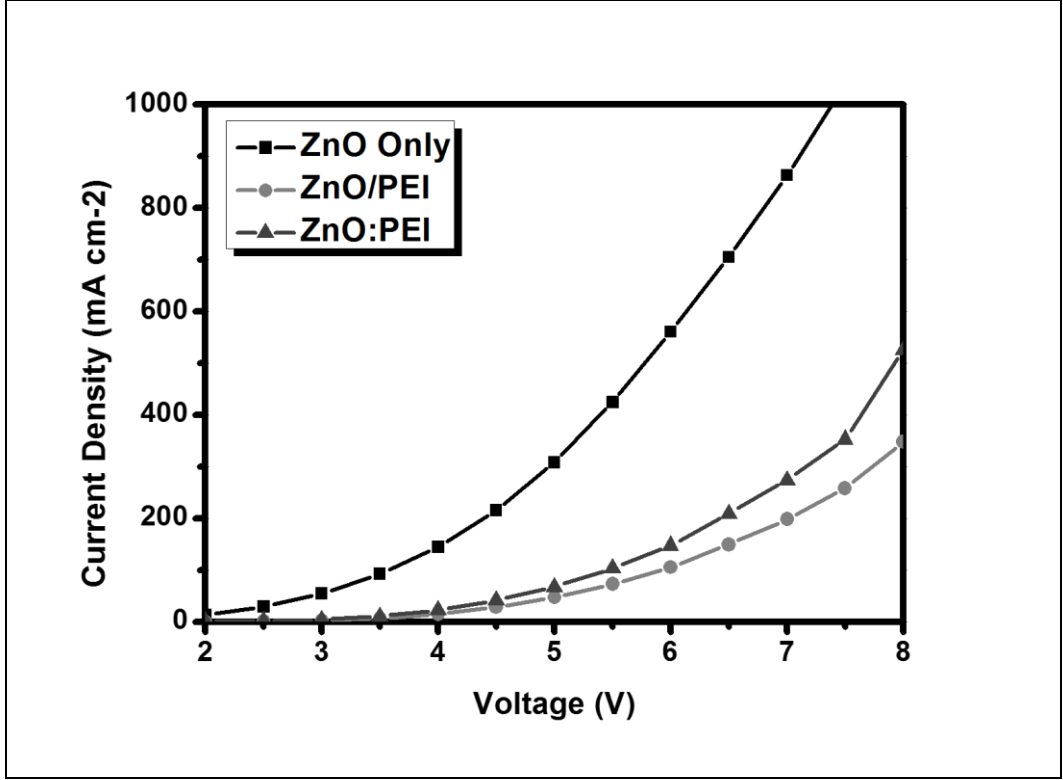


Şekil 4.23: IBOLED aygıt mimarisi ve katman kalınlıkları.

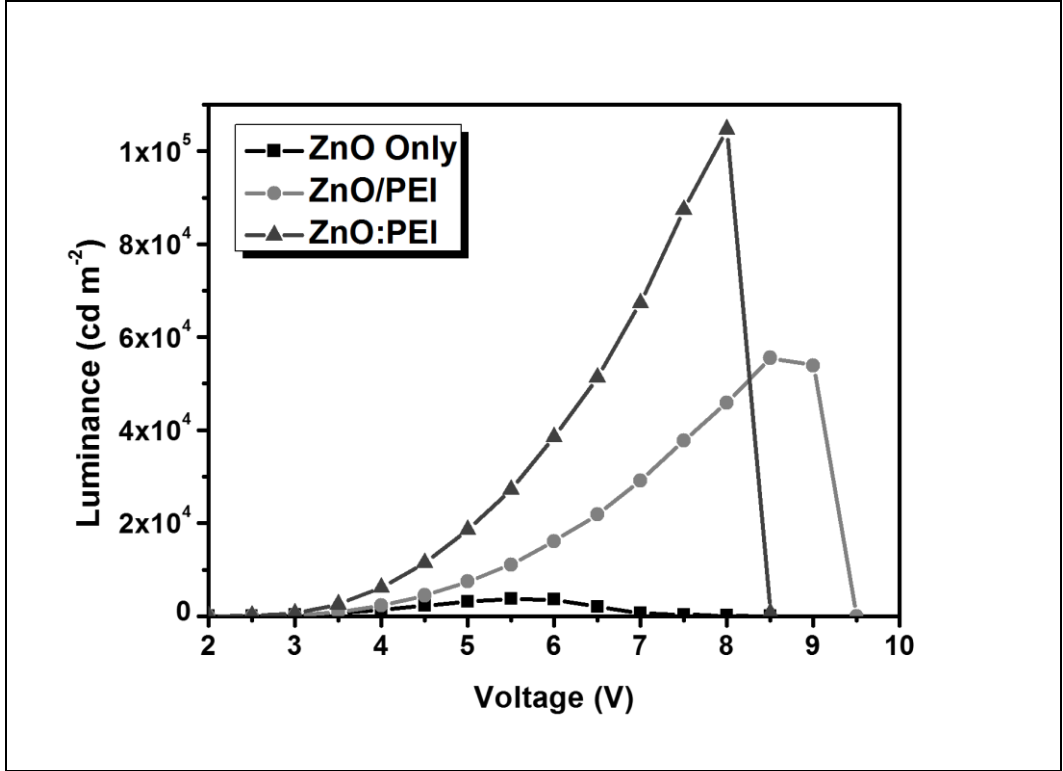


Şekil 4.24: Katmanlar arası enerji seviye diyagramı.

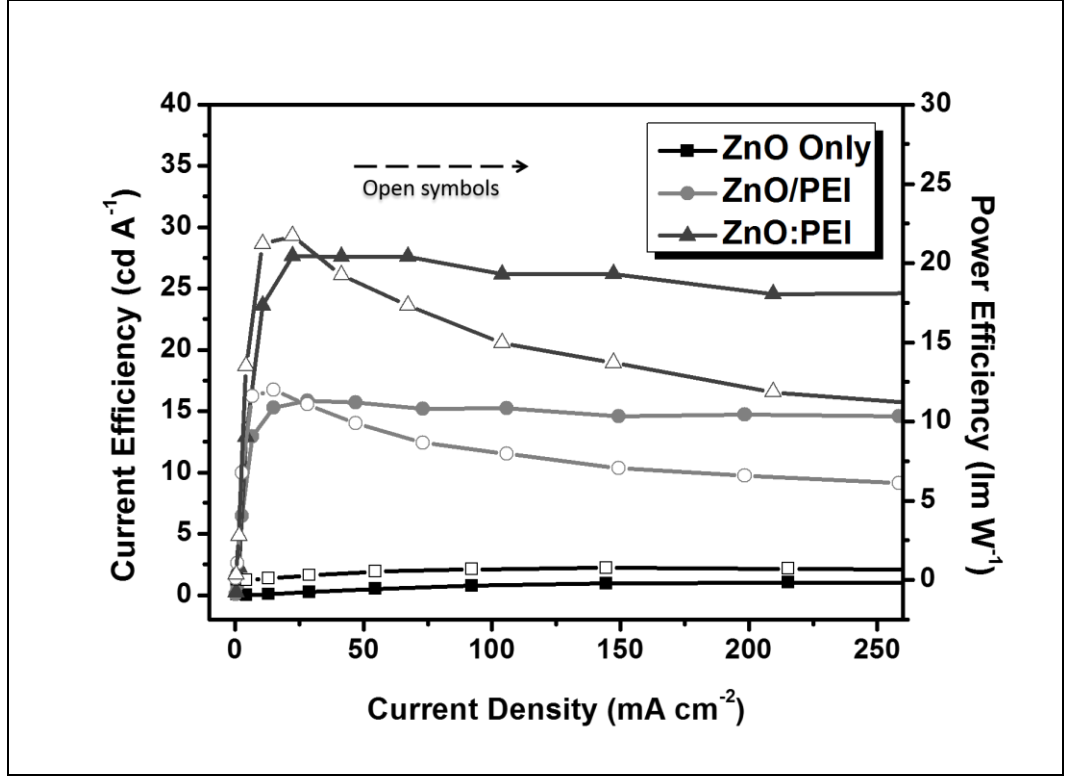
Şekil 4.25'te görüldüğü gibi, ZnO katmanına sahip aygıt yüksek akım yoğunluğuna sahiptir. Aynı zamanda dengesiz yük iletiminin ve ZnO/SY ara yüzünde eksiton sönümlenmesinin kanıtı olarak aygıt verimi oldukça düşüktür (CE: 1 cd A^{-1} , PE: 0.74 lm W^{-1} , L_{max} : 3660 cd m^{-2}). ZnO/PEI çift katman ve ZnO:PEI NC ara katmana sahip aygıtlar aynı gerilim değeri altında daha düşük akım yoğunluğu ve daha yüksek parlaltı değerine sahiptirler; örn. 5 V gerilimde çift katmanlı ve NC aygıtların akım yoğunlukları sırasıyla 46.93 mA cm^{-2} ve 67.18 mA cm^{-2} iken tekli ZnO katmanına sahip aygıt 308 mA cm^{-2} gibi yüksek akım yoğunluğuna sahiptir (bkz. Şekil 4.25). Bu sonuçlar bize PEI'nin katot/organik ara yüzünde boşlukları etkin bir şekilde engellediğini ve dolayısıyla emisyon bölgesindeki taşıyıcı dengesinin arttırdığını ispatlamaktadır. Karakterizasyon sonuçları ilginç bir şekilde NC katmanına sahip aygıtın (L_{max} : 104700 cd m^{-2} , CE: 27.64 cd A^{-1} ve PE: 21.71 lm W^{-1}), çift katmanlı sisteme sahip aygıta göre daha üstün performans sergilediğini göstermektedir (L_{max} : 55520 cd m^{-2} , CE: 15.87 cd A^{-1} ve PE: 11.08 lm W^{-1}). Bu durum, çift katmanlı sistemde artan ara yüz sayısı (ZnO/PEI/SY) ve dolayısıyla artan seri dirence bağlı olarak dikey yönlü taşıyıcı iletim verimindeki düşüşlerden kaynaklıdır.



Şekil 4.25: Farklı ara katmanların (ZnO, ZnO/PEI, ZnO:PEI) IBOLED aygıt performansına etkisi; akım yoğunluğu vs. voltaj (J-V) grafiği.

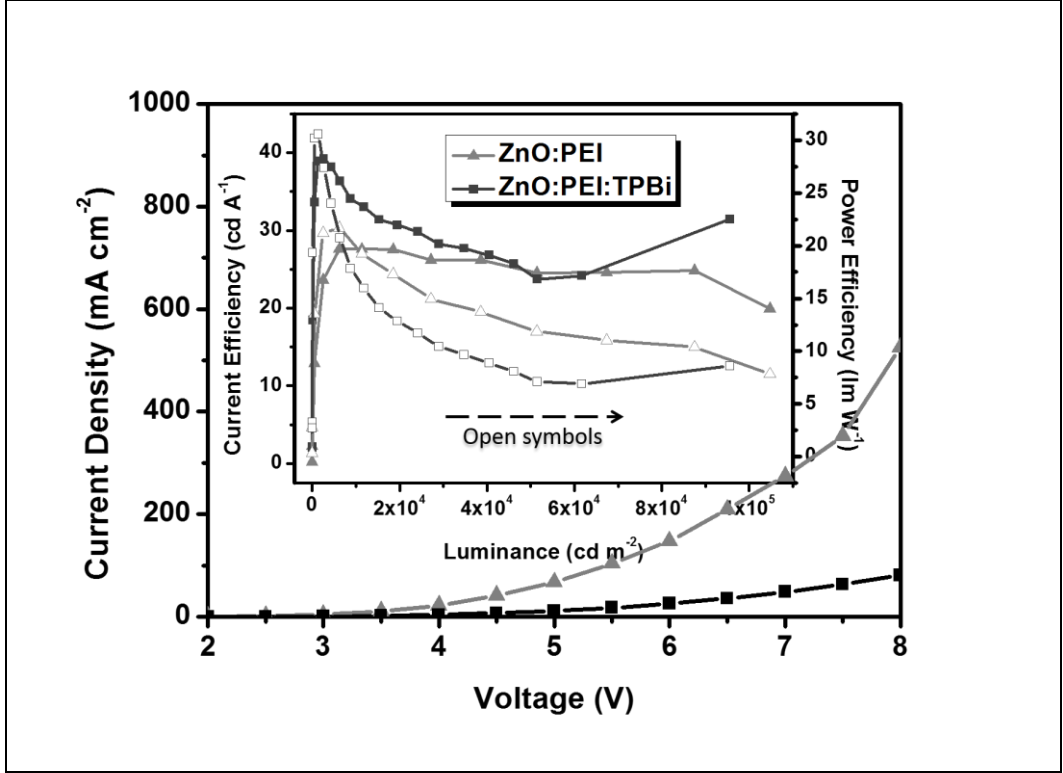


Şekil 4.26: Farklı ara katmanların (ZnO, ZnO/PEI, ZnO:PEI) IBOLED aygıt performansına etkisi; parlıltı vs. voltaj (L-V) grafiği.

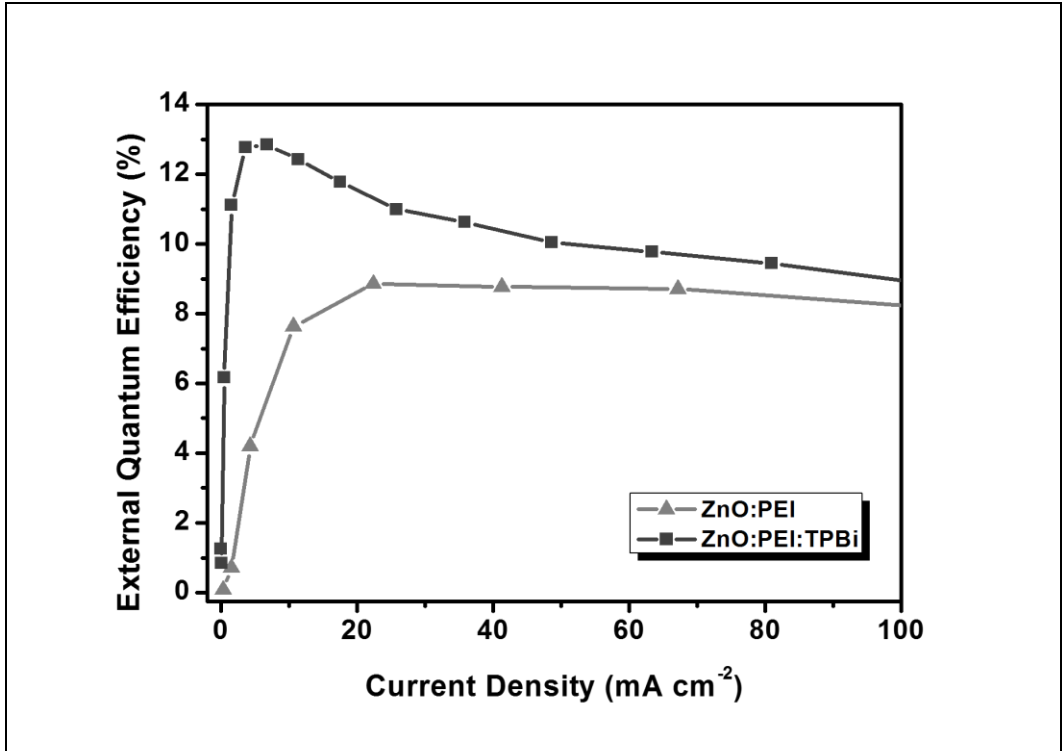


Şekil 4.27: Farklı ara katmanların (ZnO, ZnO/PEI, ZnO:PEI) IBOLED aygıt performansına etkisi; akım / güç verimi vs. akım yoğunluğu (CE/PE-J) grafiği.

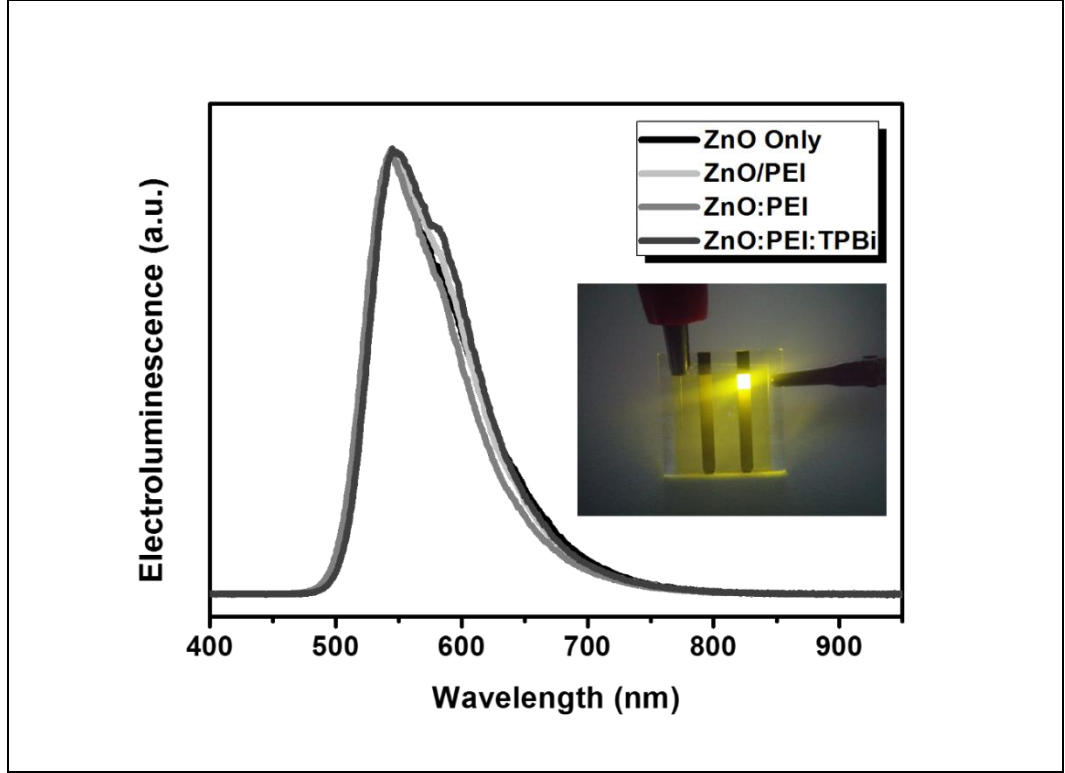
Şekil 4.28 ve 4.29’da, ikili ve üçlü NC katmanların sahip aygıtların J-V, CE/PE-L, ve dış kuantum verimliliği (EQE) karakteristikleri gösterilmektedir. J-V eğrisi, TPBi’nin çoğunluk taşıyıcı durumundaki boşlukları engelleme davranışlarını geliştirdiğini ve bu sayede kaçak akımı azaltarak elektron-boşluk çiftlerinin emisyon bölgesinde birleşme olasılığını artırdığını açıkça göstermektedir. Sonuç olarak, ZnO:PEI:TPBi üçlü NC ara katmanı, parlaklıkta ciddi kayıplara neden olmaksızın (95580 cd m^{-2}) aygıt performansını önemli ölçüde iyileştirilmiştir; CE: 39.56 cd A^{-1} , PE: 30.58 lm W^{-1} , EQE: %12.84. Bu performans değerleri ZnO, ZnO/PEI ve ZnO:PEI NC katmanına sahip aygıtlardan elde edilen önceki verilerin çok ötesindedir. Şekil 4.30, farklı katot sistemine sahip (ZnO, ZnO/PEI, ZnO:PEI, ZnO:PEI:TPBi) IBOLED’ler için normalize edilen EL spektrumlarını göstermektedir. Grafikte görüldüğü üzere tüm EL spektrumları hemen hemen aynıdır, bu da geliştirilen NC sistemlerin ışık yayıcı malzemenin emisyon özelliklerinde herhangi bir değişikliğe neden olmadığını göstermektedir.



Şekil 4.28: İkili ve üçlü NC katmanlarının IBOLED aygıt performansına etkisi; akım yoğunluğu vs. voltaj (J-V) grafiği. Ekli resim; akım / güç verimi vs. parlaltı (CE/PE-L) grafiği



Şekil 4.29: İkili ve üçlü NC katmanlarının IBOLED aygıt performansına etkisi; dış kuantum verimi vs. akım yoğunluğu (EQE-V) grafiği.



Şekil 4.30: Uygulanan ara katmanları EL grafiği üzerindeki etkisini gösteren grafik.

Farklı katot sistemleri kullanılarak üretilmiş IBOLED aygıtların ayrıntılı performans değerleri Tablo 4.2'de özetlenmektedir. Temel aygıt mimarisi, katmanlara ilişkin enerji seviye diyagramı ve performansları verileri EK A'da ayrıntılı olarak sunulmuştur ve tabloya dahil edilmiştir.

Tablo 4.5: Özet OLED aygıt performans verileri, emisyon katmanı: PDY-132.

OLED		V_{on} (V) ^a	CE (cd A ⁻¹) ^b	PE (lm W ⁻¹) ^b	EQE (%) ^b	L (cd m ⁻²) ^b
Temel OLED ITO/PEDOT:PSS/EML/Ca/Al		2.0	9.43	8.44	3.10	24580
IBOLEDs	ZnO only	3.7	1.0	0.74	0.33	3660
	ZnO/PEI	3.5	15.87	11.08	5.24	55520
	ZnO:PEI	3.1	27.64	21.71	8.76	104700
	ZnO:PEI:TPBi	3.6	39.26	30.58	12.84	95580

^a Luminansın 1 cd m⁻² olduğu voltaj değeri, ^b Maksimum değerler.

5. SONUÇLAR ve YORUMLAR

Yapılan tez çalışmasında nano-kompozit ara katman uygulaması çalışılmış ve katmanların IBOLED aygıt performansına olan etkileri detaylı bir şekilde ortaya koyulmuştur. Bu amaçla, ilk olarak ZnO:PEI NC ara katmanı, tersinir OLED mimarisine dahil edilmiş ve konsantrasyon (ağırlıkça % 3), kalınlık (≈ 50 nm, 2500 rpm 60 san.), tavlama sıcaklığı (120 °C) kontrolü sonrasında optimize edilmiştir. Daha sonra, IBOLED aygıt performanslarını bir adım daha öteye götürme gayesiyle, optimize edilen NC ara katmanın elektron iletim/boşluk engelleme kabiliyetini arttırmaya yönelik girişimde bulunulmuştur. Bu amaca uygun olarak çok düşük miktarda (ağırlıkça % 0.05) küçük molekül 1,3,5-tris(N-fenilbenzimidazol-2-yl)benzen (TPBi) elektron iletim ve boşluk engelleme kabiliyetini artırıcı üçüncü bir bileşen olarak ZnO ve PEI ikili çözeltisine ilave edilmiş ve performans üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Film oluşturma kabiliyeti, aygıt performansı ve geniş alan uygulamaları açısından kritik parametrelerden biridir. ZnO:PEI ikili karışımında PEI, ZnO NP yüzeyine tutunarak, çözelti stabilitesini arttırmış (elektrosterik ve elektrostatik stabilizasyon) ve aglomerasyonların önüne geçerek film oluşturma kabiliyetini geliştirmiştir. Bu yolla elde edilen filmlerde yüzey pürüzlülüğü (roughness) düşmüş ve daha homojen kaplama sağlanmıştır.

OLED’lerde verim ve kararlılık rekabet edebilir ticari ürünlerin geliştirilmesinde engel teşkil eden ve araştırmacılar tarafından çözüm aranan temel zorluklardır. Yüksek verim elde etmek için katmanlar arası etkili bir yük enjeksiyonun/iletiminin sağlanması ve olası kayıplar (omik kayıplar, eksiton sönmelenmesi gibi) önlenerek emisyon tabakasında dengeli yük yoğunluğunun sağlanması elzemdir. Karakterizasyon sonuçları açıkça gösteriyor ki; ITO/ZnO:PEI NC katot sistemi elektron enjekte ve boşluk engelleme kabiliyetini eş zamanlı sağlayarak, emisyon katmanında dengeli bir yük yoğunluğu yaratmış ve aygıt performanslarını ciddi şekilde iyileştirmiştir (MEH-PPV | L_{max} : 13270 cd m⁻², CE: 8.71 cd A⁻¹, PE: 7.98 lm W⁻¹; ADS108GE | L_{max} : 14290 cd m⁻², CE: 22.96 cd A⁻¹, PE: 14.63 lm W⁻¹; SPB-02T | L_{max} : 12150 cd m⁻², CE: 15.48 cd A⁻¹, PE: 7.40 lm W⁻¹)

Üç bileşenli NC uygulamasında (ZnO:PEI:TPBi) üçüncü bileşen olarak sisteme eklenen TPBi’nin elektron iletim ve boşluk engellenme kabiliyetini geliştirerek

elektron-boşluk çiftlerinin emisyon bölgesinde birleşme verimini arttırmış ve aygıt performansını daha da ileriye taşımıştır (SY | ZnO:PEI – L_{max} : 104700 cd m⁻², CE: 27.64 cd A⁻¹, PE: 21.71 lm W⁻¹; ZnO:PEI:TPBi – L_{max} : 95580 cd m⁻², CE: 39.26 cd A⁻¹, PE: 30.58 lm W⁻¹). Performans verileri literatür değerleriyle karşılaştırıldığında oldukça yüksek olduğu görülmektedir.

Ulaşılan yüksek performans değerlerinin yanı sıra, NC katman uygulaması birçok farklı fonksiyonu tek bir katmanda bir araya getirerek cihaz yapısını daha basit hale getirmiş ve üretim kompleksitesini düşürülmesine katkıda bulunmuştur. ZnO ve PEI'nın sahip olduğu yüksek atmosferik kararlık ve ortam koşullarında çözültiden işleme sürecine uygunluğu hızlı ve ucuz üretim süreçlerinin geliştirilmesi yolunda elde edilen bir diğer önemli kazanımdır. Aynı zamanda ihtiyaç duyulan ısıtım işlem sıcaklığının düşük olması bu katmanın esnek taban OLED uygulamalarında kullanımına da imkân vermektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Web 1, (2017), <http://www.rsc.org/globalassets/04-campaigning-outreach/policy/research-policy/global-challenges/organic-electronics-for-a-better-tomorrow.pdf>, (Erişim Tarihi: 25/04/17).
- [2] Pope M., Kallmann H., Magnante P., (1963), "Electroluminescence in organic crystals", *The Journal of Chemical Physics*, 38, 2042-2043.
- [3] Tang C.W., VanSlyke S.A., (1987), "Organic electroluminescent diodes", *Applied physics letters*, 51, 913-915.
- [4] Burroughes J., Bradley D., Brown D., Marks R., Mackay K., Friend R., Burns P., Holmes A., (1990), "Light-emitting diodes based on conjugated polymers", *Nature*, 347, 539-541.
- [5] Oh C.H., Shin H.J., Nam W.J., Ahn B.C., Cha S.Y., Yeo S.D., (2013), "Technological Progress and Commercialization of OLED TV, SID Symposium Digest of Technical Papers", Wiley Online Library, 239-242.
- [6] Klein M., Heuser K., Schindler F., Krummacher B., Dobbertin T., Pätzold R., Gärditz C., (2007), "OLED lighting: light where it never has been before", *International Society for Optics and Photonics, Proc. of SPIE*, 6486.
- [7] Flattery D.K., Fincher C.R., LeCloux D.L., O'Regan M.B., Richard J.S., (2011), "Clearing the road to mass production of OLED television", *Display*, 10, 1108.
- [8] Sasabe H., Kido J., (2013), "Development of high performance OLEDs for general lighting", *Journal of Materials Chemistry C*, 1, 1699-1707.
- [9] Web 2, (2017), <http://www.leslievillegeek.com/tv-buying-guide-how-to-buy-a-tv/>, (Erişim Tarihi: 25/04/17).
- [10] Ide N., Yamae K., Kittichungchit V., Tsuji H., Ota M., Komoda T., (2014), "Development of extremely high efficacy white OLED with over 100 lm/W", *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 27, 357-361.
- [11] Brütting W., Frischeisen J., Schmidt T.D., Scholz B.J., Mayr C., (2013), "Device efficiency of organic light-emitting diodes: Progress by improved light outcoupling", *Physica Status Solidi A*, 210, 44-65.
- [12] Shukla M., Brahme N., Kher R., Khokhar M., (2011), "Elementary approach to calculate quantum efficiency of polymer light emitting diodes", *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, 49, 142-145.
- [13] Scholz S., Kondakov D., Lüssem B.R., Leo K., (2015), "Degradation mechanisms and reactions in organic light-emitting devices", *Chemical Reviews*, 115, 8449-8503.

- [14] Chiba T., Pu Y.J., Kido J., (2015), "Solution-processable electron injection materials for organic light-emitting devices", *Journal of Materials Chemistry C*, 3, 11567-11576.
- [15] Sessolo M., Bolink H.J., (2011), "Hybrid Organic–Inorganic Light-Emitting Diodes", *Advanced Materials*, 23, 1829-1845.
- [16] Tokmoldin N., Griffiths N., Bradley D.D., Haque S.A., (2009), "A Hybrid Inorganic–Organic Semiconductor Light-Emitting Diode Using ZrO₂ as an Electron-Injection Layer", *Advanced Materials*, 21, 3475-3478.
- [17] Meyer J., Hamwi S., Kröger M., Kowalsky W., Riedl T., Kahn A., (2012), "Transition metal oxides for organic electronics: energetics, device physics and applications", *Advanced Materials*, 24, 5408-5427.
- [18] Fukagawa H., Morii K., Hasegawa M., Arimoto Y., Kamada T., Shimizu T., Yamamoto T., (2014), "Highly efficient and air-stable inverted organic light-emitting diode composed of inert materials", *Applied Physics Express*, 7, 082104.
- [19] De Bruyn P., Moet D., Blom P., (2012), "All-solution processed polymer light-emitting diodes with air stable metal-oxide electrodes", *Organic Electronics*, 13, 1023-1030.
- [20] Geffroy B., Le Roy P., Prat C., (2006), "Organic light-emitting diode (OLED) technology: materials, devices and display technologies", *Polymer International*, 55, 572-582.
- [21] Chu T.Y., Chen J.F., Chen S.Y., Chen C.J., Chen C.H., (2006), "Highly efficient and stable inverted bottom-emission organic light emitting devices", *Applied Physics Letters*, 89, 053503.
- [22] Nathan A., Chaji G.R., Ashtiani S.J., (2005), "Driving schemes for a-Si and LTPS AMOLED displays", *Journal of Display Technology*, 1, 267-277.
- [23] Schlaf R., Murata H., Kafafi Z., (2001), "Work function measurements on indium tin oxide films", *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 120, 149-154.
- [24] Kwak J., Bae W.K., Lee D., Park I., Lim J., Park M., Cho H., Woo H., Yoon D.Y., Char K., (2012), "Bright and efficient full-color colloidal quantum dot light-emitting diodes using an inverted device structure", *Nano Letters*, 12, 2362-2366.
- [25] Lee H., Park I., Kwak J., Yoon D.Y., Lee C., (2010), "Improvement of electron injection in inverted bottom-emission blue phosphorescent organic light emitting diodes using zinc oxide nanoparticles", *Applied Physics Letters*, 96, 153306.

- [26] Kim Y.Y., Hyun W.J., Park K.H., Lee Y.G., Lee J., Park O.O., (2016), "Enhanced performance of blue polymer light-emitting diodes by incorporation of Ag nanoparticles through the ligand-exchange process", *Journal of Materials Chemistry C*, 4, 10445-10452.
- [27] Tang S., Buchholz H.A., Edman L., (2015), "White Light from a Light Emitting Electrochemical Cell: Controlling the Energy-Transfer in a Conjugated Polymer/Triplet-Emitter Blend", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7, 25955-25960.
- [28] Yang J., Kwon Y., Kwak J., Lee C., (2013), "High-Performance Polymer Light-Emitting Diodes with a Conjugated Polyelectrolyte", *SID Symposium Digest of Technical Papers*, Wiley Online Library, 1431-1433.
- [29] Bejbouj H., Vignau L., Miane J.L., Olinga T., Wantz G., Mouhsen A., Oualim E.M., Harmouchi M., (2010), "Influence of the nature of polyaniline-based hole-injecting layer on polymer light emitting diode performances", *Materials Science and Engineering: B*, 166, 185-189.
- [30] Youn J.H., Baek S.J., Kim H.P., Nam D.H., Lee Y., Lee J.G., Jang J., (2013), "Improving the lifetime of a polymer light-emitting diode by introducing solution processed tungsten-oxide", *Journal of Materials Chemistry C*, 1, 3250-3254.
- [31] Lee B.R., Lee S., Park J.H., Jung E.D., Yu J.C., Nam Y.S., Heo J., Kim J.Y., Kim B.S., Song M.H., (2015), "Amine-Based Interfacial Molecules for Inverted Polymer-Based Optoelectronic Devices", *Advanced Materials*, 27, 3553-3559.
- [32] Koldemir U. Braid J., Morgenstern A., Eberhart M., Collins R.T., Olson D.C., Sellinger A., (2015), "Molecular Design for Tuning Work Functions of Transparent Conducting Electrodes", *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 6, 2269-2276.
- [33] Khan M.Z.H., Nakanishi T., Osaka T., (2014), "Effects of chemical treatment of indium tin oxide electrode on its surface roughness and work function", *Surface and Coatings Technology*, 244, 189-193.
- [34] Lee B.R., Choi H., SunPark J., Lee H.J., Kim S.O., Kim J.Y., Song M.H., (2011), "Surface modification of metal oxide using ionic liquid molecules in hybrid organic-inorganic optoelectronic devices", *Journal of Materials Chemistry*, 21, 2051-2053.
- [35] Park J.S., Lee B.R., Lee J.M., Kim J.S., Kim S.O., Song M.H., (2010), "Efficient hybrid organic-inorganic light emitting diodes with self-assembled dipole molecule deposited metal oxides", *Applied Physics Letters*, 96, 243306.
- [36] Zhou Y., Fuentes-Hernandez C., Shim J., Meyer J., Giordano A.J., Li H., Winget P., Papadopoulos T., Cheun H., Kim J., (2012), "A universal method to

produce low-work function electrodes for organic electronics”, *Science*, 336, 327-332.

- [37] Höfle S., Schienle A., Bruns M., Lemmer U., Colmann A., (2014), “Enhanced Electron Injection into Inverted Polymer Light-Emitting Diodes by Combined Solution-Processed Zinc Oxide/Polyethylenimine Interlayers”, *Advanced Materials*, 26, 2750-2754.
- [38] Yao L., Yu T., Ba L., Meng H., Fang X., Wang Y., Li L., Rong X., Wang S., Wang X., (2016), “Efficient silicon quantum dots light emitting diodes with an inverted device structure”, *Journal of Materials Chemistry C*, 4, 673-677.
- [39] Yang X., Wang R., Fan C., Li G., Xiong Z., Jabbour G.E., (2014), “Ethoxylated polyethylenimine as an efficient electron injection layer for conventional and inverted polymer light emitting diodes”, *Organic Electronics*, 15, 2387-2394.
- [40] Son D.I., Kim H.H., Cho S., Hwang D.K., Seo J.W., Choi W.K., (2014), “Carrier transport of inverted quantum dot LED with PEIE polymer”, *Organic Electronics*, 15, 886-892.
- [41] Zhang M., Höfle S., Czolk J., Mertens A., Colmann A., (2015), “All-solution processed transparent organic light emitting diodes”, *Nanoscale*, 7, 20009-20014.
- [42] Wang R., Fan C., Xiong Z., Yang X., Jabbour G., (2015), “High-efficiency hybrid organic–inorganic light-emitting devices”, *Organic Electronics*, 19, 105-112.
- [43] Fan C., Lei Y., Liu Z., Wang R., Lei Y., Li G., Xiong Z., Yang X., (2015), “High-Efficiency Phosphorescent Hybrid Organic–Inorganic Light-Emitting Diodes Using a Solution-Processed Small-Molecule Emissive Layer”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7, 20769-20778.
- [44] Courtright B.A., Jenekhe S.A., (2015), “Polyethylenimine Interfacial Layers in Inverted Organic Photovoltaic Devices: Effects of Ethoxylation and Molecular Weight on Efficiency and Temporal Stability”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7, 26167-26175.
- [45] Woo S., Hyun Kim W., Kim H., Yi Y., Lyu H.K., Kim Y., (2014), “8.9% Single-Stack Inverted Polymer Solar Cells with Electron-Rich Polymer Nanolayer-Modified Inorganic Electron-Collecting Buffer Layers”, *Advanced Energy Materials*, 4, 1301692.
- [46] Kim Y.H., Han T.H., Cho H., Min S.Y., Lee C.L., Lee T.W., (2014), “Polyethylene Imine as an Ideal Interlayer for Highly Efficient Inverted Polymer Light-Emitting Diodes”, *Advanced Functional Materials*, 24, 3808-3814.

- [47] Zhao X.D., Li Y., Xiang H.Y., Zhang Y.B., Chen J.D., Xu L.H., Tang J.X., (2017), “Efficient Color-Stable Inverted White Organic Light-Emitting Diodes with Outcoupling-Enhanced ZnO Layer”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9, 2767-2775.
- [48] Kaçar R., Mucur S.P., Yıldız F., Dabak S., Tekin E., (2017), “Highly efficient inverted organic light emitting diodes by inserting a zinc oxide/polyethyleneimine (ZnO: PEI) nano-composite interfacial layer”, *Nanotechnology*, 28 (24), 245204.
- [49] Mucur S.P., Tumay T.A., Birdoğan S., San S.E., Tekin E., (2015), “Triangular-shaped zinc oxide nanoparticles enhance the device performances of inverted OLEDs”, *Nano-Structures & Nano-Objects*, 1, 7-14.
- [50] Web 3, (2017), http://www.lumtec.com.tw/portal_c1_cnt_page.php?owner_num=c1_290785&button_num=c1&folder_id=32155&cnt_id=257550&search_field&search_word=&search_field2=&search_word2=&search_field3=&search_word=&bool1=&bool2=&search_type=1&up_page=1, (Erişim Tarihi: 18/05/2017).
- [51] Höfle S., Bernhard C., Bruns M., Kübel C., Scherer T., Lemmer U., Colsmann A., (2015), “Charge generation layers for solution processed tandem organic light emitting diodes with regular device architecture”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7, 8132-8137.
- [52] Lanz T., Lindh E., Edman L., (2017), “On the asymmetric evolution of the optical properties of a conjugated polymer during electrochemical p-and n-type doping”, *Journal of Materials Chemistry C*, 5, 4706-4715.
- [53] Web 4, (2017), <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/541443?lang=en®ion=TR>, (Erişim Tarihi: 18/05/2017).
- [54] Web 5, (2017), <http://www.adsdyes.com/products/ADS108GE.html>, (Erişim Tarihi: 18/05/2017).
- [55] Alvarado J.A., Maldonado A., Juarez H., Pacio M., (2013), “Synthesis of colloidal ZnO nanoparticles and deposit of thin films by spin coating technique”, *Journal of Nanomaterials*, 2013, 903191.
- [56] Tso C.P., Zhung C.M., Shih Y.H., Tseng Y.M., Wu S.C., Doong R.A., (2010), “Stability of metal oxide nanoparticles in aqueous solutions”, *Water Science and Technology*, 61, 127-133.
- [57] Stolz S., Zhang Y., Lemmer U., Hernandez-Sosa G., Aziz H., (2017), “Degradation mechanisms in organic light-emitting diodes with polyethylenimine as a solution-processed electron injection layer”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9, 2776-2785.

- [58] Zhong Z., Hu Z., Jiang Z., Wang J., Chen Y., Song C., Han S., Huang F., Peng J, Wang J., (2015), “Hole-Trapping Effect of the Aliphatic-Amine Based Electron Injection Materials in the Operation of OLEDs to Facilitate the Electron Injection”, *Advanced Electronic Materials*, 1, 1400014.
- [59] Tseng S., Chen Y., Meng H., Lai H., Yeh C., Horng S., Liao H., Hsu C., (2009), “Electron transport and electroluminescent efficiency of conjugated polymers”, *Synthetic Metals*, 159, 137-141.

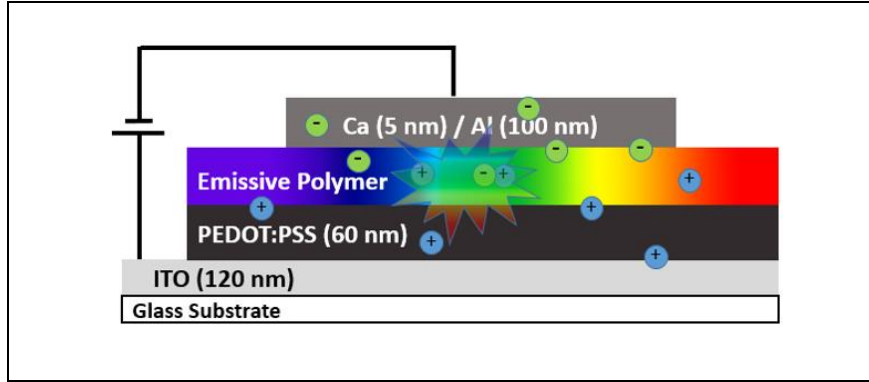
ÖZGEÇMİŞ

Rifat KAÇAR 1992 yılında Muğla/Milas'ta doğdu. 2010 yılında başladığı Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği (İngilizce) Bölümünü 2015 yılında başarıyla tamamlayarak aynı yıl Gebze Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı. Deneysel çalışmalarını TÜBİTAK 1007 (320x240 piksel RGB AMOLED Aviyonik Ekran Geliştirilmesi 113G035) proje bursiyeri olarak TÜBİTAK MAM - Malzeme Enstitüsü (Fotonik Teknolojiler Grubu) ve GTÜ - Nanoteknoloji Enstitüsü laboratuvar altyapılarını kullanarak tamamladı.

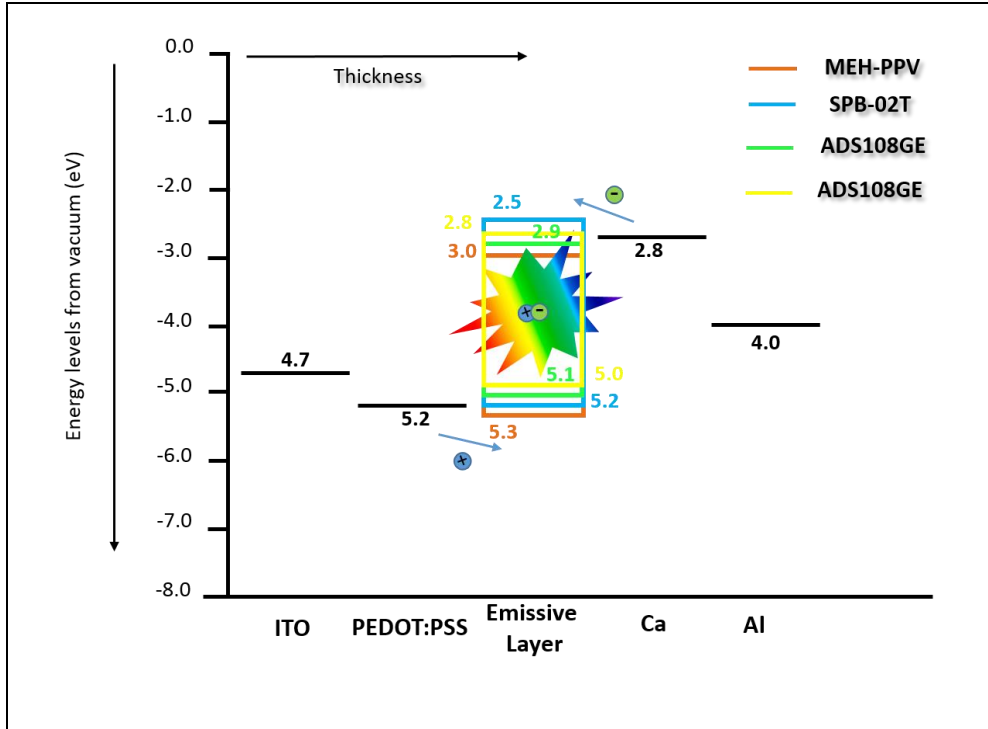
EKLER

EK A: Temel ve Tersinir (ZnO NPs) OLED Aygıt Ek Karşılaştırma Verileri

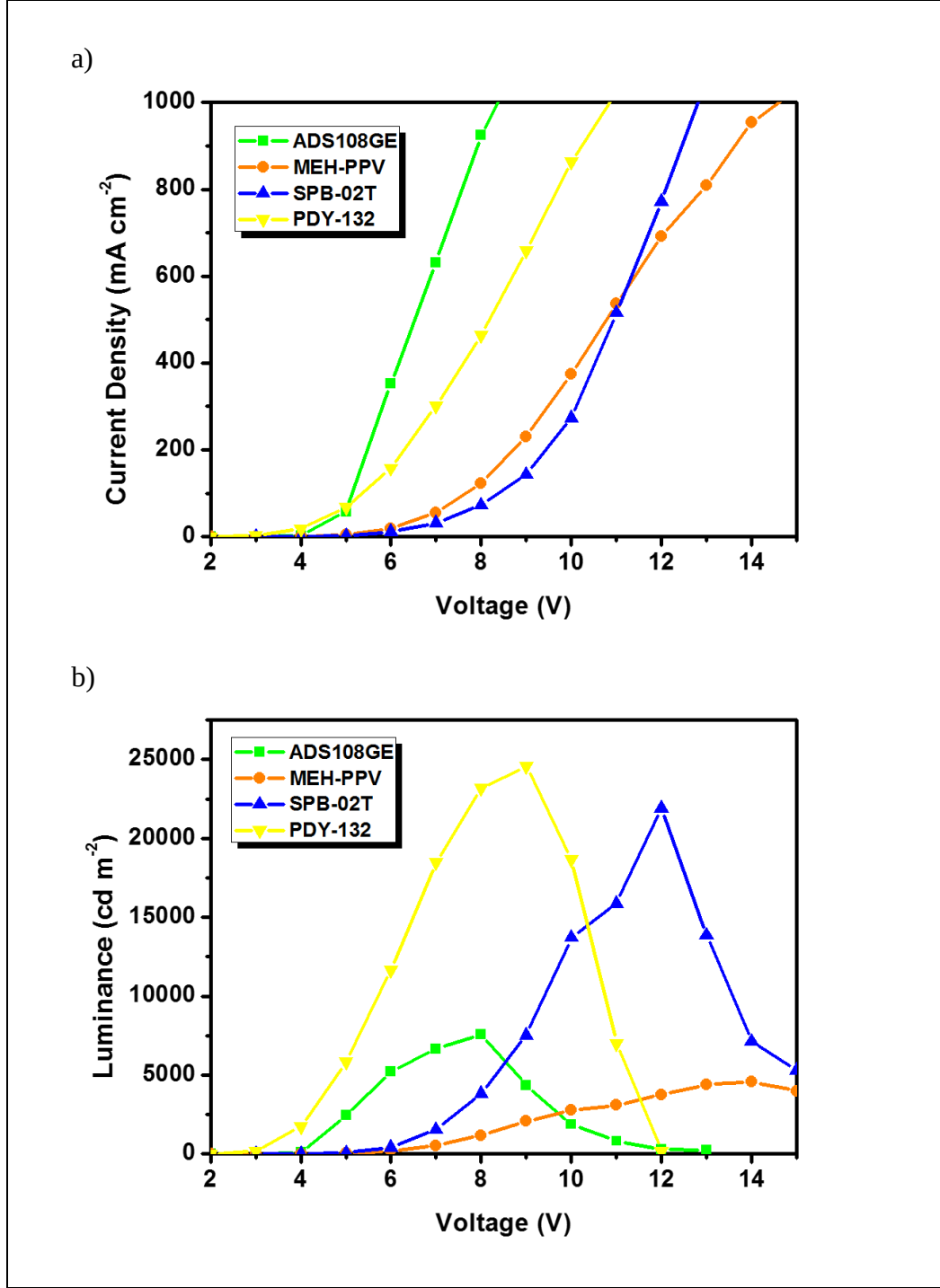
Temel OLED aygıt fabrikasyon ve karakterizasyon verileri:



Şekil A1.1: Temel OLED aygıt mimarisi ve katman kalınlıkları.

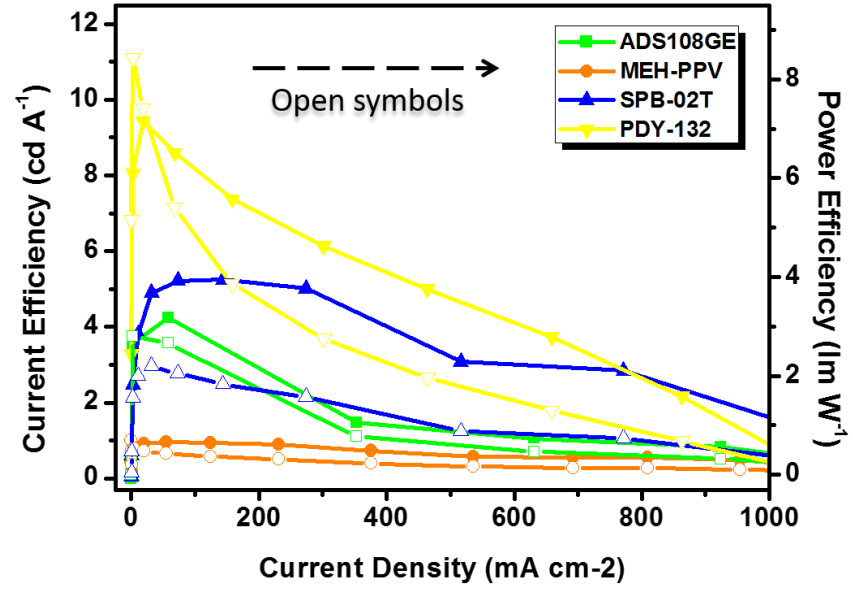


Şekil A1.2: Temel OLED mimarisinde yer alan katmanlara ilişkin enerji seviyeleri.

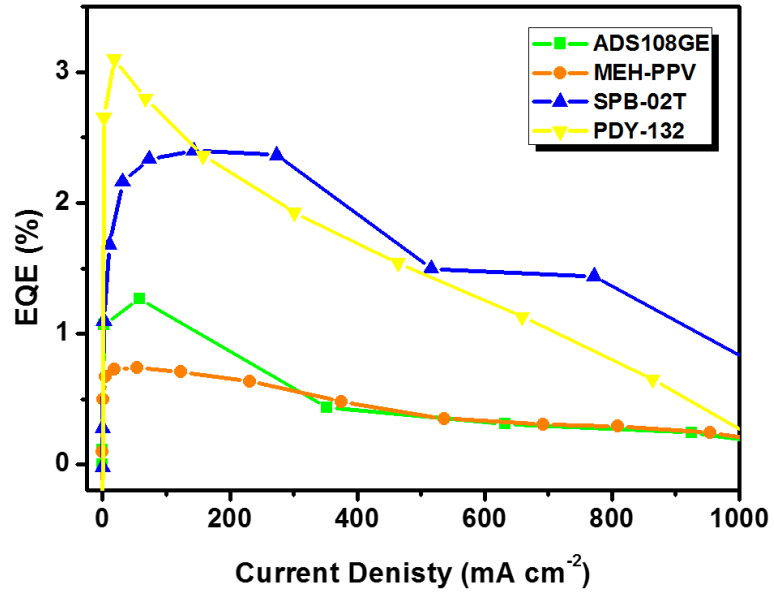


Şekil A1.3: Temel OLED a) J-V, b) L-V, c) CE/PE-J ve d) EQE-J karakterizasyon eğrileri.

c)

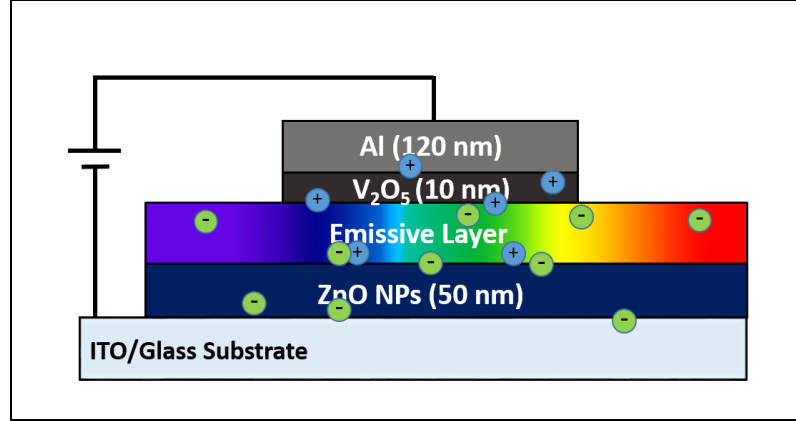


d)

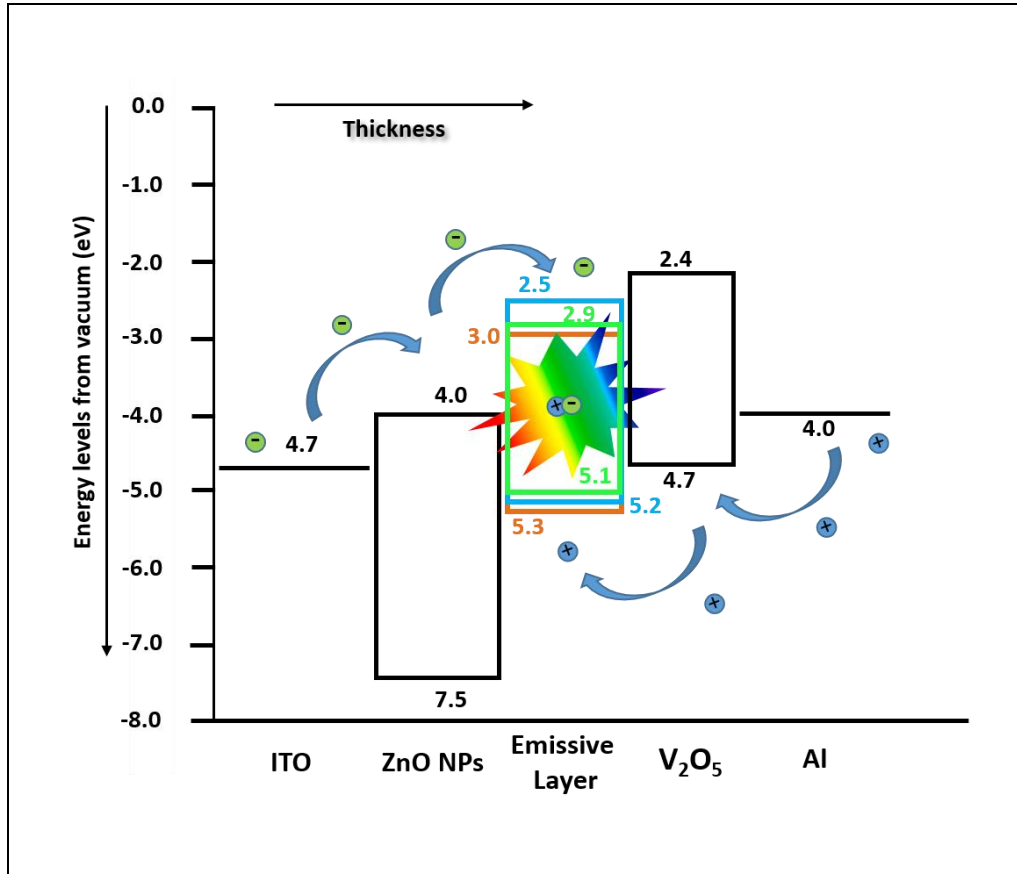


Şekil A1.3: Devam.

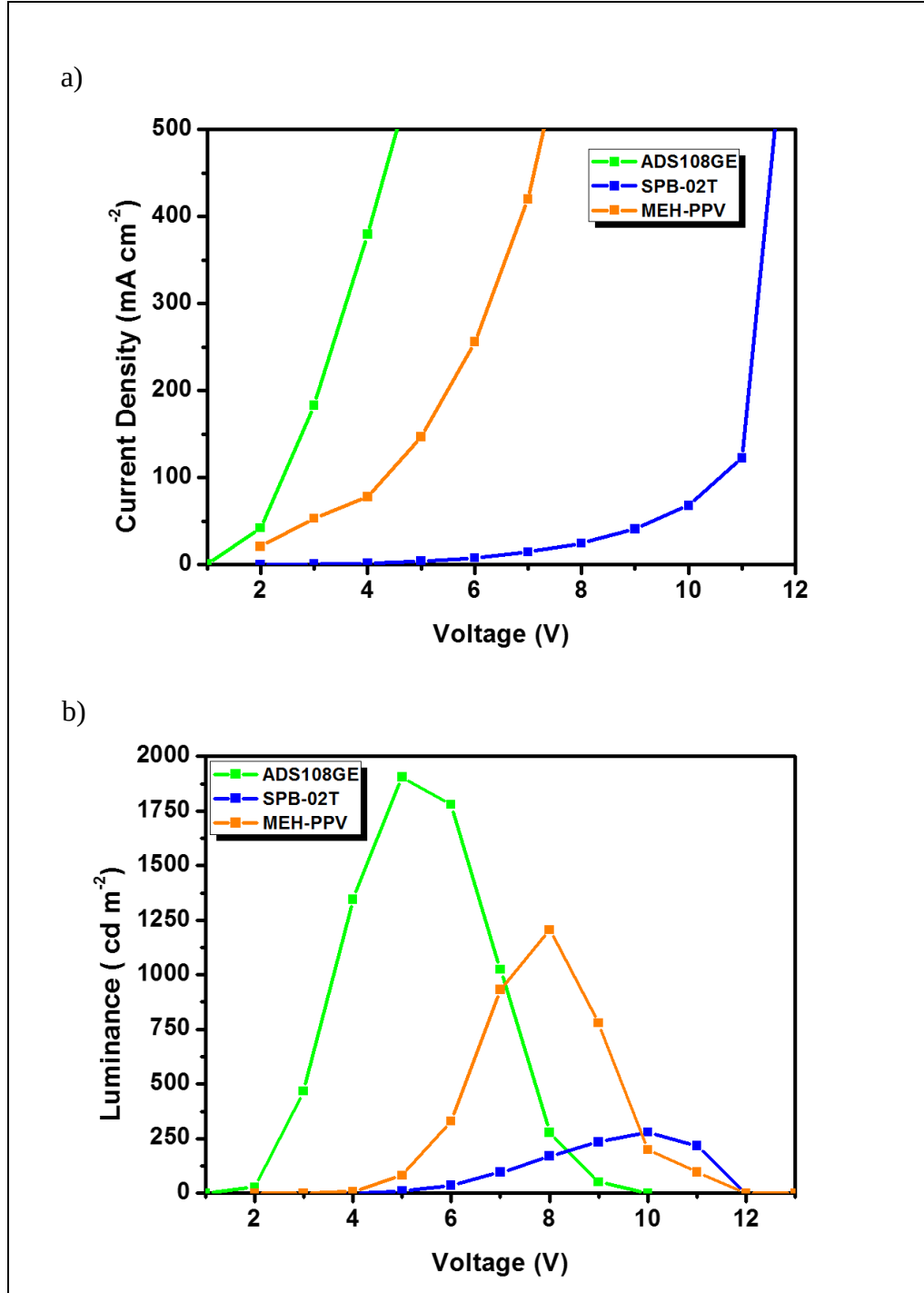
Tersinir (ZnO only) OLED aygıt fabrikasyon ve karakterizasyon verileri:



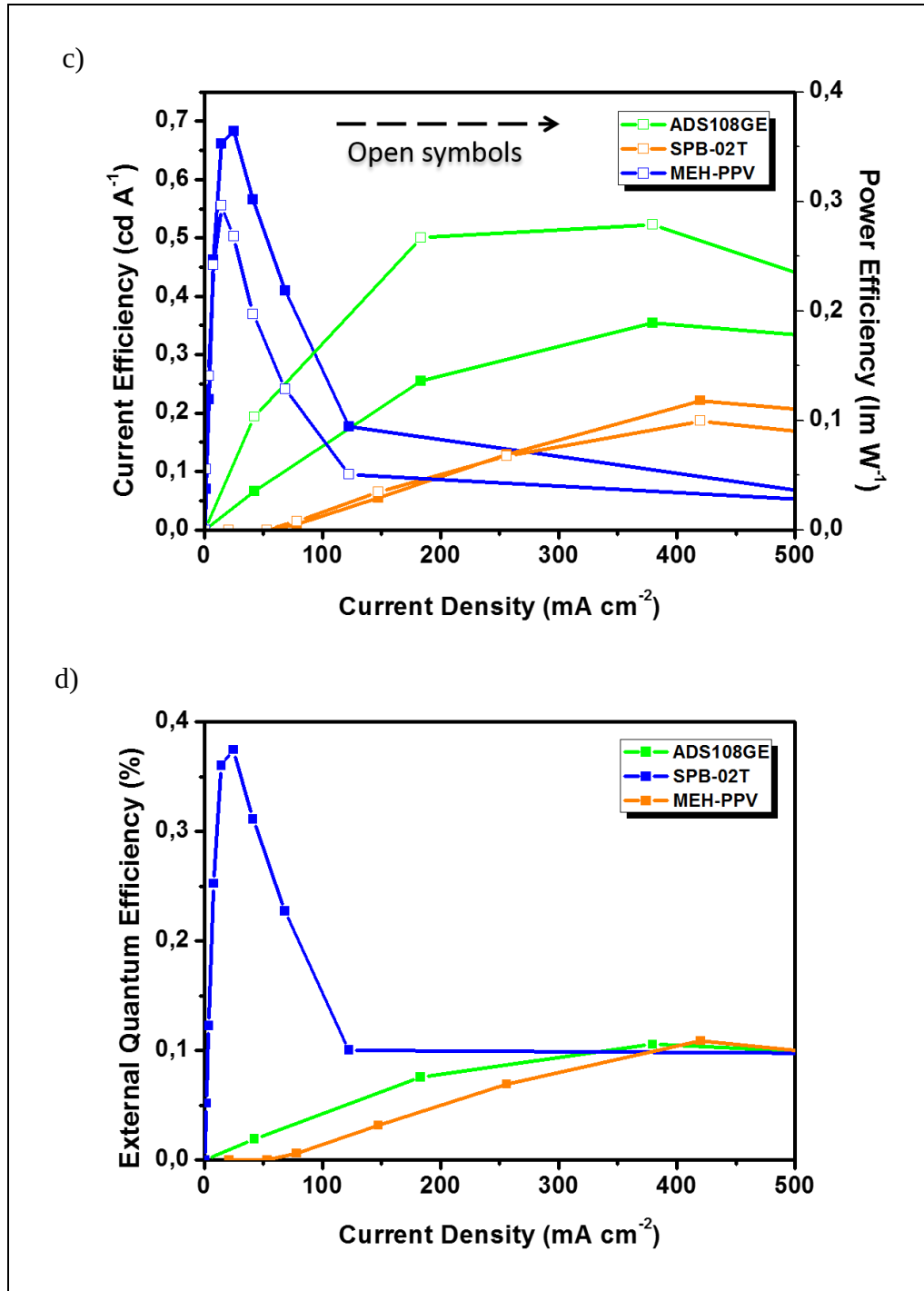
Şekil A1.4: IBOLED aygıt mimarisi ve katman kalınlıkları.



Şekil A1.5: Katmanlara ilişkin enerji seviye diyagramı.



Şekil A1.6: IBOLED (ZnO NPs) a) J-V, b) L-V, c) CE/PE-J ve d) EQE-J karakterizasyon eğrileri.



Şekil A1.6: Devam.

EK B: Uluslararası Hakemli Dergilerde Yayınlanan Makaleler

Kaçar, R., Mucur, S. P., Yıldız, F., Dabak, S., and Tekin, E., (2017), “Highly efficient inverted organic light emitting diodes by inserting a zinc oxide/polyethyleneimine (ZnO:PEI) nano-composite interfacial layer”, Nanotechnology, 28 (24), 245204.

EK C: Ulusal/Uluslararası Bilimsel Toplantılarda Sunulan ve Bildiri Kitaplarında Basılan Bildiriler

Kaçar, R., Mucur, S. P., Yıldız, F., Dabak, S., and Tekin, E., (2016), “Enhanced electron injection layer for highly efficient inverted OLEDs”, 12th International Nanoscience and Nanotechnology Conference (NanoTR-12), 329, Darıca, Kocaeli, TURKEY, 03-05 June.

Kaçar, R., Mucur, S. P., Yıldız, F., Dabak, S., and Tekin, E., (2016), “Tersinir OLED yapılarında elektron enjekte katmanının geliştirilmesi”, Gebze Teknik Üniversitesi – Lisansüstü Araştırmalar Sempozyumu & Tanıtım Günleri, 83, Gebze, Kocaeli, TÜRKİYE, 17-18 Mayıs.