

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİKve FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KENDİLİĞİNDEN BİRARAYA GELEN YAPILARIN ORGANİK
ELEKTRONİK AYGITLARDA BAZI UYGULAMALARI

MELEK UYGUN
DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

GEBZE

2014

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK ve FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KENDİLİĞİNDEN BİRARAYA GELEN
YAPILARIN ORGANİK ELEKTRONİK
AYGITLARDA BAZI UYGULAMALARI

MELEK UYGUN
DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
DOÇ. DR. SAVAŞ BERBER

GEBZE
2014



**GEBZE YÜKSEK
TEKNOLOJİ
ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA JÜRİ ONAY FORMU

GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 23.06.2014 tarih ve 2014/37 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 18/07/2014 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Melek Uygun'un tez çalışması Fizik Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Doç. Dr. Savaş BERBER

ÜYE

: Prof. Dr. Yusuf YERLİ

ÜYE

: Doç. Dr. Muhammed Hasan ASLAN

ÜYE

: Doç. Dr. Mustafa OKUTAN

ÜYE

: Yrd. Doç. Dr. Sibel TOKDEMİR ÖZTÜRK

ONAY

GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Elektronikte kullanılan organik sistemler son yıllarda yoğun bir şekilde çalışılmaktadır. Bu tez çalışması organik elektronik aygıt yapımı ve kendiliğinden bir araya gelen tek katmanların (KBT) organik aygıtlara uygulanması üzerinedir. İlk başarılı çalışması yapılan ve uygulama alanları geniş organik elektronik aygıtlardan olan elektrokromik aygıt (ECD), organik ışık yayan diyot (OLED), organik alan etkili transistör (OFET) ve organik ışık yayan transistör'ün (OLEFET) birer örneği laboratuvar ortamında yapılmıştır. Bu aygıtlardan ECD aygıtta renk değişimi, yanıt süresi ve renk verimliliğini arttırmaya yönelik olarak, iletken jel içerisine karbon nanotüp ile katkılandırılma yapılmıştır. İkinci olarak P3HT polimeri kullanılarak OFET aygıtta OTS molekülü kullanılarak KBT ile iyileştirmesi yapılarak elektriksel karakterizasyonu yapılmıştır. Daha sonra jel ile MEH-PPV ve MDMO-PPV ışık yayan polimerleri ile P3HT yarıiletkeni ile jel dielektrik arakatmanlı OFET aygıtın elektriksel karakterizasyonu yapılmıştır. Son olarak kanal uzunluğunun azaltıldığı dikey tip OFET referans alınarak MDMO-PPV'li OLEFET yapıp karakterize edilmiştir ve kuvvetli lüminesans gözlenmiştir. Bu çalışmalardan güçlü bir ışık verimi elde edilip aygıtlarda KBT kullanımının cihazın verimliliğinde etkili olduğu sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Organik Elektronik (OE), Kendiliğinden Bir Araya Gelen Tek Katmanlı Tabakalar (KBT), Elektrokromik Aygıtlar (ECD), Organik Işık Yayan Diyotlar (OLED), Organik Işık Yayan Diyotlar (OFET).Organik Alan Etkili Transistörler (OLEFET),

SUMMARY

Studying on organic systems used in electronics has been growing rapidly in recent years. In this thesis production of organic electronic devices, self-organized organic systems, applications of self-assembled monolayer to organic devices are studied. Electrochromic Devices (ECD) such as organic Light-Emitting Diodes (OLED), Organic Field-Effect Transistors (OFET), and Organic Light-Emitting Transistors (OLEFET) have wide range of applications. During this study this devices are successfully produced in laboratory. In first for the ECD the color change in device, response time, and to increase efficient of color by doping carbon nanotubes to the conductive jell are studied. Secondly for the making light emitted organic transistor two kind apparatus produced first ruthenium complex molecule is used as a organic light emitting diode then using Poly [(9,9 - dioctylfluorenyl-2,7 - diyl)-co-bithioph main] (F8T2) semiconductor light emitting polymer, as a polymeric light-emitting transistor (PLED) . Making OLED and PLED were preparation work for OLEFET. A well known strong and light-emitting polymer Poly [2 - methoxy-5 - (2 - ethylhexyloxy) - 1,4 - phenylenevinyl main] (MEH-PPV) and Poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (MDMO-PPV) is used as a thin film obtained by spin coating technique, and self-assembled polymer (SAM) are used between dielectric-semiconductor as an regenerative intermediate layer then OLED and OLEFET are produces. The studies done in Physics Laboratory at Gebze Institue of Technology and from the studies a powerful light output from the devices and good device stability are obtained.

Key Words: Organic Electronic, Self-Assembled Monolayer (SAM), Electrochromic Device (ECD), Organic Light Emitting Diode (OLED), Organic Field Effect Transistor (OFET), Organic Light Emitting Field Effect Transistor (OLEFET).

TEŞEKKÜR

Bu tezin ortaya çıkmasında pek çok değerli kişinin katkısı oldu. En kritik zamanlarda yardımını esirgemeyen, değerli fikirlerini ve önerilerini benimle paylaşan değerli tez danışmanım Doç.Dr. Savaş BERBER hocama ne kadar teşekkür etsem azdır. Ayrıca bu çalışmayı bana öneren hocam Prof.Dr. Sait Eren SAN'a, daima motivasyon sağlayan Doç. Dr. Mustafa OKUTAN ve Prof. Dr. Yusuf YERLİ'ye ve de engin fikirleriyle desteğini esirgemeyen Doç. Dr. Serap GÜNEŞ hocama çok teşekkür ediyorum.

BİDEB 2211 Yurtiçi Doktora Bursu vererek çok büyük maddi destek sağlayan Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi'ne ve yürütücülerine teşekkürlerimi sunuyorum. TÜBİTAK, doktora eğitimim süresince maddi yönden sıkıntısız bir dönem geçirmemi ve böylece doktora tezimin ortaya çıkmasını sağladı.

Ailemin desteği olmadan asla bu tezi bitiremezdim, maddi ve manevi destekleri dolayısıyla çok değerli aileme çok teşekkür ediyorum.

Gece gündüz demeden çalıştığımız değerli arkadaşlarım Hakan BAL ve Dilek TAŞKIN GAZİOĞLU, dostlarım ve mesai arkadaşlarım Asuman CENGİZ ve Rabia ÖZEMRE'nin değerli bilgileri görüşleri ve yorumları için çok müteşekkirim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiv
TABLolar DİZİNİ	xviii
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	2
2. ORGANİK YARIİLETKEN AYGITLARIN YAPISI VE BAZI	
UYGULAMALARI	4
2.1. Organik Elektronik	4
2.2. Organik Yarıiletken Aygıtların Genel Özellikleri	6
2.2.1. Elektrokromik Aygıtlar	7
2.2.1.1. Elektrokromizmin Temelleri	12
2.2.1.1.1. Elektrokromik Karşıtlıktır	12
2.2.1.1.2. Renk Verimliliği	13
2.2.1.1.3. Anahtarlama Hızı	13
2.2.1.1.4. Kararlılık	13
2.2.1.1.5. Optik Hafıza	14
2.2.1.2. Konjuge Polimerlerde Elektrokromizm	14
2.2.2. Organik Işık Yayan Diyotlar	15
2.2.2.1. Anot	19
2.2.2.2. Katot	20
2.2.2.3. Işık Yayan Tabaka	20
2.2.2.4. Tampon Tabaka	21
2.2.3. Organik Güneş Pilleri	22
2.2.4. Organik Alan Etkili Transistörler	26
2.2.4.1. Organik Alan Etkili Transistörlerin Keşfi	27

2.2.4.2. Organik Alan Etkili Transistörlerin Çalışma Prensibi	29
2.2.4.3. Organik Etkili Transistörde Alan Etkisi	30
2.2.4.4. Organik Alan Etkili Transistörde Yük Yoğunluğu Dağılımı	32
2.2.4.5. Depolama Şartlarının Etkisi	40
2.2.4.6. Depolama Hızı	41
2.2.4.7. Altlık Yüzeyinin Etkisi	41
2.2.4.8. Yüzeyi İyileştirmek için Yapılan Uygulamalar	41
2.2.4.9. Elektrot Yüzeyinin Modifikasyonu	42
2.2.4.10. Geçit Dielektriğin Rolü	43
2.2.5. Işık Yayan Transistörler	44
3. KENDİLİĞİNDEN BİRARAYA GELEN TEK TABAKALAR	47
3.1. Kendiliğinden Biraraya Gelen Tabakaların Özellikleri	47
3.1.1. Kendiliğinden Biraraya Gelen Tabakalar ile Yüzey Modifikasyonu	52
3.1.1.1. Kendiliğinden Biraraya Gelen Tabakalar ile Kaynak-Savak Elektrotlarının Yüzey Modifikasyonu	52
3.1.1.2. Dielektrik Yüzey Modifikasyonu	53
3.1.1.3. Aktif Dielektrik Olarak Kendiliğinden Biraraya Gelen Tabakalar	53
3.1.2. Kendiliğinden Biraraya Gelen Tabakalar ile Arayüz Kontrolü	53
4. KENDİLİĞİNDEN BİR ARAYA GELEN YAPILARIN UYGULAMALARI	56
4.1. Elektrokromik Aygıtlarda Jel İçerisine SWCNT Katkısının Renklenme Süresine Etkisi	56
4.1.1. SWCNT Katkılı Elektrokromik Aygıtta Elektrotlarının Hazırlanması	56
4.1.2. İletken Elektrolit Jelin Hazırlanması	57
4.1.3. SWCNT Katkılı Elektrokromik Aygıt Yapımı ve Spektroelektrokimyası	57
4.1.4. Elektrokromik Aygıt Kararlılığı	61
4.2. Dielektrik Katmanda OTS Kendiliğinden Biraraya Gelen Tabaka ile İyileştirilmesi Yapılmış Organik Alan Etkili Transistör Oluşturma	63
4.2.1. Silisyum Altlıkların Hazırlanması	63

4.2.2. Temizleme İşlemleri	64
4.2.2.1. Doğal Oksit Tabakanın Kaldırılması	64
4.2.2.2. RCA ile Temizleme	64
4.2.3. Silanizasyon İşlemi	66
4.2.4. OTS Kendiliğinden Biraraya Gelen Tabaka Kaplama	68
4.2.5. Yarıiletken Polimer İnce Film Oluşumu	71
4.2.6. Numunelerin Maskelenmesi ve Isısal Buharlaştırma İşlemi	72
4.2.7. P3HT-Organik Alan Etkili Transistör Aygıtının Elektriksel Karakterizasyonu	73
4.3. Jel PMMA Katmanlı Organik Alan Etkili Transistör Yapımı	77
4.3.1. MDMO-PPV ve Jel PMMA Katmanlı Organik Alan Etkili Transistör	77
4.3.2. MEH-PPV ve Jel PMMA Katmanlı Organik Alan Etkili Transistör	79
4.3.3. P3HT ve Jel PMMA Katmanlı Organik Alan Etkili Transistör	80
4.4. Düşük Voltajlı Dikey Geometriye Sahip Organik Alan Etkili Transistörler	81
4.4.1. Kullanılan Malzemeler	83
4.4.2. ITO Geçit Elektrotunun Hazırlanması	83
4.4.3. PEDOT: PSS Kaplama	83
4.4.4. İletken Polimerlerin Kaplanması	84
4.4.5. Elektriksel Karakterizasyon	84
5. SONUÇLAR	85
KAYNAKLAR	88
ÖZGEÇMİŞ	102

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u> <u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
θ_c	: Kontak açısı
σ	: İletkenlik
ϵ	: Dielektrik sabiti
q	: Yük
μ	: Mobilite
n_e	: Elektron yoğunluğu
n_h	: Hollerin yoğunluğu
μ_e	: Elektron mobilitesi
μ_h	: Hol mobilitesi
ΔO_d	: Optik yoğunluk değişimi
T_b	: Beyazlatılmış saydamlık değeri
T_c	: Renklendirilmiş saydamlık değeri
η_{abs}	: Soğurulan foton kesri
η_{out}	: Dağılan foton kesri
η_j	: Fotoakım verimi
V_{ds}	: Kaynak ile savak arasına uygulanan voltaj
V_{gs}	: Geçit elektrota uygulanan voltaj
I_{ds}	: Kanalda oluşan akım
W	: Kanal genişliği
L	: Kanal uzunluğu
M	: Molar
V	: Volt
Au	: Altın
Alq_3	: Aluminum Tris 8-Hydroxyquinoline
AN	: Asetonitril
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu (Atomic Force Microscopy)
$BFEE$	: Boron Florid Etil Eter (Boron Flouoride-Ethyl Ether)
BPT	: 1,1'-Biphenyl-4-Thiol
$BG-BC$	: Alt Kontak (Bottom Contact)-Alt Geçit (Bottom Gate)

BG-TC	: Alt Geçit Elektrot (Bottom Gate)-Üst Kontak (Top Contact)
BC- TG	: Alt Kontak (Bottom Contact)- Üst Geçit Elektrot (Top Gate)
C ₆₀	: Buckminsterfullerene
CNT	: Karbon Nanotüp (Carbon Nanotube)
CDT	: Cambridge Ekran Teknoloji (Cambridge Display Technology)
CE	: Renk Verimliliği (Coloration Efficiency)
CuPc	: Bakır Fitolasiyanin (Copper Phthalocyanine)
CV	: Döngüsel Voltametri (Cyclic Voltammetry)
CH ₄	: Methane
DCTS	: Docosyltrichlorosilane
DMF	: Dimethylformamide
DYFO	: Döndürme Yöntemi ile Film Oluşturma
ECD	: Elektrokromik Aygıt (Electrochromic Device)
EDOT	: Ethyldioxythiophene
GYTE	: Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
HIL	: Hol Enjekte Eden Elektrot/Tabaka (Hole Injection Layer)
HMDS	: Hexamethyldisilazane
HOMO	: Yüksek Enerjili ve Elektronlar Tarafından İşgal Edilmiş Orbital (Highest Occupied Molecular Orbital)
IGFET	: Insulated Gate Field Effect Transistor
ITO	: İndiyum Kalay Oksit (Indium Tin Oxide)
KBT	: Kendiliğinden Bir Araya Gelen Tabakalar
LB	: Langmuir-Blodgett
LCD	: Sıvı Kristal Ekranlar (Liquid Crystal Displays)
LiF	: Lityum Florür
LUMO	: Elektronlar Tarafından İşgal Edilmemiş Düşük Enerjili Orbital (Lowest Occupied Molecular Orbital)
MEH-PPV	: Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene]
MDMO-PPV	: Poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloxy)-1,4-phenylenevinylene]
NBPT	: 4'Nitro-1,1'-biphenyl-4-thiol
NREL	: Uluslararası Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı
OC1C10-	: Poly(2-Methoxy-5-(3,7-Dimethyloxy)-P-Phenylenevinylene)

PPV	
OEL	: Organik Elektronik Laboratuvarı
OFET	: Organik Alan Etkili Transistör (Organic Field Effect Transistor)
OH	: Hidroksil
OLED	: Organik Işık Yayan Diyotlar (Organic Light Emitting Diode)
OLEFET	: Işık Yayan Alan Etkili Transistörler (Organic Light Emitting Field Effect Transistor)
OPV	: Organik Fotovoltaikler (Organic Photovoltaic)
OS	: Organik Yarıiletkenler (Organic Semiconductor)
OTFT	: Organik İnce Film Transistör (Organic Thin Film Transistor)
OTS	: Octadecyl trichlorosilane
PANI	: Polyaniline
PC	: Propilen Karbonat (Propylene Carbonate)
PhO-OTS	: 18-phenoxy-octadecyltrichlorosilane
PEDOT	: Poly (3,4- Ethylenedioxythiophene)
PLED	: Polimerik Işık Yayan Diyot (Polymer Light Emitting Diode)
PMMA	: Polymethyl methacrylate
PSS	: Poly (styrenesulphonate)
PPV	: Poly (Phenylenevinylene)
PTh	: Polythiophene
Ppy	: Polypyrrole
P3HT	: Poly(3-Hexylthiophene-2,5-Diyl)
RFID	: The Radio Frequency Identification Tags
SAM	: Self Assembled Monolayer Çalışma Grubu
Si	: Silisyum
SiO ₂	: Silisyum Dioksit
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu (Scanning Electron Microscopy)
SWCNT	: Tek Duvarlı Karbon Nanotüplerin (Single Wall Carbon Nanotube)
TBAFB	: Tetrabutylammonium Tetrafluoroborate
TCE	: Trichloroethylene
Th	: Tiyofen (thiophene)
TÜBİTAK	: Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi
UV	: Ultraviyole

VRH	:	Değişen Aralıklı Hoplama Teorisi (Variable Range Hopping)
WO ₃	:	Tungsten oksit
XPS	:	X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Elektrokromik aygıtın temel bileşenleri.	8
2.2: Bazı akıllı pencere uygulamaları.	9
2.3: İspanya'daki Cidetec of North firmasının ürettiği elektrokromik özelliğe sahip takma tırnak prototipi.	10
2.4: Elektrokromik polimerler çeşitleri.	11
2.5: ITO/cam elektrot üzerine PProDOT-Et ₂ filminin spektroeletrokimyasal grafiği.	15
2.6: İletkenlik ve valans bantları ile eksiton oluşumunun enerji düzeyleri üzerinde gösterimi.	15
2.7: Tang and Van Slyke, 1987 yılında yaptıkları çalışmanın şematik gösterimi. a) organik ışık yayan diyotun elektronik yapısı, b) organik ışık yayan diyotun luminesans grafiği.	17
2.8: İnorganik ve organik diyotlarda luminesans veriminin yıllara göre dağılımını veren şema.	17
2.9: a) organik ışık yayan diyotun temel katmanları, b) organik ışık yayan diyotun enerji düzeyleri ve ışık oluşumu.	18
2.10: Bazı ışık yayan polimerlerin molekül yapıları.	21
2.11: Tampon tabakayı oluşturan bazı polimerlerin molekül yapıları.	21
2.12: Organik fotovoltailer ve organik fotoaktif katmanın görüntüsü.	22
2.13: Organik fotovoltailerde kullanılan küçük moleküllü yapılar.	23
2.14: Organik fotovoltailerde kullanılan konjuge polimerlerden bazıları.	25
2.15: Organik alan etkili transistörün değişik geometrik yapıları. a) alt kontak-alt geçit, b) alt geçit-üst kontak, c) üst geçit-alt kontak.	26
2.16: Organik alan etkili transistörün alt geçit-alt kontak geometrideki yapısı.	29
2.17: Kaynak-savak ile geçit elektrotlar arasındaki polarizasyona göre enerji düzeylerinde meydana gelen bükülme.	31
2.18: Alt geçit-alt kontak yapıları organik alan etkili transistörde taşıyıcı konsantrasyon değişimi ve kaynak savak voltajına karşı akım değişimi. a) lineer rejim, b) saturasyon oluşumu.	33

2.19:	a) p-kanallı organik alan etkili transistörde farklı tip geçit voltajı uygulandığında elde edilen çıkış eğrisi.	37
2.20:	Pentasen filminin alumina üzerindeki yüzey görüntüleri.	42
2.21:	Ambipolar organik yayan etkili ışık yayan transistör çıkış ve transfer karakteristikleri. a) kaynak-savak voltajına karşılık akım eğrisi, b) geçit voltajına karşılık akım eğrisi.	45
3.1:	Amfifilik moleküllerin organize olmasıyla oluşan kendiliğinden bir araya gelen tabaka yapısı.	48
3.2:	İdeal yapıda Au (111) yönelimli tek-kristal alkanethiol kendiliğinden bir araya gelen tabakanın şematik gösterimi.	49
3.3:	Au metali üzerine kaplanabilen bazı moleküler yapı örnekleri	51
3.4:	Oksit yüzeyler üzerinde oluşabilen moleküllerin yapıları.	52
4.1:	İkili tip elektrokromik aygıtın şematik gösterimi.	58
4.2:	-2 V ve +2 V aralığında doplama yapılmamış jel elektrolitli elektrokromik aygıtın soğurma değerlerinin dağılımı.	58
4.3:	-2 V ve +2 V aralığında SWCNT doplu elektrokromik aygıtın soğurma değerlerinin dağılımı.	59
4.4:	Saf jel ile SWCNT katkılanmış jel kullanılan elektrokromik aygıtların dalga boyuna bağlı soğurma eğrilerinin karşılaştırılması.	59
4.5:	Saf jel kullanılarak hazırlanan elektrokromik aygıtın -2 V ile +2 V aralığındaki anahtarlama histogramı.	60
4.6:	SWCNT katkılı jel kullanılarak hazırlanan elektrokromik aygıtın -2V ile +2V aralığındaki anahtarlama histogramı.	61
4.7:	a) katkısız jel için döngü 400 mV/s, b) SWCNT katkılı jel için döngüsel voltametri 400 mV/s.	61
4.8:	Doğal SiO ₂ yüzeylerde temizlik aşamaları.	66
4.9:	Bilgisayar fanı kullanılarak yapılan döndürme yöntemi ile film oluşturma cihazı.	66
4.10:	Üçlü fonksiyonel gruba sahip organosilan moleküllerinin kendiliğinden bir araya gelen tabaka oluşturma.	67
4.11:	SiO ₂ üzerinde OTS molekülünün oluşum reaksiyon şeması.	68

4.12:	Temizlenmiş SiO_2 yüzeydeki OTS kendiliğinden bir araya gelen tabakanın oluşturduğu hidrofobik yüzeyde su damlasının aldığı şekil.	69
4.13:	OTS kendiliğinden bir araya gelen tabakanın SiO_2 tabaka üzerindeki atomik kuvvet mikroskop görüntüleri.	69
4.14:	Toluene içinde taze hazırlanmış 5 mM OTS çözeltisinin oksitlenmiş Si altlık üzerindeki atomik kuvvet mikroskopi görüntüsü.	70
4.15:	P3HT polimerlerinin altlık üzerinde dizilimi.	71
4.16:	P3HT polimerinin yük iletim doğrultusuna göre yönelimi. a) yük iletim doğrultusuna paralel, b) yük iletim doğrultusuna dik yönelim.	72
4.17:	Metal buharlaştırma aşamasında kullanılan maskeler. a) maskelerin katmanları, b) maskelerin üst üste gelmiş ve numunelerin yerleştirilmiş hali.	72
4.18:	Alt kontak yapıdaki organik alan etkili transistör.	73
4.19:	P3HT-organik alan etkili transistörün karakteristik grafikleri. a) çıkış grafiği, b) transfer grafiği.	74
4.20:	OTS-KBT'li organik alan etkili transistörün karakteristik grafikleri. a) çıkış grafiği, b) transfer grafiği.	75
4.21:	PCBM katkılı OTS-kendiliğinden bir araya gelen tabakalı organik alan etkili transistor ün karakteristik grafikleri. a) çıkış grafiği, b) transfer grafiği.	75
4.22:	ITO geçit elektrotlu, PMMA jel dielektrikli organik alan etkili transistör.	77
4.23:	MDMO-PPV-organik alan etkili transistörünün karakteristik grafikleri. a) çıkış grafiği, b) transfer grafiği.	78
4.24:	MEH-PPV-organik alan etkili transistörün karakteristik grafikleri. a) çıkış grafiği, b) transfer grafiği.	79
4.25:	P3HT-organik alan etkili transistörünün karakteristik grafikleri. a) çıkış grafiği, b) transfer grafiği.	80
4.26:	ITO alttaban ve ışık yayan polimerle hazırlanan organik alan etkili ışık yayan transistör.	81

4.27:	ITO alttaban, kaynak ve savak elektrotlar alüminyum elektrot yapılı organik alan etkili ışık yayan transistörden ışık yayılımı.	81
4.28:	Orta elektrotun kaynak veya savak elektrot oluşuna bağlı aygıtın çıkış karakteristiği.	82
4.29:	MDMO-PPV dikey organik alan etkili transistörün karakteristik grafikleri. a) çıkış grafiği, b) transfer grafiği.	84

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Bazı metal türleri ve iş fonksiyonları.	20
3.1: KBT türleri ve uygulanan yüzeyler.	50
4.1: Trisitimulus renk kordinatları.	60

1. GİRİŞ

Organik yarıiletken temelli elektronik cihazlar, inorganik cihazlara kıyasla maliyetlerinin düşük olma avantajı dolayısıyla laboratuardan ticari pazarlara, cep telefonlarının temel devrelerinde, radyo frekans temelli bilgi etiketlerinin (the Radio Frequency Identification Tags, RFID) yapısında, yani yaşamın her alanına girmiş bulunmaktadır.

Organik polimer/moleküller inorganik yarıiletkenlere benzer olarak yarıiletken özellik gösterdikleri için elektronik aygıtlarda kullanılabilirler. Optoelektronik ve elektronik cihazlarda, organik yarıiletken malzemelerle yeni teknolojik cihazlar üretilmektedir. Ayrıca organik yarıiletkenler, üretim maliyeti düşüklüğü gibi çok önemli bir avantaja sahiptirler. Organik moleküller/polimerler, pi konjuge yapısına sahip olduklarından yük iletme özelliğine sahiptirler ve ışık ile etkileşebilmektedirler. Pi konjuge yapı, organik malzemenin optik ve elektriksel özelliklerini etkileyen bir özelliktir. İnorganik malzemelere kıyasla organik malzemelerin katıhal yapısı, komşu molekül ya da polimerler arasındaki zayıf etkileşimlere (van der Waals ve dipol etkileşimleri) bağlı olarak iletken ya da yalıtkan ya da yarıiletken karakter sergilerler. Moleküler veya polimerik birimlerin birbirleri arasındaki pi-konjuge bağı, delokalize dolu ve boş pi-orbitallerini oluşturur. Bu özellik malzemelerin elektriksel karakterini ortaya koyar. Pi-konjuge molekül/polimerlerin organik elektronikte katıhal durumunda, molekül yapısına ve moleküllerin ince filmlerinin morfolojisi ile elektriksel karakteri arasında sıkı bir ilişki vardır. Bu nedenlerle, çok sayıda organik molekül ve polimer keşfedilmiş ve kullanım amacına göre yeni polimer sentezi yapılmaktadır.

Yarıiletken cihazlarda, organik yarıiletken malzeme kullanımı, teknolojik uygulamalarda pek çok kolaylıklar sağlar ve düşük maliyetlerle üretilebilirler. Organik aygıt teknolojisinden tam anlamıyla faydalanabilmek için

- Yarıiletkenin yüksek taşıyıcı mobilitesine sahip olması ve çevresel etkenlere karşı dayanıklılık gösterebilmesi
- Çözünabilir polimerlerden yüksek performanslı, düşük maliyetli organik aygıt ve organik devre yapımı

gibi önemli unsurlar göz önüne alınmalıdır.

Organik aygıt teknolojisi üzerine yapılan araştırmalarda hem bilimsel hem de teknolojik açıdan son yıllarda çok hızlı ilerleme kaydedilmiş ve bu cihazlar günümüzde elektronik pazarda yer edinmiştir. Organik molekül ve polimer yarıiletkenler kullanılarak yapılan organik aygıt üretimi ile ilgili çalışmalar halen yoğun olarak devam etmektedir.

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Son yıllarda elektronik alanındaki çalışmalar, organik yarıiletken ince filmleri kullanılarak organik elektronik aygıt üretimi ve teknolojik uygulamaları ve de geliştirilmesi üzerinedir. Organik elektronik devriminin başlıca uygulamaları olan; Elektrokromik Aygıt, Organik Işık Yayan Diyotlar, Organik Fotovoltaikler, Organik Alan Etkili Transistörler'dir. Bunlardan OLED teknolojisi geçtiğimiz beş yıl içerisinde ticari pazarda yerini almış ve kısa sürede günlük hayatımızda da kullanılmaya başlamıştır. Bu tür elektronik aygıt uygulamalarındaki en büyük problem aygıt verimliliğinin düşük olmasıdır. Oksijen ve neme karşı duyarlı olan polimerlerin, dış ortam şartlarına karşı dayanıksızlığı sebebiyle yapısı kolayca bozulmaktadır. Bunun dışında kullanılan organik/polimerik malzeme ile diğer bir katman olan metal elektrot ve yalıtkan katmanlar arasındaki etkileşmelerin fiziksel özelliklerinin çeşitlilik göstermesi dolayısıyla iletim mekanizmaları da değişmektedir. Araştırmaların odaklandığı yeni bir alan, iki veya daha fazla özelliğin tek bir aygıt üzerinde uygulanabilmesi, yani bütünleşmiş (entegre) aygıtların yapımıdır. Işık emisyonu ve akım modülasyonunun tek bir aygıtta toplandığı OLEFET'ler, bilimsel anlamda günümüzde üniversite ve araştırma laboratuvarlarında en yoğun çalışılan konulardandır. Bu tür birçok özelliği tek bir aygıtta barındıran, hem optik hem de elektronik fonksiyonları olan yapılarda iki önemli durumun:

- Yarıiletken polimer veya organik molekülün yapısal özelliklerinin optik ve elektronik verimliliği,
- Aygıtın katmanları arasındaki arayüzler,

üzerine yapılacak çalışmalar teknolojik anlamda daha fazla ilerleme sağlayacaktır.

Bu çalışmada, üretilen çeşitli aygıtlarda kullanılan polimerinin kimyasal modifikasyonu ve katkılandırılması ile organik ve diğer katmanlar arasındaki arayüzlerin iyileştirilmesine yönelik araştırma yapılmıştır. Yarıiletken polimerin metal veya dielektrik katman arasındaki arayüz iyileştirme işlemleri ve aygıt verimini arttırmaya yönelik pek çok çalışma literatürde mevcuttur. Arayüz çalışmalarında en sık kullanılan ve dışarıdan herhangi bir etki gerektirmeyen oluşum kendiliğinden biraraya gelen tek tabakalı katman (KBT) kullanımudur. Bu tezde incelen organik aygıtlarda kendiliğinden biraraya gelen yapılar ve organik aygıtlarda uygulamaları ve verimliliğe olan etkileri incelenmiştir.

2. ORGANİK YARIİLETKEN AYGITLARIN YAPISI ve BAZI UYGULAMALARI

Organik elektronik yarıiletken aygıtlar, yük iletimi ve enjeksiyonunun gerçekleştiği polimer veya organik küçük moleküllerin ince filminden oluşan ana katmana sahiptirler. Bu katmandaki elektronik olayların mekanizmasının fiziğinin anlaşılması ile teknolojik ürünlerin verimliliği arttırılabilecektir. Aşağıda organik yarıiletkenlerin diğer malzeme türlerinden farkı, elektronik yapısı, iletim mekanizması ve organik yarıiletken kullanılarak üretilen aygıtlar hakkında kısa bilgiler verilmiştir.

2.1. Organik Elektronik

Malzemeler, organik ve inorganik olarak iki kısma ayrılırlar. Birkaç asır önce organik malzeme denildiğinde, canlı materyalin özü olarak düşünülürdü. Çoğu moleküler malzeme yapısında karbon elementini içeriyorsa, bu malzemelere “organik malzeme” denmektedir. Günümüzde ise çok büyük çeşitliliğe sahip organik malzeme ve organik bileşen sentezlenebilmektedir. Bu buluş, organik yarıiletken ve iletken malzemenin elektronik uygulamalarda aktif olarak kullanılmasını sağlamıştır. Organik elektronik, kimya ve fizik arasında yeni bir araştırma alanı oluşturmuştur.

Polimerler genel olarak plastik malzemeler olarak bilinirler ve hayatımızın her alanında yaygın olarak kullanılmaktadır. Maliyetinin düşüklüğü, üretiminin kolay olması ve kendilerine has mekaniksel özelliklere sahip olmaları dolayısıyla polimer malzemeler, kullanım yerine göre odun, deri, metal, cam ve seramik malzemelerin yerini almıştır. Bununla beraber polimerler elektriksel üretimde kabloların dış yüzeyleri için yalıtkan malzeme olarak kullanılmaktadır. Bu durum 1976 yılında Alan Heeger, Alan MacDiarmid ve Hideki Shirakawa’nın keşfi ile değişmiştir [Web 1, 2014]. Poliasetilen (polyacetylene) organik polimerinin iyot buharına maruz bırakılması ile metallere yakın iletkenliğe sahip olacak şekilde iletkenliğinde değişim sağlanmıştır. Bu çalışma ile Nobel Kimya Ödülü’nü iletken polimerlerin keşfi ile kazanmışlardır.

İletken polimerler; metal ve yarıiletkenlerin elektriksel ve optik özelliklerine sahip yeni bir malzeme türüdür, aynı zamanda plastiğin daha ileri seviyede mekaniksel özelliklerine sahiptirler.

İletken polimerlerin keşfinden beri organik yarıiletkenlerde büyük ilerlemeler kaydedilmiştir. Bu organik malzemelerin çoğunun, özellikle de polimerlerin, mürekkebe benzer şekilde çözeltileri hazırlanabilmektedir. Bu özellik, yüksek hacimli ve düşük maliyetli olan esnek altlıklar (kağıt, folyo vb. gibi) üzerine organik aygıt yapımını mümkün kılmıştır. Bu cihazlar, geleneksel baskılama metotları ile de ekran baskılama, gravür, ofset, plastik baskılama, mürekkepli baskılama (screen printing, gravure, off-set, flexography ve inkjet) yapılabilmektedir. Neticede, pahalı ve karmaşık metotlarla üretilen geleneksel inorganik yarıiletken cihaz üretimine kıyasla çok daha avantajlı duruma sahiptirler. Aynı zamanda bu yeni teknoloji, inorganik elektronik teknolojisinde üretim aşamasında kullanılan zehirleyici malzeme ve çözücü (solvent) gereksinimi de azaltmaktadır. Organik yarıiletkenlerin diğer bir avantajı, malzemenin kullanım yerine bağlı olarak, hedeflenen amaç doğrultusunda moleküllerin kimyasal olarak yapısının değiştirilebilmesidir.

Günümüzde çok sayıda organik yarıiletken aygıt ve cihaz yapılabilmektedir. Bu aygıtlara en temel örnekler; organik ışık yayan diyotlar, organik güneş pilleri, organik sensörler ve organik ince film transistörler, organik alan etkili transistörler ve organik ışık yayan alan etkili transistörlerdir.

OLED teknolojisi, organik aygıt ve cihazlar arasında en fazla ilgi çeken aygıt olup ve yoğun akademik çalışmalarla birlikte hızlı bir teknolojik gelişim göstermiştir. OLED'ler cep telefonu, televizyon ve bilgisayar ekranında, kameralarda kullanılarak kısa sürede ticari pazarda yerini almıştır. OLED'ler, ekran olarak hafif ve esnektir ve aynı zamanda aydınlatma alanında da kullanılmaktadır.

Son on yıl içerisinde, yeni ve düşük maliyetli geniş uygulama alanına sahip, baskılama metotları ile üretilmiş elektronik cihazlarda geniş yüzey alanı uygulamalarında kullanılmaktadır [Nitzan, 2000], [Mujica, 2002]. Burada, tüm elektronik sistemlerde olduğu kadar, her bir devre elemanının performansının geliştirilmesi ve yüksek hacimli aygıt yapımı ve rulo şeklinde baskılama metotlu elektronik üretimi için malzeme biliminin rolü çok büyüktür. Organik baskılama elektroniğinde, bataryalarda, güneş pillerinde, termoelektrik üreticilerde veya elektromanyetik indüksiyonlarda güç verimi çok önemlidir. Böylelikle, organik transistör gibi, organik bileşenler içeren cihazlar, verimli güç elde edilecek ve 1 V

gibi düşük voltaj değerlerinde çalışabilecektir. Fakat ne yazık ki, genelde transistörler çok fazla güç tüketmekte ve çok yavaş anahtarlama (switching) hızına sahiptirler. Geleneksel organik alan etkili transistörlerde verimi arttırmak için düşük voltaj operasyonunu sağlamak amacıyla, yüksek geçit yalıtkanı kullanılmaktadır. Küçük voltaj değerinde çalışma voltajlı transistör yapmak için ise nanometre kalınlıkta geçit yalıtkan tabakası kullanmak önemlidir. Bu şekilde ince bir tabakada önemli bir husus, tabakalar arası pürüzsüzlüktür. Baskılama metoduyla aygıt yapımı, elektronik uygulamalarda henüz pratik bir yöntem değildir.

2.2. Organik Yarıiletken Aygıtların Genel Özellikleri

Uzun yıllar araştırmacılar, tek bir molekül ile kendiliğinden oluşan ve kendi kendine yetebilen fonksiyonel elektronik aygıt yapımı üzerine çalışmalar yapmışlardır. Günümüzde de halen elektronik devre elemanlarının minimize edilmesi yönünde çalışmalar devam etmektedir. Bu minimizasyon yapılırken, öncelikle fizik kuralları ve üretim maliyetleri göz önüne alınmaktadır.

Endüstrinin kalbini oluşturan ve endüstride çok kullanılan malzemeler inorganik yarıiletken, yalıtkan ve metallerdir. Özellikle de inorganik yarıiletken olan silisyum (silicium, Si) ve germanyum (germanium, Ge) endüstride, sanayide ve günlük hayatımızda da kullandığımız pek çok elektronik cihazın vazgeçilmez ham maddeleri olmuştur. Çok fazla yer kaplayan vakum tüplerinin yerini alan inorganik malzeme kullanılarak üretilen transistörler sayesinde elektronik cihazların boyutları çok daha küçülmüş ve günlük yaşantıda bu cihazların kullanımını kolaylaştırmıştır.

21. yüzyılda elektronik ve yarıiletken endüstrisindeki çalışmalar, Organik Yarıiletken (Organic Semiconductor, OS) malzemelerin keşfi ile daha da hız kazanmıştır. OS malzeme ile ilgili araştırma, antrasen kristalinin fotoiletkenliği üzerine yapılan araştırmalarla başlamıştır. Daha sonra, 1960'larda elektrolüminesansın keşfi moleküler kristallerin yapısının anlaşılması, optik uyarılma ve yük taşıyıcılarının iletilmesi ile ilgili belirsizliklere açıklık getirmiştir. Kullanılan kristalin kalınlığı ve kontak problemleri iyi bir enjeksiyona engel durumlarıdır.

1970'lerde konjuge polimerlerin keşfi ile elektronikte yeni bir çağ başlamıştır. Bundan sonraki süreçte, organik moleküller kullanılarak, yeni bir yarıiletken malzeme ve polimer sentezi elektronik alanına yeni cihazların yapımı için bir ivme

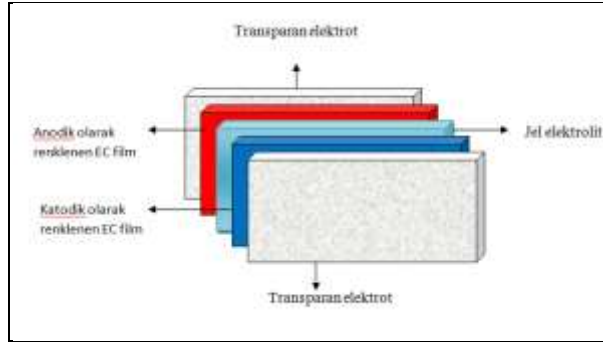
kazandırmıştır. Bu hızlı gelişmenin sebebi, organik malzemelerin ve bu malzemelerle yapılan aygıtların, geniş yüzeyler üzerine uygulanabilmesi, esnek altlıklar üzerine yapılabilmesi, düşük maliyetlerle üretimi gibi avantajlar getirmesidir.

Organik elektronikteki gelişmeler; fizik, kimya, elektronik gibi temel bilimlerle mühendislik alanlarını bir araya getirmiş ve özgün aygıt ve cihaz yapımını kolaylaştırmıştır. Organik malzemelerinin yapısının, malzeme içinde ve malzemeler arası arayüzde gerçekleşen iletim mekanizmalarının tam anlaşılması ile oluşturulan yeni cihazların gelişimi ve cihazdan alınacak verimi çok fazla etkilemektedir. Böylelikle yüksek performanslı aygıt yapımı için arayüz mekanizması üzerinde yoğunlaşmıştır.

Önemli ilerlemeler kaydedilen aygıtlar: elektrokromik aygıtlar, organik ışık yayan diyotlar, organik fotovoltaiikler, organik alan etkili transistörler, OLED ve OFET kombinasyonu olan organik ışık yayan alan etkili transistörlerlerdir. OLED, OPV ve OFET'in daha ileri düzeydeki uygulamaları ise sensör, hafıza hücresi ve ışık yayan transistörlerdir. Organik malzeme temelli aygıtların gelecek piyasasında aldığı pay her geçen gün hızla artmaktadır.

2.2.1. Elektrokromik Aygıtlar

Elektrokromizm, elektro ve kromizm kelimelerinden oluşmaktadır. Elektroaktif malzemelerin, üzerine dışarıdan küçük bir voltaj uygulanması ile çift-taraflı (tersinir) renk değişimi sergilemesine elektrokromizm denir [Monk, 1995]. Elektrokromizm, geniş anlamda, elektrokimyasal redoks reaksiyonları ile malzemenin optik soğurma bandında renk değişimi meydana getirilmesidir. Elektrokromik Aygıtlar (Electrochromic Device, ECD), sürekli ve tersinir durumlarda, dışarıdan bir elektrik alan uygulandığında optik özellikleri değişebilir özellikteki aygıtlardır. ECD, beş temel tabakadan oluşur. Bunlar: iki ışık geçiren (transparan) tabaka, iki elektrokromik özellikteki film ve film kaplı transparan elektrotların arasındaki iletken jeldir. Bunlar transparan iletken altlık, iyon depolama tabakası ve iyon iletimi/elektrolit olarak görev yaparlar. Şekil 2.1'de ECD aygıtın, transparan elektrotlar ve bunların üzerindeki anodik ve katodik olarak renklenen EC filmler ve jel elektrolitten oluşan temel katmanları görülmektedir.

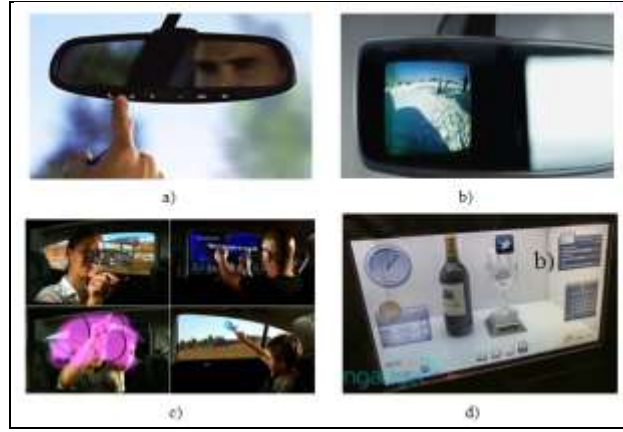


Şekil 2.1: Elektrokromik aygıtın temel bileşenleri.

Transparan iletken elektrotlara voltaj uygulandığında, iyonlar filmlerden eş zamanlı olarak enjekte olurlar ve yük sağlayan elektronlar indirgenir (veya yükseltgenir) ve renklenme gerçekleşir. Ters polarlanma yapıldığında bu kez Elektrokromik (Electrochromic, EC) film yükseltgenir (oksidasyon) ve bu kez transparan duruma geçer. 1961 yılında teorik olarak Platt tarafından öne sürülen bu yapının ilk örneği ise 1968 yılında Deb ve arkadaşları tarafından yapılmıştır [Platt, 1961], [Deb, 1969]. Daha sonra hem organik hem de inorganik malzemelerin EC özellikleri üzerine pek çok çalışma yapılmıştır.

Birçok EC malzeme arasında en çok çalışılan malzemeler; geçiş metallerinin oksitleri, özellikle geniş bant aralığına sahip Tungsten Oksit (WO_3) malzemeleridir. Amorf ya da polikristal olan WO_3 ince filmi, vakum buharlaştırma, reaktif sputter ve sol-jel metotları ile hazırlanabilmektedir. Görünür bölge aralığında, başlangıçta saydam olan (transparan), WO_3 'ün ortama katyon katılması ile, M_xWO_3 'e (M, hidrojen veya alkali metal olabilir) indirgenmesi, görünür bölgede güçlü soğurma bandı oluşumuna yol açar. Böylece bu durum malzemenin katodik olarak renkli olmasını sağlar. Diğer inorganik malzemeler; Prusyan mavisi Vanadyum (V), Molibden (Mo), Nubidyum (Nb) ve Titanyum (Ti) oksitleri (katodik renkli) ve Nikel (Ni), Kobalt (Co), İridyum (Ir) oksitlerinin (anodik renkli) EC özellikleri üzerinde çalışılmıştır. Bunların dışındaki EC malzemeler organik küçük moleküller, bipiridyumlar (bpyridium), viyolojen (viologen) kararlı dikatyonik durumda saydamdır. Bir tane elektron indirgenmesi ile üst düzeyde renkli ve son derece kararlı radikal katyon oluşur. Son yıllarda, metal oksitlerin mesaporous nanoparçacıkları ile doplanan organik moleküller gibi kompozit sistemlerde EC özellikler saptanmıştır [Habib, 1992].

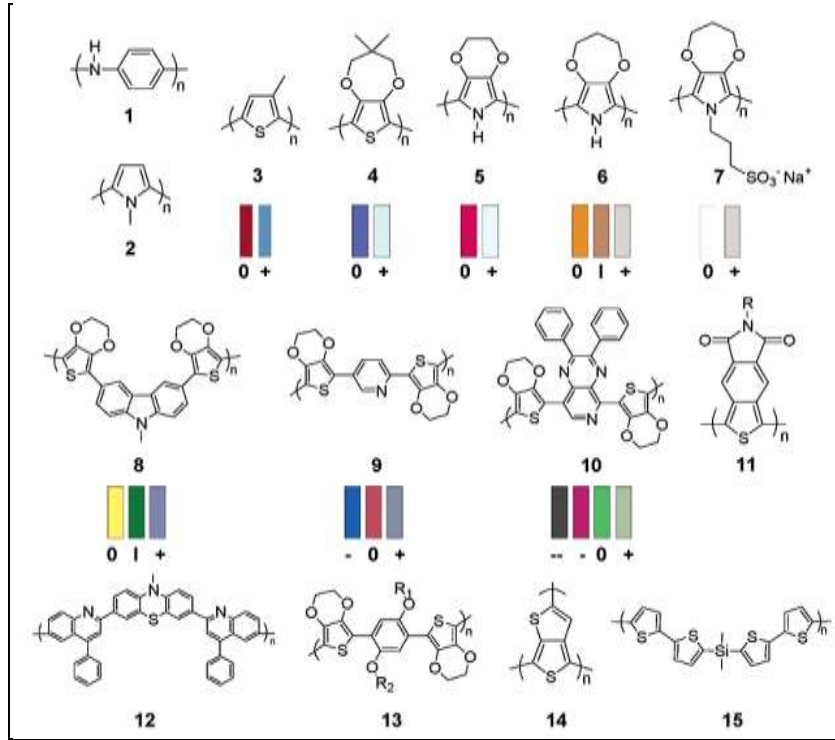
Üçüncü nesil malzeme olan konjuge polimerler; üretim kolaylıkları, hızlı cevaplama süresi, yüksek dereceli karışıklık (contrast) ve çok sayıda renk seçeneği içeren EC malzeme üretebilmesi dolayısıyla dikkat çekici ve kullanışlı malzemelerdir. En yoğun olarak çalışılan konjuge EC polimerler, Politiyofen (Polythiophene, PTh), Polipirol (Polypyrrole, PPy) ve Polianilin (Polyaniline, PANI) ve türevleridir [Mortimer, 1999]. EC malzemelerin en genel uygulamaları; çeşitli ekran uygulamaları, akıllı pencereler, optik enstanteneler ve aynalardır.



Şekil 2.2: Bazı akıllı pencere uygulamaları. a) otomotivde, b) dikiz aynalarında, c) otomobil pencerelerinde, d) cam yüzeylerdeki elektrokromik aygıt uygulamaları.

Gentex Corporation ve Donnelly şirketleri, otomobil endüstrisinde kullanılan dikiz ayna vizörünü EC ayna olarak üretmiştir [Web 2, 2014]. Sage Glass Electrochromics Şirketi elektronik olarak boyanabilir, değiştirilebilir pencereleri geliştirirken, Pilkington firması da ilk ticari akıllı pencereyi 1998’lerde üretmiştir [Web 3, 2014], [Web 4, 2014]. Bunlara ilave olarak, Lawrence Berkeley Laboratuvarı’nda (Oakland, CA) çalışmalar mevcuttur [Web 5, 2014].

Uluslararası Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı (National Renewable Energy Laboratory, NREL), çalışma ofislerine bu akıllı pencereleri kurarak test etmiştir [Web 6, 2014]. The Dow Chemical Co.’s COMMOTION teknoloji (baskılamada kullanılan EC mürekkep), özellikle akıllı etiket ve maliyeti düşük ekran uygulamaları için üretilmiştir [Web 7, 2014]. COMMOTION, UK perakendecileri tarafından, Marks and Spencer, animasyonlu tebrik kartlarında kullanılmaktadır [Argun et al., 2004]. Şekil 2.2 a)’da otomotivde, b)’de ECD’nın otomotivde dikiz ayna üzerinde ekran olarak kullanımı, aynı zamanda araçların pencerelerine olan uygulamaları



Şekil 2.4: Elektrokromik polimerler çeşitleri.

Şekil 2.4, CIE 1931 Yxy renk koordinatları referans alınarak ince filmler için renklenmeleri göstermektedir [Argun et al., 2004]. CIE 1931 Yxy renk koordinatları referans alınarak ince filmler için renk parçalarını göstermektedir. 0=nötral, I=orta; += yükseltgenmiş – ve -- = indirgenmiş durumu ifade etmektedir.

ECD'lar; düşük güç tüketimi, kullanılan malzemelerin ucuz olması renk filtresi gerektirmemesi ve büyük yüzeylere uygulanabilmesi gibi pek çok avantajlara sahiptir. EC aygıtta güç kaynağının kapatılması durumunda bile oluşan renk bir süre daha ekranda kalmaya devam eder. Ayrıca, titanyum gibi yüksek reaktifliğe sahip molekül kullanıldığında da, güç tüketimini daha da azaltmak mümkündür. İlk EC aygıtlarda renk değişim süresi olan saydam halden renk değişimi gerçekleşene kadar süre/anahtarlama süresi (switching time) 5 s kadar uzun bir süre iken, günümüzde tipik olarak 200 ms ye kadar düşmüştür. Kırmızı, mavi ve yeşil renkleri oluşturan moleküler boya kullanılarak yapılan EC aygıtlarda renk fitleri ihtiyacı yoktur, arkadan ışık aydınlatması da gerekmemektedir. Ayrıca Sıvı Kristal Ekranlarda (Liquid Crystal Displays, LCD) da kullanılan EC aygıtlar daha geniş yüzeylere kaplanabilme özelliğine sahiptir.

2.2.1.1. Elektrokromizmin Temelleri

EC malzemeler, renk değişme süresi, zıtlık oranı (contrast), verimli renk eldesi, EC hafızaya sahip olması ve uzun ömürlülüğüne göre değerlendirilir. Renk değiştirme süresi, renksiz halden renk alması için geçen süredir. Zıtlık oranı ise görünür bölge aralığında geğirgenlikte oluşan farktır. EC hafıza, aygıtta akım olmadığı süre boyunca rengin korunma kabiliyetidir. Renk Verimliliği (Coloration Efficiency, CE), istenilen dalga boyunda, elektrotun birim yüzeyinde ki optik yoğunluğundaki (optical density) değişimdir (ΔOD). Örneğin ısısal buharlaştırma ile kaplanmış amorf tungsten trioksit filmde CE $115 \text{ mC}^{-1} (633 \text{ nm})$ 'dir. Uzun süreli kararlılık; çok sayıda elektriksel dōngüsü yapılan malzemenin EC özelliklerinin kalıcı olması durumudur.

2.2.1.1.1. Elektrokromik Karşıtlık

EC malzemelerin değerlendirilmesinde çok önemli bir faktör, EC karşıtlıktır. EC malzeme, belirlenmiş bir dalga boyu değerindeki geçirgenlik yüzdesine sahip olduğu yer, en yüksek karşıtlık değerine sahip olduğu yerdir.

$$\Delta T_{\lambda=sabit} = T_b - T_c \quad (2.4)$$

T_b , beyazlaşma geręekleřtięindeki geçirgenlik değerini, T_c , ise renklenme olduğunda geçirgenlik değerini ifade eder.

Bazı durumlarda, tek dalga boyunu referans almak yerine, belli aralıktaki karşıtlığı bulmak daha faydalı olmaktadır. Tüm EC karşıtlık değerini bulmak için, ilgili lüminesans değerini ölçmek daha geręekçi değer elde etmeyi sağlar, çünkü görünür bölgede insan gözünün algıladığı değere yakın olan malzemenin geğirgenliği hakkında bilgi sağlar [Wyszecki and Stiles, 1982].

Bu durumda kromik karşıtlık:

$$\Delta L = L_b^* - L_c^* \quad (2.5)$$

2.2.1.1.2. Renk Verimliliği

EC verimlilik, EC malzemenin ihtiyaç duyduğu gücün değerini ölçmede kullanılan pratik bir araçtır. Enjekte edilen/sökülen elektronik yük (Q_d) fonksiyonu olarak indüklenen optik yoğunluk değişimi (ΔOD), optik değişim elde etmek için gerekli yük miktarıdır.

$$\eta = (\Delta OD)/Q_d = \log[T_b/T_c]/Q_d \quad (2.6)$$

verilen λ değerinde, η (cm^2/C) renklilik verimidir, T_b ve T_c sırasıyla beyazlatılmış ve renklendirilmiş saydamlık değerleridir. EC malzemeye enjekte edilen yük ve η arasındaki ilişki renklenme işleminin reaksiyon koordinatının hesaplanması veya pratik amaçlar için belirli renklenme derecesi için η değerleri bulunabilir.

2.2.1.1.3. Anahtarlama Hızı

EC malzemenin renkli durumdan beyaz (saydam) duruma geçerken gerekli süre olarak açıklanabilir. Anahtarlama hızı EC malzemede dinamik ekran ve ayarlanabilir aynalarda önemli bir parametredir. Bu özellik, elektrolitin iyonik iletkenliği, iyonların elektroaktif bölgeye geçebilirliği (ince filme iyon difüzyonu), uygulanan potansiyelin büyüklüğü, film kalınlığı ve film yüzeyinin yüzey özellikleri (morfoloji) gibi faktörlere bağlıdır. Günümüzde, polimer ve küçük organik EC malzemeleri içeren kompozitlerle, saniye değerinin altında akım verme hızı değerleri elde edilebilmektedir.

2.2.1.1.4. Kararlılık

EC kararlılık, elektrokimyasal kararlılık olarak nitelendirilir. Çünkü aktif redoks çiftin bozunumu (degrasyonu), EC karşıtlık kaybı ile ve de bundan dolayı EC malzeme performansı azalması ile sonuçlanır. Genel olarak, uygulanan yüksek potansiyel ile geri dönüşümü olmayan indirgenme/yükseltgenme sırasında, elektrot veya elektrolitin kaybı, hücre içinde su veya oksijen bulunması, sistemde bulunan direncin ısı yayılımı sebebiyle bozulmalar oluşur. Bunlara karşın, önemli bir

performans kaybı olmaksızın, 10^6 adet döngü yapılmasına karşın, kararlı neticeler elde edilen akım değerleri rapor edilmiştir. Dayanıklı ECD için, bozukluk içermeyen ince film yüzeyi, elektroaktif bileşenlerin dikkatli şekilde yük dengesi kurması, hava ile teması kesilmiş aygıt üretilmelidir.

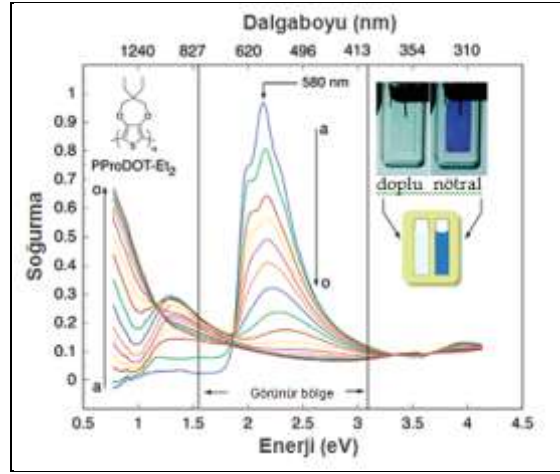
2.2.1.1.5. Optik Hafıza

Işık yayan malzemelere kıyasla, ekranlarda EC malzeme kullanımının avantajı, optik hafızaya sahip olmalarıdır. Buna açık-devre hafızası da denir. Bu durum, aygıt içindeki elektrik alan ortadan kalktığında malzemenin soğurma durumunu koruması olarak da açıklanmaktadır. Violojenler (Viologen) gibi, çözeltili EC sistemlerde, akım terminasyonu sebebiyle, elektrotlardan EC malzemenin ayrılmasıyla renklilik durumunun oluşumu gerçekleşmez. Katıhal EC aygıtlarda ise, EC malzeme elektrot yüzeyine sıkıca yapıştığı için, EC hafıza özelliğini günlerce hatta haftalarca akım gerekmeksizin korur.

2.2.1.2. Konjuge Polimerlerde Elektrokromizm

Polipirol, politiyofen ve polianilin gibi polimerlerin ince filmleri elektrokromizm özelliği sergilerler. Konjuge polimerlerde elektrokromizm, konjuge polimerin π -elektronik karakterindeki değişimle ortaya çıkar. Bu olay tersinir olarak, elektrokimyasal yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarıyla, iyonların polimer film içine eklenmesi ve çıkarılması sonucu gerçekleşir. Bu polimerler nötral durumlarında valans bant (HOMO) ve iletkenlik bandı (LUMO) arasındaki, E_g bant aralığına sahiptirler ve yarıiletken davranış sergilerler. Elektrokimyasal veya kimyasal doplamayla (yükseltgenme ile p-doplama, indirgenmeyle n-doplama yapılır), nötral polimerin bant yapısı modifiye edilir, düşük enerji bant arası geçişler ve yük taşıyıcıları üretilir. Bunlar iletkenliği artırır ve optik modülasyon sağlar. Doplama işlemi konjuge polimerde optik değişimlere ol açar. Bu durum Şekil 2.5’de görüldüğü gibi poly (3,3-diethyl-3,4-dihydro-2h-thieno[3,4-b][1,4]dioxepine, PProDOT-Et₂) polimerinin spektroeletrokimyasal deneylerinde de gerçekleşmiştir. PProDOT-Et₂ polimeri nötral durumda mor-mavi renktedir ve bu renk

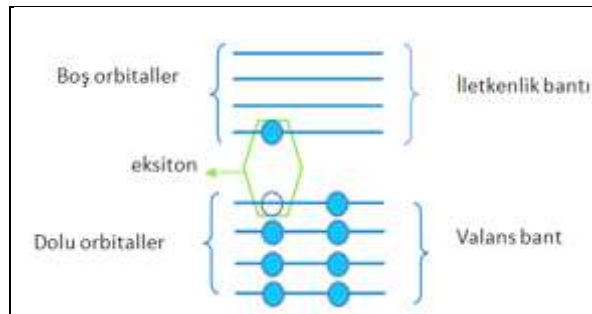
elektrokimyasal yükseltgenme ile gökyüzü mavisine dönüşür [Gaupp et al., 2002], [Argun et al., 2004].



Şekil 2.5: ITO/cam elektrot üzerine PProDOT-Et₂ filminin spektroeletrokimyasal grafiği.

2.2.2. Organik Işık Yayan Diyotlar

Elektrolüminesans, basitçe elektriksel uyarma ile ışık üretimi olarak tanımlanabilir. Elektrolüminesans aygıtı; bir elektrottan elektron, diğer elektrottan hollerin enjeksiyonu ile bu yük taşıyıcıların karşılıklı olarak birbirlerini yakalaması (rekombinasyon) ile oluşan uyarılmış elektron-hol çiftinin (eksiton) radyatif ışıma yapan aygıttır. Şekil 2.6’da iletkenlik bandındaki elektron ile valans banttaki hol arasında gerçekleşen eksiton oluşumu şematik olarak verilmiştir.



Şekil 2.6: İletkenlik ve valans bantları ile eksiton oluşumunun enerji düzeyleri üzerinde gösterimi.

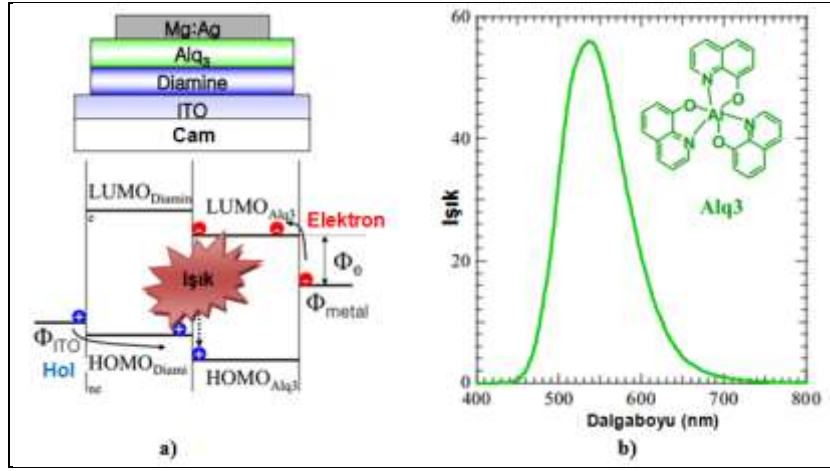
İlk elektrolüminesans olayı, 1960’lı yıllarda, antrasen tek kristalinin elektriksel uyarılması ile ışık yayınımlı gözlenmiştir [Pope and Kallman, 1963], [Helfrich and

Schneider, 1965]. Bu keşiften sonra pek çok firma ve akademik çalışma grupları yeni çalışmalar yapmıştır.

Organik Işık Yayan Diyotlar (Organic Light Emitting Diode, OLED), tam olarak, iki elektrot arasına elektrolüminesans tabakanın sandviç şeklinde eklenmesiyle oluşan, bu elektrotlara potansiyel uygulandığında ışık yayınlayan bir aygıttır. Katmanlarından biri organik veya polimer oluşuna göre OLED veya PLED adını alır. Organik ve Polimerik Işık Yayan Diyotlar (OLED ve PLED), cam veya plastik altlıklar üzerinde, elektrotlar (anot ve katot) ve ışık yayan tabaka olmak üzere, iki temel tabakadan oluşan ve ışık yayan (elektrolüminesans) aygıtlardır.

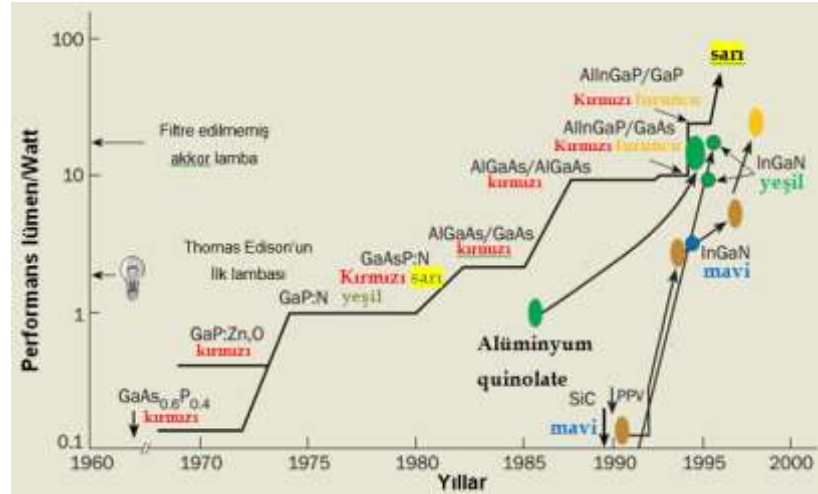
Elektrotlar seçilirken, birisi hol iletimi açısından diğeri ise elektron iletimi açısından verimli olmalıdır. Genel olarak anot elektrot olarak, indiyum kalay oksit (Indium Tin Oxide, ITO) kullanılır. ITO, ışık geçirgenliğine sahip, yüksek iş fonksiyonlu, hollerin iletimi için kullanışlı bir malzemedir. Diğer elektrot olan katot için, alüminyum en çok kullanılan metaldir. Ara katman olan ışık yayan tabakada (polimer veya küçük moleküller) elektron ve holler bir araya gelerek eksitonları meydana getirir ve eksitonlar ışık olarak bozunurlar. Bu tabakalar dışında, OLED/PLED’lerde, dengeli eksiton oluşumu ve verimli ışık lüminesansı için tampon (buffer) tabakalar da kullanılmaktadır. Altlık seçimi, ekran uygulamaları, mekanik performans, optik geçirgenlik, ısıya ve çözücülere (solvent) karşı direnç gibi durumlar açısından kritik öneme sahiptir. Esnek altlıklara oluşturulmuş OLED’ler kıyafetler ve direkt olarak kumaşlara uygulanabilir [Pardo et al., 2000].

Organik ince film elektrolüminesans olayı, 1987’de Tang ve Van Slyke ‘ın buharlaştırma metodu ile kaplanan Aluminum Tris 8-Hydroxyquinoline (Alq_3) organik bileşkesinden yeşil renk elde ederek göstermişlerdir [Tang and Van Slayke, 1987]. Şekil 2.7 a)’da ilk üretilen yeşil ışık yayınlayan OLED yapısının ITO/cam üzerine kaplanmış katmanları: diamine, Alq_3 ve üst katman Ag:Mg alaşımı ile enerji seviyeleri temsili olarak görülmektedir. Şekil 2.7 b)’de ise bu yapının soğurma grafiği görülmektedir.



Şekil 2.7: Tang and Van Slyke, 1987 yılında yaptıkları çalışmanın şematik gösterimi. a) organik ışık yayan diyotun elektronik yapısı, b) organik ışık yayan diyotun luminesans grafiği.

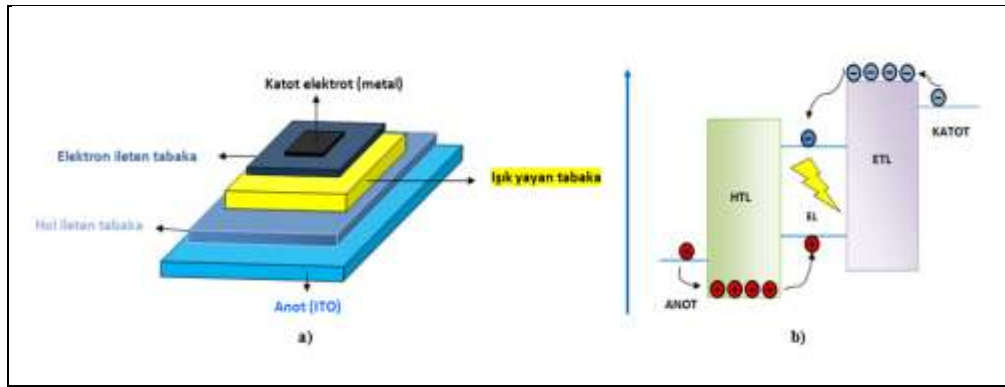
1990 yılında, İngiltere Cambridge Üniversitesi'nde Burroughes ve arkadaşları yeni organik malzeme olan Phenylenevinylene (PPV)'yi keşfetmişlerdir [Burroughes et al., 1990]. PPV, elektrolüminesans tabaka olarak kullanılan ilk polimerdir.



Şekil 2.8: İnorganik ve organik diyotlarda luminesans veriminin yıllara göre dağılımını veren şema.

PPV çözünür olmadığından ince filmini oluşturmak oldukça zordur. İlk polimer ışık yayan diyot keşfinden sonra, çözünebilir polimer kullanımı ile esnek altlıklar üzerinde kaplanabilen, yüksek kuantum verimli aygıtlar yapılmıştır [Sheats et al., 1996]. Şekil 2.8'de aygıtlardan elde edilen luminesansa veriminin yıllara göre değişimi görülmektedir. Elektrolüminesans özellikteki bu ara tabaka polimerik malzeme veya organik küçük moleküllerden oluşan tabakadan oluşur.

Elektrotlara gerilim (bias) uygulandığında ara tabakadan ışık yayını gerçekleşir. Şekil 2.9 a)'da OLED'in ITO altlık üzerine hol ileten, ortada ışık yayan, bu tabaka üzerinde elektron ileten ve en üstte metal katot elektrot olmak üzere temel katmanları çizilmiştir. Bu katmanlar üst üste gelecek şekilde, polimer katmanlar ise çözeltiden ince filmleri oluşturularak kaplanır. Şekil 2.9 b)'de ise OLED'in temel çalışma prensibi şekledilmiştir. OLED temel katmanlarının temel enerji seviyelerinin birbirine göre durumları, hollerin ve elektronların enerji düzeylerinden ışık yayan polimer tabakada bir araya gelerek ışık yayınlamaları temsili olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.9: a) organik ışık yayan diyotun temel katmanları, b) organik ışık yayan diyotun enerji düzeyleri ve ışık oluşumu.

OLED'ler, transistörlerle birlikte düz panel ekranlarda kullanılır. Günümüz elektronik çağında, yeni üretilen cihazlarda, hafiflik, esneklik, yüksek parlaklık gibi özellikler öncelikli olmuştur ve bu özellikler aranmaktadır. Organik malzemelerden yapılan OLED'ler inorganiklere kıyasla daha ince, daha parlak hem de daha hafif olarak üretilmektedir. Parlaklıkla beraber daha az enerji tüketimi söz konudur. Organik malzemelerden yeni ve farklı malzeme yapmak için organik molekülün sentezi kimyasal olarak mümkün olduğundan, hem kolayca üretilebilmeleri hem de daha geniş yüzeylere kaplanabilmeleri gibi avantajlara sahiptir. P-tipi ve n-tipi pek çok ışık yayan polimer mevcuttur [Buroughes et al., 1990]. Aygıt performansını arttırmak için farklı organik malzemeler bir arada kullanılmaktadır. Verimli ve düşük güç tüketimli OLED için yük enjeksiyonu ve transportunun optimize edilmesi gerekir. Bunun için de elektrotlardan gelen hol ve elektronlar dengeli bir şekilde karşılaşmalıdır [Brutting, 2001]. Yük taşıyıcıların organik ışık yayan tabakaya dengeli enjeksiyonunu artırmak için pek çok çalışma yapılmıştır.

Burada anota pozitif elektrik potansiyeli uygulanır, holler bu elektrottan hole ileten tabakaya enjekte olurlar, diğer yandan katota negatif voltaj uygulanarak çıkan elektronlar elektron ileten tabakaya enjekte olurlar. Enjekte olan hol ve elektronlar, ara tabaka olan organik ışık yayan malzeme içine karşılaşılarak eksitonları oluştururlar.

OLED, keşfinden bu yana çok etkileyici bir çalışma alanı olmuştur. Organik elektrolüminesans aygıtları akademik çalışmalarda, endüstride ve elektronik pazarda bu kadar cazip kılan özellikler:

- Organik malzemelerden katı halde ince film oluşturulabilmesi
- Işık yayan polimerlerin fiziksel ve kimyasal karışımlarının hazırlanabilmesi, küçük molekülü aygıtlar için floresan boyaların karıştırılarak farklı renklerin elde edilebilmesi, yani farklı renkte ışık emisyonu elde edilmesi
- Uygulanan voltajın 5V'dan daha az olması
- Geniş bakış açılı (yaklaşık 170 derece) ekran yapımının olanaklı olması
- Hızlı anahtarlama yapma
- Düşük güç tüketimi
- Düşük üretim maliyeti

gibi avantajlardır. Küçük moleküller kullanılarak üretilen aygıtlar Kodak tarafından geliştirilmiştir. Pioneer otomobillerdeki ekran ve aydınlatma parçalarında, Motorola ve Sanyo Cep telefonu ekranında OLED kullanmıştır. Philips ve Cambridge Ekran Teknoloji (Cambridge Display Technology, CDT) ışık yayan polimer teknolojisini ürettikleri cep telefonlarında doğrudan kullanmışlardır.

2.2.2.1. Anot

OLED ve PLED'lerde anot, hol enjekte eden elektrot/tabaka (HIL) olarak düşünülebilir. Anot, verimli hol enjeksiyonu ve çalışma voltajı üzerinde çok büyük etkiye sahiptir. Anot olarak malzeme seçilirken; çalışma fonksiyonelliği ve kararlılığı, geçirgenliği, organik tabakayla olan uyumluluğu göz önüne alınır.

Elektriksel iletkenliği dolayısıyla en çok ITO kullanılmaktadır [Gu et al., 1998]. Diğer anot malzemeleri: gümüş, alüminyum gibi ışığı geçiren ince katman

metaller; alüminyum doplu çinko oksit, zirkonyum doplu indiyum oksit, florin doplu tin oksit, çinko doplu indiyum oksittir [Chan and Hong, 2004].

2.2.2.2. Katot

Düşük iş fonksiyonlu saf metal veya metal alaşımları, yüksek yansıtma indisli olan geleneksel katotlar: alüminyum, kalsiyum, magnezyum/gümüş kullanılır. Tablo 2.1’de katot elektrotu olarak en fazla kullanılan metaller olan alüminyum, gümüş indiyum, magnezyum, lityum ve kalsiyum metallerinin iş fonksiyonları verilmiştir.

Tablo 2.1: Bazı metal türleri ve iş fonksiyonları.

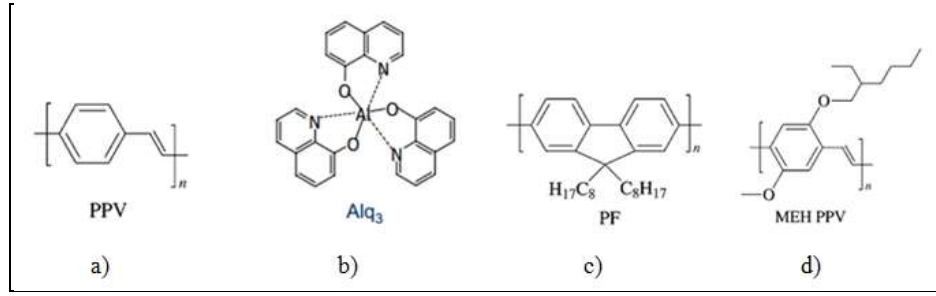
Metal	İş fonksiyonu (eV)
Al	4.28
Ag	4.40
In	4.12
Mg	3.66
Li	2.90
Ca	2.87

Su, nem ve hava ile temas eden metaller kolayca okside olurlar. Bu nedenle alternatif olarak kullanılan katotlar: lityum/alüminyum (1:9), gümüş/lityum florür (%1 gümüş), Al/SiO₂+Al/LiF [Chen et al., 2003], [Wong et al., 2004].

2.2.2.3. Işık Yayan Tabaka

İlk OLED aygıtı, Alq₃ kullanılarak, ilk PLED, PPV polimeri ile yapılmıştır [Tang, 1987], [Burroughes, 1990]. Aygıt verimliliği ve güçlü, parlak ışık emisyonu için pek çok yeni malzeme sentezlenmiştir. Tam renkli (Red, Green, Blue, RGB) ekranlar için, yüksek saflıkta kırmızı, yeşil ve mavi ışık gerekmektedir. Bunun için pek çok yeni polimer keşfedilmiştir [Martin et al., 2000].

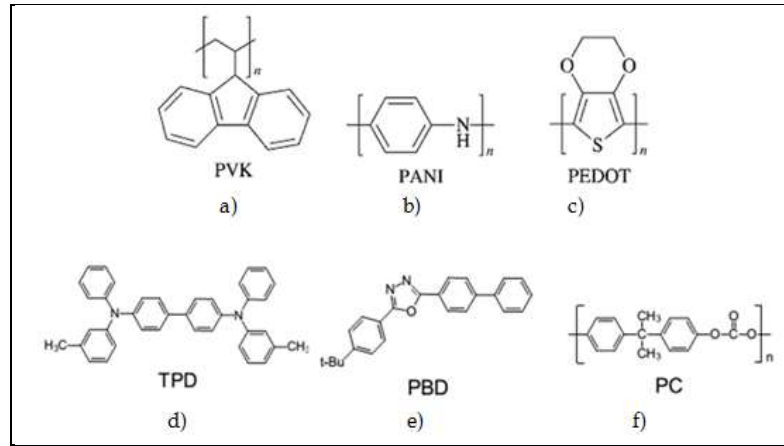
Şekil 2.10’da ışık yayan tabaka olarak kullanılan polimerlerin monomerlerden beyaz ışık yayan aygıt yapmak için, farklı renkte ışık yayan çok katmanlı yapı oluşturulabilir veya farklı renkte ışık yayan polimer karışımları (floresans veya fosforesans boya eklenerek) hazırlanıp ana katman olarak kullanılabilir



Şekil 2.10: Bazı ışık yayan polimerlerin molekül yapıları. a) PPV, b) Alq₃, c) PF, d) MEH-PPV.

2.2.2.4. Tampon Tabaka

Poly (styrenesulphonate) (PSS) ile doplu poly (3,4- ethylenedioxythiophene) (PEDOT), polianilin (Polyaniline, PANI) veya bakır fitolasiyanin (Copper Phthalocyanine, CuPc) tabakaları anottan hol enjeksiyonunu düzenlemek için kullanılmaktadır. Şekil 2.11’de tampon tabaka olarak fazla kullanılan polimerlerinin monomerleri mevcuttur.



Şekil 2.11: Tampon tabakayı oluşturan bazı polimerlerin molekül yapıları. a) PVK, b) PANI, c) PEDOT, d) TPD, e) PBD, f) PC.

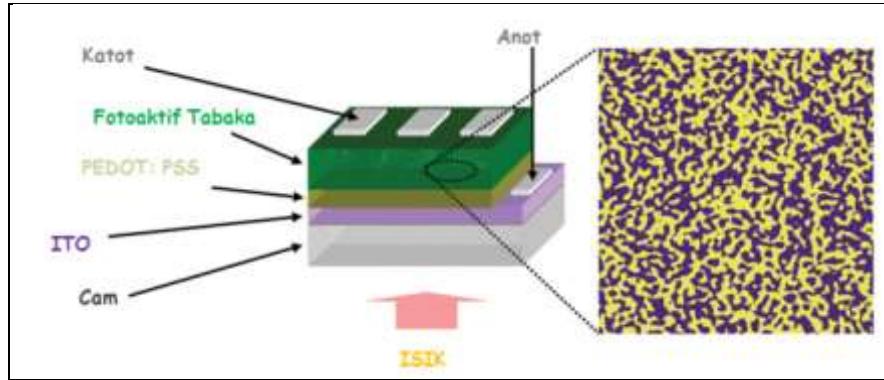
Aromatik diaminlerin p-tipi doplanması malzemelere enjeksiyon özelliklerini geliştirir. Tampon tabakalar, devrede kısa devre oluşumunu önleyerek ve düşük çalışma voltajı sağlayarak aygıtın ömrünün uzamasını sağlar. Sezyum Florür (CsF) ve Lityum Florür (LiF) gibi, katot ile ışık yayan tabaka arasına eklenen tampon tabakalar da katotun iş fonksiyonu azaltarak performansın artmasına katkı sağlarlar.

2.2.3. Organik Güneş Pilleri

OS'lerde fotovoltaiik etki üzerine olan çalışmalar, bitkilerdeki klorofilin ışığı soğurarak fotosentez olayını gerçekleştirmesinden etkilenecek başlamıştır [Chamberlain, 1983]. Böylece porpirin (porphyrin) ve fitolasiyanin(phthalocyanine) gibi moleküllere olan ilgi artmıştır [Kampas and Gouterman, 1977], [Ghosh et al., 1974], [Fan and Faulkner, 1978].

Organik Fotovoltaiikler (Organic Photovoltaic, OPV) veya organik güneş pilleri, organik malzemede ışığın soğurularak elektrik enerjisinin üretildiği aygıtlara verilen genel addır. Şekil 2.12'de görülen tipik OPV yapısında en temel katmanlar olan, en altta ITO kaplı cam yüzeye PEDOT:PSS, üzerine kaplı fotoaktif tabaka ve en üstte katot metali bulunur.

Kullanılan organik malzeme ve fabrikasyon metotlarına göre moleküler ve polimer fotovoltaiikler birbirinden ayrılır. Moleküler fotovoltaiiklerde, elektron ve hol iletimi sağlayan tabakalar vakum buharlaştırma metodu ile kaplanırlar.



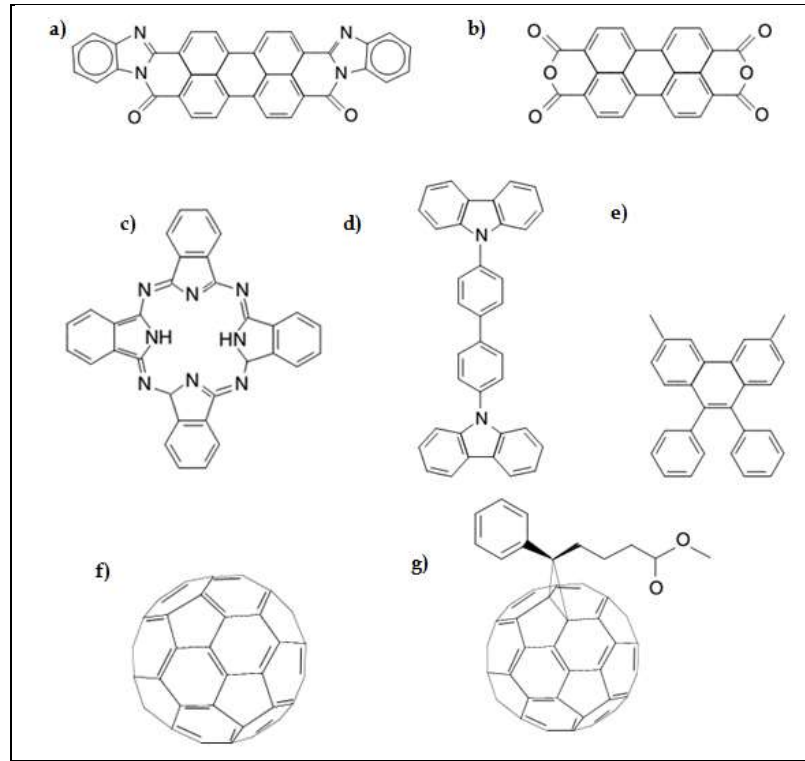
Şekil 2.12: Organik fotovoltaiik yapısı ve organik fotoaktif katmanın görüntüsü.

Yük ayrışımı bu iki tabaka arasındaki arayüzde gerçekleşir. Bu tür aygıtlara heteroeklem adı verilir. İlk başarılı OPV çalışması Tang tarafından, fitolasiyanin ve perilen (perylene) türevlerini kullanarak yapılmıştır [Tang, 1986]. İlk başarılı organik güneş pili farklı iş fonksiyonlu iki metal elektrot arasına termal buharlaştırma metodu ile kaplanan moleküler organik tabakanın sandiviç edilmesiyle (tek tabakalı OPV) yapılmıştır. Çoğu organik malzemede eksiton difüzyon uzunluğu 20 nm'dir. Fotoakıma katkıda bulunan eksitonlar kontaklara yakın yerlerde oluşur. Bu nedenle,

donor ve akseptör malzemelerin düzlemsel bir arayüz oluşturduğu bilayer heterojunction fotovoltaiikler yapılmaktadır.

İki malzeme arasındaki büyük potansiyel düşmesi dolayısıyla bu arayüzde yük taşıyıcıları ayrıışmaktadır. Bilayer tabaka, yük taşıyıcıları toplayan uygun iş fonksiyonlu seçilen iki metal elektrot arasında sandiviç edilir. Şekil 2.13 aktif tabaka olarak kullanılan küçük molekül yapılar; a) PTCBI, b) PTCDA, c) H₂Pc, d) TPD, e) CBP, f) C₆₀, g) 5,6-PCBM. ve Şekil 2.14’de OPV’de kullanılan konjuge polimerlerden bazıları: a) PPV, b) MEH-PPV, c) CN-PPV, d) MDMO-PPV, e) P3HT, f) POPT, g) EHH-PpyPz, h) PTPTB, i) BBL, j) F8BT, k) PFMO ait moleküller verilmiştir.

Diğer bir OPV tasarımı bulk heteroeklemler, eksiton difüzyon uzunluğundan daha düşük aralıktaki iki malzeme arasına hazırlanan karışımdan oluşur. Bu nedenle, yük ayrışımı daha geniş bir arayüzde gerçekleşir. Yine diğer tip geometride olduğu gibi, iki uygun iş fonksiyonlu metal arasına aktif tabaka sandiviç edilmiştir. Buckminsterfullerene (C₆₀) ve onun türevleri ile OPV yapımı üzerine çok sayıda çalışma mevcuttur.

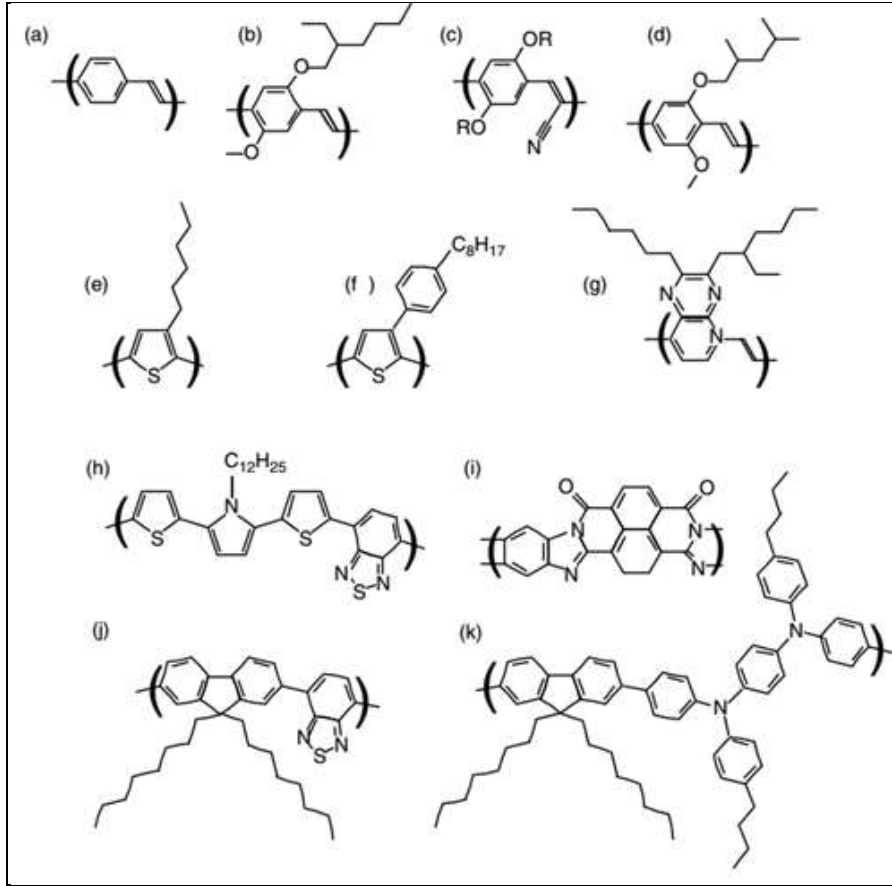


Şekil 2.13: Organik fotovoltaiiklerde kullanılan küçük moleküllü yapılar. a) PTCBI, b) PTCDA, c) H₂Pc, d) TPD, e) CBP, f) C₆₀, g) 5,6-PCBM.

Polimer OPV'ler ise çözültisi hazırlanabilen polimerlerin tabakalarından oluşur. Konjuge polimer karışımları, iki farklı konjuge polimerin moleküler sentezi veya karışımları ile yapılan OPV'lerde oldukça iyi verim elde edilmiştir. PPV ve türevleri, farklı yan zincir eklemeleri ile sentezlenen polimerler, OPV'lerde aktif tabaka olarak kullanılmıştır. Bu polimer haricinde polythiophene ve türevleri, polyfluorene de çeşitli gruplardan tarafından yoğun çalışılan polimerlerdir [Benanti and Venkataraman, 2006], [Chamberlain, 1983], [Peumans, 2003]. OLED'lere yapısal olarak benzer olan OPV'lerde çalışma sistemi tam olarak tek mekanizmaya sahiptir. OPV'lerde soğurulan ışıktan elektrik akımı elde edilir. Bu işlem:

- Işığın soğurulması (soğurma spektrasına, soğurma katsayısına ve OS'nin kalınlığına bağlı olan)
- Eksiton difüzyonu
- Yük ayrışımı
- Elektrotlara yük iletimi

aşamalarından oluşur.



Şekil 2.14: Organik fotovoltaiklerde kullanılan konjuge polimerlerden bazıları:
a) PPV, b) MEH-PPV, c) CN-PPV, d) MDMO-PPV, e) P3HT, f) POPT,
g) EHH-PpyPz, h) PTPTB, i) BBL, j) F8BT, k) PFMO.

Fotoakım verimi (η_j),; soğurulan foton kesri (η_{abs}), dağılan foton kesri (η_{diss}), elektrotlara ulaşan elektron kesrinden (η_{out}) oluşur [Hoppe and Sariciftci, 2004]. Tek tabakalı heteroeklemlerde gerçekleşen fotovoltaik olay temel olarak aşağıdaki şekilde gerçekleşir: Işık aygıtı ulaştığında, donör OS tarafından soğurulur ve elektronları HOMO'dan LUMO'ya yükseltgenir. Donör'un HOMO'su katotun (genelde ITO)'un Fermi Düzeyi'ne karşılık gelir. Holler elektrot tarafından toplanabilir. Donör'un LUMO'u (elektronlar bakımından zenginleşen), akseptörün LUMO'suna göre yüksek olur, elektronlar Al elektrot tarafından toplanabilir. Anot ve katot arasında fotoakım akmaya başlar.

2.2.4.Organik Alan Etkili Transistörler

Transistör, iki terminal arasında akan elektrik akımının, üçüncü terminal vasıtasıyla kontrol edilebildiği, genelde çoğaltıcı olarak kullanılan yarıiletken ayardır. Organik malzemedan oluşan kanala sahip Alan Etkili Transistör (Field Effect Transistor, FET) aygıtına Organik Alan Etkili Transistör (Organic Field Effect Transistor, OFET) denir. Kanal, kapasitör gibi çalışan dielektrik tabaka ile temastadır ve geçit voltajı sayesinde akım modülasyonu sağlar.

OFET'i oluşturan tabakalar: üç kontak olan kaynak (source), savak (drain), geçit (gate) elektrotla; bir aktif yarıiletken ve bir de dielektrik tabakadır. Bu tabaka elemanların farklı kombinasyonu ile farklı geometride aygıtlar yapılabilir. Bu yapı tipleri Şekil 2.15 a)'da aktif malzemenin en üstte olduğu BG-BC yapı, b)'de aktif malzemenin kaynak-savak elektrotların altında olan BG-TC, c)'de dielektrik tabakanın altında olduğu TG-TC yapı resmedilmiştir.



Şekil 2.15: Organik alan etkili transistörün değişik geometrik yapıları. a) alt kontak-alt geçit, b) alt geçit-üst kontak, c) üst geçit-alt kontak.

- Alt kontak (bottom contact)-alt geçit (bottom gate) (BG-BC)
- Alt geçit elektrot (bottom gate)-üst kontak (top contact) (BG-TC)
- Üst geçit elektrot (top gate)-alt kontak (bottom contact) (TG-BC)

BG-BC yapıda, kaynak ve savak elektrotlar doğrudan dielektrik film üzerine kaplanır. Geçit kontak dielektrik tabakanın altındadır, altlık olarak kullanılır ve aktif malzeme dielektrik üzerine kaplanır. Bu konfigürasyonda BG-TC yapıya göre kontak direnci çok fazladır. Üç arayüz de aynı bölgede birbiri ile temastadır. (organik yarıiletken-kontaklar, kontaklar-dielektrik, organik yarıiletken-dielektrik). Bu durumda organik malzemenin büyütülmesinin kontrolü tam sağlanamaz, OFET

performansı geliştirilemez. Fakat BG-BC yapıda daha az sayıda üretim basamağı vardır. Bu nedenle üretimi kolay olur.

BG-TC konfigürasyonda, savak ve kaynak elektrotları organik yarıiletken üzerine oluşturulur. Altında ise, dielektrik ve geçit kontak altlık olarak kullanılır. Bu geometride TG-BC, enjeksiyon bölgesi (kontaklar-organik yarıiletken), iletkenlik bölgesinden ayrılmış durumdadır. Dielektrik yüzey aktif tabaka ile temastadır, böylece kimyasal şartların değişimi ile işler kolaylaşır. Açıkçası, BG-BC'a göre çok basamaklı üretim gerektirmesi bir dezavantaj oluşturur.

TC-BG yapıda aktif tabaka doğrudan altlık üzerine kaplanır, bu altlık üzerinde kaynak-savak elektrotlar mevcuttur. Dielektrik organik yarıiletken üzerine kaplanır, geçit elektrot ise en üsttedir. Bu yapı, BG-BC yapının tam olarak ayna geometrisindedir.

Aynı bileşenlerin kullanıldığı transistörler, farklı geometrilere üretildiklerinde benzer olmayan davranışlar sergilemektedirler. Farklı aygıt davranışının başlıca nedeni, enjeksiyon yapan elektrotların ve geçit elektrota göre konumudur. Alt kontak alt geçit yapıda, kanal bölgesinde yarıiletken-dielektrik arayüzündeki kümelenmiş yüklerin doğrudan enjekte olduğu yapıdır. Diğer iki yapı da kaynak/savak elektrotlar ve kanal bölgesi yarıiletken tabaka tarafından ayrılmıştır. Yükler, kanala ulaşmadan önce birkaç nm doplanmamış OS boyunca yol alırlar [Street and Saleo, 2002].

2.2.4.1.Organik Alan Etkili Transistörlerin Keşfi

1925 yılında, Lilienfield çok ince kalınlıktaki elektriksel olarak iletken bir katıda akım akışını kontrollü bir şekilde sağlama düşüncesini izah ederek alan etkili transistör alanında ilk patenti almıştır [Lilienfield, 1925].

Heil ise, bağımsız olarak, “Üçüncü Bir Elektrottan Faydalanarak Oluşturulan Elektrik Alan Vasıtasıyla Bir Yarıiletken İçinde Akım Oluşturma” fikri ile 1935 yılında patent sahibi olmuştur [Heil, 1935]. Buradaki aygıt, yalıtkan geçit (gate) elektrotuna sahip, yarıiletken malzemeden fiziksel anlamda ayrı olan ince yalıtkan malzemeden oluşan yalıtkan geçit elektrotun adı, IGFET (Insulated Gate Field Effect Transistor)'tir.

1947 yılında Murray Hill'de (New Jersey, USA) Bell Laboratuvarı'nda William Shockley, Walter Brattain ve John Bardeen tarafından transistör etkisi keşfedilmiş ve

nokta kontaklı ilk transistör yapımı gerçekleşmiştir. Bu keşifleri ile 1956 yılında Nobel Fizik Ödülü'nü kazanmışlardır.

1948 yılında Shockley'in girişimleri ya yalıtkan geçit elektrot elektrotun alan etkisi (hareketsiz yüklerin oluşturduğu yüksek yüzey seviyeleri dolayısıyla olumsuz sonuçlanmıştır) ya da ters bias p-n ekleminden ayrı olan geçit elektrot kullanarak akımı modüle etme üzerine olmuştur [Shockley and Pearson, 1948], [Shockley, 1952].

Transistörün keşfi ile birlikte mikroelektronik endüstrisinde çığır açılmıştır. Böylece transistörler, çok fazla güç tüketen, çok düşük verimlilik gösteren vakum tüplerinin yerini almış ve analitik devrelerde temel yapı olmuşlardır. Bunlara ilaveten, zaman içerisinde büyük boyutlardaki, çok büyük hacimli bilgisayarlarda kullanılan vakum tüplerinin yerini alan transistörler sayesinde de, bir odayı işgal eden boyutlara sahip bilgisayarlar, evrim geçirerek masa üzerinde kullanılabilecek boyutlarda küçülmüşlerdir.

Kilby ve Noyce, 1958-1959 yılları arasında entegre devre; Kahng ve Atalla ise 1959 yılında alan etkili transistörün keşfinden otuz yıllık bir süre sonra, MOSFET (metal-oxide-semiconductor)'i icat etmişlerdir. Günümüzde MOSFET'ler çok iyi oksit yapıya sahip tek-kristal silisyum alttaban kullanılarak yapılmaktadır ve modern mikroelektronikğin vazgeçilmez bir parçasıdır. Geçit elektrot yalıtkanı olarak SiO_2 kullanılmayan, MOSFET'ler ile aynı yapıya sahip aygıtlara ise MISFET denilmektedir. 1962 yılında Paul Weimer tarafından ilk İnce Film Transistör (Thin Film Transistor, TFT) yapılmıştır. Bu tip aygıt öncelikle düşük iletkenliğe sahip malzemeler ve günümüzdeki amorf silisyum transistörlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu keşiften yirmi yıldan biraz fazla bir süre sonra, inorganik silisyum yerine OS kullanılarak, 1986 yılında Tsumara ve arkadaşları tarafından ilk Organik Alan Etkili Transistör (OFET-Organic Field Effect Transistor) yapılmıştır [Tsumara et al., 1986]. 1987 yılında ise Koezuka ve çalışma arkadaşları aktif malzeme olarak iletken polimer olan politiyofen (polythiophene) kullanarak OFET yapmışlardır [Koezuka et al., 1987].

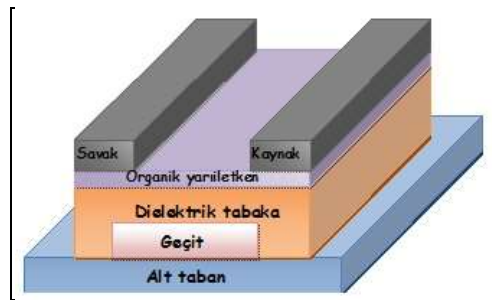
Organik alan etkili transistörlerin düşük sıcaklıkta, düşük maliyetlerde ve geniş ve esnek yüzeyler üzerinde kolaylıkla üretilebilir olması hemen hemen tüm elektronik cihazlarda kullanılmasını sağlamıştır. OFET cihazın verimliliğini tespit ederken, uzun ömürlülük, düşük histeresis, akım-voltaj davranışında kararlılık gibi hususlar, göz önüne alınan başlıca faktörlerdir.

Son yirmi yılda organik alan etkili transistör araştırmalarındaki temel çalışmalar, yük iletimini (transport) anlama, metal-OS arayüzü ve OS ile dielektrik arayüzü, organik aktif yarıiletken malzemenin ışığı soğurması ve yayması üzerine olmuştur.

Organik transistörün yapımında geliştirilmesi ve anlaşılması gereken kısım, farklı dielektrik malzemeler ile yarıiletken malzemeler arasındaki arayüz etkileridir. Çünkü aktif tabaka içinde oluşan kanala uygulanan elektrik alan ile yüklerin kümelenmesi (elektron veya hollerin yahut her iki yük taşıyıcısının) ve iletiminde bu arayüz kritik öneme sahiptir. Transistörler günümüzde modern mikroelettronikte temel devre elemanı olarak kullanılmaktadır. Sadece elektronik alanında değil hayatımızın bilgiyi kaydetme, depolama, görüntüleme ve iletişim alanında gibi pek çok alanına yenilik ve değişim getirmiştir. Bu nedenle transistörün icadı, yirminci yüzyılın en büyük ve en önemli icatlarından biridir.

2.2.4.2. Organik Alan Etkili Transistörlerin Çalışma Prensibi

Organik alan etkili transistörler üç terminalli aygıtlardır. Bu terminaller: kaynak, savak ve geçit elektrotlarıdır. Bu geometrideki yapı Şekil 2.16'da bir alttaban üzerinde geçit tabakanın oluşturulduğu, dielektrik katman ve üstünde organik yapının ve en üstte kaynak-savak elektrotların bulunduğu genel organik transistör yapısı görülmektedir.



Şekil 2.16: Organik alan etkili transistörün alt geçit-alt kontak geometrideki yapısı.

Geçit elektrot genelde metal malzemedir ve tepkimeye girmeyen alttabanlar üzerine kaplanır. Geçit elektrot üzerine ise dielektrik katmanı oluşturacak olan, SiO₂ veya polisitiren ya da polivinilfenol gibi yalıtkan polimer kaplanır. Alttaban olarak

cam, polimer veya amacına uygun olarak folyolar kullanılabilir. SiO_2 , düzlemsel bir yapıda olması ve doplandığında iletken gibi davranması, okside edildiğinde de çok iyi yalıtkan malzeme olduğu için bilimsel araştırmalarda en çok kullanılan alttaban malzemesidir.

Kaynak ve savak elektrotlar yarıiletken tabakadan önce kaplanırsa, eş düzlemli ya da alt kontak konfigürasyon elde edilir. Bu yapı genelde araştırma amaçlı kullanılır ve pratik uygulamalarda, verimli sonuç elde edilir.

Tipik olarak OFET, okside edilmiş silisyum alt taban üzerine yarıiletken malzemenin kaplanarak, üzerine kaynak-savak elektrotlarının ısısal buharlaştırma metodu ile kaplanarak oluşturulur. Bu tip geometriye sahip OFET yapısına üst kontak-alt geçit konfigürasyonu denir.

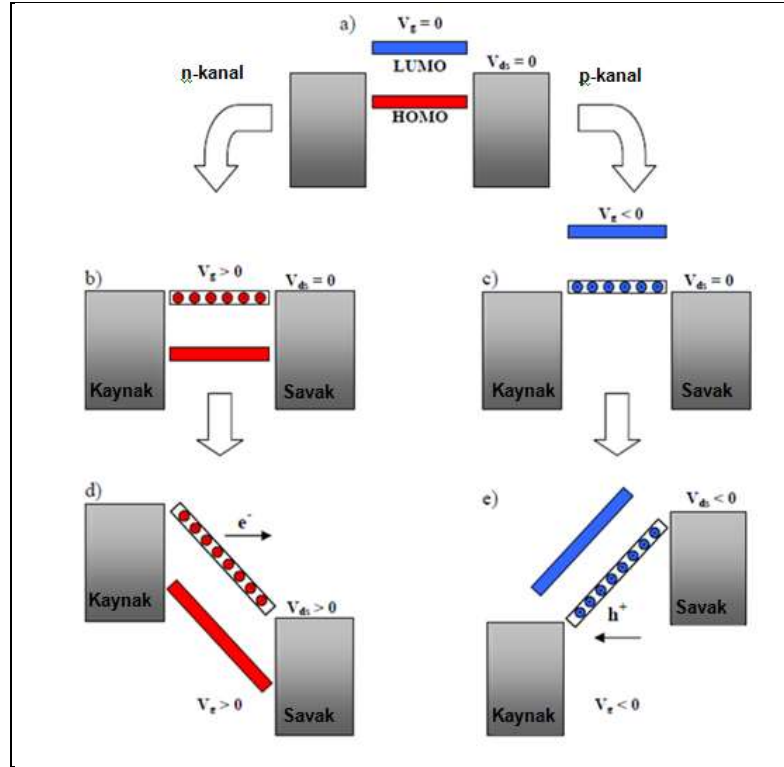
2.2.4.3. Organik Etkili Transistörde Alan Etkisi

Geçit elektrottan indükleme yapılarak yük taşıyıcısı oluşturma işine alan etkisi denmektedir ve FET'lerin çalışmasının ana prensibi bu "Alan Etkisi"ne dayanır. Kaynak ve savak elektrotlar arasında, yarıiletken malzeme içerisinde akım akışının gerçekleştiği yere "kanal" denmektedir. Kanalin genişliği, L ve kanal uzunluğu, W ile ifade edilir. Kanalda akım akışının değişimi için üçüncü terminal olan geçit elektrota bir potansiyel uygulanması gerekir. Kaynak ile savak arasına uygulanan voltaj V_{ds} ile geçit elektrota uygulanan voltaj V_g ile ifade edilir. Kanalda oluşan akım ise V_g 'nin fonksiyonu olan I_{ds} 'dir.

OFET aygıtta iletkenliği oluşturan alan etkisi mekanizmasını anlamak için enerji seviyeleri diyagramını detaylı incelemek gerekir. Isısal enerji dolayısıyla önemsiz miktarda yük taşıyıcısı HOMO'dan LUMO'ya geçiş yapabiliyor olsa da bu yükler akım oluşturmazlar. Şekil 2.17'de OFET'de uygulanan voltajın işaretine bağlı olarak enerji düzeylerinde meydana gelen bükülmeler resmedilmiştir. Bu bükülmeler polimerin p veya n-tipi olmasına bağlı olarak ve de geçit elektrota uygulanan voltaja bağlı olarak yön değiştirir. Şekilde n-tipi (p-tipi) polimer için n-kanallı (p-kanallı) transistör oluşur. Geçit voltajı uygulanmadığı durumda, OS ile kaynak metalinin Fermi enerji seviyesi arasındaki potansiyel enerji bariyeri dolayısıyla, yük taşıyıcılarının enjeksiyonu engellenmiş olur. Yarıiletkende yük taşıyıcısı olmadığı

için kaynak-savak arasında kanal oluşmaz ve transistör bu durumda kapalı (off) konumdadır.

Eğer aygıtta pozitif işaretli geçit potansiyeli uygulanırsa, yarıiletken-dielektrik tabaka arayüzünde elektronlar kümelenir ve Fermi seviyesi yarıiletkenin LUMO'suna doğru bükülür, elektronlar kaynaktan yarıiletkene doğru enjekte olmaya başlarlar. Savak elektrota da pozitif potansiyel uygulandığında yarıiletken tabakada biriken yüklerin çıkarılması sağlanır. Bu durumda, kaynak savak arasında oluşan kanalda akım akmaya başlar, transistör açık (on) konumdadır. Yarıiletken içinde oluşan kanaldan elektron akışının sağlandığı durumda aygıt, n-kanallı transistör denir. Kanalda oluşan bu akım, hem savak hem de geçit voltajına bağlıdır. Akım akışının artışı için kaynak-savak elektrotlar ile yarıiletkenin LUMO seviyesi arasındaki bariyer olabildiğince küçük olmalıdır. Bu sebepten ötürü n-kanallı transistör iletkenliği için düşük iş fonksiyonlu metal seçilmelidir.



Şekil 2.17:Kaynak-savak ile geçit elektrotlar arasındaki polarizasyona göre enerji düzeylerinde meydana gelen bükülme.

İkinci bir durum ise, geçit elektrotuna negatif potansiyel uygulanmasıdır. Bu durumda geçit dielektrik yüzeyinin yakınında yarıiletken içinde holler indüklenmiş olur. Bu kez Fermi seviyesi, yarıiletkenin HOMO seviyesine doğru bükülür. Burada

oluşan kanalda daha iyi akım akışı için yüksek iş fonksiyonlu metal seçilmelidir. Böylece HOMO ile Fermi seviyesi arasındaki enerji seviyeleri farkı azalır, hollerin enjeksiyonu kolaylaşır. Negatif savak voltajı sayesinde de kanaldaki hollerin çıkarılması sağlanır. Kanalda hol akışı sağlanan yarıiletkenli transistör p-kanallı adını alır. Buradan, OS'nin uygulanan geçit voltajının işaretine bağlı olarak alan etkisi iletkenlik ve hem elektron hem de hol iletimi gösterdiği söylenebilir. Fakat bu şekilde bir açıklama tam anlamıyla doğru olmayacaktır. Çünkü gerçekte hem alan etkisi hem de ambipolar davranış aygıtta var olan arayüzlerde (OS/dielectric, metal/OS) meydana gelen, yük taşıyıcı tuzaklarından ve var olan dopantlardan çok fazla etkilenmektedir.

2.2.4.4. Organik Etkili Transistörde Yük Yoğunluğu Dağılımı

Basitçe çalışma rejimini anlamak için, aktif malzemedeki serbest yük dağılımı dolayısıyla n-kanallı OFET örneği kullanılabilir. Eğer omik kontaklar olduğunu ve yük tuzaklarının bulunmadığı ideal bir durum düşünülürse $V_g > 0$ uygulandığında, OS/dielektrik arayüzde serbest elektronlar oluşacaktır. Kaynak-savak arası herhangi bir voltaj farkı olmaksızın, oluşan negatif yük yoğunluğu aktif malzeme içinde düzgün bir dağılım (uniform) gösterecektir. Eğer pozitif V_{ds} uygulanırsa, yarıiletken x kadar uzaklıkta indüklenen yük yoğunluğu (Coulomb/cm²):

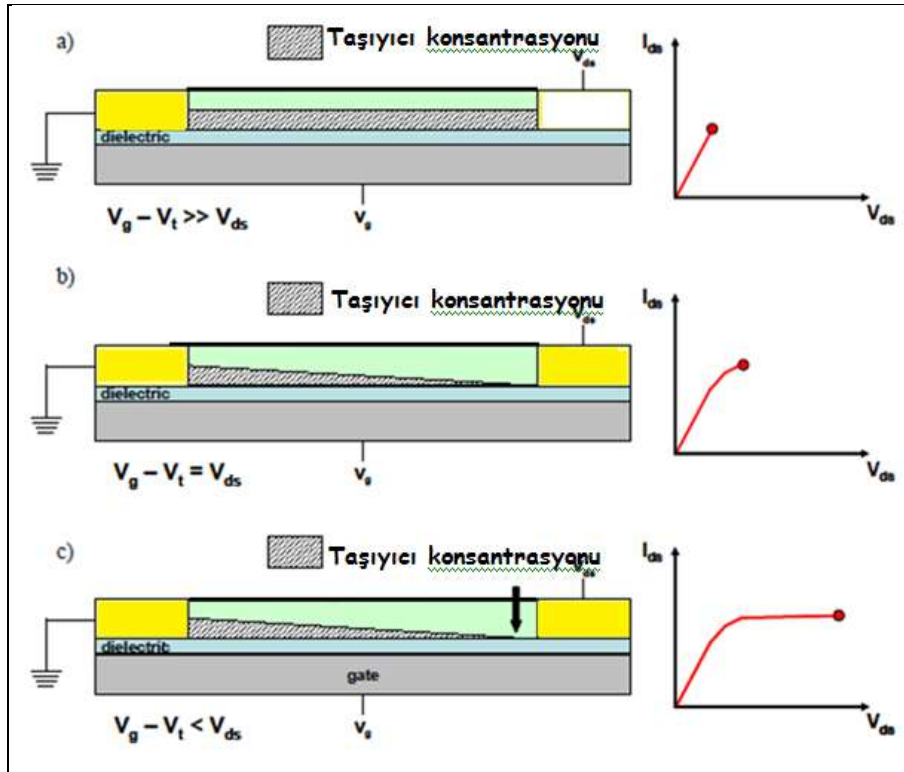
$$q_{ind} = n(x)et = C_i [V_g - V(x)] \quad (2.7)$$

olur. Burada, t, kanaldaki yüklenmiş tabakanın kalınlığı, n(x) ise kanaldaki (cm⁻³) yüklerin yoğunluğudur, e ise elektron yükü ve C_i birim alandaki yalıtkanın kapasitansıdır. x noktasında yük yoğunluğu, aktif malzeme ile geçit arasındaki voltaj farkı ile orantılıdır. Bununla beraber, gerçek durumlar ideallikten uzaktır ve bütün indüklenen yükler hareketli (mobile) değildirler. Film içindeki çok sayıdaki tuzaklar dolayısıyla yükler tuzaklanarak hareketsiz kalırlar (immobilize). Yüklerin hareketi için öncelikle bu tuzak durumlar doldurulur. Böylece kanalda serbest yük yoğunluğu oluşturmak için uygulanması gereken en küçük geçit voltajına eşik voltajı (threshold voltage) denmektedir. Açıkça görülüyor ki n-kanallı OFET'te eşik voltajı sıfırdan

farklıdır. (p-kanallı organik transistör içinde aynı fikir geçerlidir, fakat bu kez yük taşıyıcıları hollerdir, bu nedenle V_t sıfırdan küçüktür). (2.7) denkleminde eşik voltajını eklersek:

$$q_{ind} = n(x)et = C_i [V_g - V_t - V(x)] \quad (2.8)$$

V_t , idealde x 'in fonksiyonu değildir ve $V_{ds} = 0$ ve $V_g > V_t$ kanalda homojen dağılmış yük yoğunluğu var demektir. Küçük bir kaynak-savak voltajı uygulanırsa ($V_{ds} \ll V_g - V_t$) yük yoğunluğunun lineer gradyenti oluşur. OS ve geçit arasında voltaj düşüşü, kaynak yakınında çok büyük olur. $V(x)=0$ ve $V(x)=V_{ds}$ olduğu yerde savak elektrota kıyasla topraklı durumdadır. V_{ds} ile doğrudan orantılı olan kanal boyunca akan akımın olduğu duruma “lineer rejim” denir. Lineer rejim oluşumu gerçekleştiğinde OFET yapısı ve akım voltaj değişimi Şekil 2.18 a)’da tipik bir OFET’te temsili olarak taşıyıcı konsantrasyonuna bağlı olarak değişen kaynak-savakakım-voltaj grafiğinde lineer bölgenin oluşum grafiği görülmektedir.



Şekil 2.18: Alt geçit-alt kontak geometrideki organik alan etkili transistörde taşıyıcı konsantrasyon değişimi ve kaynak savak voltajına karşı akım değişimi.

a) lineer rejim, b) satürasyon oluşumu, c) pinch-off oluşumu.

Eğer kaynak-savak voltajı daha fazla arttırılırsa, geçit elektrot ile savak yakınındaki kanalın bir kısmının olmadığı potansiyel farka sahip bir noktaya ulaşılır. Kanal bu durumda “pinched off” olmuştur. Bu durumda, savak elektrotun hemen yanında yük taşıyıcı tüketilmiş bölge oluşmuştur, çünkü yerel potansiyel $V(x)$ ile V_g eşik voltajından küçüktür. Dar tüketilmiş bölgede sınırlandırılmış uzay yükü (space-charged-limited) satürasyon akımı akabilmektedir. Taşıyıcılar çimdikli (pinch) oldukları noktadan, boşaltılmış bölgedeki kıyaslanabilir yüksek elektrik alanla savak elektrota doğru sürüklenebilirler, Şekil 2.18 b) V_{ds} de daha fazla artış, savak elektrottan çimdiklenmiş (pinch-off) noktasından daha fazla itime yol açar. Bundan dolayı, tüketilmiş bölge genişliğine kıyasla çok daha fazla geniş olmasına karşın kanal uzunluğu yavaşça kısalır. Kaynaktan pinch-off noktasına olan entegre direnç daha fazla veya daha az olur. Bu sebeplerden ötürü pinch-off koşulları ile karşılaşılır, akımdoyuma ulaşır, I_{ds}^{sat} . Matematiksel olarak, $V_{ds}=V_g-V_t$ olduğunda pinch-off oluşur. Şekil 2.18 c)’de taşıyıcı konsantrasyonun savaka doğru çok azaldığı ve tam satürasyonlu pinch-off oluşumu gösterilmiştir.

OFET’in farklı operasyon rejimlerinde akım-voltaj karakteristiği, analitik olarak açıklanabilir. Basitçe kanalın direnç olarak düşünülür ve Ohm Yasası’dan başlanırsa:

$$I = \frac{V}{R} = V \frac{S}{\rho L} \quad (2.9)$$

Burada R sistemin direncidir, ρ öz direnç, L ve S ise direncin uzunluğu ve kesitidir. İletkenlik σ , dirençle ters orantılıdır:

$$I = V \sigma \frac{Wt}{L} \quad (2.10)$$

İletkenliğin genel tanımı kullanılarak, $\sigma = \mu e \bar{n}_{ind}$, e birim yüktür, μ taşıyıcı mobilitesi, $\bar{n}_{ind}$ kanaldaki ortalama taşıyıcı konsantrasyonudur. OFET ‘de kaynak-savak akım akışı için benzer denklemi yazabiliriz.

$$I_{ds} = \frac{W}{L} (\bar{n}_{ind} e t) \mu V_{ds} \quad (2.11)$$

(2.8) denklemini kullanıp, lineer rejimde, V_{ds} 'nin küçük değerleri için, $V(x)$ 'in ortalama değeri $V_{ds} / 2$ (kanalın ortasındaki savak-kaynak voltaj değeri) olacaktır.

$$I_{ds} = \frac{W}{L} C_i \mu \left[(V_g - V_t) - \frac{V_{ds}}{2} \right] V_{ds} \quad (2.12)$$

$$= \frac{W}{L} C_i \mu \left[(V_g - V_t) V_{ds} - \frac{V_{ds}^2}{2} \right] \quad (2.13)$$

Bu “lineer denklem”, I_{ds} nin kaynak-savak ve geçit voltajına bağıllığını ifade eder. Klasik I-V eğrisi bu temele dayanır ve satürasyon denklemi de “çıkış eğrisi” olarak adlandırılır. Standart olarak OFET aygıtta satüre olmuş akımın eğrilerinden oluşan çıkış eğrisi Şekil 2.19 a) 'da görüldüğü gibi olmalıdır.

Aynı denklem daha dikkatli biçimde yazılarak elde edilebilir. Denklem (2.8)'den başlanarak, indüklenen yükler:

$$q_{ind} = n(x) e t = C_i [V_g - V_t - V(x)] \quad (2.14)$$

Yük taşıyıcıları tarafından indüklenen kaynak-savak akımı:

$$I_{ds} = W \mu q_{ind} E_x \quad (2.15)$$

E_x , x noktasındaki elektrik alanıdır. (2.8) ve (2.15) denklemleri kullanılarak

$$E_x = dV / dx \quad I_{ds} dx = W \mu C_i [V_g - V_t - V(x)] dV \quad (2.16)$$

Kaynak-savak akımı için (2.16) denkleminin integralinin alınmasıyla son denklem elde edilebilir: $x=0$ ve $x=L$ (kanal uzunluğu) ve $V(x)=0$ $V(x)=V_{ds}$ kullanılarak:

$$I_{ds} = \frac{W}{L} C_i \mu \left[(V_g - V_t) V_{ds} - \frac{1}{2} V_{ds}^2 \right] \quad (2.17)$$

$V_{ds} \ll V_g$ (lineer rejimde) olduğunda, denklemi basitleştirirsek:

$$I_{ds} = \frac{W}{L} C_i \mu (V_g - V_t) V_{ds} \quad (2.18)$$

Lineer rejimde alan etkili mobilite (μ_{lin}) sabit V_{ds} değerinde, $I_{ds}-V_g$ nin gradyentinden bulunabilir:

$$\mu_{lin} = \frac{\partial I_{ds}}{\partial V_g} \frac{L}{WC_i V_{ds}} \quad (2.19)$$

Sabit V_{ds} korunarak, V_g taranarak (sweeping), “transfer eğrisi” elde edilir. Bu durum Şekil 2.19 b)’de gösterilmiştir. İki tane türetilmiş tanım kullanılarak ($V_g - V_t \gg V_{ds}$), μ_{lin} hesaplanabilir:

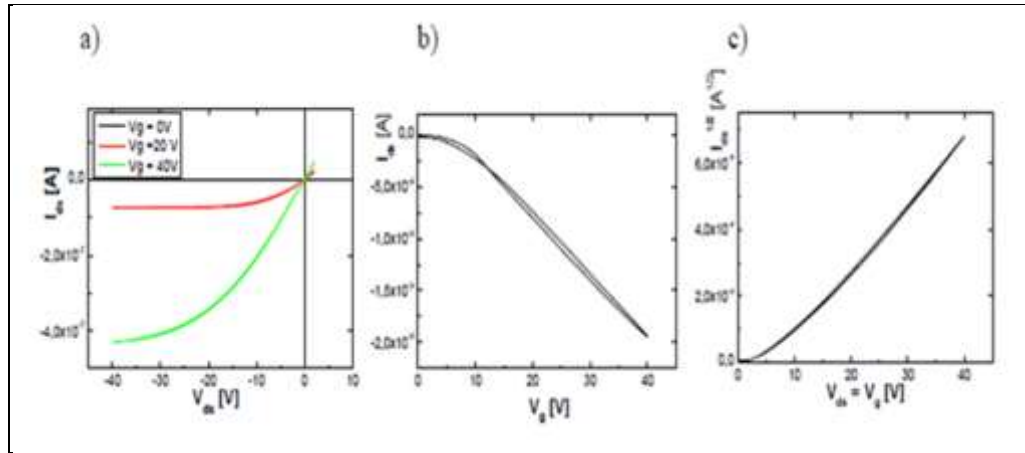
$$g_m = \left. \frac{\partial I_{ds}}{\partial V_g} \right|_{V_{ds}} = \frac{W}{L} C_i \mu_{lin} V_{ds} \quad (2.20)$$

$$g_d = \left. \frac{\partial I_{ds}}{\partial V_g} \right|_{V_g} \approx \frac{W}{L} C_i \mu_{lin} (V_g - V_t) \quad (2.21)$$

g_m ile V_{ds} arasındaki bağıntı veya g_d ile V_g tanımlarından mobilite bulunabilir:

$$\frac{dg_m}{dV_{ds}} = \frac{dg_d}{dV_g} = \frac{W}{L} C_i \mu_{lin} \quad (2.22)$$

$\partial I_{ds} / \partial V_g$ transfer eğrisinde açılal katsayıdır (m). Mobilite, yüksek V_g (quasi-linear olan yerdeki) değeriinde transfer eğrisinin lineer ara değeriinden (interpolation) hesaplanabilir. Öncelikle mobilite elde edilir, eşik voltajı denklem (2.18)'dan kolayca bulunabilir (veya (2.23) denkleminden).



Şekil 2.19: a) p-kanallı organik alan etkili transistörde farklı tip geçit voltajı uygulandığında elde edilen çıkış eğrisi, b) V_{ds} p-kanallı organik alan etkili transistörde -2V da sabit tutularak elde edilen transfer eğrisi, c) p-kanallı organik alan etkili transistörün geometrik eğrisi.

Daha önce de bahsedildiği gibi, $V_{ds} = V_g - V_t$ olduğunda doyum başlar ve kanal pinched olur. Kaynak-savak akımı denklemindeki doyum, Denklem (2.13)'teki doyum şartları yer değiştirilerek elde edilir:

$$I_{ds}^{sat} = \frac{W}{2L} \mu_{sat} C_i (V_g - V_t)^2 \quad (2.23)$$

Aygıt mobilitesi, doyum bölgesinde $(I_{ds}^{sat})^{1/2} - V_g$ grafiğinin lineer kısmının eğiminden hesaplanabilir. Bu oluşan grafiğe “locus curve” denir. Locus curve, savak-geçit voltajı taranırken (sweeping) elde edilen I_{ds} değerlerinden oluşan grafik, Şekil 2.19 c)'de görülmektedir. Bu şartlar altında pinched-off her zaman savak yakınlığında oluşur. Eğer $(I_{ds}^{sat})^{1/2} - V_g$ veya $(I_{ds}^{sat})^{1/2} - V_{ds}$ grafiği çizilirse, verilerin

lineer ara değerleri (interpolation) mobilite değerini ve eşik değerinin verir. (2.23) denkleminin karekökü:

$$\sqrt{I_{ds}^{sat}} = \sqrt{\frac{W}{2L}} \mu_{sat} C_i (V_g - V_t) \quad (2.24)$$

$$m = \sqrt{\frac{W}{2L}} \mu_{sat} C_i \quad \text{ve} \quad q = -\frac{V_t}{m} \quad (2.25)$$

m, lokus eğrisinin ($V_g = V_{ds}$) lineer kısmının açısal katsayısıdır ve q ise x eksenini ile keşiştiği noktadır. Doyum rejiminde mobilite ve de eşik voltajı kolayca hesaplanabilir:

$$\mu_{sat} = \frac{2Lm^2}{WC_i} \quad V_t = -\frac{q}{m} \quad (2.26)$$

Doğrusal ve doyum bölgesinde hesaplanan mobilite değerleri birbirinden farklı sonuçlar verir. Doyum bölgesinde genelde daha büyük sonuçlar alınır. Bunun nedeni doyum bölgesinde iletken kanal direnci, doğrusal bölgeye kıyasla daha büyüktür ve bunun sonucunda kontak direnci doğrusal bölgede daha az kritik durum oluşturur. Buna kıyasla çok iyi enjeksiyon kontaklarına sahip olduğu düşünülen ‘‘ideal aygıtta’’, iki mobilite değeri de aynı olması beklenir.

Organik ince film transistörlerde, literatürdeki çoğu mobilite değerleri satürasyon rejiminden elde edilmiştir, çünkü pratik uygulamalarda Organik İnce Film Transistör (Organic Thin Film Transistor, OTFT), satrasyonda çalışmaktadır ve bu rejim yavaşça ideal olmayan durumuna karşı daha olası sonuç verir. Bunun nedeni, ayrıca satürasyon mobilitesi, tipik olarak alan etkili mobiliteden bir şekilde daha büyük değerdedir. Diğer taraftan lineer rejimde potansiyel ve yük taşıyıcı yoğunluğu kanal boyunca daha homojendir. Böylece fiziksel olarak da mobilite gibi bazı fiziksel parametrelerin elde edilmesinde daha anlamlı sonuçlar sağlar.

İdeal olmayan TFT davranışıyla demek istenen yukarıda bahsedilen denklemler pratikte oluşacak sebepleri içermemesidir. Bu pratik olmayan durumlar denklemlerin ideal olmaması yani, bir takım yaklaşık yapılması ve varsayımlar içermesidir.

- Malzeme içinde ve/veya organik yarıiletken-yalıtkan arayüzünde yük taşıyıcı tuzakları mevcuttur. Bu tuzaklar, serbest yük taşıyıcı akümülayonunu ve iletimini ve sonra da iletkenliğini etkileyecektir. Bu tuzakların asıl etkisi ise sıcaklıkla, dopantlarla ve safsızlıkların varlığında daha güçlü biçimde ortaya çıkmasıdır.
- Malzemedeki düzensiz kristalik bölgeler potansiyel enerji bariyeri oluşturacak tanecik sınırları (grain boundries) oluşumuna yol açacak ve yük taşıyıcıları için tuzaklar bakımından zengin alanların oluşumuna yol açma olasılığı yüksek olacaktır.
- Yük taşıyıcı enjeksiyonu yapan ve normalde omik olan kontaklar, OS'i doplar ve OS'in farklı morfolojiye sahip olmasını indükler veya yüksek direnç ve/veya omik olmayan taşıyıcı enjeksiyonu sağlar. Bu durumda da kanal direnci ile seri oluşturan kontak direnci ile seri oluşturan kontak direncine yol açar. Bu kontak direnci kanal direncinden büyük olmaya başladığında (kısa kanal, yüksek geçit voltajı veya yüksek kontak direnci sebebiyle) ideal davranıştan güçlü biçimde sapma meydana gelecektir.
- Kanal genişliği (W), kanal uzunluğuna (L) kıyasla küçük olduğunda ($W/L < 10$) ideal olmayan transistör davranışı olacak, kanal bölgesi dışında tuhaf akımlar, kanaldaki akıma kıyasla çok büyük olacak ve mobilite belirlenemeyecektir.
- Ortak geçit elektrotlu top kontak TFT ve örneklenmemiş (unpatterned) yarıiletken tabaka, bütün organik yarıiletken film, büyük yerdeğiştirme akımı veya uygulanan geçit voltajı sebebiyle büyük akımlarla sonuçlanan kaynak-savak vasıtasıyla yüklenmeye ihtiyaç duyacaktır. Satürasyon rejiminde ölçüm veya OS'in örneklenmesi tüm bu problemleri beraberinde getirecektir.
- OS'de su, ışık, oksijen ve bias stresi sebebiyle ilave tuzak durumları ve OS'in fazladan doplanmasına neden olacaktır. Yani lineer rejimde yapılan ölçümler, OTFT'deki bias stresi güçlü biçimde azaltacaktır. Sonuçta üretim esnasında oluşacak hatalar, W, L ve C_i değerlerinde hatalı sonuçlar elde edilmesine neden olacak ve böylece doğru olmayan mobilite sonucu verecektir.

2.2.4.5. Depolama Şartlarının Etkisi

Organik yarıiletken tabaka, transistörün geometrisine bağlı olarak; altlık (dielektrik tabaka) veya kaynak-savak metal elektrotları üzerine çeşitli metotlarla (döndürerek kaplama, vakum buharlaştırma, mikrokontakt baskılama, mürekkep püskürtmeli baskılama vb.) kaplanmaktadır. Kullanılan metot, oluşacak yarıiletken ince filmin yapısal özelliklerini ve transistörün verimini etkilemektedir. Aşağıda bu özelliklerin ve yüzey müdahalesinin etkileri açıklanmıştır.

2.2.4.6. Depolama hızı

İnce film depolama metodu organik yarıiletken tabakanın altlık yüzeyi üzerinde nükleasyon yoğunluğunu etkiler. Hızlı depolama, daha büyük nükleasyon yoğunluğu ve küçük ortalama tanecik boyutu (grain size) oluşturur. Safsızlık ve tuzak molekülleri dış ortamdan soğurularak tanecik sınırlarında kümelenir ve zıplama yapacak elektronlar için enerji bariyeri meydana getirecektir. Bu nedenle, filmlerde yüksek mobilite elde etmek için, tanecikler birbiri ile bağlantılı ve boyutları büyük olmalıdır. Bununla beraber yüksek depolama bazen farklı kristalik paketler meydana getirir ve cihaz performansına olumlu etki edebilir.

2.2.4.7. Altlık Yüzeyinin Etkisi

Depolanan yarıiletkenin ince film morfolojisi ve yönelimi altlık yüzeyinden çok etkilenmektedir. Altlık OFET’de genel olarak dielektrik katmandır. OFET’de akım akışı, dielektrik ile yarıiletken arası arayüzden 5 nm uzaklıkta yarıiletken içinde gerçekleşir [Alam et al., 1997]. Bu nedenle organik filmin ilk 5 nm deki morfoloji ve moleküler yönelim OFET’in akım karakterine etki eder. OFET’in iyi bir performans göstermesi seçilen dielektriğe bağlıdır. Farklı dielektrik malzemeleri farklı yüzey özelliğine sahip organik yarıiletken oluşumu anlamına gelir. OFET’lerde kullanılan inorganik dielektriklere örnek olarak SiO_2 , SiN_x , Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_{3+x}$ ve Ta_2O_5 verilebilir [Cui et al., 2003], [Knipp et al., 2004], [Newman et al., 2004], [Salleo et al., 2002]. SiO_2 , SiN_x , Al_2O genel olarak yüksek sıcaklıklarda depolandığından plastik altlıklar için uygun değildirler.

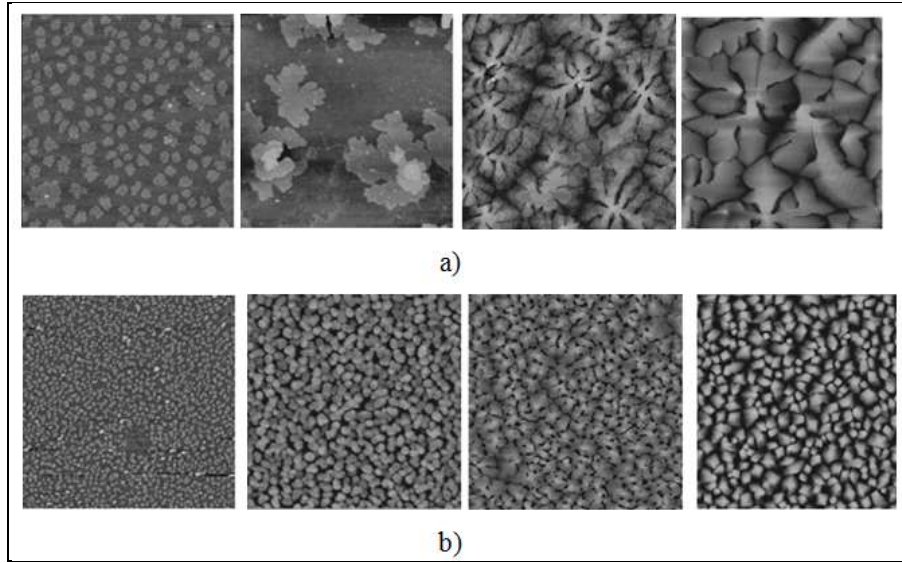
Polimer dielektrik tabakalar, düşük dielektrik sabitine sahip olmalarına karşın, çeşitli yarıiletken polimerler ile verimli transistör performansı sağlamıştır [Drury et al., 1998], [Bao et al., 2002], [Chua et al., 2004]. Bazı polimer dielektrikler: polivinil fenol (polyvinyl phenol), çapraz bağlı polivinil fenol (crosslinked polyvinyl phenol), polistiren (polystyrene), glass resin, polymethyl methacrylate (PMMA) örnek verilebilir [Klauk et al., 2003], [Brown et al., 1995], [Peng et al., 1990].

Düşük yüzey tuzaklanma yoğunluğunun yanı sıra, düşük pürüzlü yüzey, büyük kristalik taneciklerin oluşumu döndürerek kaplama metodu kullanılarak elde edilebilir. Pürüzlü yüzey yüksek nükleasyon yoğunluğuna yol açar. Tek kristal pentacene mikrokristalleri direk olarak PMMA yüzeyinde oluşmuş ve OFET aygıtı yapıldığında $1.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ mobilite değeri elde edilmiştir [Wang et al., 2003].

2.2.4.8. Yüzeyi İyileştirmek için Yapılan Uygulamalar

OFET performansını arttırmak için yüzey üzerine bir takım uygulamalar yapılmaktadır. Seçilen dielektrik malzemenin hacimsel (bulk) özellikleri, dielektrik sabiti ve sızıntı akımını belirlerken, dielektriğin yüzey özellikleri ise performans üzerinde çok önemli etkiye sahiptir. Dielektrik yüzey üzerine kaplanan yarıiletken filmin, daha geniş ve daha düzgün taneciklerini oluşturmak veya moleküllerinin düzgün sıralanması için dielektrik yüzey modifiye edilebilmektedir.

İnorganik dielektrik olan SiO_2 , Hexamethyldisilazane (HMDS) ile modifiye edilerek Si-OH tuzaklarından temizlenmiş olur [Sittinghaus et al., 2000]. Octadecyl trichlorosilane (OTS), ile modifiye edilince Si-OH tuzaklarından temizlemenin yanı sıra aynı zamanda büyük tanecik oluşumunu sağlar ve kristalik düzeni geliştirir [Klauk et al., 2000]. OTS ile modifiye edilmiş pentacene yarıiletkenli OFET aygıtta mobilite $0.6\text{-}2.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ elde edilmiştir [Shtein et al., 2002]. Şekil 2.20’de alumina altlık üzerine depolanmış pentacene filminin sırasıyla soldan sağa doğru kalınlıkları 0.5 nm, 3 nm, 6 nm ve 30 nm olan AFM görüntüleri mevcuttur [Kalb et al., 2004].



Şekil 2.20: Pentasen filminin alumina üzerindeki yüzey görüntüleri. a) kendiliğinden bir araya gelen tabaka ile modifiye edilmemiş, b) kendiliğinden bir araya gelen tabaka ile modifiye edilmiş atomik kuvvet mikroskop görüntüleri.

Düşük akım-voltaj histeresizi için düşük dielektrik sabitli polimer kullanılabilir. Fakat yüksek akım çıkışı ve hızlı anahtarlama aygıt için, yüksek dielektrik sabiti daha uygun düşmektedir. Bu duruma çözüm olarak, yüksek dielektrik sabitli ince dielektrik polimer kullanılmaktadır.

2.2.4.9. Elektrot Yüzeyinin Modifikasyonu

Bazı durumlarda üst kontak geometrili transistörlerde yük enjeksiyonu daha verimli olabilir. Fakat organik yarıiletkenin kaynak ve savak elektrotlar üzerine kaplanması, yarıiletkenin yapısının bozulmasını (degrasyonunu) önlemek açısından önemlidir. Bu nedenle alt-kontak geometri seçilir. Alt kontak geometrili transistörde yüksek mobilite için kaynak ve savak elektrotlarda tanecik büyümesi optimize edilmelidir.

Kaynak ve savak elektrotu olarak altın (Au) metali kullanılmaktadır. Yarıiletken film, Au altlık üzerinde morfolojisi farklıdır ve küçük tanecikler oluşur. Au metalinin yüzeyi kendiliğinden bir araya gelen tabakalar ile iyileştirildiğinde daha büyük tanecikler ve dolayısıyla yüksek mobilite değeri elde edilmektedir [Kymissis et al., 2001]. KBT hem büyük tanecik boyutu sağlar hem de yarıiletkenin dopu olarak yük enjeksiyonunu iyileştirir [Grundlach et al., 2001].

2.2.4.10. Geçit Dielektriğin Rolü

Organik FET'lerin karakteristiği sadece OS'in doğasına bağlı değildir, aynı zamanda enjekte görevindeki elektrotlara ve geçit dielektriğine de bağlıdır. OFET'de pratik olarak dielektrik; geniş ve kolay üretilebilirlik, yüksek kapasitans, yüksek dielektrik kuvvet, yüksek açık/kapalı oranı, düşük histeresise vb. sahip olmalıdır.

Alan etkili transistörlerde, geçit dielektrik ve yarıiletken arasındaki arayüzde gerçekleşen yük kümelenmesi ve yük iletimi çok önemli olaylardır. Bu nedenle dielektrik ve onun arayüzünün özellikleri FET cihazının karakteristiklerinde büyük etkiye sahiptir. Mobilite, eşik voltajı, altesik voltajı değişimi gibi cihaz parametreleri yarıiletkenin doğasına bağlı olmakla birlikte, aynı zamanda dielektrik olarak kullanılan yalıtkanın kimyasal yapısı ve dielektrik özelliklerine de bağlıdır.

Alan etkili transistörde, geçit dielektrik, cihazın en önemli fonksiyonuna sahip kısımdır. Bu dielektrikler, yüksek dielektrik kırılma ve sadece minimum değerde, tuzaklar (traps) gibi davranan safsızlık içerirler ve çevresel olarak kararlı, kolay işlenebilir, önceki ve sonraki üretim safhalarında uyumlu olmalıdır. Kırılma gücünden ziyade, geçit dielektriği dielektrik sabiti ϵ ile karakterize edilir. Kapasitans:

$$C_i = \frac{\epsilon \epsilon_0}{d} \quad (2.27)$$

ile hesap edilir. Burada d , dielektrik kalınlığıdır. Her uygulanan V_g 'de yükler indüklenir. Böylelikle, transistör kanalında belli miktarda yük toplanması için, ya dielektrik kalınlığı azaltılır ya da yüksek dielektrik sabitli malzeme kullanılır.

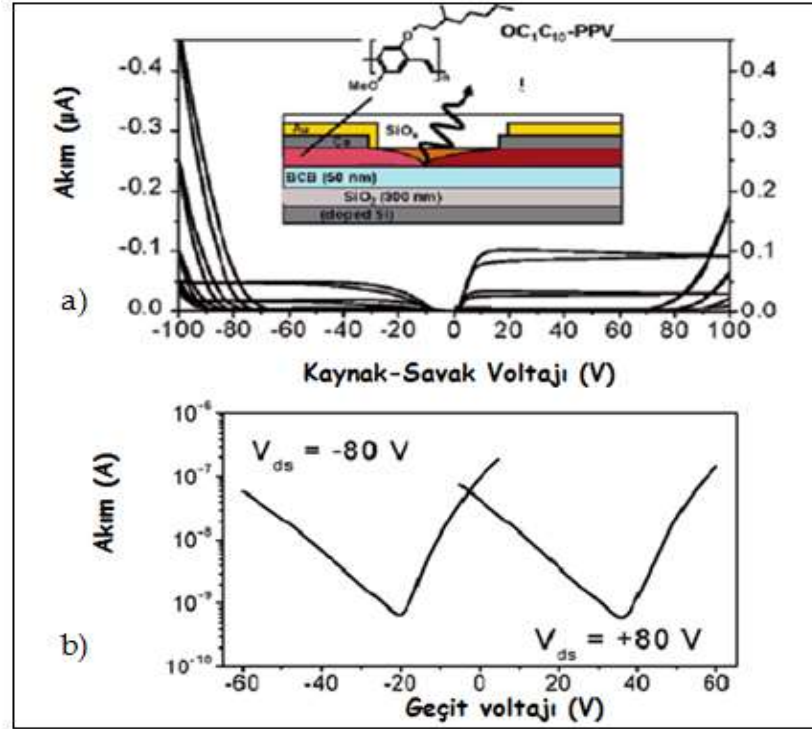
Günümüzde organik yarıiletken çalışmalarında ve testlerinde $\epsilon=3.9$ dielektrik sabitli silisyum üzerine ısısal olarak büyütülmüş silisyum dioksit kullanılmaktadır. Çünkü yüksek kaliteli, oldukça düz üretilebilen SiO_2 yüksek doplu waferler altlık olarak da kullanılabilirler. Yüzeyinde çok sayıda trap durumlar ve dipoller içeren yarıiletken filmin morfolojisini değiştiren, organik transistör performansına etki eden HMDS ve farklı silan gruplarının kendiliğinden bir araya gelen tek tabakaları birçok grup tarafından incelenmiştir.

2.2.5. Işık Yayan Transistörler

Işık Yayan Alan Etkili Transistörler (Organic Light Emitting Field Effect Transistor, OLEFET), geleneksel anahtarlama transistörleri ile OLED'in birbirine entegre edilmesi ile oluşur. Yani farklı elektriksel karakteristiğe sahip OLED ve OFET aygıtları tek bir aygıt fonksiyonuna sahip olur.

OLEFET, organik ışık yayan malzeme verimi ve ömrünü arttırması açısından da fayda sağlayan bir aygıttır. Çünkü OLEFET tek bir geometriye bağlı olan OLED'den farklı olarak farklı harekete geçirici şartlara sahiptir.

OLED'de organik tabakaya dik doğrultuda ışık yayılımı gerçekleşirken OLEFET'de yük iletimi dielektrik/yanıletken arayüzünde düzlem doğrultusunda gerçekleşir. OLEFET'de elektron ve hol mobilitesi OLED'lere kıyasla dört kat daha fazladır. Bu da malzemenin daha uzun ömürlü ve eksiton emisyonunun daha fazla olmasını sağlamaktadır. Ambipolar transistör, kaynak ve savak karşılıklı olarak elektron ve hol enjekte ettiğinde, oluşan kanalda yük taşıyıcılarının rekombinasyonu, polimer tabakadan ışık yayılacaktır. Şekil 2.21'de OLEFET katmanları resmedilmiş ve akım-voltaj eğrileri görülmektedir. Şekil 2.21 a)'da OLEFET katmanları ve tipik I_d-V_d çıkış grafiği hem transistör hem de diyot eğrilerinin ikisini barındıran karma yapıya sahiptir. Şekil 2.21 b)'de I_d-V_g transfer eğrisinde, savak akımına karşı-geçit voltajının V harfine benzer grafiği olduğu görülebilir.



Şekil 2.21: Ambipolar organik alan etkili ışık yayan transistörün çıkış ve transfer karakteristikleri. a) kaynak-savak voltajına karşılık akım eğrisi, b) geçit voltajına karşılık akım eğrisi.

Küçük konjuge molekül ve polimer kullanılarak fotolüminesans ve elektrolüminesans verimi, geleneksel amorf silisyum kullanılarak yapılan ışık yayan alan etkili transistörler (Light Emitting Field Effect Transistor, LFET)’lere kıyasla daha yüksek olur. Organik yapıli aygıtlarda gerçekleşen doğrudan olmayan bant geçişleri, amorf yapıli transistörlerde gerçekleşmez. Birkaç tür LFET vardır:

- p-n eklemli LFET: Aygıt p-kanallı ve n-kanallı malzemeye sahiptir. Hol ve elektronların rekombinasyonu iki bileşenin üst üste geldiği bölgede gerçekleşir.
- Çok bileşenli ambipolar LFET: Ambipolar iletim ve ışık emisyonu aynı zamanda gerçekleşir, böylece elektron ve hol akümülyasyon tabakaları aynı kanalda oluşur.
- Tek-bileşenli ambipolar LFET: Sadece tek polarlı rejimde ışık emisyonu gerçekleşir.

OLEFET’lerin diğ er bir avantajı da yüksek elektrolüminesans kuantum verimine sahiptir. Metal kontak bölgesinde eksitonların sönümlenmesi sorunu

OLEFET'deki üçüncü elektrot olan geçit elektrotu ile akım kontrolü sağlanarak, rekombinasyon bölgesi dengelenir.

İlk OLEFET, tek polariteli p-tipi transistörler kullanılarak gösterilmiştir [Hepp et al., 2003]. Yük iletimi ve yayıcı tabaka olarak tetrasen (tetracene) polikristal film kullanılmıştır. Tetrasenden ışık eldesi, elektron ve hollerin kendiliğinden aktif tabakaya enjekte edildiğini gösterir [Cicoira et al., 2005]. OLEFET 'de ambipolar iletim kullanılır, elektron-hol dengesiyle eksiton rekombinasyonu maksimuma ulaşır. Bunun için geçit elektrot ile yük dengesi sağlanarak kanaldaki rekombinasyon konumu ayarlanır [Freitag et al., 2004]. İlk ambipolar OFET, bulk heteroeklemlı yapıdadır [Rost et al., 2004]. Aktif malzeme olarak PPV türevli poly (2-methoxy-5-(3,7-dimethyloctoxy)-p-phenylenevinylene, OC₁C₁₀-PPV) kullanılarak yapılan ambipolar Işık Yayan Alan Etkili Transistör (Light Emitting Field Effect Transistor, LFET). Uygulanan voltajla kanalda hem elektron hem de holler karşılaşarak ışık yayarlar.

3. KENDİLİĞİNDEN BİR ARAYA GELEN TEK TABAKALAR

3.1. Kendiliğinden Biraraya Gelen Tabakaların Özellikleri

Amfifilik yüzey aktif molekülün arayüzeylerde tutulması olayı kimyada deterjan uygulamalarında çok iyi bilinen bir olaydır. Yüzey aktif molekülün tek moleküler tabakası sulu çözeltilerde köpük ve emülsiyonların kararlılığını artırarak yağ damlaları ve gaz baloncuklarını kararlı duruma getirir. Bunlara ilaveten sıvı-sıvı ve sıvı-buhar arayüzlerindeki tulmanın yanında amfifilik moleküller aynı zamanda sıvı-katı arayüzünde de tutunurlar. Kendiliğinden bir araya gelen tabakalar, bu sıradan yüzey aktif moleküllerden farklı olarak, molekülün son grubu ilgili yüzey üzerine özel etkileşme oluşturacak şekilde oluşmaktadır. Bunun sonucunda, altlık çözeltiden çıkarıldıktan sonra bile kararlı yapıda tek tabaka film oluşur.

Molekül ile altlık arasındaki özel etkileşme sebebiyle ve de çok çeşitli molekül tasarımının yapılabilmesi, polar ve polar olmayan çözücü içinde tutunma olayını mümkün kılar. Böylece sözkonusu yüzeyin özellikleri değiştirilebilir ve kontrol edilebilir. Oluşan bu filmler, homojen ve ince olmasından dolayı, uygulamalarda, model yüzey uygulaması olarak kullanılabilir. Maliyetinin düşük olması, yüzey ıslanabilirliği, yapışabilirlik, kimyasal direnç, biyouyumluluk, fotonlara hassasiyet, sensör gibi uygulamalar için büyük bir kullanım potansiyeline sahiptir. Kendiliğinden bir araya gelen tek tabakalar, moleküler elektronikte son yıllarda üzerinde çok yoğun çalıştığı bir konudur.

Kendiliğinden bir araya gelen moleküllerle ilgili ilk çalışma 1980'lerde Nuzzo ve Allara'nın Au altlık üzerine thiol molekülünün KBT'si, Maoz ve Sagiv 'in oksitlenmiş silisyum yüzeye trichlorosilane molekülünün KBT çalışması ile başlamıştır [Nuzzo and Allara, 1983], [Sagiv, 1980]. Popülaritesi artan KBT çalışmaları üzerine olan çalışmalar günümüzde moleküler elektronik araştırmaları ile beraber devam etmektedir. Film yapısının ve büyüme mekanizmasının anlaşılması için yüzeye duyarlı, taramalı tünelleme mikroskopu, atomik kuvvet mikroskopu, x-ışını foton spektroskopisi gibi deneysel teknikler sıklıkla kullanılmaktadır.

Kendiliğinden bir araya gelen molekülerin oluşturduğu yapıya, monomoleküler tabaka demek de mümkündür. Belirli türdeki moleküllerin bir araya gelerek,

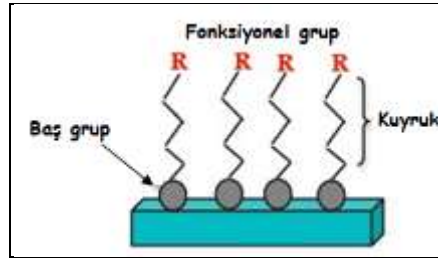
karakteristik özellikleri dolayısıyla, yapılarına uygun yüzey üzerinde kümelenmesi olayına kendiliğinden bir araya gelme (self-assembling) adı verilir ve nanoteknolojinin önemli bir alanıdır.

Kendiliğinden biraraya gelen moleküller temel olarak iki gruptan oluşur, Şekil 3.1’de KBT’lerin altlık yüzeyi ile bağ yapan; baş grup; terminal son grubu meydana getiren, fonksiyonel uç grup olmak üzere temel üç kısmın şematik hali görülmektedir.

- Baş grup (head): Yüzeyle güçlü kimyasal bağ yapar.
- Kuyruk grubu (tail): Bu grup, molekülün gövdesini meydana getiren alkil zinciri ile fonksiyonel son gruptan oluşur.

Kuyruk grubu da iki kısma ayrılır:

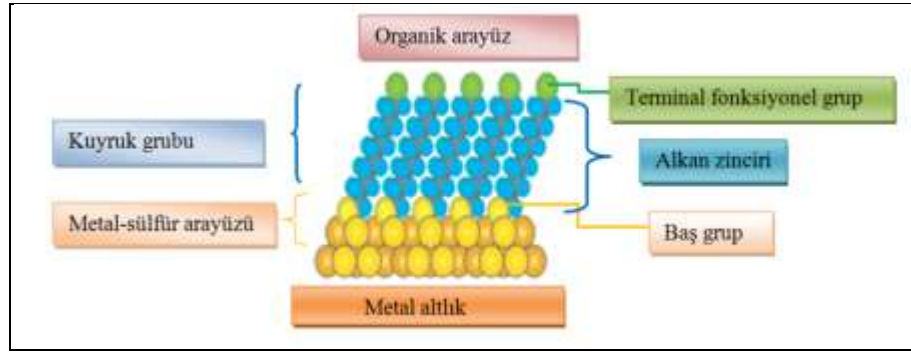
- Alkil Zinciri: $-(CH_2)-$ zincirler arasındaki Van der Waals etkileşmelerinden sorumludur. Düzenli moleküler yapı oluşumuna yardımcı olur.
- Son grup (yüzey grubu, terminal grup): Bu grup, terminal gruptur ve alkil zinciri ile bağlantılıdır. Fonksiyonelleşebilen ($-OH$, $-NH_3$, $-COOH$ ile) gruptur.



Şekil 3.1: Amfifilik moleküllerin organize olmasıyla oluşan kendiliğinden bir araya gelen tabaka yapısı.

KBT, iki boyutlu, hidrofobik kuyruğa sahip olan hidrofilik baş gruplu molekülün, uygun altlık üzerinde (ya buharlaştırma metodu ya da sıvı fazı oluşturularak) kimyasal soğurma ile yüzey üzerinde organize olmuş halidir. Moleküller uygun yüzey ile temas ettiğinde, molekülün baş grubu, yüzeyle kimyasal etkileşmeye girer. Bu süreçte kullanılacak yüzeyin temizliği çok önemlidir. Eğer yüzey üzerinde bir takım katkı ve kirlilikler mevcutsa, bu kirlilikler yüzeyle molekülün etkileşmesine engel olur. Moleküller sürecin başında, çözelti içerisinde

dağınık halde iken işlem süreci sonuna doğru, altlık üzerinde yarıkristalite ya da kristalite yapı meydana getirirler. Molekül yoğunluğu arttıkça, moleküllerin kuyruk grupları da yaklaşacak ve düzenli yapıdaki KBT oluşturmak için etkileşmeye başlayacaktır. Aynı zamanda moleküller, başka etkileşimleri mümkün kılan kimyasal ve fiziksel fonksiyonellik içeren son gruba sahiptir. Aşağıdaki Şekil 3.2’de KBT’nin metal yüzeyler üzerine bağlanan moleküller çizimi verilmiştir. Burada molekül metal altlık ile sülfür grubu etkileşir (sarı yuvarlaklar), mavi renkle gösterilen yapı molekülün alkan zinciri, alkan zincir yapının sülfür kısmını baş grup, yeşil bölge ise terminal fonksiyonel grubu oluşturur. Bu molekül diğer moleküllerle organik bir arayüz de meydana getirebilir.



Şekil 3.2: İdeal yapıda Au (111) yönelimli tek-kristal alkanethiol kendiliğinden bir araya gelen tabakanın şematik gösterimi.

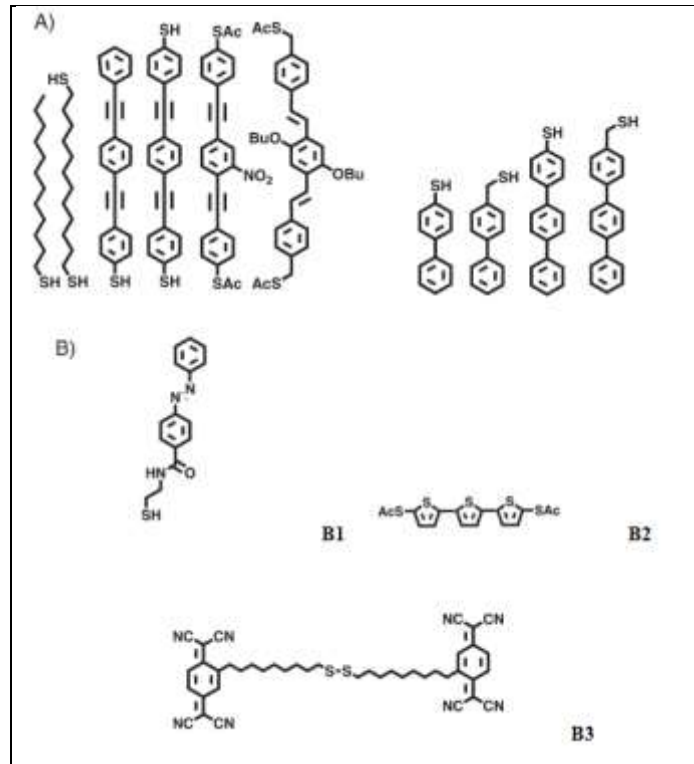
Hidrofilik baş grubu altlık üzerinde toplanıp kümeleşirken, hidrofobik kuyruk grup altlık yüzeyine uzak kalır. Altlık yüzeyinde tek moleküller tabaka oluşana kadar moleküller kapalı paket alanı olarak büyürler. Baş grup ile yüzey arasındaki kuvvetli kimyasal etkileşme sayesinde soğurma molekülleri yüzeye kolayca tutunmuş ve yüzeyin enerjisini azaltmışlardır. Bu bağ ile oluşan film, Langmuir-Blodgett (LB) fiziksel bağla oluşmuş filme kıyasla daha fazla kararlılık sergiler. KBT’nin kendiliğinden düzen oluşturması ve bir araya gelmesi, fonksiyonel son grup ve KBT’nin kararlı yapı sergilemesi, adhezyon, korozyon, lubrikasyon, biyokimyasal duyarlılık gibi yüzey modifikasyonu işlemleri ve yüzey mühendisliği uygulamaları için anahtar rol oynamaktadır.

KBT kullanılacağı alan, molekülün baş grubunun türüne bağlıdır. Tipik olarak baş grup, fonksiyonelleştirilebilen; -OH, -NH₃, -COOH terminal son gruplu alkil zinciriyle bağlantılıdır. Bu fonksiyonel gruplar, oluşacak tek tabakanın yüzey özelliklerinin ıslanabilirliği (wetting) ve arayüz özelliklerini belirler. Kullanılacak altlık çeşitli yapıda olabilir: silisyum ve metal benzeri düzlemsel yüzeyler olabileceği gibi nanoparçacıkların kavisli yüzeylerine de KBT oluşturmak mümkündür. Tablo 3.1’de farklı moleküler yapıların oluşabileceği altlık yüzey malzemelerinin listesi verilmiştir [Sugimura, 2005]. Öncül moleküller ve bunlara uygun altlıkların sınıflandırılması görülmektedir. Genel olarak; organosülfürlerin metal yüzeylere, yağ asitlerinin Ag, Al, Cu gibi metal oksit yüzeylere, fosfonik asitlerin Zr, Ti, Al, Ta gibi metallerinin oksit yüzeylerine, organosilanların cam ve mika dışında Si, Sn, Ge, Zr, Ti gibi oksit yüzeylerle, ITO yüzeye, hidrokarbonların ise hidrojen terminallerden oluşan yüzeylere kaplanabildiği anlaşılmaktadır.

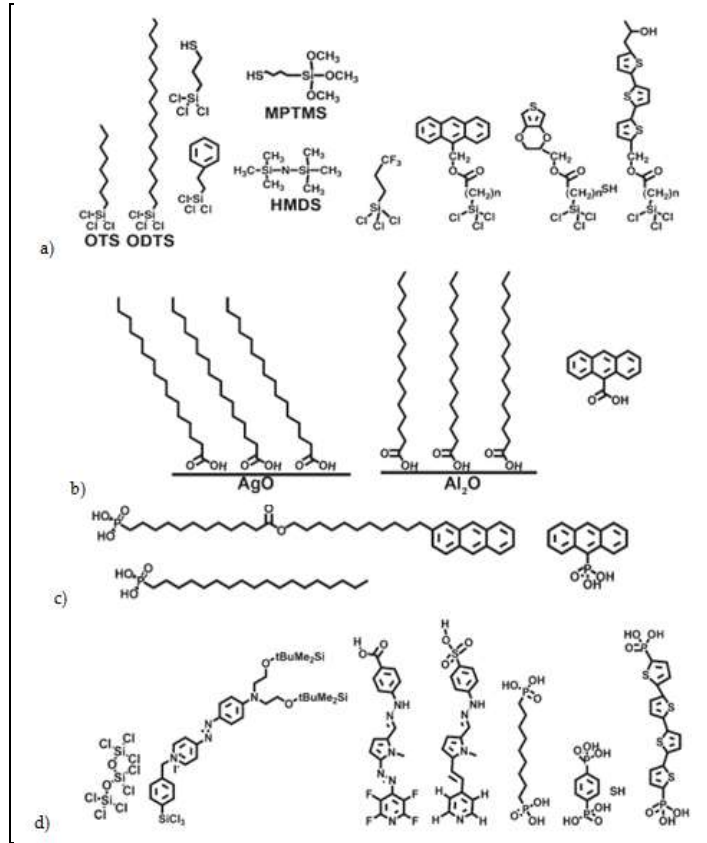
Tablo 3.1: Kendiliğinden bir araya gelen tabaka türleri ve uygulanan yüzeyler.

Öncül moleküller	Altlık malzemesi
Organosülfürler; Alkylthiol; R-SH Dialkyldisulfide; RS-SR' Thioisocyanide; R-SCN etc.	Metaller / Bileşik Yarıiletkenler; Au, Ag, Cu, Pt, Pd, Hg, Fe, GaAs, InP
Yağ Asitleri; R-COOH	Oksitler; Al ₂ O ₃ , AgO, CuO
Fosfonik asit; R- PO ₃ H ₂	Oksitler; ZrO ₂ , TiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Ta ₂ O ₅
Organosilanlar; R-SiX ₃ (X=Cl, OCH ₃ , OC ₂ H ₅)	Oksit; Cam, mika, SiO ₂ , SnO ₂ , GeO ₂ , ZrO ₂ , TiO ₂ , Al ₂ O ₃ , ITO, PZT _∞
Satüre olmamış hidrokarbonlar alken, alkin; R-CH=CH ₂ , R-C≡H Alkoller, aldehytler, R-OH, R-CHO	Silisyum Hidrojen terminalli Si; Si-H Halojen-terminalli Si; Si-X (X=Cl, Br, I)

Literatürde çok yoğun bir şekilde araştırılan moleküller alkanethiollerdir. Alkanethioller, kuyruk bölgesi ya da sırt bölgesi (backbone) alkil zincirinden ((C-C)_n), oluşan, S-H bağı içeren baş grubuna sahiptir. Sülfürün metal yüzeylerle güçlü etkileşmesi sebebiyle, alkanethioller çıplak metal yüzeyde kolayca tutunurlar. Sülfür ile Au arasında yarı kovalent bağ etkileşmesi görülür (45 kcal/mol). Bununla beraber Au soy metaldir (inerttir), fotolitografik metotlar uygulanabilir ve nano/mikroelektro mekanik sistemler için de uygun metal altlık olarak sıkça kullanılmaktadır. Bunların dışındaki diğer bir avantajı, güçlü kimyasal amaçlı kullanılan maddelere karşı da dayanıklılık gösterir. Silan gruplu moleküller genellikle metalik olmayan oksit yüzeyler üzerinde KBT oluştururlar. Şekil 3.3’de genel olarak metal yüzeyler üzerine, Şekil 3.4’de sadece oksit yüzeyler üzerine kaplanabilen moleküllerin yapıları görülmektedir.



Şekil 3.3: Au metali üzerine kaplanabilen bazı moleküler yapı örnekleri. A) mono thioller ve moleküler teller, B) azo B1), thiophene B2), cyanoquino alkanedisulfide B3) fonksiyonel gruplu moleküler tel türleri.



Şekil 3.4: Oksit yüzeyler üzerinde oluşabilen moleküllerin yapıları. a) silanlar, b) karboksil asitler, c) fosfonik asitler, d) çeşitli öncül moleküller.

3.1.1. KBTile Yüzey Modifikasyonu

3.1.1.1. Kendiliğinden Biraraya Gelen Tabakalar ile Kaynak-Savak Elektrotlarının Yüzey Modifikasyonu

Fonksiyonel bir organik transistor için, elektrotlardan iyi bir şekilde yük enjeksiyonu sağlanmalıdır. Bu da elektrotların iş fonksiyonları ile organik yarıiletken arasındaki enerji seviyeleri uyumunu gerektirir ve yük enjeksiyonu için enerji bariyeri azalmış olur.

Organik transistor de, tipik olarak Au, Pd, ITO gibi yüksek iş fonksiyonlu elektrotlar genel olarak, organik malzeme vasıtasıyla hollerin transportu ve enjektisi için, p-kanal OS'ler kullanılmaktadır. OS içine yük enjeksiyonunun geliştirilmesi için elektrot yüzeylerinin KBT ile modifikasyonu ile mümkündür. Örneğin eğer Au elektrot kullanılıyorsa, çeşitli tiyol (thiol) yapıdaki KBT ile elektrotun iş fonksiyonu ayarlanabilir. Bununla birlikte KBT uygulanmış Au altlık üzerine kaplanan OS'in morfolojisi, sadece Au altlığa kaplandığı durumdan oldukça farklıdır. Bu gözlem,

Au/OS arayüzünde yük enjeksiyonunu geliştirmek için, OS'in morfolojisini iyileştirmede kullanılabilir.

3.1.1.2. Dielektrik Yüzey Modifikasyonu

Dielektrik yüzeyin muamelesi organik transistörün performansını artırmada önemli bir yoldur. Çünkü OS tabakada indüklenen çoğu yük taşıyıcısı yarıiletken/dielektrik arayüzünde OS'in ilk 5 nm'sinde tutulur. Yük taşıyıcı iletiminde dielektrik yüzeyin fiziksel ve kimyasal karakteristikleri çok önemli rol oynar. Örneğin SiO₂ yüzeydeki Si-OH grubu elektronlar için tuzak rolündedir. OTS molekülü SiO₂ yüzeyler elektron tuzaklarını azaltır ve çoğunluk yük taşıyıcısı elektron olan n-kanal yarıiletkenin mobilitesini artırır. Buna ilaveten KBT ile dielektrik yüzeyi muamelesi, OS'in nükleasyonuna ve büyümesine katkı sağlar. Örneğin, pentacene yüksek taşıyıcı mobiliteli OS'in mobilitelerinin değişimi hidrofobik KBT ile muamelesine bağlıdır.

3.1.1.3. Aktif Dielektrik Olarak Kendiliğinden Biraraya Gelen Tabakalar

OS'de kullanılacak dielektrik tabaka mümkün olduğunca ince, pinhollerden arınmış ve ideal olarak düşük voltajlarda yüksek dielektrik sabitine sahip olmalıdır. Düzenli tabaka sıkı paket KBT, yüksek kaliteli dielektrik tabaka için oldukça ince yapılabilir. KBT yüksek performanslı düşük voltajlı organik transistör için aktif dielektrik tabaka olarak kullanılabilir.

3.1.2. Kendiliğinden Biraraya Gelen Tabaka ile Arayüz Kontrolü

KBT'ler çeşitli yüzeyler üzerine kendiliğinden oluşan, iki boyutlu yüksek düzene sahip yapılardır. KBT iyi bir yüzey modifikasyonu sağlar ve arayüz bölgesinde çeşitli katılık, uzunluk ve molekülün terminal fonksiyonel grubu vasıtasıyla, yüzeyde oluşturulacak molekülün düzgün dağılımını, paket şeklinde oluşumunu, yönlenimini, polaritesi ve yük yoğunluğuna etki ederek istenilen şekilde ayarlanmasını sağlar.

OFET aygıtta, altlık olarak kullanılan oksit yüzeyler üzerine alkilsilan (alkylsilane) KBT, moleküler platform olarak kullanılır. Özellikle de OS filmlerin, parçacık boyutunu (grain size) etkiler, yük iletimine yardım eder ve yapısal özelliklerine etki ederek, moleküler yönelimi de belirler.

Cho ve arkadaşları kullanılan altlıkların yüzey özelliklerine bağlı olarak, KBT muamele edilmiş, poly (3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT) yarıiletkeninin filminin oluşturulduğu yalıtkan altlığa paralel ve dik olarak iki farklı yönelime sahip olabildiğini göstermişlerdir. Yalıtkan yüzeye göre dik olarak sıralanmış yönelime sahip olan P3HT filminin mobilite değerinde dört kata kadar artış gözlenmiştir. P3HT filminin ilk tabakası ile yalıtkan yüzeyinin oluşturduğu arayüzdeki zincir konformasyonu cihaz performansı açısından çok önemlidir. Çünkü kanal bölgesinde gerçekleşen yük iletimi ilk birkaç P3HT tabakası içerisinde, geçit elektrotta, yalıtkan tabakaya doğru gerçekleştiği düşünülmektedir. NEXAFS (Near-Edge X-Ray Absorbption Fine Structure), atomik kuvvet mikroskobu (Atomic Force Microscopy, AFM), kullanılarak Cho ve arkadaşları, KBT ile modifiye edilmiş yalıtkanın yüzey özelliklerine bağlı olan, yarıiletken-yalıtkan arayüzünde iki farklı konformasyon olduğunu deneysel olarak göstermişlerdir.

Ayrıca OFET aygıtta dielektrik tabaka olarak da kullanılan oksit yüzeyin, özel metotlarla modifiye edilmesinin yarıiletkenin yapısını etkilediği bilinen bir konudur. Alan etkili mobilitayı arttıran faktörlerden biri de yarıiletken ince filmin taneciksel boyuttaki artışının gerçekleşir. Bununla beraber, yüksek moleküler yüzey mobilitesi, su sevmez (hydrophobic substrate) yüzey oluşturulması bu durumun elde edilmesine yardımcı olur.

Önemli miktarda mobilite artışı ve eşikaltı eğrisini azaltmak için, SiO₂ dielektrik üzerine OTS veya diğer türlerde silan kullanılabilir. Küçük moleküler yapıya sahip pentacene, naphthelene, sexithiophene ve copperphthalocyanine bazı OS'ler kullanılarak OFET aygıt yapımı mümkündür.

Vuillaume Grubu ilk kez, KBT dielektrik tabakalı, oligothiophene OS'i kullanarak FET aygıt üretmiştir. Dielektrik tabaka üzerine sadece birkaç nm kalınlığa sahip KBT kaplanarak, üzerine yüksek düzenli alifatik zincirli yüksek sıkı paket yapıda oluşan organik film ile yapılan aygıtta, sızıntı akımının (leakage) değeri oldukça düşük bulunmuştur. Halik grubu, aromatik son gruplu 18-phenoxy-octadecyltrichlorosilane (PhO-OTS) moleküler geçirgenliği azaltmak amacı ile direnç gösterici tabaka olarak yeni bir KBT sentezlemişlerdir. Organik yalıtkan

olarak kullanılan pentacene molekülü ile uyumlu bir şekilde kullanılan KBT ile iyi bir verim elde edilmiştir. Cho ve arkadaşları ise, alkyl zincirli 2.6 nm kalınlıklı KBT kullanarak, çalışma voltajı 2 V altında olan, polimer FET üretmeyi başarmışlardır. Aynı zamanda sıkı paket yapılı docosyltrichlorosilane (DCTS) polimer molekülleri çok sınırlı geçirgenliği olan çok verimli yalıtkan tabaka olduğu bulunmuştur

KBT, aynı zamanda SiO₂ geçit yalıtkanının yük yoğunluğunun kontrolü için de kullanılabilir, çünkü OFET’de yük taşıyıcılarının büyük çoğunluğu yarıiletken-yalıtkan arayüzünde toplanır. Iwasa ve arkadaşlarının çalışmasıfluorine gruplu KBT’intransistör kanalında holleri topladığı, amino gruplu olanı ise elektronları topladığı ortaya konmuştur. Bu özellikler KBT moleküllerinin elektrik dipollerine etkisi gözlenerek ve de kullanılan organik film ile dielektrik üzerine kaplanan KBT yapı arasında gerçekleşen zayıf yük transferi sebebiyle anlaşılır. Bu teknik, çok düşük yoğunluk düzeylerinde kanal yük yoğunluğunun, aynı zamanda eşik (threshold) voltajının kolayca kontrolünü sağlar ve böylece OFET aygıtından verim alınabilir.

4. KENDİLİĞİNDEN BİR ARAYA GELEN YAPILARIN UYGULAMALARI

4.1. Elektrokromik Aygıtlarda Jel İçerisine SWCNT Katkısının Renklenme Süresine Etkisi

Elektrokromik aygıttaki arakatman olan jelin içersine, iletkenliği arttırıcı Tek Tabakalı Karbon Nanotüp (Single Wall Carbon Nanotube, SWCNT) katkılanarak, aygıt performansına etkisi incelenmiştir. Bu çalışmada kullanılan malzemelerden; Boron Florid Etil Eter (Boron Flouoride-Ethyl Ether, BFEE), asetonitril (AN), tiyofen (Thiophene, Th) maddeleri Aldrich firmasından satın alınmıştır. Th, kullanılmadan önce distile edilmiştir. Ethyldioxythiophene (EDOT), propilen karbonat (Propylene Carbonate (PC), tetrabutylammonium tetrafluoraborate (TBAFB), polymethyl methacrylate (PMMA, M_w : 120.000) herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan doğrudan kullanılmıştır. SWCNT, Raman Spektrasına göre % 70-80 saflık aralığında olup Carbolex firmasından satın alınmıştır. SWCNT'ın tipik olarak sicimsi yapıdaki çapı~20 nm, çapı~1.4 nm büyüklüğündedir. ITO kaplanmış cam parçalar Aldrich firmasından alınmış olup direnci 8-12 ohm aralığındadır.

4.1.1. SWCNT Katkılı Elektrokromik Aygıt Elektrotlarının Hazırlanması

Elektrokimyasal deneyler, oda sıcaklığında ve inert Argon gazı ortamında gerçekleştirildi. Elektrokimyasal polimerizasyon ve karakterizasyon CHI 760C potansiyat cihazı ile yapıldı. PTh ve PEDOT'un elektrokimyasal reaksiyonunda, çalışma elektrotu; ITO kaplı cam, karşıt elektrot olarak; platin elektrot ve gümüş tel referans elektrot olarak kullanılmıştır. PEDOT polimer filmini oluşturmak için, 10 mM'lık EDOT çözeltisinde, 0.1 M TBAFB, AN içinde çözülmüştür. Ag/Ag⁺ referans elektrotlu ITO/cam çalışma elektrotu, EDOT çözeltisi içine daldırılarak, 1.3 V elektriksel potansiyel altında PEDOT film 8 s sürede oluşturulmuştur. BFEE çözücüsü, Th monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonunda BFEE monomeri hem iyi çözdüğünden hem de destek elektrolit amacıyla kullanılmıştır. Th film, 10 mM Th/BFEE çözeltisi içine daldırılan ITO/cam elektrot üzerinde, 20 s süreyle 1.9 V

potansiyeli uygulanarak oluşturulmuştur. ITO/cam üzerinde oluşturulan polimer film kalınlıkları, Phe 101 optik elipsometri ile ölçülmüştür.

4.1.2. İletken Elektrolit Jelin Hazırlanması

Bu çalışmada iki farklı aygıt oluşturulmuş ve bunlar için iki ayrı jel karışımı hazırlanmıştır. Bu jellerin kimyasal karışımlarının içeriği ve ağırlıkça karışım oranları aşağıdaki gibidir:

- AN: PC: PMMA: TBAFB (70:20:7:3)
- AN: PC: PMMA: TBAFB (70:20:7:34)+SWCNT(%0.30)

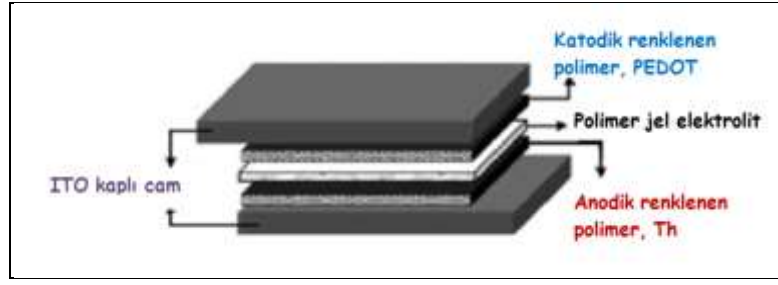
PMMA polimerinin ve diğer jel bileşenlerinin tam olarak çözünebilmesi için yüksek buhar basınçlı çözücü olan AN kullanılmıştır. TBAFB ve SWCNT, hazırlanan jel elektrolit için destekleyici olarak kullanılırken, PC (propylene carbonate) ise jelin plastikleşmesine yardımcı olur. İletken jel şeffaf ve balsı kıvamda olmalıdır. Bunun için öncelikle AN içerisine TBAFB destek çözücüsü eklenir. Daha sonra PMMA ilave edilir. İyi bir karışım eldesi için bir yandan çözeltiye ısıtma işlemi uygulanır ve çözelti manyetik balık yardımıyla kuvvetli bir şekilde karıştırılır. Son olarak karışıma PC eklenerek balsı kıvamda, iletken elektrolit jel elde edilir. SWCNT eklenmiş jel karışımı hazırlarken, SWCNT'nın çözeltideki ağırlık oranı % 0.30'dur ve AN içine TBAFB ile birlikte eklenir.

4.1.3. SWCNT Katkılı Elektrokromik Aygıt ve Spektroelektrokimyası

Bu çalışmada genel aygıt yapısı Şekil 4.1'de verilen, biri referans diğeri ise iletken jel içerisine SWCNT eklenmiş, iki tip aygıt yapılmıştır. Bunlar:

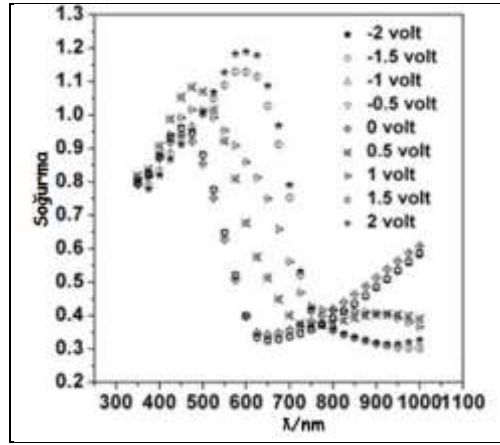
- ITO/PTh/jel elektrolit/PEDOT/ITO
- ITO/PTh/jel elektrolit+SWCNT/PEDOT/ITO

dır.



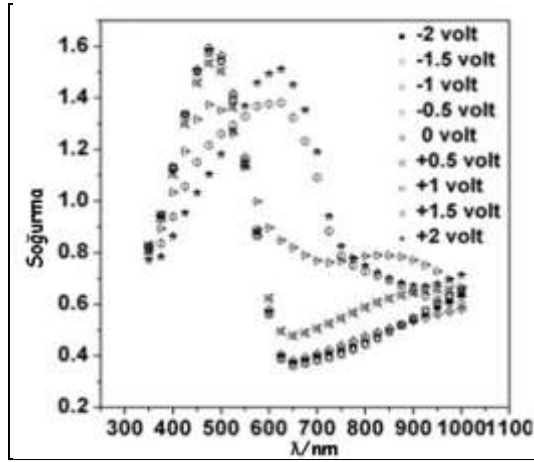
Şekil 4.1: İkili tip elektrokromik aygıtın şematik gösterimi.

Şekil 4.2’de, Perkin Elmer Lambda 30 cihazı ile 0.5 V artışlarla -2 V ile +2 V aralığında UV-Vis soğurma grafiği görülmektedir. Burada PTh film kaplı elektrot anot, PEDOT film oluşturulmuş elektrot tarafı katottur. PTh anodik olarak renklenir, PEDOT ise katodik olarak renklenir. PEDOT, saydam renkte iken, PTh, doğal durumu olan kırmızı renk verir. -2 V değerinde negatif voltajda iken PTh doğal kırmızı renk baskındır, bu aralıkta PEDOT kısmı saydam renktedir. Potansiyel değeri +2 V değerine ulaşırken ve PTh yükseltgenirken bu renk yavaşça kaybolarak, mavi renk almaya başlar.



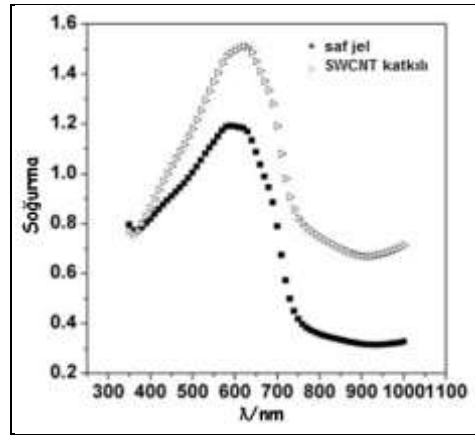
Şekil 4.2: -2 V ve +2 V aralığında doplama yapılmamış jel elektrolitli elektrokromik aygıtın soğurma değerlerinin dağılımı.

Şekil 4.3’de görülen -2 V değerindeki soğurma grafiğinde pik 477 nm civarındadır. Voltaj arttırıldığında soğurma piki yüksek dalga boylarına doğru kayar ve +2 V da PEDOT indirgenirken soğurma piki 590 nm değerinde olur.



Şekil 4.3: -2 V ve +2 V aralığında SWCNT doplu elektrokromik aygıtın soğurma değerlerinin dağılımı.

Şekil 4.4'den açıkça Jel elektrolitin SWCNT katkılı olduğu durumda -2 V daki dalga boyuna bağlı soğurma eğrisindeki pik değeri ile katkılanmamış durumdaki değer aynı olmasına karşın, +2 V'daki soğurma eğrisindeki pik değeri SWCNT etkisi ile 622 nm değerine kaymış olduğu görülmektedir



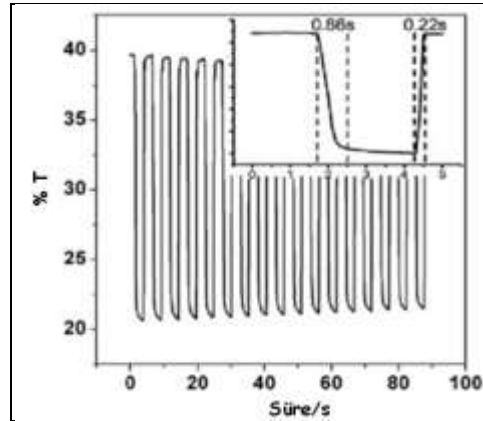
Şekil 4.4:Saf jel ile SWCNT katkılanmış jel kullanılan elektrokromik aygıtın dalga boyuna bağlı soğurma eğrilerinin karşılaştırılması.

İki aygıt kıyaslanırsa buradan +2 V değerindeki soğurma pikindeki kaymanın temel nedeni SWCNT doplanmış jel elektrolitindeki elektronegatifliğin artışı olduğu söylenebilir. Böylece, SWCNT doplu ECD'nın soğurma şiddeti de saf jel ile yapılmış ECD'dan daha yüksek olduğu görülmektedir. Tablo 4.1'de bu oluşan farklılık aynı zamanda Trisitumus renk koordinatları ölçülerek tespit edilmiştir. Burada L, lüminesans, a, netlik, b, satürasyonu ve X, Y renk kordinatlarını vermektedir.

Tablo 4.1: Trisitimus renk kordinatları.

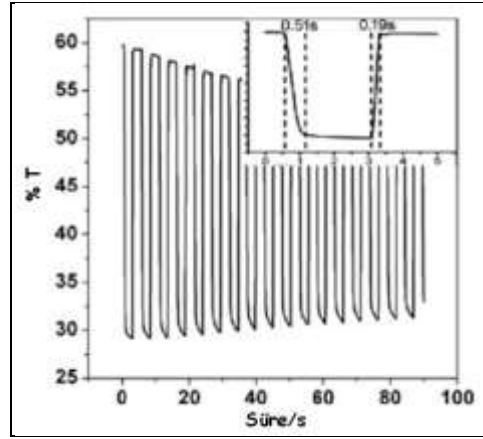
RENK	X	Y	L	a	b
- 2 V	0.520	0.359	99.585	0.327	-0.138
+ 2 V	0.422	0.394	96.347	-14.757	-5.101

ECD aygıtlarda anahtarlama olayı, ekran uygulamaları için önemli bir özelliktir. Şekilde saf-jel ile SWCNT ile katkılanmış jelin anahtarlama süreleri kıyaslanmıştır. Saf jel ile SWCNT katkılı jel aygıtın soğurma pikleri birbirinden farklı olduğu için, hazırlanan aygıtların, SWCNT katkılı olanı 622 nm dalga boylu ve 590 nm saf jel ile yapılan aygıtın dalga boyuna (2 V kare dalga potansiyeli pikten pike olan genişliği 3s periyotludur) göre analiz edilmiştir. Şekil 4.5’de katkılansız jel kullanılan ECD’nin anahtarlama histogramında saf jel ile yapılan ECD’da +2 V’dan -2 V’a olan anahtarlama süresi (kırmızıdan maviye) yaklaşık 0.86 s iken -2V’dan +2V’a anahtarlama süresi (maviden kırmızıya) 0.22 s kadardır,



Şekil 4.5: Saf jel kullanılarak hazırlanan elektrokromik aygıtın -2 V ile +2 V aralığındaki anahtarlama histogramı.

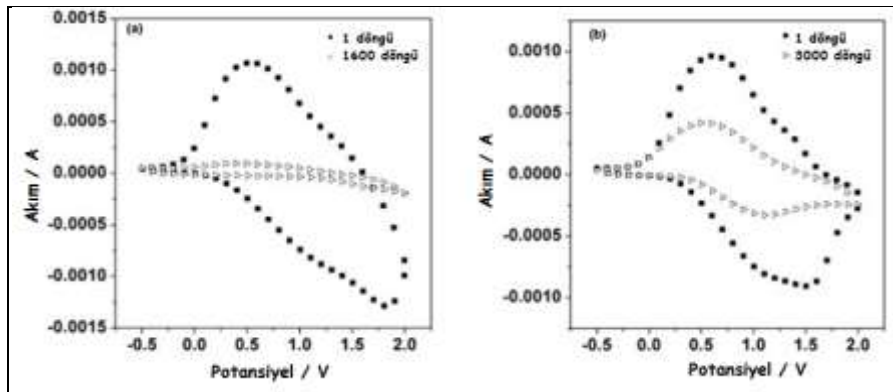
Şekil 4.6’da görülen grafikte, SWCNT katkılı jel ile yapılan ECD’da ise +2 V’dan -2 V’a olan anahtarlama süresi (kırmızıdan maviye) 0.51 s ve -2 V’dan +2 V’a anahtarlama süresi (maviden kırmızıya) 0.19 s olduğu Şekil 4.6’da görülmektedir. Hem saf jel hem de SWCNT’li jel kullanılan ECD’daki optik karşıtlık yaklaşık % 30’dur.



Şekil 4.6: SWCNT katkılı jel kullanılarak hazırlanan elektrokromik aygıtın -2V ile +2V aralığındaki anahtarlama histogramı.

4.1.4. Elektrokromik Aygıtın Kararlılığı

ECD’da kararlılık deneyi çalışması +2 V ile -0.5 V aralığında, 400 mV/s tarama hızı oranı ile yapılmıştır. Şekil 4.7 b)’da CV grafiği görülen SWCNT katkılı ECD için 3000 döngü yapılırken, Şekil 4.7 a)’da CV grafiği görülen saf jel kullanılan ECD’da 1600 döngü yapılmıştır. Buradan, SWCNT katkılı jel kullanılan ECD’daki kararlılık süresinin daha uzun olduğu anlaşılmaktadır. Yani aygıt diğerine kıyasla daha uzun süre çalışmaya devam etmiştir. ECD’ın 1600 döngüde elektronegatifliği kaybolan saf jel ECD’a kıyasla 3000 döngüsü yapılan SWCNT katkılı ECD’ın 3000 döngüden sonra çalışma veriminin düştüğü anlaşılmaktadır. Bu durumun sebebi, SWCNT katkılı jelde, SWCNT ile jel arasında verimli etkileşme ve daha iyi bir elektron delokalizasyonu oluşmasından kaynaklanmıştır. Jel artan elektriksel iletkenliği sayesinde daha iyi bir elektronegatiflik sergilemiştir.



Şekil 4.7: a) katkısız jel için döngü 400 mV/s, b) SWCNT katkılı jel için döngüsel voltametri 400 mV/s.

Bu çalışma ile SWCNT katkılı sandviç yapılı ECD ile ilgi çekici ve verimli sonuçlar elde edilmiştir. Bu çalışma tekrarlanması mümkün olan, verimli sonuçlar elde edilmiş bir deneysel çalışmadır. Bundan önceki Karbon Nanotüp (Carbon Nanotube, CNT) ihtiva eden çalışmaların esin kaynağı olması ile başlanan bu çalışmada SWCNT ile katkılama cihaz performansına pozitif etkide bulunmuştur. Bu da CNT'ün üstün elektriksel özelliğini bir kez daha ispatlamıştır. Bunun yanı sıra SWCNT katkılı jel elektrotlu ECD'da kullanılan thiophene temelli iletken polimerin, elektrodepolamaya uygun olması sebebiyle nanotüplü konfigürasyonundan verim alındığı açıktır [Kösemen vd., 2009]. CNT katkılı jel elektrolit ile yapılan bu çalışma benzer çalışmalarda esin kaynağı olacağı düşünülmektedir.

4.2. Dielektrik Katmanda OTS Kendiliğinden Biraraya Gelen Tabaka ile İyileştirilmesi Yapılmış Organik Alan Etkili Transistör Oluşturma

Organik alan etkili transistörlerde yüksek verim elde etmek için kullanılan yöntemlerden biri de dielektrik ile yarıiletken tabakaların arayüz iyileştirme işlemidir. Bu işlem için KBT kullanılmış ve OFET karakteristiğine olan etkisi incelenmiştir. KBT için OTS molekülünün oluşturulduğu oksitlenmiş silisyum yüzey kullanılmıştır. OTS, aynı zamanda polimer/küçük moleküllerden oluşan tabakalarla da oldukça uyumlu bir malzemedir. KBT, daldırma, organik buharlaştırma ve döndürerek kaplama gibi çeşitli metotlarla kaplanabilmektedir.

OTS ile iyileştirilen OFET aygıtı, BG-BC şeklinde geometriye sahiptir. Kanalı oluşturan P3HT için, 1,2 dichlorobenzene ile polimer çözeltisi hazırlanır. Yalıtkan dielektrik tabaka olarak da PMMA polimerik ince filmi oluşturulur. Kaynak ve savak olan elektrotlar Au (30 nm)'dan oluşup ısısal buharlaştırma metoduyla kaplanır. Ayrıca Au elektrotun yüzeyde iyi tutunması için ara katman olarak 5 nm kalınlıklı kalsiyum metali kullanılır.

4.2.1. Silisyum Altlıkların Hazırlanması

OFET aygıtında dielektrik yalıtkan olarak da kullanılan SiO₂ alt tabakasının temizliği klasik yöntemle (wet/chemical cleaning) yapılır.

Öncelikle SiO₂ numuneler 1x1 cm²'lik boyutunda kesilir. Uygun ölçülerde kesilmiş silisyum yüzeylerinin yağ, toz gibi birtakım kirlilikler ile parçaların kesimi esnasında yüzeye gelen ufak kırıntı ve tozlardan arındırılması gerekir. Bunun için öncelikle yüzeydeki tozlar argon gazı ile üflenerek uzaklaştırılır ve bir süre saf su içinde titreştirilir. İlk olarak kimyasal (ıslak) temizleme metodu kullanılır. Bunun için aseton, ethanol, isopropanol gibi çeşitli solventlerle 10'ar dakika ultrasonik banyoda titreştirilir. Numuneler hemen kullanılmayacaksa saf su içerisinde bırakılmalıdır. Aksi takdirde hava ortamından gelen ve diğer organik kirlilikler yüzeye kolayca tutunarak safsızlık meydana getireceklerdir. Safsızlık ve kirliliklerin yüzeyde bulunması, yüzey üzerinde KBT oluşumunu engelleyecek ve de elektronlar için tuzak yapı meydana getireceklerdir. Bu nedenlerden dolayı alttaban ve diğer katmanların yüzey temizliğine çok dikkat edilmelidir.

4.2.2. Temizleme İşlemleri

4.2.2.1. Doğal Oksit Tabakanın Kaldırılması

Silisyum altlık, oksijen içeren veya nemli bir ortamda uzun süre kaldığı zaman yüzey üzerinde 2-5 nm inceliğinde doğal olarak bir oksit tabaka oluşur. Bu altlıkların oksijenle reaksiyona girdiği süre arttıkça oluşan oksit tabaka kalınlığı da artar. Doğal oksit katman yüzeyde homojen değildir, yüzeyin farklı bölgelerinde kalınlıkları da farklı olur. Bu nedenle ilk olarak bu okside tabaka kaldırılır (etching). Oksit tabakanın kaldırılması için, seyreltik hidroflorik (HF) asit kullanılır. HF çok tehlikeli bir asit olduğundan kullanımı sırasında dikkatli olunmalıdır, kuvvetli çekim gücüne sahip bir çeker ocak altında çalışılmalıdır. Silisyum parçaların oksitten arındırılması işleminde, yüzeyler HF buharında sadece oda sıcaklığında 30 s - 1 dakika kadar kısa bir süre tutmak bile yeterli olabilmektedir. Oksit tabaka kaldırıldıktan sonra PH değeri 5-6 olana kadar saf su ile iyice yıkanmalıdır.

Doğal oksit ince tabaka seyreltik HF ile kaldırıldıktan sonra pirana (sülfirik asit: hidrojen peroksit) (3:1) çözeltisi içinde atılır, 30 dakika beklenir. Burada en önemli nokta, bu çözeltinin bir uzman tarafından dikkatli şekilde hazırlamasıdır. Bu işlem sonucunda yüzey Hidroksil (-OH) bakımından zenginleşmiş olacaktır. Daha sonra bol saf su ile yıkanıp, başka saf su dolu bir beher içinde 10-20'şer dakika kullanana kadar bırakılmalıdır. Kullanılacağı zamanlarda saf sudan çıkarılıp, argon gazı ile kurutulur. Numuneler temizlendikten sonra açık havada bırakılmamalıdır. Hava ile temas olmaması için argon ortamında bir petri kabı içerisinde muhafaza edilerek kirliliklerin yüzeyde tutunması önlenir. Bunun için kapalı eldivenli kutu sistemi içinde veya temiz oda ortamında çalışma yapıldığında daha iyi verimli sonuçlar alınabilir.

4.2.2.2. RCA ile Temizleme

RCA olarak bilinen temizleme metodu, 1960'lı yıllarda Werner Kern tarafından RCA laboratuvarında geliştirilmiş RCA-1 veya diğer adı standart temizleme (SC-1) olan, silisyum altlıklar üzerinden organik kirlilikleri arındırmada kullanılan bir metottur. İlk uygulama yüzeydeki mevcut katkılardan temizleme işlemi yani

oksidatif tutunmalardan arındırma işlemidir. $H_2O:NH_4OH:H_2O_2$ (RCA-1), yüzeydeki ince okside tabaka ortadan kalkar, istenilen saf silisyum yüzey elde edilir. İkinci işlem (SC-2) $H_2O:HCl:H_2O_2$ ile daha ileri bir temizlik yapılır. Toplam temizleme işlemi 30 dakika ile 1 saat süre alır. Oksit tabakanın HF ile kaldırılması işleminde son işlem olarak saf su ile yıkama yapılır. Bu nedenle bir miktar oksijen yüzeyde tutunabilir. Bu durumu önlemek amacıyla başka bir temizleme metodu olan RCA temizliği kullanılabilir. RCA temizleme yönteminin aşamaları aşağıda anlatılmıştır.

- RCA 1

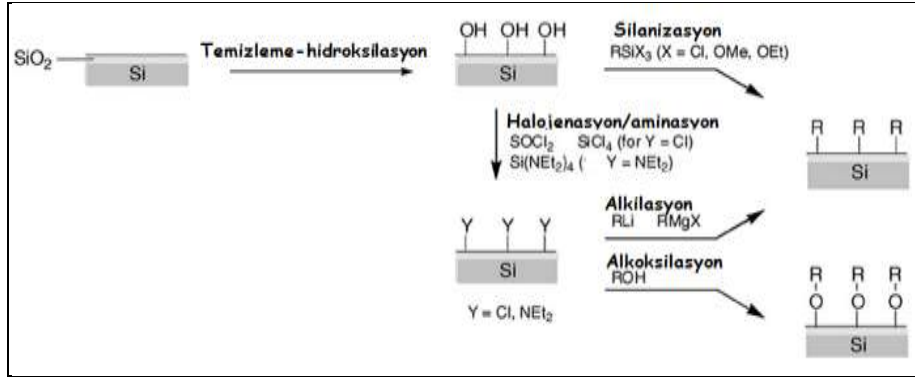
Amonyum hidroksit ve hidrojen peroksit seyreltik çözeltisinden oluşur. Bu karışıma bazik piranha karışımı da denir ve organik kirlilikleri tamamen yüzeyden temizler. $NH_4OH:H_2O_2$: DI su (18.2 ohm.cm) ve (1:1:5) oranında karıştırılmalıdır ve çözelti 70°C de olmalıdır.

- RCA 2

Seyreltilmiş hidroklorik asit ve hidrojen peroksit çözeltisidir. Yüzey üzerinden iyonik olan tüm katkıları temizlemede kullanılır. $HCl:H_2O_2$: DI su (1:1:6) oranında karıştırılmalıdır, çözelti 70°C- 80°C olması sağlanmalıdır. Her bir altlık 20 dakika bu çözelti içinde bekletilip, işlemten sonra bol saf su ile arındırılmalıdır. Şekil 4.8’de bu durum özetle SiO_2 yüzeyi oksit tabakadan arındırmak ve yüzeydeki organik kalıntılardan temizlemek için sırasıyla:

- H_2SO_4/H_2O_2 (2:1) 70°C 10 dak, deiyonize su
- $NH_4OH/H_2O_2/DI$ su (1:1:5) 70°C 10 dak, deiyonize su
- HF/DI (1:20), 10 dak, deiyonize su
- $HCl/H_2O_2/DI$ su 1:1:6, deiyonize su

işlemleri uygulanır.



Şekil 4.8: Doğal SiO₂ yüzeylerde temizlik aşamaları.

4.2.3. Silanizasyon İşlemi

OFET yapımında, arayüz iyileştirmesi amacıyla, OTS molekülü ile silisyum (doğal oksit) ve silisyum dioksit (SiO₂) üzerinde döndürerek kaplama metodu ile KBT oluşturulur.

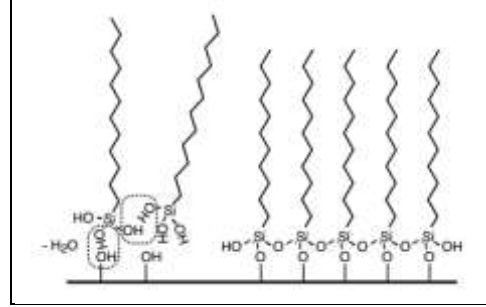
Herhangi bir temizlik işlemi geçirmemiş SiO₂ yüzeyi üzerinde pek çok tuzaklar mevcuttur. Oksit yüzeyler için uygun molekül olan OTS, aynı zamanda organik/polimer moleküllerinin iletkenlik doğrultusunda düzgün olarak dizilmesini sağlamaktadır. OTS'in sulu çözeltisi hazırlanarak döndürerek kaplama metodu ile kaplandıktan sonra asit/baz buharına maruz bırakılarak düzgün KBT oluşumu sağlanır. Şekil 4.9'da görülen el yapımı, bilgisayar fanı kullanılarak bir karton kutuda oluşturulan DYFO cihazı OTS KBT ve polimerlerin kaplanmasında kullanılmaktadır.



Şekil 4.9: Bilgisayar fanı kullanılarak yapılan döndürme yöntemi ile film oluşturma cihazı.

DYFO metotunda kullanılacak OTS KBT çözelti derişiminin değeri, yüzeyde kristalik yapı oluşması açısından çok önemlidir. Zhenan Bao ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, OFET cihazında yüksek verim eldesi için çok düzgün yapıda kristalik alkilsilan KBT oluşumu için dikkat edilmesi gereken şartlar tespit edilmiştir

[Bao et al., 2009]. Alkilsilan KBT çözeltisi hazırlanırken, kullanılacak çözücünün dielektrik sabitinin değeri önemlidir. Bu nedenle çözücü seçimine dikkat edilmelidir, çünkü seçilen çözücü, yüzeyde düzgün tek tabaka oluşumuna ve molekülün kendi içerisinde polimerleşmesine etki etmektedir. Çözücü apolar karakterli ve dielektrik sabiti 3-5 F/m aralığında olmalıdır. Bunun için polimerleşmemiş bir OTMS KBT oluşumu için trikloretilen (trichloroethylene, TCE) ($\epsilon=3.42$) kullanılabilir.



Şekil 4.10: Üçlü fonksiyonel gruba sahip organosilan moleküllerinin kendiliğinden biraraya gelen tabaka oluşturması.

Şekil 4.10’de yüzeyde aktif hidroksil gruplarına bağlanan OTS molekülünün düzgün dizilimi şekledilmiştir. İdeal bir durum olan bu bağlanma şekli, dış ortam şartları sebebiyle düzgün olarak gerçekleşmemektedir.

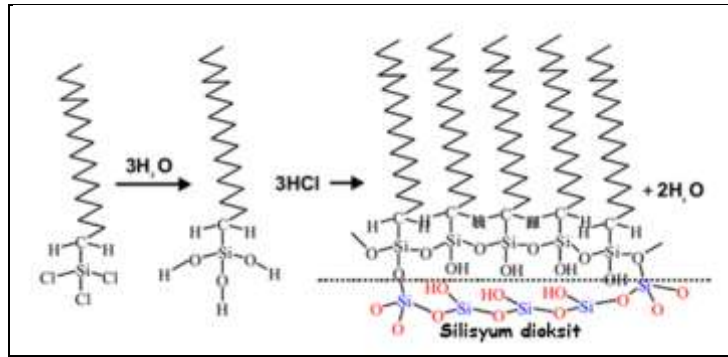
Çözücü etkisinin yanı sıra silan derişimi de kaliteli KBT oluşumu için kritik bir öneme sahiptir. Derişimi seyreltik çözelti (<1 mM) hazırlandığında tamamlanmamış ve minik ayrılmış adacıklar şeklinde tek tabaka oluşumu meydana gelir. Eğer yüksek derişimli silan kullanılırsa (>5 mM), bu kez de tek tabaka yerinde çok tabakalı yapı elde edilir.

DYFO’da dönme hızı da tek tabaka oluşumunda etkilidir. 3000 rpm değeri iyi netice almak için yeterlidir. Döndürerek kaplama işleminden sonra tek tabaka oluşumunun tamamlanması ve yüzeye sıkı bağla bağlanması için asit/baz buharında 10 saat kadar maruz kalması gerekir. Zhenan Bao ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada OTMS molekülün yüzey yapısı optimize edildiğinde oldukça düzgün ve pürüzlülük değeri, 25 mikrometre karelik alanda, 0.1-0.2 değeri civarında olduğu bulunmuştur. Bu teknikle, diğer buharlaştırma veya çözeltiye daldırılarak hazırlanan KBT’ye kıyasla daha düzgün yüzey elde edilmiştir [Bao et al., 2009].

4.2.4. OTS Kendiliğinden Biraraya Gelen Tabaka Kaplama

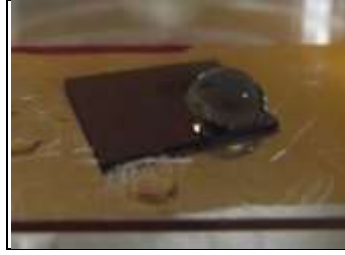
Silanizasyon işlemi ile yüzeyde daha az polar arayüz oluşur, daha düzenli yapı meydana gelir ve polikristal ile amorf yapılarıdaki düzensizlik azalır. Böylece cihazın yük taşıyıcı mobilitesi artar ve eşik voltajı azalır. Aynı zamanda daha düzgün yüzey ve birkaç nm'lik tabakalar elde edilir ve de istenmeyen sızıntı akımını azaltılır.

Şekil 4.11'deki gösterimdeki gibi, silan uç gruplarının (-Cl) oksit yüzeyle güçlü kovalent bağ yapması için yüzeydeki hidroksil (-OH) grupları ile biraraya gelerek -OH grubu ile yer değiştirmesi gerekmektedir.



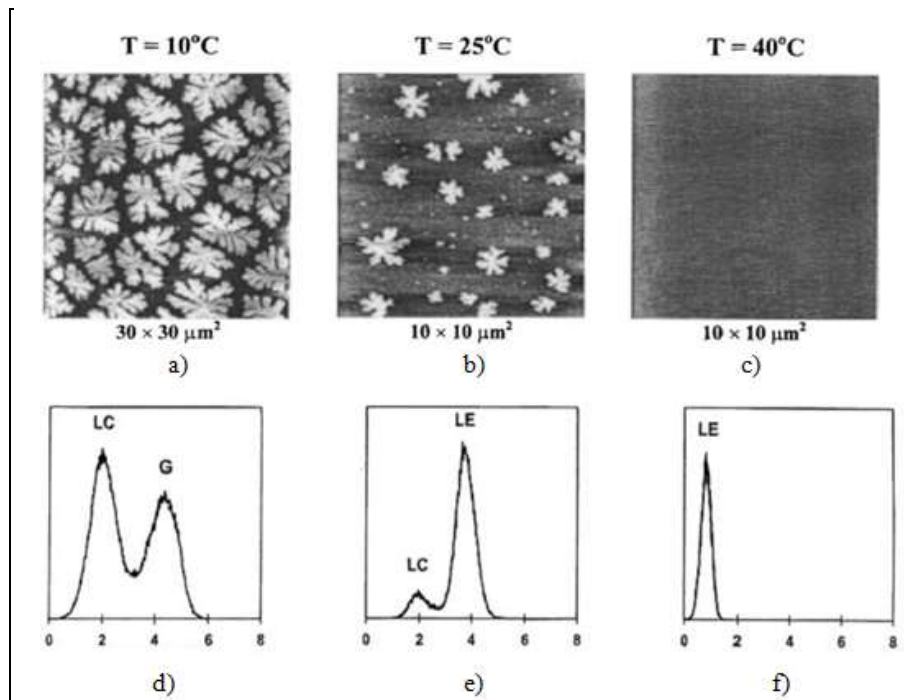
Şekil 4.11: SiO₂ üzerinde OTS molekülünün oluşum reaksiyon şeması.

OTS, inorganik yüzeydeki hidroksil (-OH) grupları ile reaksiyona girer ve KBT oluşturur. OTS KBT, yüzeyde asidik grupları azaltarak, bunların yerine polar olmayan hidrokarbonlarla yer değiştirirler. SiO₂ yüzeyin OTS ile reaksiyonu sonucu, metil gruplu KBT elde edilir ve böylece SiO₂ yüzey hidrofobik hale gelir. Reaksiyonun ilk basamağında triklorosilanın hidrolizi ile trihidroksisilan oluşur. Sonra, molekül yüzeyde soğurulur (adsorbe), böylece silanol grubu ve hidrojen arasında ve de silanoller arasında bağ oluşur. Son aşamada, hidroksil grubun kondensasyonudur ve kovalent bağlı yapı meydana gelir. Burada anahtar parametre reaksiyondaki su miktarıdır. Eğer reaksiyonda aşırı su varsa, hidroksisilanlar yüzeye tutunmadan polimerize olurlar. Tersine durum oluşursa yani ortamda yeterli miktarda su bulunmazsa triklorosilanlar hidrolize olamazlar. Silisyum alttaban üzerinde oluşan OTS KBT zincirleri lineer olarak sıkı paket oluşturur. Bu zincirler, silisyum atomlarına bağlanarak yüzey normali yönünde dizilirler ve güçlü yerel (lateral) etkileşmelerle moleküller arası etkileşmelerle yüzeye tutunurlar. Yüzeyde dizilen OTS molekülünün yüksekliği 2.5 nm civarındadır.



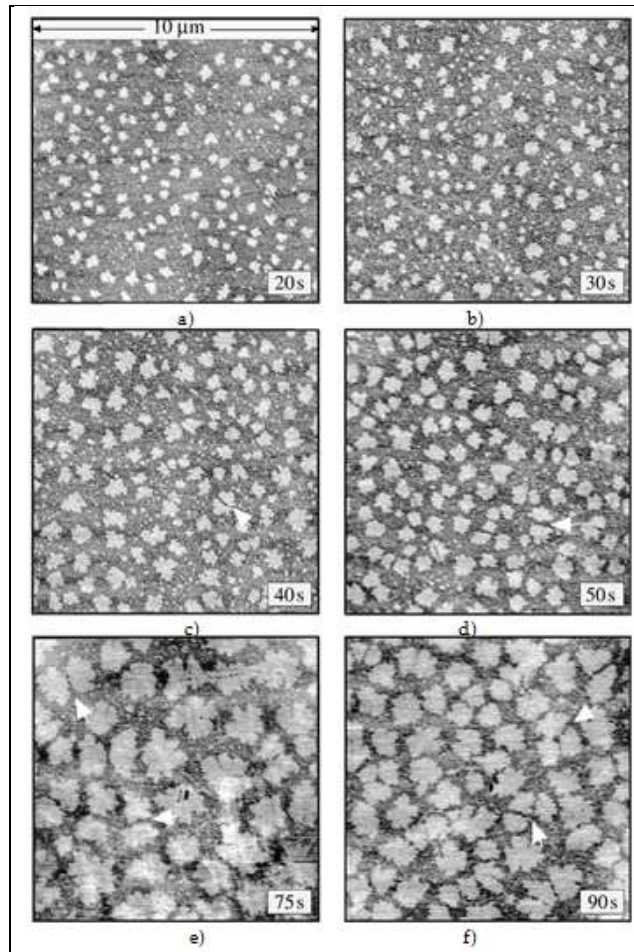
Şekil 4.12: Temizlenmiş SiO_2 yüzeydeki OTS kendiliğinden bir araya gelen tabakanın oluşturduğu hidrofobik yüzeyde su damlasının aldığı şekil.

Yüzeyde KBT oluştuğuna dair ilk gözlem küçük bir su damlası damlatılarak yapılabilir. KBT kaplı numune üzerine mikro ölçekte su damlatıldığında, su damlası küre şekline çok yakın bir geometrik yapı kazanır. Şekil 4.12 hidrofobik yüzey oluştuğunu ispatlayan bu fotoğrafta, SiO_2 yüzeye mikro ölçekte su damlatılmış ve küresel şekle yakın olduğu gözle görülebilmektedir. OTS kaplanmış silisyum yüzeydeki mikro ölçekteki küçük su damlası oldukça küresel şekle sahiptir. Bu tür bir yapılaşma için çok iyi temizlenmiş ve hidroksil bakımından zenginleştirilmiş okside yüzey gerekmektedir.



Şekil 4.13: OTS kendiliğinden bir araya gelen tabakanın SiO_2 tabaka üzerindeki atomik kuvvet mikroskop görüntüleri. a) 10°C , b) 25°C , c) 40°C 'de yüzey görüntüleri, d) 10°C , e) 25°C , f) 40°C 'de yükseklik dağılımları.

Dış ortam koşullarında çok temiz yüzey elde etmek çok zor olsa da kirlilikleri olabildiğince elimine etmek için RCA temizlik metotları her bir altlık için ayrı ayrı uygulanarak silan gruplu KBT kaplama işlemi çalışması yapılır. Şekil 4.13’de SiO_2 ’in 2 mM’lık çözelti içerisinde (hexadecane-tetrachloride çözücülerinin karışımı) 30 s kaldığında, 10°C , 25°C ve 40°C sıcaklık uygulandığında yüzeyinde oluşan OTS molekülünün AFM görüntüleri mevcuttur. Aynı zamanda oluşum aşamalarındaki yükseklik dağılımı gösterilmiştir [Carraro et al., 1998]. Bu durum grain size’ları büyük olan yapılar için kritik sıcaklık ve derişim gerektiğini göstermektedir. Şekil 4.14’de görülen, Balgar ve arkadaşlarının 2003 yılındaki AFM çalışmaları da 5 mM’lık, az miktarda su barındıran OTS/toluene çözeltisinden oksitlenmiş Si (100) üzerinde oluşturulan KBT’nin büyüme kinetiği özellikleri AFM ile incelenmiştir [Balgar et al., 2003].

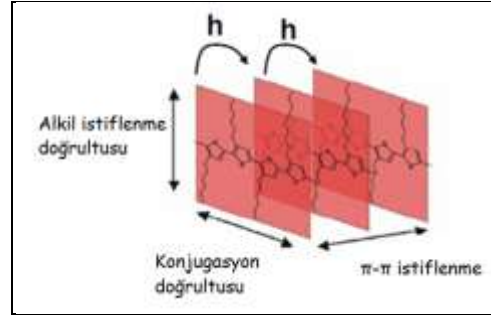


Şekil 4.14: Toluene içerisinde taze hazırlanmış 5 mM OTS çözeltisinin oksitlenmiş Si altlık üzerindeki atomik kuvvet mikroskopi görüntüsü. a) 20 s, b) 30 s, c) 40 s, d) 50 s, e) 75 s, f) 90 s süreyle çözelti içinde bekletilen altlık yüzeylerinin atomik kuvvet mikroskopi görüntüleri.

5 mM olarak hazırlanan (hexadecane-chloroform karışımı) OTS çözeltisi ile her bir SiO_2 altlık döndürerek kaplama işlemi DYFO cihazında, dış ortamda, 3000 rpm hızla, 30 s boyunca uygulanır ve 15 saat boyunca kapalı cam petri kabı içinde NH_4OH buharına maruz bırakılır. Bu süre sonunda SiO_2 numuneler toluene içinde 10 dakika ultrasonik banyoda titreştirilir. Bu işlemin amacı yüzeye bağlanmamış veya polimerleşmiş moleküllerin yüzeyden uzaklaştırmaktır.

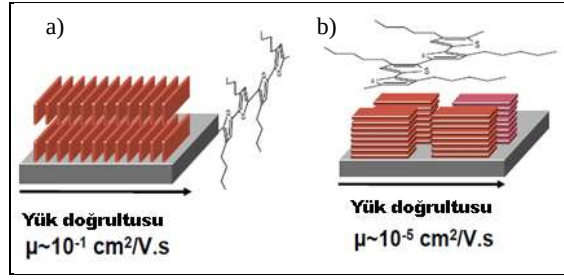
4.2.5. Yarıiletken Polimer İnce Film Oluşumu

P3HT, çeşitli türdeki yarıiletkenler arasında en çok çalışılan, ticari olarak elde edilebilen ve yüksek mobilite değerine sahip polimerdir. OFET aygıtta yüksek verim sağlamasına karşın atmosferik şartlara karşı oldukça duyarlıdır. P3HT'nin elektriksel özellikleri, kaplandığı yüzeye yapılacak işlemlerden oldukça fazla etkilenmektedir.



Şekil 4.15: P3HT polimerlerinin altlık üzerinde dizilimi.

Bu müdahalelerden biri dielektrik tabaka üzerine, KBT kaplamaktır. Şekil 4.15'de P3HT polimerinin konjugasyon ve istiflenme doğrultusu gösterilmiştir. Bu doğrultuların yönü cihaz verimliliği açısından oldukça önemlidir. Altlık üzerine edge-on şeklinde dizilerek OFET aygıtta kanal bölgesinde yük iletimine paralel doğrultuda olacaktır. Şekil 4.16 a) ve b)'de sırasıyla P3HT polimerinin yük doğrultusuna göre paralel ve dik yönelimi resmedilmiştir. Yük doğrultusuna paralel yönelimde pi-orbitalleri üst üste gelerek elektron/hol geçişini kolaylaştıracak ve mobilitenin artışı sağlayacaktır. Hava ortamında kararlılık, yüksek kaynama noktasına sahip çözücü (solvent) kullanmak, yüksek su sevmez (hidrofobik) KBT ile yüzey modifikasyonu ve ısı işlemlere dayanıklılık gösterme gibi özelliklere sahip polimer kullanımı, cihaz verimliliği açısından çok önemlidir.



Şekil 4.16: P3HT polimerinin yük iletim doğrultusuna göre yönelimi. a) yük iletim doğrultusuna paralel, b) yük iletim doğrultusuna dik yönelim.

P3HT polimeri pek çok organik çözücünde kolaylıkla çözünebilen bir polimerdir. Fakat uygun solvent seçimi ve KBT kaplı yüzey kullanımı, yarıiletken polimerin farklı türde moleküler paketlenmesine ve arayüz dipollerinin oluşumuna yol açabilir. Ayrıca polimerin HOMO seviyesine de etki ederek, kararlılığı üzerinde de değişik etkilere yol açabilir. rr-P3HT ticari polimeri 1,2 dichlorobenzene içinde çözeltisi hazırlanır ve 50°C’de manyetik karıştırıcıda 24 saat boyunca çözünmeye bırakılır.

4.2.6. Numunelerin Maskelenmesi ve Isısal Buharlaştırma İşlemi

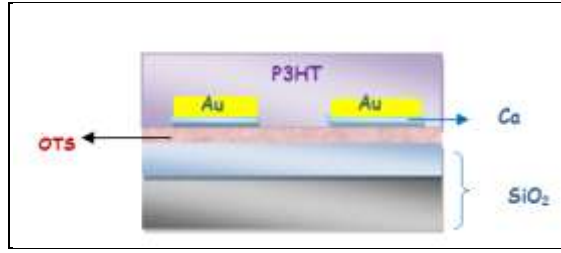
Elektrotlar, maskelenmiş polimer kaplı numunelerin üzerine ısısal buharlaştırma yöntemi ile kaplanır. Kullanılan maskeler Şekil 4.17’de görülen çelik malzemeden oluşturulan maskeler üst üste getirilir ve numuneler bu bölmelere yerleştirilir. Her bir bölümde altı adet transistör oluşacak şekilde dokuz adet parçadan, toplamda ise 54 transistör üretilmektedir. Ayrıca üzerinde dört tane transistör yapılabilen kare maskeler de bu deneylerde kullanılmıştır.



Şekil 4.17: Metal buharlaştırma aşamasında kullanılan maskeler. a) maskelerin katmanları, b) maskelerin üst üste gelmiş ve numunelerin yerleştirilmiş hali.

4.2.7. P3HT-Organik Alan Etkili Transistörün Elektriksel Karakterizasyonu

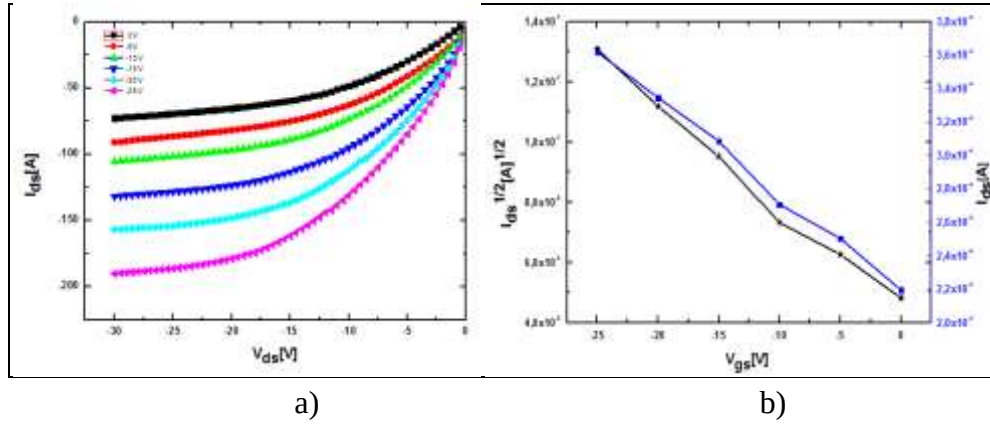
Yarıiletken polimer 400 rpm - 40 s de hızlandırılarak 2000 rpm de 40 s döndürülerek kaplanmıştır. Yalıtkan polimer PMMA ise 400 rpm - 40 s de hızlandırılarak 1500 rpm - 40 s ve 6000 rpm - 10 s iki aşamalı olarak kaplanmıştır. Au kaynak ve savak kaplama işlemleri ve polimerlerin kaplanma işlemi ısısal buharlaştırma cihazında yapılmıştır. Elektriksel karakterizasyon ölçümleri Keithley 4200 yarıiletken analizörü ile yapılmıştır.



Şekil 4.18: Alt kontak yapıdaki organik alan etkili transistör

Şekil 4.18’de şematik olarak görülen OFET, BG-BC yapıda hazırlanmıştır. Au metal kontaktlar ısısal buharlaştırıldıktan sonra P3HT polimeri DYFO ile kaplanır ve aygıt karakterize edilir. Referans OFET yapımı aşamasında önce SiO₂ yüzeye kaynak ve savak elektrotlar kaplanır ve en üst katman olarak yarıiletken polimer kaplanır. OTS ile hazırlanan OFET’de Şekil 4.18’de gösterildiği gibi, KBT SiO₂ yüzey üzerine uygulandıktan sonra diğer katmanlar oluşturulur. Ayrıca SiO₂ yüzey üzerine PMMA yalıtkan polimeri de uygulanmaktadır.

Değişik yapıda hazırlanan OFET aygıtlar arasında birinci, referans cihaz (OTS kaplı olmayan), ikinci OTS kaplı ve üçüncü olarak PCBM katkılı OTS ile transistörler hazırlanmış ve I-V karakteristikleri elde edilmiştir. Bu aygıtlardan sadece OTS arakatmanlı (katkılandırılmamış olan) transistör 210 V gerilime kadar dayanıklılık ve iyi bir saturasyon sergilemiştir.

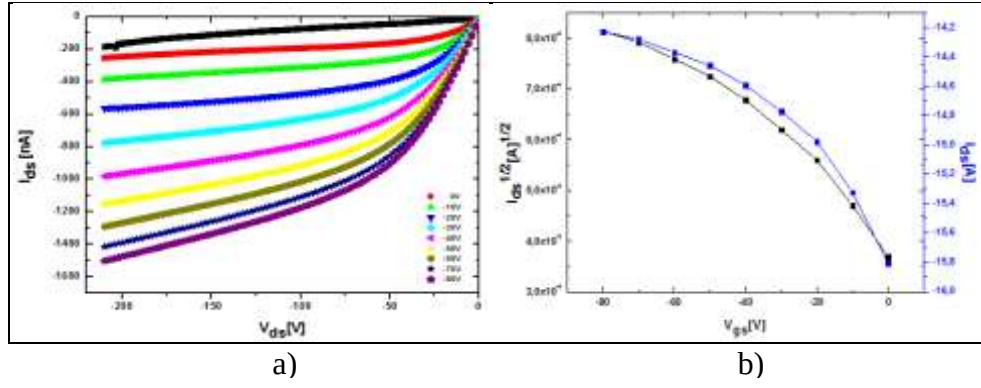


Şekil 4.19: P3HT-organik alan etkili transistörün karakteristik grafikleri. a) çıkış grafiği, b) transfer grafiği.

Şekil 4.19’da SiO₂ alttabanlı P3HT polimer kanallı OFET’in karakteristik eğrileri görülmektedir. P3HT polimeri, DCB’de 12 mg/ml’lik derişimli olarak hazırlanmıştır. Silisyum altlık 300 nm kalınlığında olup geçit elektrotu olarak kullanılmaktadır. 300 nm kalınlıklı oksit tabakanın kapasitansı $C_{SiO_2}=1.15 \times 10^{-8}$ Farad/cm²’dir. Oksitlenmiş yüzey üzerine ek olarak yalıtkan PMMA polimeri ($\epsilon_{PMMA}= 3.6$ (100 Hz)) kaplanmıştır.

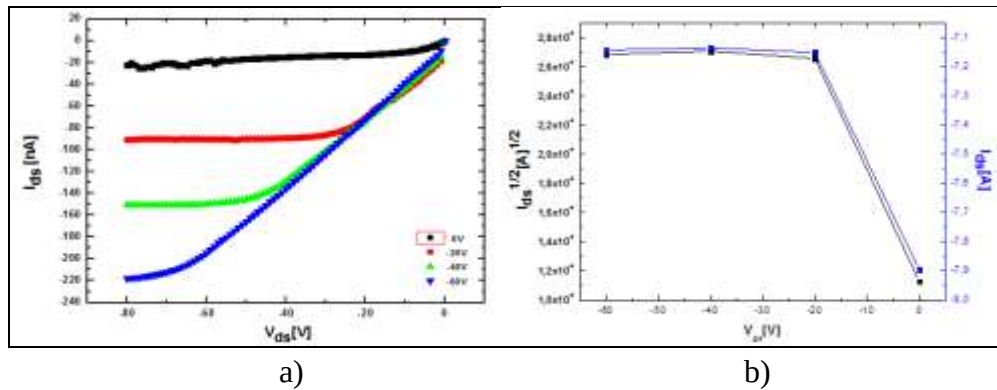
% 3’lük PMMA etilasetat çözeltisi hazırlanan ve DYFO ile kaplanan dielektrik katmanın kalınlığı 150 nm’dir. PMMA’nın kapasitansı $C_{PMMA}=2.12 \times 10^{-8}$ Farad/cm² olup bu iki katmanın toplam kapasitansı $C_{es}=0.74 \times 10^{-8}$ Far/cm²’dir. Kanalı oluşturan P3HT filmi yaklaşık olarak 200 nm kalınlığına sahiptir ve en üst katman olarak DYFO ile kaplanmıştır. Böylece üst metal kontaktların kanala olan etkisi azaltılmaya çalışılmıştır. Kaynak ve savak elektrotlar Au (50 nm) metalinden ısısal buharlaştırma ile kaplanmıştır. Kanal uzunluğu $L=50$ mikron ve kanal genişliği $W=1000$ mikrondur. Aygıtın, çıkış karakteristiği Şekil 4.19 a)’da yük enjeksiyonunun gerçekleştiği lineer bölge ve aynı zamanda akımın $(V_{gs}-V_T)$ ’nin karesiyle orantılı olan saturasyon bölgesi görülmektedir.

Şekil 4.19 b)’de aygıtın elektriksel transfer grafiğinden yük taşıyıcı mobilitesi $\mu=4.42 \times 10^{-4}$ cm²/Vs bulunur. Bu değer literatürdeki değerlere yakın bir değerdir. Aygıt verimliliğinin artışı için Bölüm 3.1.1.2’de bahsedilen ve Bölüm 4.24’de anlatıldığı gibi, arayüz iyileştirme metodu olarak dielektrik katmana OTS uygulanmıştır.



Şekil 4.20: OTS-kendiliğinden biraya gelen tabakalı organik alan transistörün karakteristik grafikleri. a) çıkış grafiği, b) transfer grafiği.

Şekil 4.20’de, SiO₂ yüzeyine DYFO ile kaplanan OTS katmanlı P3HT polimerli OFET aygıtın karakteristik eğrileri görülmektedir. OFET aygıt, Bölüm 4.1.’de anlatılan deneysel metotlar uygulanarak ve referans OFET’deki derişim oranları kullanılarak hazırlanmıştır. Kanal uzunluğu ve kanal genişliğinde değişiklik yapılmamıştır. Elektrotlar ısısal buharlaştırma ile oluşturulduğu için Şekil 4.17’deki maskeler kullanılmış ve W/L=1000/50 oranı korunmuştur. İkinci çalışmada, referans oluşturan P3HT’li OFET’den farklı olarak dielektrik katmana KBT uygulanmıştır. Bu çalışma literatürde çalışmalara kıyasla çok yüksek voltajlarda (210V) dayanıklılık sergilemektedir. Şekil 4.58 a)’da, çok yüksek voltaj değerlerinde çalışan çözeltiden kaplanan OTS katmanlı OFET’in, iyi bir çıkış karakteristiği verdiği, lineer ve satürasyon bölgeleri net bir şekilde görülebilir.Şekil 4.20 b) eğrisinden yararlanılarak satürasyon mobilite değeri $\mu=3.95 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bulunur.



Şekil 4.21: PCBM katkılı OTS- kendiliğinden biraya gelen tabakalı organik alan transistörün karakteristik grafikleri. a) çıkış grafiği, b) transfer grafiği.

Bu çalışmanın üçüncü aygıtı, yalıtkan karaktere sahip birkaç nm kalınlıklı OTS KBT tabaka çözeltisi hazırlanırken % 0.5 lik oranda PCBM katkılandırılarak oluşturulan P3HT-OFET'dir. Aygıttaki diğer katmanlar referans aygıt ile aynı metotla harlanmış ve geometrisi değiştirilmemiştir. 300 nm kalınlığındaki silisyum oksit tabaka üzerine PCBM katkılı OTS kaplanmış ve bunun üzerine de 150 nm PMMA kaplanmıştır. Şekil 4.21'de PCBM katkılı OTS arakatmanlı aygıtın karakteristik eğrileri görülmektedir. Şekil 4.19 ve 4.20'de de görüldüğü gibi OFET'in karakteristik lineer ve satürasyon eğrisi gözlenebilmiştir. Fakat diğer aygıtlara kıyasla lineer bölgeler üst üste gelmesine karşın satürasyon oluşumu gerçekleşmiştir. Literatürde mevcut olmayan bu çalışmadaki farklılık, yalıtkan içerisine iletkenliği yüksek PCBM katkısıyla da transistör eğrilerinin elde edilebilmesidir. Şekil 4.21 b)'den faydalanılarak elde edilen satürasyon mobilitesi $\mu=0.75 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 'dir.

4.3. Jel PMMA Katmanlı Organik Alan Etkili Transistör Yapımı

Ara katmanı jel olan OFET aygıt yapımında üç farklı yarı iletken polimer kullanılmıştır. Bu polimerler MDMO-PPV, MEH-PPV ve P3HT'dir. İlk iki polimer OLED yapımında sıklıkla kullanılan ışık yayıcı tabakayı oluştururlar. Polimer derişimlerinden ilk ikisi 15 mg/ml'lik ve P3HT ise 10 mg/ml olarak DCB çözücüsü ile hazırlanmış, 20 s – 2000 rpm ve 10 s – 3000 rpm hızında DYFO ile kaplanmışlardır. Isıl işlem 150⁰C'de 20 dakika olarak eldivenli kapalı kutu içerisinde uygulanmıştır. OFET de ise bu ışık yayan polimerler kanal bölgesini oluşturmaktadır. Bu çalışmada ışık yayan polimerler ile jel arakatmanlı OFET yapılmış ve karakteristik eğrileri ortaya çıkarılmıştır. Geçit elektrot olarak ITO kullanılmıştır. Kaynak ve savak elektrotlar cam yüzeye örnek maske yardımıyla Au (100 nm) ve Cr (5 nm) ısısal buharlaştırılarak oluşturulmuştur. Bu ITO ve cam yüzeye kaplı Au kaynak ve savak elektrotlar yalıtkan PMMA jeli damlatılarak bir araya getirilmiştir. Üç gün eldivenli kapalı kutu içerisinde 60⁰C sıcaklık uygulanarak, kurumaya bırakılmıştır. Bu jel karışımı ECD'da kullanılan jel ile aynı oranlarda hazırlanmıştır. Şekil 4.22'da OEL'da hazırlanan jel arakatmanlı, PEDOT:PSS kaplı ITO geçit elektrotlu ve MDMO-PPV kaplı OFET aygıtın resmi görülmektedir.



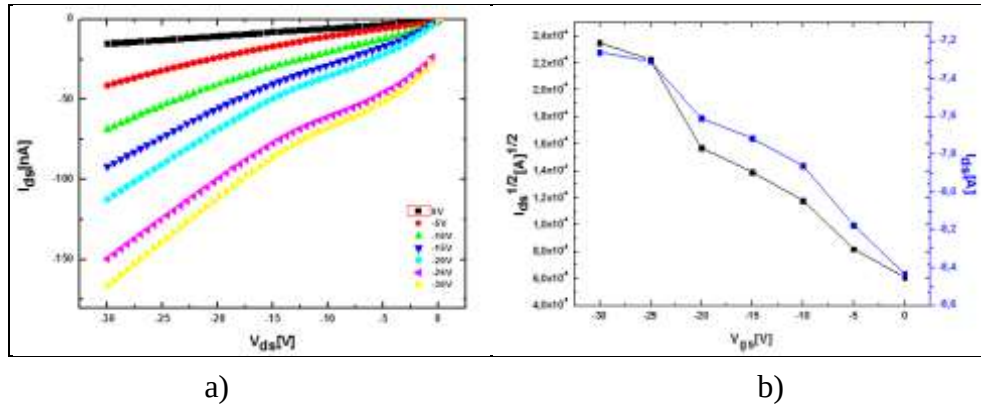
Şekil 4.22: ITO geçit elektrotlu, PMMA jel dielektrikli organik alan etkili transistör.

4.3.1. MDMO-PPV ve Jel PMMA Katmanlı Organik Alan Etkili Transistör Yapımı

PMMA jel arakatmanlı OFET için, ilk olarak MDMO-PPV polimeri ile aygıt oluşturulup elektriksel karakterizasyonu yapılır. MDMO-PPV ticari olarak satın alınmıştır. Bu polimer ile DCB'de 15 mg/ml'lik çözelti hazırlanmış ve 20 s – 2000 rpm ile hızlandırılarak 10 s - 3000 rpm hızında Au kaynak-savak elektrotlu cam

üzerine kaplanmıştır. 150⁰C’de 20 dakika tavlانarak film içindeki çözücünün buharlaşması sağlanarak düzgün bir film oluşturulmuştur. 250 nm kalınlığında polimer film elde edilmiştir. MDMO-PPV derişimi fazla olduğundan yüzeyde oldukça kalın bir tabaka oluşturur.

Şekil 4.17’deki standart ölçüdeki maskeler kullanıldığı için burada da kanal genişliği ile uzunluğunun oranı sabittir, W/L=20’dir. Geçit elektrot olan ITO ile Au elektrot PMMA jel ile birleştirilerek aygıt tamamlanmıştır.



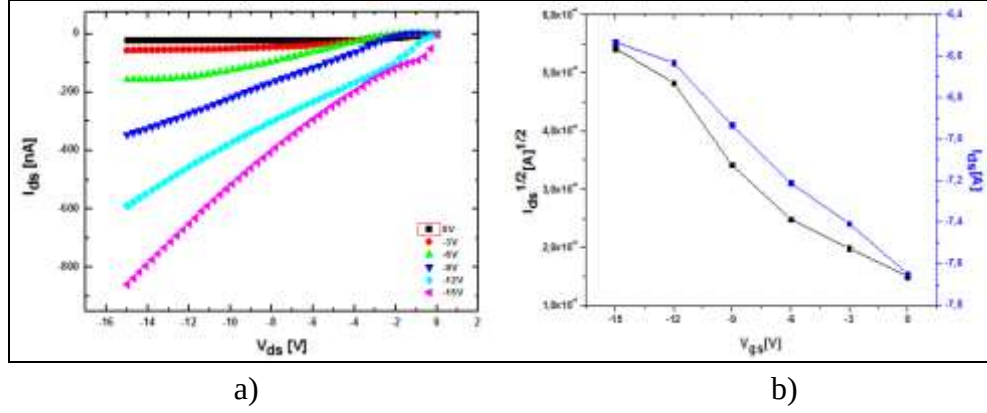
Şekil 4.23: MDMO-PPV-organik alan etkili transistörün karakteristik grafikleri. a) çıkış grafiğı, b) transfer grafiğı.

Şekil 4.23’de Au kaynak-savak elektrot üzerine kaplanan MDMO-PPV polimer ile oluşturulmuş PMMA jel arakatmanlı OFET aygıtın karakteristik grafikleri görölmektedir. PMMA iletken jelin kapasitans değeri $C_{PMMA}=10^{-6}$ Far/cm²’dir. Kaynak ve savak elektrotları oluşturmada kanal uzunluğu L=50 mikron ve kanal genişliği 500 mikron olan farklı bir maske kullanılmıştır. Buradan W/L= 500/50’dir.

Şekil 4.23 a)’da lineer bölge belirgin olmasına karşın, satürasyon eğrileri istenildiğı gibi oluşmamıştır. Bunun aygıt yapımı ve polimer kanal içerisindeki yük tuzaklanmaları sebebiyle oluşması mümkündür. Ayrıca jel dielektrik tam olarak kurumadığı takdirde yalıtkan özelliğı sahip olamaz. Bu da elektriksel karakterizasyondan de görüldüğü gibi düşük verime sebep olmaktadır.

Şekil 4.23 b)’den faydalanarak bulunan satürasyon mobilitesi $\mu=7.24 \times 10^{-6}$ cm²/Vs’dir.

4.3.2. MEH-PPV ve Jel PMMA Katmanlı Organik Alan Etkili Transistör Yapımı

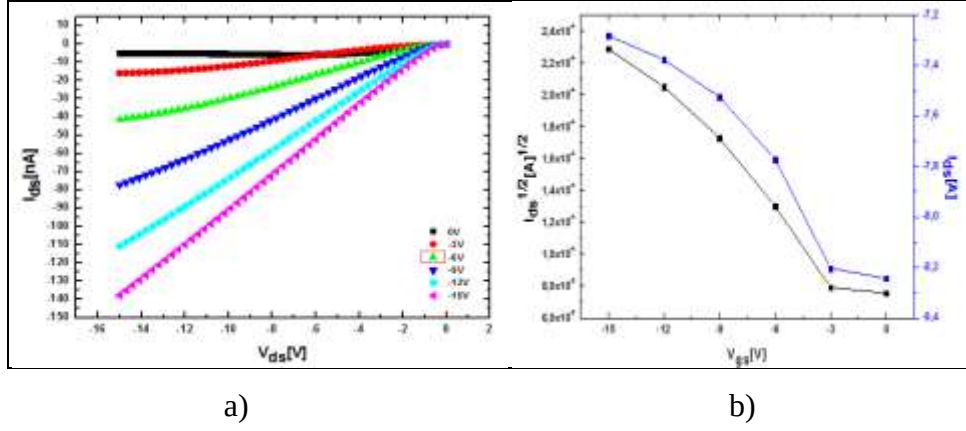


Şekil 4.24:MEH-PPV-organik alan etkili transistörün karakteristik grafikleri. a) çıkış grafiği, b) transfer grafiği.

Şekil 4.24’de Au kaynak-savak elektrot üzerine kaplanan MEH-PPV polimer ile oluşturulmuş PMMA jel katmanlı OFET aygıtın karakteristik grafikleri görülmektedir. PMMA iletken jelin kapasitans değeri ve W/L oranı MDMO-PPV’li OFET değerleri ile aynıdır: $C_{PMMA}=10^{-6}$ Far/cm² ve kanal uzunluğu L=50 mikron ve kanal genişliği 500 mikrondur. Buradan W/L= 10’dur. Şekil 4.24 a)’da MEH-PPV ile hazırlanan OFET’in çıkış eğrileri görülmektedir. Lineer bölge burada da çok belirgin olup akımda tam bir satürasyona oluşamamıştır. Bunun nedeni olarak jelin hala iletken olması söylenebilir. Bunun yanı sıra üretim aşamalarında gösterilemeyen hassasiyet ve çevre şartlarından da kaynaklanan tuzaklanmalar oluşabilir. Bu faktörler cihazın verimliliğine etki ederek olumsuz sonuçlara sebep olmaktadır.

Şekil 4.24 b)’den akımın karekökü ile geçit voltajı grafiğinden satürasyon mobilitesi $\mu=1.53 \times 10^{-4}$ cm²/Vs bulunmuştur.

4.3.3. P3HT ve Jel PMMA Katmanlı Organik Alan Etkili Transistör Yapımı

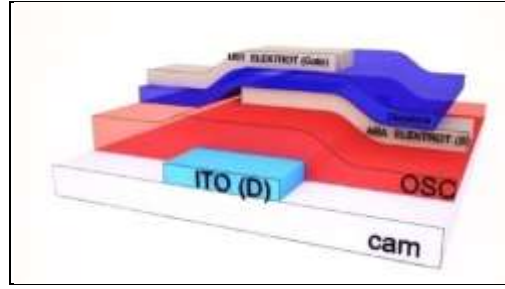


Şekil 4.25: P3HT-organik alan etkili transistörün karakteristik grafikleri.
a) çıkış grafiği, b) transfer grafiği.

Şekil 4.25’de aktif kanal tabakayı oluşturan P3HT polimerli OFET aygıt karakteristik eğrileri görülmektedir. Burada P3HT polimerinin 10 mg/ml çözeltisi hazırlanarak DYFO yöntemi ile Bölüm 4.5’de verilen genel bilgilere uygun olarak PMMA jel arakatmanlıOFET aygıt hazırlanmıştır. Bölüm 4.5.1 ve 4.5.2.’deki değerler kullanılmıştır. Şekil 4.25 b) grafiğinden yararlanılarak satürasyon mobilitesi $\mu=2.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bulunmuştur.

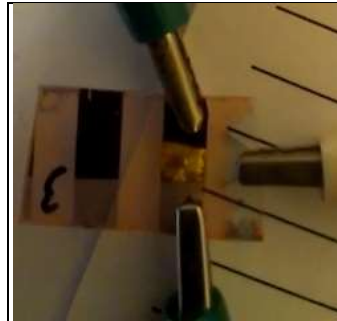
4.4. Düşük Voltajlı Dikey Geometriye Sahip Organik Alan Etkili Transistörler

OFET’lerde düşük voltajlarda çalışmak önemlidir. Organik yarıiletkenlerdeki düşük yük mobilitesi, katmanlar arasındaki enerji seviye farklılıkları, yüzey pürüzlülük ve kirliliklerinden kaynaklanan yük tuzaklanmaları sebebiyle oluşmaktadır. Yük taşıyıcılarının kanal boyunca yarıiletken malzeme içerisinde kat etmek zorunda kaldığı bu mesafeyi kısaltmak mümkündür. Bunun için Şekil 4.26’de gösterilen Al kaynak ve savak elektrotların dikey olarak buharlaştırıldığı, ITO geçit elektrotlu aygıt hazırlanmıştır. Bu yapıdan kırmızı-turuncu renkte ışık yayınının gözlemlendiği fotoğrafı ise Şekil 4.27’de verilmiştir.



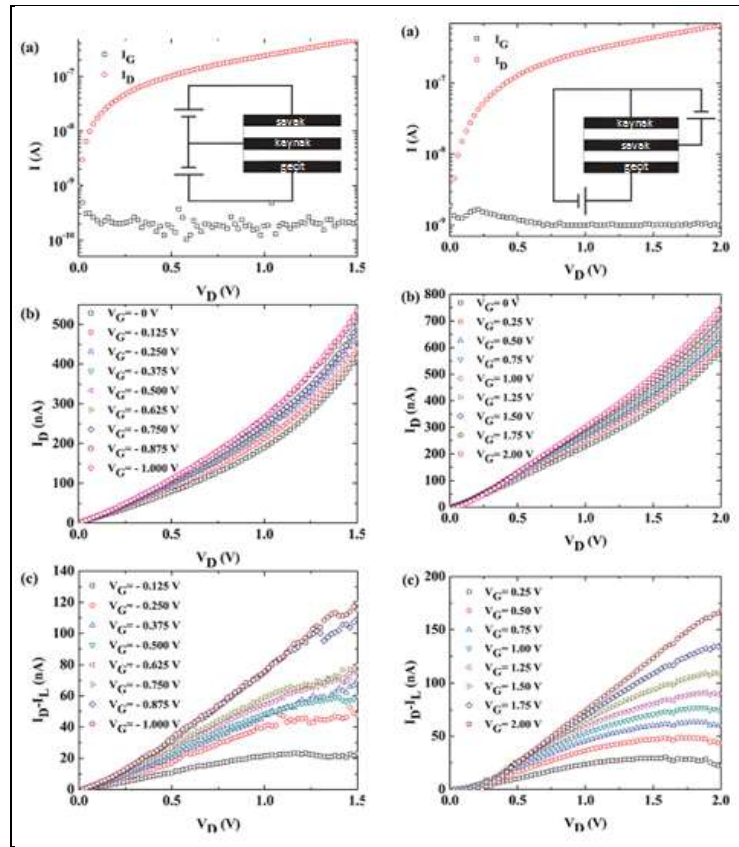
Şekil 4.26: ITO alttaban ve ışık yayan polimerle hazırlanan organik alan etkili ışık yayan transistör.

Kapasitör ve organik yarıiletken diyotlarda tandem yapı ve ortak bir elektrotla bütünleşik yapıdaki Dikey Alan Etkili Transistör (Vertical Field-Effect Transistors, VFET) ile ilgili literatürde pek çok çalışma mevcuttur [Ma and Yang, 2004], [Xu et al., 2007].



Şekil 4.27: ITO alttaban, kaynak ve savak elektrotlar alüminyum elektrot yapılı organik alan etkili ışık yayan transistörden ışık yayını.

Dikey yapı organik ışık yayan transistörlerde de kullanılabilir. Bu çalışmada kaynak-savak elektrotlar Al metali ile oluşturulur, ışık yayan tabaka olarak da ışık şiddeti kuvvetli polimer malzeme olan MEH-PPV ve ayrıca ışık yayan özellikteki MDMO-PPV polimeri kullanılmıştır. Çalışmaya esin kaynağı olarak Rossi ve arkadaşlarının 2011 yılındaki çalışmalarının yayını olan “Low Voltage Vertical Organic Field-Effect Transistor with Polyvinyl Alcohol as Gate Insulator”den yararlanılmıştır [Rossi et. al., 2011]. Alan etkili transistörlerde kaynak ve savak arasına iki tür polarizasyon uygulanır ve farklı biaslar altındaki OFET karakteristik eğrileri kıyaslanır. Kaynak-savak arasındaki akım modülasyonu ortadaki ince metal tabakanın permeabilitesi sebebiyle oluşur. Şekil 4.28’de gösterildiği gibi aygıtın polarizasyonuna bağlı olarak kaynak ve savak, bu durumun oluşmasında rol oynamaktadır.



Şekil 4.28: Orta elektrotun kaynak veya savak elektrot oluşuna bağlı aygıtın çıkış karakteristiği. a) I-V grafiğinde, geçit ve savak elektrotların kıyaslanması, b) V_g 'nin -1V'dan 0 V'a kadar değişimine bağlı I_d - V_d grafiği, c) kaynak elektrotta $V_g=0$ olduğu andaki $I_d=I_L$ farkına bağlı V_g grafiği. d) Orta elektrotun savak elektrot olduğu aygıtın çıkış karakteristiğinde I-V grafiğinde, geçit ve savak elektrotların kıyaslanması, e) V_g 'nin 0 V ile 2 V aralığında değişimine bağlı I_d - V_d grafiği, f) savak elektrotta, $V_g=0$ olduğu andaki $I_d=I_L$ farkına bağlı V_g grafiği.

Rossi ve arkadaşlarının çalışmasında kullanılan polimer dielektrik PVA yerine, OFET yapımında çoğunlukla kullanılan PMMA polimer malzemesi tercih edilmiştir. Polimerik ana katman olarak ışık yayıcı özellikteki MEH-PPV ile OLEFET aygıt yapılmıştır. Bu nedenle geçit elektrotu olarak da ışık geçirgenliği yüksek olan ITO kullanılır.

4.4.1. Kullanılan Malzemeler

OLEFET yapımında geçit elektrot olarak ITO, kaynak ve savak elektrotlar için Al kullanılmıştır. Dielektrik polimer PMMA, ışık yayan polimer MEH-PPV, MDMO-PPV, hol enjeksiyonu sağlayan tabaka PEDOT-PSS'dir. Çözelti hazırlamada 1,2-dichlorobenzene (DCB) çözücüsü, temizleme aşaması için aqua regia çözeltisi hazırlanmıştır.

4.4.2. ITO Geçit Elektrotunun Hazırlanması

Öncelikle ITO kaplı cam buharlaştırma işleminde kullanılan maskelerdeki bölmelere yerleştirilebilecek şekilde uygun ölçülerde kesilir. Yüzey bir miktar aşındırma amaçlı olarak, kral suyu çözeltisinde 5 dakika beklemeye bırakılır. Daha sonra ITO parçalarının yüzeylerine kontak bölgesi oluşumu için aşındırma işlemi uygulanır. Bunun için belirli bölgeler asitten etkilenmeyen boya (oje) ile boyanır ve kurumaya bırakılır. Kuruyan altlıklar aşındırma için önceden teflon bir behere hazırlanmış HCl içinde 5-10 dakika bekletilir. Aşındırma işlemi tamamlandıktan sonra ITO parçalar saf su ile yıkanır, asitten arındırılır. Boyalı kısımlar aseton dolu cam beher içinde ultrasonik titreştirilir. ITO yüzeylerde kirliliklerin tamamen temizlenmesi için kimyasal temizleme metodu kullanılır.

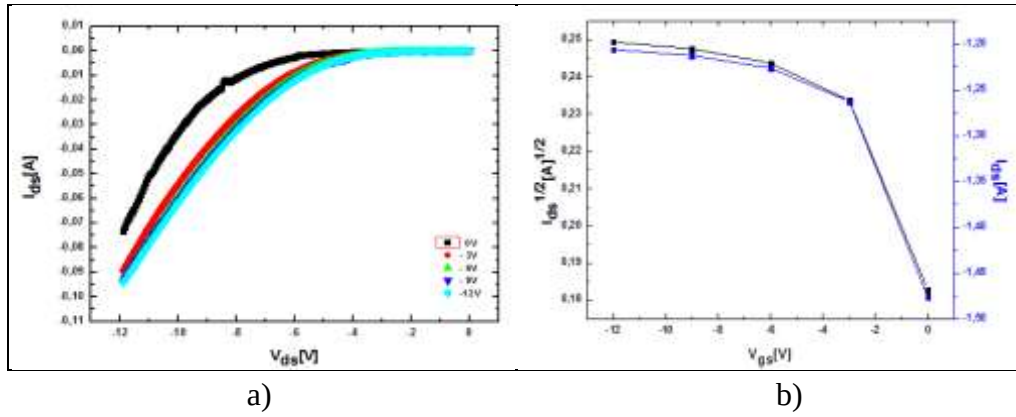
4.4.3. PEDOT: PSS Kaplama

PEDOT:PSS kapalı eldivenli kutu içerisinde 40 s süreyle döndürerek kaplama metodu ile 3000 rpm'de kaplanır. İçerisindeki çözücü 120°C, 40 dakika ısıtıl işlem uygulanarak buharlaştırılır.

4.4.4. İletken Polimerlerin Kaplanması

MDMO-PPV ve MEH-PPV polimerlerinden 10 mg/ml DCBiçerinde çözelti hazırlanır. Bu karışımlar 6 saat ısıtıl işlem 50°C 'yi aşmayacak şekilde manyetik karıştırıcı ile homojen hale gelinceye kadar karıştırılır. Karışımlar hazır hale geldiğinde kapalı eldivenli kutu içerisinde döndürerek kaplama ile 40 s süreyle kaplandıktan sonra, 120°C 'de 15 dakika ısıtıl işlemle tavlama yapılır.

4.4.5. Elektriksel Karakterizasyon



Şekil 4.29: MDMO-PPV dikey organik alan etkili transistörün karakteristik grafikleri. a) çıkış grafiği, b) transfer grafiği.

Şekil 4.29'da MDMO-PPV ile hazırlanan OLEFET aygıtın karakteristik eğrileri görülmektedir. OLEFET Şekil 4.26 a)'daki geometride üretilmiştir. ITO geçit elektrotu üzerine PEDOT:PSS kaplanmıştır. Dielektrik olarak kullanılan PMMA polimeri 200 nm kalınlığındadır. Kaynak (100 nm)-savak (20 nm+100 nm) elektrotla Al metalinden dikey tipte kaplanmış, kanal genişliği ile uzunluğunun oranı, oranı $W/L = 5000/200$ 'dir. Bu üzerine kaplanacak ışık yayan polimerin yüzeyde düzgün oluşması sağlayarak ışık yayılımını arttırmaktadır. Alınan elektriksel sonuçlar Şekil 4.28'deki eğrilere benzerlik göstermektedir. Şekil 4.29 b)'de savak akımın karekökü ile geçit voltajının değişimi görülmektedir. Kaçak akım çok yüksek voltajlarda ortaya çıkmamıştır. Bunun dışında yine aynı deneyler tekrarlanabilmiş ve benzer sonuçlar elde edilebilmiştir.

5. SONUÇLAR

Organik elektronik aygıtların fiziksel özellikleri, dielektrik/organik yarıiletken ile organik yarıiletken/metal arasındaki önemli iki arayüze bağlıdır. Bu arayüzlerde sağlanan iyi bir iletim mekanizması, organik aygıtların dayanıklılığı ve sürekli bir performans elde edilebilmesi açısından çok önemlidir. OFET'in temel parametrelerinden bu arayüz özellikleri hakkında ve de cihaz verimliliği ile ilgili bilgi sağlanabilmektedir. OFET'lerde dielektrik/yarıiletken arasındaki arayüz gözönüne alındığında, dielektrik malzeme üzerine polimerik malzemenin dizilimi, hatta dielektrik yüzeyini temizleme yöntemi aygıt performansını etkileyen parametreleri oluşturur. Bu nedenle OFET'den iyi bir elektriksel yanıt alabilmek için dielektrik yüzeyde meydana gelebilecek yük tuzaklanmaları (-OH tuzaklanmaları) önlenmelidir. Yüzey tuzaklarını önlemede hem iyi bir temizleme yöntemi seçimi yapılırken hem de seçilen polimerin yüzeyde düzgün morfolojide olması ve yük iletim mekanizmasına katkı sağlaması için yüzeye OTS ve HMDS molekülleri kullanılarak KBT oluşturulur.

Metal/organik ve dielektrik/organik arayüzlerinde enerjistik durumlar üzerinde KBT'nin etkisi atomik boyutta incelenerek anlaşılmasıyla, organik ve moleküler elektronikte yeni fonksiyonel arayüz geliştirilmesi açısından önemli bir adım olacaktır. Organik moleküllerin KBT'si kovalent bağ yaptığı altlık yüzeyinin özelliklerini modifiye etmektedir. Organik elektronikte KBT'ler inorganik elektrotların iş fonksiyonlarını düzenler ve böylece yük taşıyıcılarının organik tabakaya enjekte edilmesini sağlar veya organik tabakadan çıkması esnasında önüne çıkan tuzakların azalmasını sağlamaktadır. Yük transportunu sağlayan polimer filmin morfoljisini etkileyen KBT'lerin tüm cihazın fonksiyonelliğine etki ettiğini söylemek doğru olur. KBT'ler (OTS ve HMDS gibi), kullanılan dielektrik (veya altlık) yüzeyinin fiziksel ve kimyasal özelliklerini değiştirerek iyileştirmektedir. SiO₂ dielektrik yüzeye kaplanan OTS, bu yüzeye düşük enerji özelliği kazandırır ve elektron tuzağı olarak davranan yüzeydeki -OH grupların sayısını azaltır. Aynı zamanda OTS molekülünün KBT'si, P3HT polimer filminin kalitesini ve fonksiyonelliğini artırır ve kanal bölgesinde yük iletimi yönünde dizilimini sağlayarak, OFET mobilite ve kararlılığına katkı sağlar.

Düzgün polimerik yüzey iyi bir dielektrik katman seçimi ile gerçekleştirilebilir. PMMA hem ısısal işlemlere karşı dayanıklı olup aynı zamanda mekaniksel dayanıklılık sergileyen bir polimerdir. Dielektrik sabiti SiO_2 'in dielektrik sabit değerine yakındır. Hidrofobik metil radikal grubu içeren PMMA, SiO_2 yüzeylere oda sıcaklığında kolayca kaplanabilmektedir. Farklı metal kontaklarla uyumlu polimer/organik malzeme kullanımı elektron/hol enjeksiyonuna etki edebilmektedir.

Organik elektronik aygıtlarda, özellikle OFET'lerde elektriksel karakterizasyondan istenilen verimliliğin ve kararlı yapının elde edilmesinde cihaz geometrisi de büyük rol oynamaktadır. Deneysel aşamada, metal elektrotun polimer film üzerinde düzgün ve keskin bir arayüz oluşturmaları ve de polimer yüzeyine ısısal buharlaştırma ile kaplanması sırasında polimerde bozulma meydana getirmemesine dikkat edilmelidir. Bu özelliklerin kontrolü için aygıt yapımının her aşamasında morfolojik analizler yapılabilir. Organik temelli aygıtlar çok sayıda arayüzden oluştukları için, her bir arayüz arkasındaki fiziksel özelliklerin anlaşılması, yeni malzemelerin keşfini, aygıt performansının geliştirilmesini ve de daha özgün uygulamaların oluşmasını sağlayacaktır.

Çok katmanlı OLED, OPV ve OFET'de metal/organik, dielektrik/organik ve organik/organik gibi pek çok ara yüz vardır. Organik elektronik aygıtlarda performansı, yük enjeksiyon, yük iletimi ve rekombinasyonunu belirleyen arayüz özellikleri önemlidir.

OPV'de arayüz mühendisliği, yük tuzaklarını pasifize ederek, enerji düzeylerinin sıralanışını kontrol ederek, malzemenin uyumluluğunu kontrol ederek, yüklerin çıkarılması, aktif tabakanın morfolojisi, açık devre voltajını optimize etmek için anot ve katot iş fonksiyonunu ayarlayarak verimli OPV yapımını mümkün kılar.

OFET'de kaynak-savak kontakları, oluşan kontak direnci sebebiyle cihazın çalışmasını etkilemektedir; organik yarıiletken ve metal elektrot arasındaki etkileşimden veya iş fonksiyonlarının eşleşmemesinden kaynaklanan kontak direnci oluşur. Bu da cihazın performansını olumsuz etkilemektedir. Geçit yalıtkanı ile organik yarıiletken arasındaki ara yüz iletken kanal oluşumunda veya oluşamamasında önemli rol oynar. KBT ve yüksek dielektrik sabitli metal oksit hibrid nano tabakalar, inorganik oksit geçit dielektriklerine kıyasla çok iyi bir alternatiftir hem de düşük voltajlı yüksek performanslı OFET üretimine yardım ederler.

Aktif malzemenin nano ölçekli morfolojisi geliştirilerek, katı veya esnek altlıklar üzerine birkaç yöntemle kaplanabilmektedir. Bunlar: döndürerek kaplama, daldırarak, damlatarak, mühürleme ve mürekkep baskılama gibi. Yük kontrolünün (hol/elektron), yük enjeksiyonu, transportu, rakombinasyonu (eksiton oluşumu), ayrışımı (eksiton düfüzyon ve dağılımı), yük seçimi, yük toplanmasının verimli şekilde gerçekleşmesiyle, organik elektronik daha hızlı bir şekilde gelişecektir.

Yakın gelecekte özgün çalışmalarda, hem alan etkisi ile iletim özelliğine sahip hem de ışık emisyonu sağlayan aynı zamanda da ışık geçiren (transparan), tüm bu özellikleri barındıran tek bir aygıt yapımı planlanmaktadır. Günümüzde uygulamaları da bulunan organik elektronik çalışmalarında/aygıtlarında optik geçirgenlik ve esnek yapı gelecekte yeni nesil teknolojinin vazgeçilmez iki temel özelliği olacaktır. Transparanlık, ekranların pencere ve vizörlere doğrudan entegrasyonunu sağlayacaktır. Amorf silisyumların yerini alacak olan, ışığa duyarlı ve ışığı geçirebilen (transparan) transistörlü ekranlardan daha fazla ışık yayılımı gerçekleşecektir. Opak transistörler hem üst kontaktan hem de alt kontaktan ekranından ışık yayabilecektir. Yeni nesil teknolojinin ışık geçirgenliği sağlayan malzemelerle ilgili çalışmaları ITO elektrotu kullanımıyla başlamıştır. Elektriksel iletkenliği, yüksek optik geçirgenliği, kararlı kimyasal yapı, plastik gibi esnek malzemeler üzerine kaplanabilmesi bu uygulamalar için ilgi çekici ve yoğun olarak çalışılan bir malzeme olmasını sağlamıştır. OLED ve OLEFET aygıt yapımında kullanılan ITO, plastik yüzeylerde yüksek pürüzlülük sebebiyle yeterli verim sağlayamamaktadır. Bu nedenlerle akademik ve endüstriyel araştırma laboratuvarlarında yeni transparan ve yüksek iletim özelliklerine sahip polimer sentezi üzerinde çalışmalar hızla devam etmektedir.

KAYNAKLAR

- Adachi C., Tokito S., Tsutsui T., Saito S., (1988), "Electroluminescence in Organic Films with Three-Layer Structure", Japanese Journal of Applied Physics, 27, 269-271.
- Akkerman H. B., Naber R. C. G., Jongbloed B., van Hal P. A., Blom P. W. M., de Leeuw D. M., de Boer B., (2007), "Electron Tunneling through Alkanedithiol Self-Assembled Monolayers in Large-Area Molecular Junctions", PNAS, 104 (27), 11161-11166.
- Akkerman H. B., Blom P. W. M., de Leeuw D. M., de Boer B., (2007), "Towards Molecular Electronics with Large-Area Molecular Junctions", Nature, 441, 69-72.
- Alam M. A., Dodabalapour A., Pinto M. R., (1997), "A Two Dimensional Simulation of Organic Transistors", IEEE Transaction on Electron Devices, 44, 1332-1337.
- Argun A. A., Aubert P. H., Thompson B. C., Schwendeman I., Gaupp L., Hwang J., Pinto N., Tanner D. B., MacDiarmid A. G., Reynolds J. R., (2004), "Multicolored Electrochromism in Polymers: Structures and Devices", Chemistry of Materials, 16, 4401-4412.
- Aswal D. K., Lenfant S., Guerin D., Yakhmi J. V., Vuillaume D., (2006), "Self-assembled Monolayers on Silicon for Molecular Electronics", Analytica Chimica Acta, 568, 84-108.
- Balgar T., Bautista R., Hartmann N., Hasselbrink E., (2003), "An AFM Study of the Growth Kinetics of the Self-Assembled Octadecylsiloxane Monolayer on Oxidized Silicon", Surface Science, 532, 963-969.
- Bao Z., Kuck V., Rogers J. A., Paczkowski M., (2002), "Silsequioxane Resins as High-Performance Solution Processible Dielectric Materials for Organic Transistor Applications", Advanced Functional Materials, 12, 526-531.
- Barr T. L., (1994), "Modern ESCA: The Principles and Practice of X-Ray Photoelectron Spectroscopy", 1 st Edition, CRC Press.
- Bässler H., (1993), "Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors a Monte Carlo Simulation Study", Physica Status Solidi, 175, 15-56.
- Benanti T. L., Venkataraman D., (2006), "Organic Solar Cells: an Overview Focusing on Active Layer Morphology", Photosynthesis Research, 87, 73-81.
- Binning G., Quate C. F., Gerber C. H., (1986), "Atomic Force Microscope", Physical Review Letters, 56, 930-933.

Bolon D. A., Kunz C. O., (1972), "Ultraviolet Depolymerization of Photoresist Polymers", *Polymer Engineering and Science*, 12, 109-111.

Braga D., Horowitz G., (2009), "High-Performance Organic Field-Effect Transistors", *Advanced Materials*, 21(14), 1473-1486.

Braun D., Heeger A. J., (1991), "Visible Light Emission from Semiconducting Polymer Diodes", *Applied Physics Letters*, 58, 1982-1984.

Braun D., Heeger A. J., (1993), "Improved Efficiency in Semiconducting Polymer Light-Emitting Diodes. Is There any Difference with Polymer LED?", *NATO ASI Series*, 246, 123-124.

Briggs D., Riviere J. C., (1990), "Practical Surface Analysis Volume 1: Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy", 1 st Edition, Wiley.

Brown A. R., Pomp A., Hart C. M., de Leeuw D. M., (1995), "Logic Gates Made from Polymer Transistors and Their Use in Ring Oscillators", *Science*, 270, 972-974.

Brown A. R., Jarrett C. P., Leeuw D. M., Matters M., (1997), "Field-Effect Transistors Made From Solution-Processed Organic Semiconductors", *Synthetic Metals*, 88, 37-55.

Brutting W., Berleb S., Muckl A. G., (2001), "Device Physics of Organic Light Emitting Diodes Based on Molecular Materials", *Organic Electronics*, 2, 1-36.

Burn P. L., Holmes A. B., Kraft A., Brown A. R., Bradley D. D. C., Friend R. H., (1992), "Light-Emitting Diodes Based on Conjugated Polymers; Control of Color and Efficiency", *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 247, 647-654.

Burroughes J. H., Bradley D. D. C., Brown A. R., Marks R. N., Mackay K., Friend R. H., Burns P. L., Holmes A. B., (1990), "Light-Emitting Diodes Based on Conjugated Polymers", *Nature*, 347, 539-541.

Carraro C., Yauw O. W., Sung M. M., Maboudian R., (1998), "Observation of Three Growth Mechanisms in Self-Assembled Monolayers", *Journal of Physical Chemistry*, 102, 4441-4445.

Celle C., Suspène C., Simonato J-P., Lenfant S., Ternisien M., Vuillaume D., (2009), "Self-Assembled Monolayers for Electrode Fabrication and Efficient Threshold Voltage Control of Organic Transistors with Amorphous Semiconductor Layer", *Organic Electronics*, 10, 119-126.

Chen J., Wang, W., Reed M. A., Rawlett A. M., Price D. W., Tour J. M., (2000), "Room-temperature Negative Differential Resistance in Nanoscale Molecular Junctions", *Applied Physics Letters*, 77, 1224-1226.

Chen J., Reed M. A., (2002), "Electronic Transport of Molecular Systems", *Chemical Physics*, 281, 127-145.

- Chamberlain G. A., (1983), "Organic Solar Cells a Review", *Solar Cells*, 8(1), 47-83.
- Chan I-M., Hong F. C., (2004), "Improved Performance of the Single-Layer and Double-Layer Organic Light Emitting Diodes by Nickel Oxide Coated Indium Tin Oxide Anode", *Thin Solid Films*, 450, 304-311.
- Chen J. P., Tanabe H., Li X. C., Thoms T., Okamura Y., Ueno K., (2003), "Novel Organic Hole Transport Material with Very High T_g for Light-Emitting Diodes", *Synthetic Metals*, 132, 173-176.
- Chen W., Cheng J., Lin Z., Yang G., Jiang Q., (2003), "Organic Light Emitting Diodes with Semitransparent Metal Cathode", *Synthetic Metals*, 37, 1143-1144.
- Chua L. L., Ho P. K. H., Sirringhaus H., Friend R. H., (2004), "High-Stability Ultrathin Spin-On Benzocyclobutene Gate Dielectric for Polymer Field-Effect Transistors", *Applied Physics Letters*, 84, 3400-3402.
- Cicoira F., Santano C., Dinelli F., Murgia M., Loi M. A., Biscarini F., Zamboni R., Heremns P., Muccini M., (2005), "Correlation Between Morphology and Field-Effect Transistor Mobility in Tetracene Thin Films", *Advanced Functional Materials*, 15, 375-380.
- Clegg R. S., Reed S. M., Hutchison J. E., (1998), "Self-Assembled Monolayers Stabilized by Three-Dimensional Networks of Hydrogen Bonds", 120, 2486-2487.
- Cui X. D., Primak A., Zarate X., Tomfohr J., Sankey O. F., Moore A. L., Moore T. A., Gust D., Harris G., Lindsay S. M., (2001), "Reproducible Measurement of Single-Molecule Conductivity", *Science*, 294, 571-577.
- Cui X. D., Primak A., Zarate X., Tomfohr J., Sankey O. F., Moore A. L., Moore T. A., Gust D., Nagahara L. A., Lindsay S. M., (2002), "Changes in the Electronic Properties of a Molecule When It Is Wired into a Circuit", *The Journal of Physical Chemistry*, 106, 8609-8614.
- Cui T. H., Liang G. R., Shi J. S., (2003), "Organic Field-Effect Transistors Containing a SiO_2 Nanoparticle Thin Film as the Gate Dielectric", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 3, 525-528.
- De Boer B., Frank M. M., Chabal Y. J., Jiang W., Garfunkel E., Bao Z., (2004), "Metallic Contact Formation for Molecular Electronics: Interactions between Vapor-Deposited Metals and Self-Assembled Monolayers of Conjugated Mono- and Dithiols", *Langmuir*, 20, 1539-1542.
- Deb S. K., (1969), "A Novel Electrophotographic System", *Applied Optics*, 8, 192-195.
- Deb S. K., (1973), "Optical and Photoelectric Properties and Colour Centres in Thin Films of Tungsten Oxide", *Philosophical Magazine*, 27, 801-822.

Di Benedetto S. A., Facchetti A., Ratner M. A., Marks T. J., (2009), “Molecular Self-Assembled Monolayers and Multilayers for Organic and Unconventional Inorganic Thin-Film Transistor Applications”, *Advanced Materials*, 21, 1407-1433.

Drake B., Prater C. B., Weisenhorn A. L., Gould S. A. C., Albercht T.R., Qu Dong J., Wang A., Simon Ng K. Y., Mao G., (2006), “Self-assembly of Octadecyltrichlorosilane Monolayers on Silicon-Based Substrates by Chemical Vapor Deposition”, *Thin Solid Films*, 515, 2116–2122.

Drake B., Prater C. B., Weisenhorn A. L., Gould S. A., Albrecht T. R., Quate C. F., Cannell D. S., Hansma H. G., Hansma P. K., (1989), “Imaging Crystals, Polymers, and Processes in Water with the Atomic Force Microscope”, *Science*, 243, 1586-1589.

Drury C. J., Musaers C. M., Hart C. M., Matters M., de Leeuw D. M., (1998), “Low-cost All-Polymer Integrated Circuits”, *Applied Physics Letters*, 73, 108-110.

DuBois C. J., Reynolds J. R., (2002), “3,4-Ethylenedioxythiophene–Pyridine-Based Polymers: Redox or n-Type Electronic Conductivity?”, *Advanced Materials*, 14, 1844-1846.

Eck W., (2005), “Freestanding Nanosheets from Crosslinked Biphenyl Self-Assembled Monolayers”, *Advanced Materials*, 17(21), 2583.

Fan F. R., Faulkner, L. R., (1978), “Photo-Voltaic Effects of Metal-Free and Zinc Phthalocyanines. 2. Properties of Illuminated Thin-Film Cells.”, *The Journal of Chemical Physics*, 69, 3341–3349.

Freitag M., Chen J., Tersoff J., Tsang J. C., Fu Q., Liu J., Avouris P., (2004), “Mobile Ambipolar Domain in Carbon-Nanotube Infrared Emitters”, *Physical Review Letters*, 93, 803-805.

Fungo F., Jenekhe S. A., Bard A. J., (2003), “Plastic Electrochromic Devices: Electrochemical Characterization and Device Properties of a Phenothiazine-Phenylquinoline Donor-Acceptor Polymer”, *Chemistry of Materials*, 15, 1264-1272.

Gaupp C. L., Welsh D. M., Reynolds J. R., (2002), “Poly(ProDOT-Et₂): A High-Contrast, High-Coloration Efficiency Electrochromic Polymer”, *Macromolecular Rapid Communications*, 23, 885-889.

Gaupp C. L., Zong K., Schottland P., Thompson B. C., Reynolds J. R., (2000), “Poly(3,4-ethylenedioxythiophene): Organic Electrochemistry of a Highly Stable Electrochromic Polymer”, *Macromolecules*, 33, 1132-1133.

Geyer W., Stadler V., Eck W., Zharnikov M., Götzhauser A., Grunze M., (1999), “Electron-induced Crosslinking of Aromatic Self-Assembled Monolayers: Negative Resists for Nanolithography”, *Applied Physics Letters*, 75, 2401-2403.

Ghosh A. K., Morel D. L., Feng T., Shaw R. F., Rowe C. A., (1974), "Photovoltaic Andrectification Properties of Al-Mg Phthalocyanine-Ag Schottky-Barrier Cells", *Journal of Applied Physics*, 45, 230-236.

Gölzhauser A., Geyer W., Stadler V., Eck W., Grunze M., Edinger K., Weimann T., Hinze P., (2000), "Nanoscale Patterning of Self-Assembled Monolayers with Electrons", *Journal of Vacuum Science&Technology B*, 18, 3414-3418.

Greco S. C.,(2008), "Charge Transport in Polymeric Field Effect Devices", Doctoral Thesis, Ausburg.

Gu G., Khalfin V., Forrest S. R., (1998), "High-Efficiency, Low-Drive-Voltage, Semitransparent Stacked Organic Light-Emitting Device", *Applied Physics Letters*, 73, 2399-2401.

Gundlach D. J., Jia L. L., Jackson T. N., (2001), "Pentacene Thin Film Transistors with Improved Linear Region Characteristics using Chemically Modified Source and Drain Electrodes", *IEEE Electron Device Letters*, 22, 571-573.

Habib M. A., (1992), "Electrochromism", Murphy O. J., Srinivasan S., Brian E. Conway B. E., *Electrochemistry in Transition*, 15, 51-62.

Halik M., Klauk H., Zschieschang U., Schmid G., Radlik W., Weber W., (2002), "High-Mobility Polymer Gate Dielectric Pentacene Thin Film Transistors", *Journal Applied Physics*, 92, 5259-5263.

Halik M., Klauk H., Zschieschang U., Schmid G., Radlik W., Weber W., (2002), "Polymer Gate Dielectrics And Conducting Polymer Contacts For High-Performance Organic Thin Film Transistors", *Advanced Materials*, 14(23), 1717-1722.

Hamada Y., Sano T., Shibata K., Kuroki K., (1995), "Influence of the Emission Site on the Running Durability of Organic Electroluminent Devices", *Japanese Journal of Applied Physics*, 2(34) 824-826.

Hamadani B. H., Corley D. A., Ciszek J. W., Tour J. M., Natelson D., (2006), "Controlling Charge Injection in Organic Field-Effect Transistors Using Self-Assembled Monolayers", *Nano Letters*, 6(6), 1303-1306.

Heil O., (1935), "Improvements in or relating to electrical amplifiers and other control arrangements and devices", *British Patent*, 439457.

Heimel G., Romaner L., Zojer E., Bredas J. L., (2006), "The Interface Energetics of Self-Assembled Monolayers on Metals", *Accounts of Chemical Research*, 41(6), 721-729.

Helfrich W., Schneider W. G., (1965), "Recombination Radiation in Anthracene Crystals", *Physical Review Letters*, 14(7), 229-231.

Hepp A., Heil H., Weise W., Ahles M., Schmechel R., von Seggern H., (2003), "Light-Emitting Field-Effect Transistor Based on a Tetracene Thin Film", *Physical Review Letters*, 91, 406-414.

Hoppe H., Sariciftci N. S., (2004), "Organic Solar Cells: An Overview", *Journal of Materials Research*, 7, 1924-1945.

Horii Y., Ikawa M., Sakaguchi K., Yase K., (2009), "Investigation of Self-Assembled Monolayer Treatment on SiO₂ Gate Insulator of poly (3-hexylthiophene) Thin-Film Transistors", *Thin Solid Films*, 518, 642–646.

Horowitz G., Hajlaoui R., Delannoy P., (1995), "Temperature Dependence of the Field-Effect Mobility of Sexithiophene. Determination of the Density of Traps", *Journal de Physique III*, 5, 355-371.

Irvin J. A., Schwendeman I., Lee Y., Abboud K. A., Reynolds J. R., (2001), "Low-Oxidation-Potential Conducting Polymers Derived from 3,4-Ethylenedioxythiophene and Dialkoxybenzenes", *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 39, 2164-2178.

Irvin D. J., Du Bois C. J., Reynolds J. R., (1999), "Dual P- and N-Type Doping in an Acid Sensitive Alternating Bi(Ethylenedioxythiophene) and Pyridine Polymer", *Chemical Communications*, 20, 2121-2122.

Irvin J. A., Reynolds J. R., (1998), "Low-oxidation-potential Conducting Polymers: Alternating Substituted Para-Phenylene and 3,4-ethylenedioxythiophene Repeat Units", *Polymer*, 39, 2339-2347.

Ito Y., Virkar A. A., Mannsfeld S., Oh J. H., Toney M., Locklin J., Bao Z., (2009), "Crystalline Ultrasoother Self-Assembled Monolayers of Alkylsilanes for Organic Field-Effect Transistors", *Journal of the American Chemical Society*, 131, 9396-9404.

Jennings G. K., Laibinis P. E., (1997), "Self-Assembled *n*-Alkanethiolate Monolayers on Underpotentially Deposited Adlayers of Silver and Copper on Gold", *Journal of the American Chemical Society*, 119, 5208-5214.

Jeonb N. L., Finnie K., Branshaw K., Nuzzo R. G., (1997), "Structure and Stability of Patterned Self-Assembled Films of Octadecyltrichlorosilane Formed by Contact Printing", *Langmuir*, 13, 3382-3391.

Jin Q., Rodriguez J. A., Li C. Z., Daricci Y., Tao N. J., (1999), "Self-Assembly of Aromatic Thiols on Au (111)", *Surface Science*, 425, 101-111.

Jurchescu O. D., Baas J., Palstra T. T. M., (2004), "Effect of Impurities on the Mobility of Single Crystal Pentacene", *Applied Physics Letters*, 84, 3061-3065.

Kalb W., Lang P., Mottaghi M., Aubin H., Horowitz G., Wuttig M., (2004), "Structure-Performance Relationship in Pentacene/Al₂O₃Thin-Film Transistors", *Synthetic Metals*, 146, 279–282.

Kampas F. J., Gouterman M., (1977), "Porphyrin Films. 3. Photovoltaic Properties of Octaethylporphine and Tetraphenylporphine", *The Journal of Physical Chemistry*, 81(8): 690–695.

Kampen T. U., (2006), "Electronic Structure of Organic Interfaces a Case Study on Perylene Derivatives", *Applied Physics A*, 82, 457-470.

Katz H., Huang J., (2009), "Thin Film Organic Electronic Devices", *Annual Review of Materials Research*, 39, 71-92.

Kergosien G., Thevenet L., La Reine B., (2011), "Cosmetic Article Including an Electrochromic Multilayer Structure", U.S. Patent, 0152273.

Killampalli A.S., Engstrom J.R., (2006), "Nucleation Of Pentacene Thin Films on Silicon Dioxide Modified with Hexamethyldisilazane.", *Applied Physics Letters*, 88(14), 3125-3129.

Kim T. W., Wang G., Lee T., (2007), "Statistical Analysis of Electronic Properties of Alkanethiols in Metal–Molecule–Metal Junctions", *Nanotechnology*, 18(31), 5204-5210.

Kim T., Chan K. C., Crooks R. M., (1997), "Polymeric Self-Assembled Monolayers. 4. Chemical, Electrochemical, and Thermal Stability of ω -Functionalized, Self-Assembled Diacetylenic and Polydiacetylenic Monolayers", *Journal of the American Chemical Society*, 119(1), 189-193.

Klauk H., Gundlach D. J., Nichols J. A., Sheraw C. D., Bonse M., Jackson T. N., (2000), "Pentacene Organic Thin-Film Transistors and Ics", *Solid State Technology*, 43, 63-77.

Klauk H., Halik M., Zschieschang U., Eder F., Schmid G., Dehm C., (2003), "Pentacene Organic Transistors and Ring Oscillators on Glass and on Flexible Polymeric Substrates", *Applied Physics Letters*, 82, 4175-4177.

Knipp D., Street R. A., (2004), "Pentacene Thin Film Transistors on Large Area Compatible Gate Dielectrics", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 595, 338-340.

Koezuka H., Tsumura A., Ando T., (1987), "Field-Effect Transistor with Polythiophene Thin Film", *Synthetic Metals*, 18, 699-704.

Kulkarni A. P., Tonzola C. J., Babel A., Jenekhe S. A., (2004), "Electron Transport Materials for Organic Light-Emitting Diodes", *Chemistry of Materials*, 16, 4556.

Kulkarni S. A., Mirji S.A., Mandale A. B., Vijayamohanan K. P., (2006), "Thermal Stability of Self-Assembled Octadecyltrichlorosilane Monolayers on Planar and Curved Silica Surfaces", *Thin Solid Films*, 496, 420-425.

Küller A., (2006), "Von Der Chemischen Nanolithographie zur Dreidimensionalen Lithographie und Freistehenden Nanofolien", Doctoral Thesis, Universität Heidelberg.

Kymissis I., (2009), "Organic Field Effect Transistors Theory, Fabrication and Characterization", 1 st Edition, Springer.

Kymissis I., Dimitrakopoulos C. D., Purushothanman S., (2001), "High-Performance Bottom Electrode Organic Thin-Film Transistors", IEEE Transactions Electron Devices, 48, 1060-1064.

Lee K., Sotzing G. A., (2001), "Poly (Thieno [3, 4-B] Thiophene). A New Stable Low Band Gap Conducting Polymer", Macromolecules, 34, 5746-5747.

Lilienfeld J. E., Brooklyn F., (1925), "Method and Apparatus for Controlling Electric Currents Application", 1 st Edition, New York Press.

Lilienfeld J. E., (1930), "Method And Apparatus For Controlling Electric Currents", US Patent, 1745175 A.

Love J. C., Estroff L. A., Kriebel J. K., Nuzzo R. G., Whitesides G. M., (2005), "Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology.", Chemical Review, 105, 1103-1169.

Ma L., Yang Y., (2004), "Unique Architecture and Concept For High-Performance Organic Transistors", Applied Physics Letters, 85, 5084-5086.

Meng H., Wudl F., (2001), "A Robust Low Band Gap Processable n-Type Conducting Polymer Based on Poly(isothianaphthene)", Macromolecules, 34(6), 1810-1816.

Monk P. M. S., Mortimer R. J., Rosseinsky D. R., (1995), "Electrochromism: Fundamentals and Applications", 1 st Edition, VCH Press.

Mortimer R., (1999), "Organic Electrochromic Materials", Journal Electrochimica Acta, 44, 2971-2981.

Mudigonda D. S. K., Boehme J. L., Brotherson I. D., Meeker D. L., Ferraris J. P., (2000), "Tailoring Electrochromic Properties through Discrete Electrochromes: Synthesis and Characterization of Poly[bis(5,2'-bithiophene-2-yl)dimethylsilane]", Chemistry of Materials, 12, 1508-1509.

Muller D. J., Schabert F.A., Buldt G., Engel A., (1995), "Imaging Purple Membranes in Aqueous Solutions at Sub-Nanometer Resolution by Atomic Force Microscopy", Journal Biophysical, 86, 1681-1686.

Nakano T., Doi S. Noguchi T., Ohnishi T., Iyechika Y., (1991), "Organic Electroluminescence Device", European Patent, 0443861A3.

Newman C. R., Chesterfield R. J., Merlo J. A., Frisbie C. D., (2004), "Transport Properties of Single-Crystal Tetracene Field-Effect Transistors with Silicon Dioxide Gate Dielectric", Applied Physics Letters, 85, 422-424.

Nottbohm C., (2009), "Carbon Nanosheets and Their Applications", Doctoral Thesis, Universitat Bielefeld.

Nuzzo R. G., Allara D. L., (1983), "Adsorption of Bifunctional Organic Disulfides on Gold Surfaces", *Journal of the American Chemical Society*, 105, 4481-4483.

Nuzzo R. G., Zegarski B. R., Dubois L. H., (1987), "Fundamental studies of the Chemisorption of Organosulfur Compounds on Gold(111). Implications for Molecular Self-Assembly on Gold Surfaces", *Journal of the American Chemical Society*, 109, 733-740.

Pardo D. A., Jabbour G. E., Peyghambarian, (2000), "Application of Screen Printing in the Fabrication of Organic Light-Emitting Devices", *Advanced Materials*, 12, 1249-1252.

Peumans P., Yakimov A., Forrest S. R., (2003), "Small Molecular Weight Organic Thin-Film Photodetectors and Solar Cells", *Journal of Applied Physics*, 93(7), 3693-3723.

Pope M., Kallman H., Magnante P., (1963), "Electroluminescence in Organic Crystals", *The Journal of Chemical Physics*, 38, 2042.

Peng X. Z., Horowitz G., Fichou D., Garnier F., (1990), "All-Organic Thin-Film Transistors Made of Alpha-Sexithienyl Semiconducting and Various Polymeric Insulating Layers", *Applied Physics Letters*, 57(19), 2013-2015.

Putman C. A. J., Vanderwerf K. O., Degrooth B. G., Vanhulst N. F., Greve J., (1994), "Tapping Mode Atomic Force Microscopy in Liquid", *Applied Physics Letters*, 64, 2454-2456.

Platt J. R., (1961), "Electrochromism, a Possible Change of Color Producing in Dyes by an Electric Field", *The Journal of Chemical Physics*, 34, 862-863.

Pepitone M. F., Hardaker S. S., Gregory R. V., (2003), "Synthesis and Characterization of Photoluminescent 3,4-Ethylenedioxythiophene Derivatives", *Chemistry of Materials*, 15, 557-563.

Park Y. D., Lim Y.A., Lee H. S., Cho K., (2007), "Interface Engineering in Organic Transistors", *Materials Today*, 10(3), 46-54.

Porter M. D., Bright T. B., Allara D.L., Chidsey C. E., (1987), "Spontaneously Organized Molecular Assemblies. IV. Structural Characterization of N-Alkyl Thiol Monolayers on Gold by Optical Ellipsometry, Infrared Spectroscopy, and Electrochemistry", *Journal of the Chemical Society*, 109, 3559-3568.

Reese C., Bao Z., (2007), "Organic Single-Crystal Field-Effect Transistors", *Materials Today*, 10(3), 20-27.

Raj C. R., Kitamura F., Ohsaka T., (2001), "Electrochemical and in situ FTIR Spectroscopic Investigation on the Electrochemical Transformation of 4-

Aminothiophenol on a Gold Electrode in Neutral Solution”, *Langmuir*, 17, 7378-7386.

Rezaee A., Ho Wong K. K., Manifar T., Mittler S., (2009), “Octadecyltrichlorosilane (OTS): a Resist for OMCVD Gold Nanoparticle Growth”, *Surface and Interface Analysis*, 41, 615–623.

Rost C., Karg S., Riess W., Loi M. A., Murgia M., Muccini M., (2004), “Ambipolar Light-Emitting Organic Field-Effect Transistor”, *Applied Physics Letters*, 85, 1613-1615.

Rossi L., Seidel K. F., Machado W. S., Hümmelgen I. A., (2011), “Low Voltage Vertical Organic Field-Effect Transistor with Polyvinyl Alcohol as Gate Insulator”, *Journal of Applied Physics*, 110(9), 508-511.

Sagiv J., (1980), “Organized Monolayers by Adsorption. 1. Formation and Structure of Oleophobic Mixed Monolayers on Solid Surfaces”, *Journal of American Society*, 102, 92-98.

Salomon A., Cahen D., Lindsay S., Tomfohr J., Engelkes V. B. and Frisbie D., (2003), “Comparison of Electronic Transport Measurements on Organic Molecules”, *Advanced Materials*, 15(22), 1881-1890.

Sandberg H. G. O., (2002), “Ultrathin Regioregular Poly (3-hexyl thiophene) Field-Effect Transistors”, *Langmuir*, 18, 10176-10182.

Schottland P., Zong K., Gaupp C. L., Thompson B. C., Thomas, C. A., Giurgiu I., Hickman R., Abboud K. A., Reynolds J. R., (2000), “Poly(3,4-Alkylenedioxythiophene): Highly Stable Electronically Conducting and Electrochromic Polymers”, *Macromolecules*, 33, 7051-7061.

Schreiber F., (2000), “Structure and Growth of Self-Assembling Monolayers”, *Progress in Surface Science*, 65, 151-160.

Shockley W., Jr. Read, W. T., (1952), “Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons”, *Physical Review*, 87, 835-842.

Shockley W., Pearson G. L., (1948), “Modulation of Conductance of Thin Films of Semi-Conductors by Surface Charges”, *Physical Review*, 74(2), 232-233.

Shon Y. S., Lee T. R., (2000), “Desorption and Exchange of Self-Assembled Monolayers (SAMs) on Gold Generated from Chelating Alkanedithiols”, *The Journal of Physical Chemistry B*, 104, 8192-8200.

Shtein M., Mapel J., Benziger J. B., Forrest S. R., (2002), “Effects of Film Morphology and Gate Dielectric Surface Preparation on the Electrical Characteristics of Organic-Vapor-Phase-Deposited Pentacene Thin-Film Transistors”, *Applied Physics Letters*, 81, 268-270.

Simmons J. G., (1963), "Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film", *Journal of Applied Physics*, 34, 1793-1803.

Sirringhaus H., Kawase T., Friend R. H., Shimoda T., Inbasekaran M., Wu W., Woo E. P., (2000), "High-Resolution Inkjet Printing of All-Polymer Transistor Circuits", *Science*, 290, 2123-2126.

Sirringhaus H., Tessler N., Friend R. H., (1998), "Integrated Optoelectronic Devices Based on Conjugated Polymers", *Science*, 280, 1741-1744.

Solleo A., Chabinye M. L., Yang M. S., Street R. A., (2002), "Polymer Thin-Film Transistors With Chemically Modified Dielectric Interfaces", *Applied Physics Letters*, 81, 4383-4385.

Sonmez G., Meng H., Wudl F., (2003), "Very Stable Low Band Gap Polymer for Charge Storage Purposes and NIR Applications", *Chemistry of Materials*, 15, 4923-4927.

Sonmez G., Meng H., Zhang Q., Wudl F., (2003), "A Highly Stable, New Electrochromic Polymer: Poly(1,4-Bis(2-[3,4-ethylenedioxy]thienyl)-2-methoxy-5-ethylhexylbenzene)", *Advanced Functional Materials*, 13, 726-731.

Sonmez G., Schwendeman I., Schottland P., Zong K., Reynolds J. R., (2003), "N-Substituted Poly(3,4-propylenedioxy)pyrrole)s: High Gap and Low Redox Potential Switching Electroactive and Electrochromic Polymers", *Macromolecules*, 36, 639-647.

Sotzing G. A., Lee K., (2002), "Poly(thieno[3,4-*b*]thiophene): A p- and n-Dopable Polythiophene Exhibiting High Optical Transparency in the Semiconducting State", *Macromolecules*, 35, 7281-7286.

Sotzing G. A., Reddinger J. L., Katritzky A. R., Soloducho J., Musgrave R., Reynolds J. R., (1997), "Multiply Colored Electrochromic Carbazole-Based Polymers", *Chemistry Materials*, 9, 1578-1587.

Sotzing G. A., Reynolds J. R., Steel P. J., (1996), "Electrochromic Conducting Polymers via Electrochemical Polymerization of bis (2-(3,4-ethylenedioxy) thienyl) Monomers", *Chemistry of Materials*, 8, 882-811.

Street R. A., Saleo A., (2002), "Contact Effects in Polymer Transistors", *Applied Physics Letters*, 81, 2887-2890.

Sugimura H., (2005), "Self-Assembled Monolayer on Silicon", *Doctoral Thesis*, Kyoto University.

Sun Y., Lu X., Lin S., Kettle J., Yeates S. G., Song A., (2010), "Polythiophene-Based Field-Effect Transistors with Enhanced Air Stability", *Organic Electronics*, 11, 351-355.

Tang, C. W., (1986), "Two-layer Organic Photovoltaic Cell.", *Applied Physics Letters*, 48(2), 183-185.

Tang C. W., (1996), "An Overview of Organic Electroluminescent Materials and Devices", *SID Symposium Digest of Technical Papers*, 17, 181-184.

Tang C. W., van Slayke S. A., (1987), "Organic Electroluminescent Diodes", *Applied Physics Letters*, 51, 913-915.

Tiwari S.; Greenham N. C., (2009), "Charge Mobility Measurement Techniques in Organic Semiconductors", *Optical and Quantum Electronics*, 41, 69-89.

Tsumara A., Koezuka H., Ando T., (1986), "Macromolecular Electronic Devices: Field-Effect Transistor with a Polythiophene Film", *Applied Physics Letters*, 49, 1210-1212.

Tsumura A., Koezuka H., Fuchigami H., (1991), "Field-Effect Transistor with a Conducting Polymer Film", *Synthetic Metals*, 41(3), 1181-1184.

Turchanin A., Schnietz M., El-Desawy M., Solak H. H., David C., Götzhauser A., (2007), "Fabrication of Molecular Nanotemplates in Self-Assembled Monolayers by Extreme Ultraviolet Induced Chemical Lithography", *Small*, 3(12), 2114-2119.

Tzamalís G., Lemaire V., Karlsson F., Holtz P. O., Andersson M., Crispin X., Cornil J., (2010), "Fluorescence Light Emission at 1 eV from a Conjugated Polymer", *Chemical Physics Letters*, 489, 92-95.

Ulman A., (1996), "Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers", *Chemical Reviews*, 96, 1533-1554.

Van Slyke S. A., Chen C. H., Tang C. W., (1996), "Organic Electroluminescent Devices with Improved Stability.", *Applied Physics Letters*, 69, 2160-2162.

Veres J., Ogier S., Lloyd G., (2004), "Gate Insulators in Organic Field-Effect Transistors", *Chemistry of Materials*, 16, 4543-4555.

Vissenberg M. C. J. M., Matters M., (1998), "Theory of the Field-Effect Mobility in Amorphous Organic Transistors", *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, 57, 964-968.

Walczak M. W., Chung C., Stole S. M., Widrig C. A., Porter M. D., (1991), "Structure and Interfacial Properties of Spontaneously Adsorbed N-Alkanethiolate Monolayers on Evaporated Silver Surfaces", *Journal of the American Chemical Society*, 113(7), 2370-2378.

Wang G., Luo Y., Beton P. H., (2003), "High Mobility Organic Transistors Fabricated from Single Pentacene Microcrystals Grown on a Polymer Film", *Applied Physics Letters*, 83, 3108-3110.

Warta W., Karl N., (1985), “Hot Holes in Naphthalene: High, Electric-Field-Dependent Mobilities”, *Physical Review B*, 32, 1172-1180.

Web 1, (2014), http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/ ((Erişim Tarihi: 10/07/2014).

Web 2, (2014), <http://www.gentex.com/automotive/products/side-blind-zone>, (Erişim Tarihi: 10/05/2014).

Web 3, (2014), <http://sageglass.com/technology/switchable-technology/>, (Erişim Tarihi: 10/05/2014).

Web 4, (2014), <http://www.pilkington.com/>, (Erişim Tarihi: 10/05/2014).

Web 5, (2014), <http://arpa-e.energy.gov/?q=arpa-e-projects/smart-window-coatings>, (Erişim Tarihi: 10/05/2014).

Web 6, (2014), <http://www.nrel.gov/buildings/windows>, (Erişim Tarihi: 10/05/2014).

Web 7, (2014), <http://www.google.com/patents/WO2005067840A1?cl=en>, (Erişim Tarihi: 28/06/2014).

Web 8, (2014), <http://www.cidetec.es/en/index.aspx>, (Erişim Tarihi: 28/06/2014).

Web 9, (2014), <http://homepage.ntlworld.com/colin.pratt/Chromism.pdf>, (Erişim Tarihi: 09/05/2014).

Welsh D. M., Kumar A., Meijer E. W., Reynolds J. R., (1999), “Enhanced Contrast Ratios and Rapid Switching in Electrochromics Based on Poly(3,4-propylenedioxythiophene) Derivatives”, *Advanced Materials*, 11, 1379-1382.

Wong F. L., Fung M. K., Jiang X., Lee C. S., Lee S. T., (2004), “Non-Reflective Black Cathode in Organic Light-Emitting Diode”, *Thin Solid Films*, 446, 143-146.

Xu Z., Li S. H., Ma L., Li G., Yang Y., (2007), “Vertical Organic Light Emitting Transistor”, *Applied Physics Letters*, 91, 2911-2915.

Yan C., Zharnikov M., Gölzhäuser A., Grunze M., (2000), “Preparation and Characterization of Self-Assembled Monolayers on Indium Tin Oxide”, *Langmuir*, 16, 6208-6215.

Yan H., Chen Z., Zheng Y., Newman C., Quinn J. R., Dotz F., Kastler M., Facchetti A., (2009), “A High-Mobility Electron-Transporting Polymer for Printed Transistors”, *Nature*, 457, 679-686.

Yang Y., Westerweele E., Zhang C., Smith P., Heeger A. J., (1995), “Enhanced Performance of Polymer Light-Emitting Diodes using High Surface Area Polyaniline Network Electrodes”, *Journal of Applied Physics*, 77, 694-698.

Yang H., (2005), "Conducting AFM and 2D GIXD Studies on Pentacene Thin Films", *Journal of the American Chemical Society*, 127, 11542-11543.

Zaumseil J., Sirringhaus H., (2007), "Electron and Ambipolar Transport in Organic Field Effect Transistors", *Chemical Reviews*, 107, 1296-1323.

Zharnikov M., Grunze M., (2001), "Spectroscopic Characterization of Thiol-Derived Self-Assembling Monolayers", *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13, 11333-11365.

ÖZGEÇMİŞ

Melek Uygun 1983 yılında İstanbul’da doğdu. 2000 yılında başladığı İstanbul Üniversitesi (İÜ), Fen Fakültesi, Fizik Bölümü’nü 2004 yılında bölüm ikincisi olarak tamamladı. İstanbul Üniversitesi Hasan Ali Yücel Eğitim Fakültesi’nde başladığı Fizik Öğretmenliği Tezsiz Yüksek Lisans programını da başarı ile tamamlayarak Fizik Öğretmenliği hakkı kazandı. 2004 yılında, Yıldız Teknik Üniversitesi (YTÜ) Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümü’de yüksek lisans eğitimine başladı ve 2005-2006 yılları arasında TÜBİTAK BİDEB 2210 Yurtiçi Yüksek Lisans bursiyeri olarak 2007 yılında başarı ile mezun oldu. Aynı yıl Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü (GYTE) Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı’nda doktora eğitimine başladı ve TÜBİTAK BİDEB 2211 Yurtiçi Doktora programından 2007-2012 yılları arasında doktora bursiyerliği hakkı kazandı.