



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PERYLENE TÜREVİ ORGANİK YARIİLETKEN İNCE FİLMLERİN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Zeynep NALÇACIGİL

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Temmuz-2011
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Zeynep NALÇACIGİL tarafından hazırlanan "Perylene Türevi Organik Yarıiletken İnce Filmlerin Optik Özelliklerinin İncelenmesi" adlı tez çalışması 13/07/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri	**İmza**
Başkan Prof. Dr. Haluk ŞAFAK	.....
Danışman Yrd. Doç. Dr. Ömer Faruk YÜKSEL	.....
Üye Yrd. Doç. Dr. İlkay Hilal GÜBBÜK	.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Bayram SADE
FBE Müdürü

Bu tez çalışması BAP tarafından 10201089 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Zeynep NALÇACIGİL

Tarih: 13.07.2011

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

PERYLENE TÜREVİ ORGANİK YARIİLETKEN İNCE FİLMLERİN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Zeynep NALÇACIGİL

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Ömer Faruk YÜKSEL

2011, 67 Sayfa

Jüri
Yrd. Doç. Dr. Ömer Faruk YÜKSEL
Prof. Dr. Haluk ŞAFAK
Yrd. Doç. Dr. İlkay Hilal GÜBBÜK

Bu çalışma perylene (perilen) türevi organik yarıiletken ince filmlerin spektroskopik ölçümler yardımıyla optik özelliklerini belirlemek amacıyla yapılmıştır. Bu amaçla drop-casting yöntemi kullanılarak perilenmonoimid ve perilendiimid ile kaplanmış organik ince filmlerin optik ölçümleri (soğurma, transmitans ve yansıma) yakın morötesi, görünür ve yakın kırmızıötesi spektral bölgede gerçekleştirilmiştir. Yapılan soğurma ölçümleri sonucunda direkt band aralıklı olan perilenmonoimid ve perilendiimid organik yarıiletken ince filmlerin optik band aralıkları belirlenmiştir. Soğurma ve yansıma spektrumlarından yararlanılarak numunelerin kırılma indisi, dielektrik sabiti v.b. optik parametreleri tayin edilmiştir. Ayrıca yansıma ölçüm sonuçları Kramers-Kronig yöntemi yardımı ile de analiz edilmiş ve sonuçlar karşılaştırılmıştır. Bunun yanı sıra, kırılma indisi verileri kullanılarak dispersiyon analizi yapılmış ve numunelere ait dispersiyon enerjisi, moment değerleri gibi dispersiyon parametreleri hesaplanmıştır.

Her iki malzeme için belirlenen optik band aralığı değerleri literatürde verilen değerlere yakın çıkmıştır. Ayrıca elde edilen sonuçlar her iki numune için de bulunan kırılma indisi ve diğer optik sabitlerin Kramers-Kronig yöntemi ile bulunan sonuçlara çok yakın olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Dielektrik sabiti, kırılma indisi, Kramers-Kronig analizi, organik yarıiletkenler, perilen.

ABSTRACT

MS THESIS

OPTICAL CHARACTERIZATION OF PERYLENE DERIVATIVES ORGANIC SEMICONDUCTOR THIN FILMS

Zeynep NALÇACIGİL

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN PHYSICS

Advisor: Asst. Prof. Dr. Ömer Faruk YÜKSEL

2011, 67 Pages

Jury
Asst. Prof. Dr. Ömer Faruk YÜKSEL
Prof. Dr. Haluk ŞAFAK
Asst. Prof. Dr. İlkay Hilal GÜBBÜK

This study was performed to determine optical properties of perylene derivatives organic semiconductor thin films with spectroscopic measurements. For this purpose, optical measurements (absorption, transmittance and reflectance) of organic thin films coated with perylenemonoimide and perylenediimide by using drop-casting method were performed in near ultraviolet, visible and near infrared spectral regions. Optical band gaps of perylenemonoimide and perylenediimide organic semiconductor thin films having direct band gaps were determined by means of absorption measurements. By using absorption and reflection spectra, optical parameters of these materials such as refractive index, dielectric constant were calculated. Also reflection data were analyzed by Kramers-Kronig transformation method and the results obtained were compared. In addition, by using the refractive index results, dispersion analysis was performed and related dispersion parameters such as dispersion energy, moment values were obtained.

Optical band gaps obtained for both materials were near at the literature values. Also the results obtained for both materials were shown that refractive index and other optical constants were almost near at the values of those obtained by means of Kramers-Kronig analysis method.

Keywords: Dielectric constant, Kramers-Kronig analysis, organic semiconductors, perylene, refractive index.

ÖNSÖZ

Bu çalışma Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne Yüksek Lisans tezi olarak sunulmuştur.

Bu tezin hazırlanmasında bilgi ve tecrübesini benden esirgemeyen, bana manevi destek sağlayan ve beni bu konuda motive eden danışmanım sayın Yrd. Doç. Dr. Ömer Faruk YÜKSEL'e teşekkür ederim.

Çalışmalarımın her aşamasında bilimsel katkı ve yardımlarını esirgemeyen, göstermiş olduğu ilgi, anlayış ve güler yüzünden ötürü sayın hocam Prof. Dr. Haluk ŞAFAK'a teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca sentezlemiş olduğu malzeme ile tezime katkıda bulunan, benim için zaman ayıran ve bu çalışmanın özellikle deneysel aşamalarında bilgilerini paylaşan sayın Doç. Dr. Mahmut KUŞ hocama ve elipsometrik ölçümler için Arş. Gör. Dr. Mustafa ÖZMEN'e teşekkür ederim.

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde, maddi desteklerinden dolayı Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Koordinatörlüğü'ne şükranlarımı sunarım.

Zeynep NALÇACIGİL
KONYA-2011

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **ix**

1. GİRİŞ VE KAYNAK ARAŞTIRMASI **1**

2. ORGANİK YARIİLETKENLER **4**

2.1. Organik Yarıiletken Çeşitleri 4
2.2. Organik Yarıiletkenlerin Özellikleri 5
2.3. Organik Yarıiletkenlerin Uygulamaları 12
2.4. Perilenler ve Türevleri 18

3. İNCE FİLM KAPLAMA YÖNTEMLERİ **20**

3.1. Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) 20
3.2. Vakum Buharlaştırma. 21
3.3. Lazerle Buharlaştırma (PLD). 23
3.4. Saçtırma (Sputtering) Yöntemi 25
3.4.1. Soğuk katot DC (Doğru akım) diyot saçtırma 27
3.4.2. DC triyot saçtırma 28
3.4.3. RF (radyo frekanslı) saçtırma 29
3.4.4. DC magnetron saçtırma 29
3.5. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) 30
3.6. Sol-jel Yöntemi 32
3.7. Spin KaplamaYöntemi 32
3.8. Daldırmalı KaplamaYöntemi 34
3.9. PüskürtmeYöntemi 35

4. İNCE FİLMLERİN OPTİK SPEKTRUMLARININ ANALİZİ **37**

4.1. Temel Soğurma 37
4.2. Kramers-Kronig Analizi. 38
4.3. Dispersiyon Analizi 41

5. MATERYAL VE METOT **42**

5.1. Numunelerin Hazırlanması 42
5.2. AFM Analizi 42
5.3. Spektroskopik Ölçümler 43

6. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA **45**

İÇİNDEKİLER (Devamı)

6.1. AFM Analizi Sonuçları 45
6.2. Spektroskopik Ölçüm Sonuçları 48
6.3. Optik Band Aralığı (E_g) Hesabı 51
6.4. Dispersiyon Analizi 55
6.5. Kompleks Dielektrik Sabiti 58
6.6. Kramers-Kronig Analizi Sonuçları 58

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 62

KAYNAKLAR 63

ÖZGEÇMİŞ 677

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

σ	: Sigma
π	: Pi
Å	: Angstrom
^0C	: Selsius derece
ω	: Açısal frekans
F	: Elektrik alan
L	: Organik alan etkili transistörün kanal boyu
k	: Boltzman sabiti
F	: Elektrik alan
n	: Yük taşıyıcı yoğunluğu
v	: Taşıyıcı sürükleme hızı
ε	: Yarıiletkenin dielektrik sabiti
ε_o	: Boşluğun elektriksel geçirgenliği
d	: Malzemenin kalınlığı
W	: Kanal genişliği
α	: Soğurma katsayısı
λ	: Dalgaboyu
k	: Sönüm katsayısı
ϕ	: Faz değişimi
r	: Kompleks yansıma genliği
n	: Kırılma indisi
ε_1	: Dielektrik sabitinin reel kısmı
ε_2	: Dielektrik sabitinin sanal kısmı
h	: Planck sabiti
ν	: Fotonun frekansı
cm^2/Vs	: Santimetrekare / volt saniye

Kısaltmalar

A	: Absorpsiyon
Al	: Alüminyum
AMOLED	: Aktif matrix OLED
C_i	: Kapasitansı
Ca	: Kalsiyum
CVD	: Kimyasal buhar biriktirme
C_{60}	: Karbon fulleren
DC	: Doğru akım
E_g	: Yasak enerji aralığı
E_o	: Elektronik geçişler için ortalama sönüm enerjisi
E_d	: Dispersiyon enerjisi
eV	: Elektron volt
GaAs	: Galyum arsenat
Ge	: Germanyum
HOMO	: En yüksek enerjili dolu orbital
I	: Akım

SİMGELER VE KISALTMALAR (Devamı)

I_d : Savak (drain) akımı
I_0 : Malzemeye gelen ışığın şiddeti
I_d : Malzemeden geçen ışığın şiddeti
IR : Kızılötesi
ITO : İndiyum kalay oksit
İB : İletim bandı
j : Akım yoğunluğu
kHz : Kilohertz
KKT : Kramers-Kronig dönüşümü
LAD : Lazer ablasyon biriktirme
LEP : Işık yayan polimer
LUMO : En düşük enerjili boş orbital
Mg : Magnezyum
MHz : Megahertz
M_{-1} , M_{-3} : Moment integral değerleri
μ : Mobilite
nm : Nanometre
OFET : Organik alan etkili transistör
OLED : Organik ışık yayan diyot
OPVC : Organik fotovoltaik hücre
PDI : Perilendiimid
PLD : Atımlı lazerle biriktirme
PLED : Polimer ışık yayan diyot
PMI : Perilenmonoimid
PMOLED : Pasif matrix oled
PVD : Fiziksel buhar biriktirme
R : Yansıma
RF : Radyo frekans
S : Siemens
Si : Silisyum
SiO_2 : Silisyum dioksit
T : Transmitans
T : Sıcaklık
UV : Morötesi
VB : Valans bandı
VIS/NIR : Görünür bölge/yakın kırmızıötesi
V : Uygulanan potansiyel farkı
V_d : Savak (drain) voltajı
V_g : Kapı (gate) voltajı
V_t : Eşik gerilimi

1. GİRİŞ VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

Organik yarıiletkenler; fotodiyotlar, organik ışık yayan diyotlar (OLED), organik ince film transistörler (OTFT) ve organik güneş pilleri gibi elektronik aygıtlarda kullanılan malzemelerdir. Organik yarıiletkenler küçük moleküller ve polimerler olmak üzere ikiye ayrılır (Brütting, 2005). Organik yarıiletkenler üretim teknolojileri ve kullanım alanları bakımından son yıllarda büyük ilgi çekmektedirler.

Geçen yüzyılın ortalarında transistörün icadıyla birlikte Si ve Ge gibi inorganik yarıiletkenler, elektronik uygulamalarda baskın malzeme olarak rol üstlenmeye başladı. Aynı zamanda vakum tüpe dayalı elektroniğin katıhal aygıtlarıyla yer değiştirmesi, 20. yüzyılın sonlarına doğru yarıiletken mikro elektroniğin günlük yaşamımızın her alanında varlık göstermesine neden olan bir gelişmeyi başlattı. Şu an 21. yüzyılın başlangıcında yeni bir sınıf malzeme anlayışına sahip organik yarıiletkenler olarak bilinen yeni bir elektronik devrim ile karşı karşıya kalınmıştır. Bu alandaki büyük gelişmeler, bu malzemelerden geniş bir alana sahip, esnek ışık kaynakları ve görüntüler, düşük maliyetli baskı entegre devreler veya plastik güneş hücreleri gibi yeni uygulamalarla sürdürülmüştür (Brütting, 2005).

Organik yarıiletkenlerden bahsedilmesi yeni değildir. Antrasen krisitallerinin (organik yarıiletkenlere ilk örnek olan) karanlık ve fotoiletkenlik ile ilgili ilk çalışmaları 20. yüzyılın başlarına uzanır (Brütting, 2005). A. Bernanose ve arkadaşları 1950'li yılların başlarında Nancy Üniversitesi'nde organik bir malzemeye yüksek gerilimli bir alternatif akım uygulayarak ilk kez organik malzemelerde elektrolüminesans olayını gözlemişlerdir. Bu gözlem organik maddelerde elektrolüminesansa ilişkin ilk keşif olarak tarihe geçmiştir (Mark ve Helfrich, 1962). Daha sonra 1960'larda elekrolüminesansın keşfiyle üzerinde yoğun çalışma yapılan moleküler kristaller birçok araştırmacılar tarafından araştırılmıştır. Bu araştırmalar, optik uyarma ve yük taşıyıcı iletim içeren temel süreçleri ortaya çıkarmıştır. Bununla birlikte organik elektrolüminesant diyotların günlük kullanımda yaygınlaşmasını engelleyen bazı etkenler vardır. Örneğin ne yeterli akım yoğunlukları ve ışık verimi ne de yeterli kararlılık sağlanabildi. Bu etkenler, kristal kalınlıklarının mikrometreden milimetre bölgesine genişlemesi nedeniyle yüksek çalışma gerilimlerine gereklilik duyması ayrıca bu malzemelere kararlı ve yeterince malzemeye difüz eden kontakların hazırlanmasındaki güçlüklerdir (Brütting, 2005).

1975'te ilk organik elektrolüminesans, bir polimer polyvingly carbasole kullanılarak yapılmıştır (Partridge, 1976).

1977'de Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid ve Hideki Shirakawa oksitlenmiş, iyodin doplanmış poliasetilen üretmeyi başarmışlardır (Shirakawa ve ark., 1977).

Poliasetilen filmlerle schottky diyotlar yapılmıştır (Ozaki ve ark., 1979; Weinberger ve ark., 1981). Bu yapıların optoelektrik ve elektrooptik özellikleri incelenmiştir. Ayrıca mavi ışık yayan diyot uygulamaları için yüksek enerji aralıklarına sahip konjuge polimerler üzerine yoğun araştırmalar yapılmaktadır (Ohmori ve ark., 1991; Uchida ve ark., 1993; Pei ve Yang, 1996; Grem ve ark., 1992; Horowitz ve ark., 1994; Grem ve ark., 1995; Tasch ve ark., 1996).

Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid ve Hideki Shirakawa konjuge polimerlerin başarılı sentez ve kontrollü katkılamalarındaki başarılarından dolayı 2000 yılında Nobel Kimya Ödülü'ne layık görülmüşlerdir. Organik fotoiletkenlerle (molecularly doped polymers) birlikte bu iletken polimerler, elektrografide iletken kaplamalar ve fotoreseptörler gibi organik malzemelerin ilk uygulamalarını başlatmıştır. Katkısız organik yarıiletkenlere ilgi 1980'lerde konjuge polimerler ve oligomerlerden ilk başarılı ince film transistörleri üretiminin yanında, p ve n yarıiletken malzemelerin bir organik heteroeklem içeren verimli fotovoltaik hücre pilinin ortaya atılmasıyla yeniden canlanmıştır (Brütting, 2005).

Harima ve ark.'ları (1984) tarafından bir organik heteroeklemde etkin bir yük foto üretimi gerçekleştirildiği belirtilmiştir.

Tang (1986), simüle edilmiş güneş ışıması altında yaklaşık %1 civarında bir güç verimi elde ettiğini belirtmiştir. Burada kullanılan aygıt Harima ve arkadaşlarının kullandığı aygıta benzemekle birlikte n-tipi tabaka olarak bir perilen türevi kullanılmıştır.

Perilendiimid (PDI) organik yarıiletkenler kararlı anyon ve dianyon oluşumuna yol açan özellikleri nedeniyle yakın kızılötesi yayıcılar, elektrokromik aygıtlar ve lüminesans içeren uygulamalarda ilgi çekici malzemeler arasındadır (Kuş ve ark., 2008; Lee ve ark., 1999; Asir ve ark., 2010).

Küçük molekül organik yarıiletken malzemeler ilgi çekici yeni özelliklerinden dolayı uzun süredir araştırılmaktadır. 1987'de OLED malzemesi Alq_3'ün Tang ve Van Slyke tarafından keşfi, bu malzemelere olan ilgiyi artırmıştır. Küçük molekül organik yarıiletkenler 1991'de O.Regan ve arkadaşları tarafından organik güneş hücreleri için

kullanılan triplet duyarlılaştırma ve 1998'de Baldo ve arkadaşları tarafından OLED'lerde kullanılan uygun fosforesans yayıcıların keşfi ile daha çok geliştirilmiştir.

Son yıllarda akademik ve endüstriyel araştırma laboratuvarlarında büyük çabalar sayesinde organik ışık yayan aygıtlar (OLED) hızlı bir biçimde geliştirilmiştir. Aynı zamanda OLED ekran içeren ilk ticari ürünler üretilmiştir.

Organik yarıiletkenlerin uygulama alanlarından olan organik alan etkili transistörler (OFET), entegre devrelerde, göstergelerde, polimer devre tasarımlarında kullanılmıştır (Rogers ve ark., 2001; Sheraw ve ark., 2002). Bu kullanılan aygıtların performansları kullanılan organik yarıiletkenin yük taşıyıcı hareketliliğine bağlıdır (Singh ve ark., 2006). Perilendiimidler, OLED'lerde, OFET'lerde, OPVC'lerde kullanım alanı bulmaktadırlar.

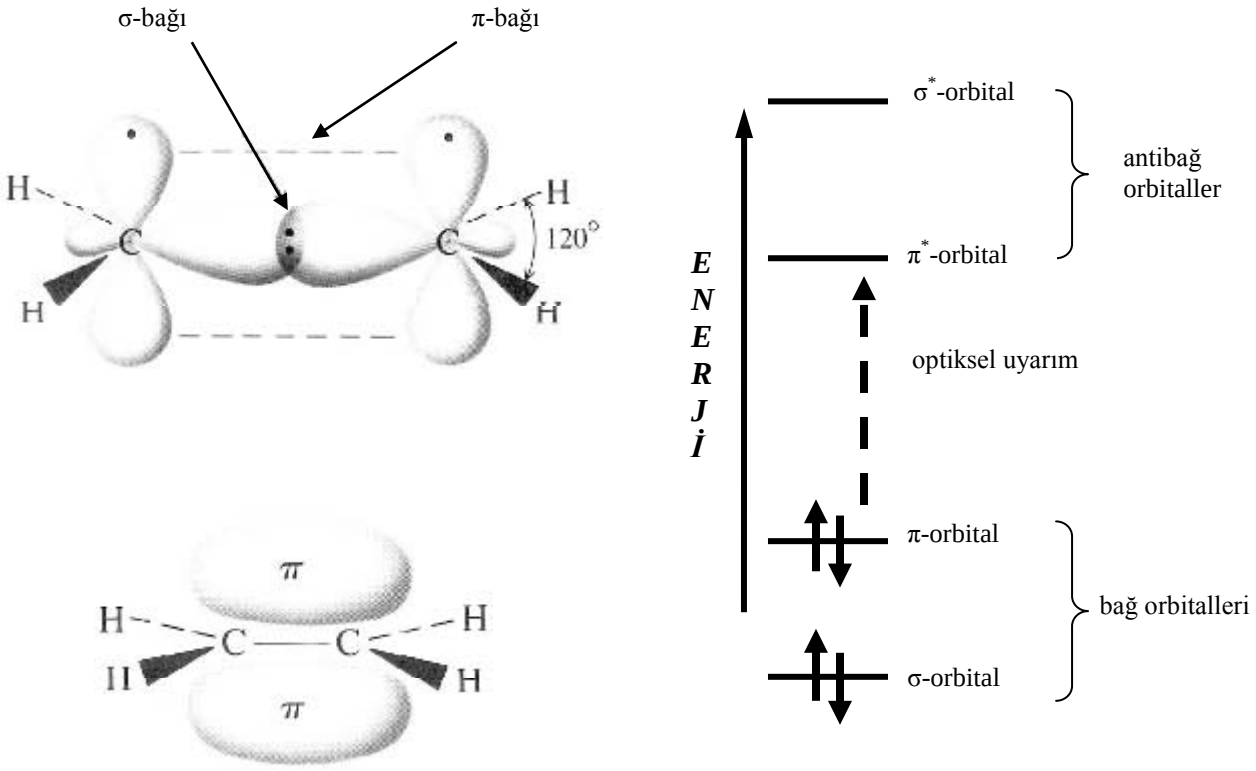
2. ORGANİK YARIİLETKENLER

2.1. Organik Yarıiletken Çeşitleri

Organik yarıiletkenlerin iki sınıfından biri olan küçük moleküller tipik olarak tekrarlanmayan bir yapıya sahiptir, bir başka deyişle monomerlerdir. Polimerler ise tek monomerlerin bağlı zincirlerinden (basit polimerler) veya iki ya da daha fazla monomerin (kopolimer) birleşmesinden oluşur. Monomer veya polimer olsun tüm elektronik malzemeler konjuge bağlardan ana zincir içerir. Bu yapı, moleküldeki iletkenliğin sağlanması için oldukça önemlidir (Rockett, 2008). Her iki sınıf da, moleküllerdeki sp^2- hibritleşmiş karbon atomlarının Pz-orbitallerinden oluşan ortak bir konjuge π-elektron sistemine sahiptir (Şekil 2.1). Molekülün ana zincirini oluşturan σ-bandlarıyla karşılaştırıldığında, π-bandları büyük ölçüde zayıftır. Bu yüzden konjuge polimerlerin en düşük elektronik uyarılmaları, görünür spektral bölgede ışık soğurulması ve yayılmasına sebep olan, enerji band aralığı tipik olarak 1,5 ve 3 eV arasında olan π-π^* geçişleridir. Organik malzemelerde enerji aralığı moleküllerdeki konjugasyon derecesi yardımıyla kontrol edilebilir. Bu ise organik yarıiletken malzemelerin optoelektronik özelliğini geniş bir bölgede istenildiği gibi ayarlanmasına imkan sağlar (Brütting, 2005). Şekil 2.1.'de σ ve π bağları etende gösterilmiştir.

Konjuge polimerler, birbirini takip eden, ardışık tek ve çift karbon-karbon bağları ile bağlanmış, uzun zincirli yapılardır. Tekli bağ sigma bağıdır, çift bağın ise biri sigma (σ) bağı diğeri ise pi (π) bağıdır.

Küçük moleküller ve polimerler arasındaki ana fark bunların ince filmler oluşturmak için nasıl işlendiğidir. Genellikle polimerler, birçok çözeltide, küçük moleküllerden çok daha iyi çözünürler. Dolayısıyla polimerler çözeltide genellikle spin kaplama yöntemiyle büyütülürler. Küçük moleküller ise çoğu zaman çözünmezdirler ve genellikle vakum buharlaştırma yöntemiyle büyütülürler (Hadziioannou ve Malliaras, 2007). Polimerlerin bir diğer üstünlüğü, buharlaştırılmış küçük moleküler filmlerde sıkça karşılaşılan kusurlar içermeyen daha ince aktif tabakalar halinde üretilebilmesidir. Bu ise, bu tür aygıtların çok daha düşük gerilimlerde çalıştırılmasına imkan sağlar (Rockett, 2008).



Şekil 2.1. Sol taraf: en basit konjuge π-elektron sisteme örnek olan etende σ ve π bağları. Sağ tarafta π konjuge molekülün enerji seviyelerini gösterir. En düşük elektronik uyarılmaları π-bağ orbitali ve π*-antibağ orbitali arasındadır (Brütting, 2005)

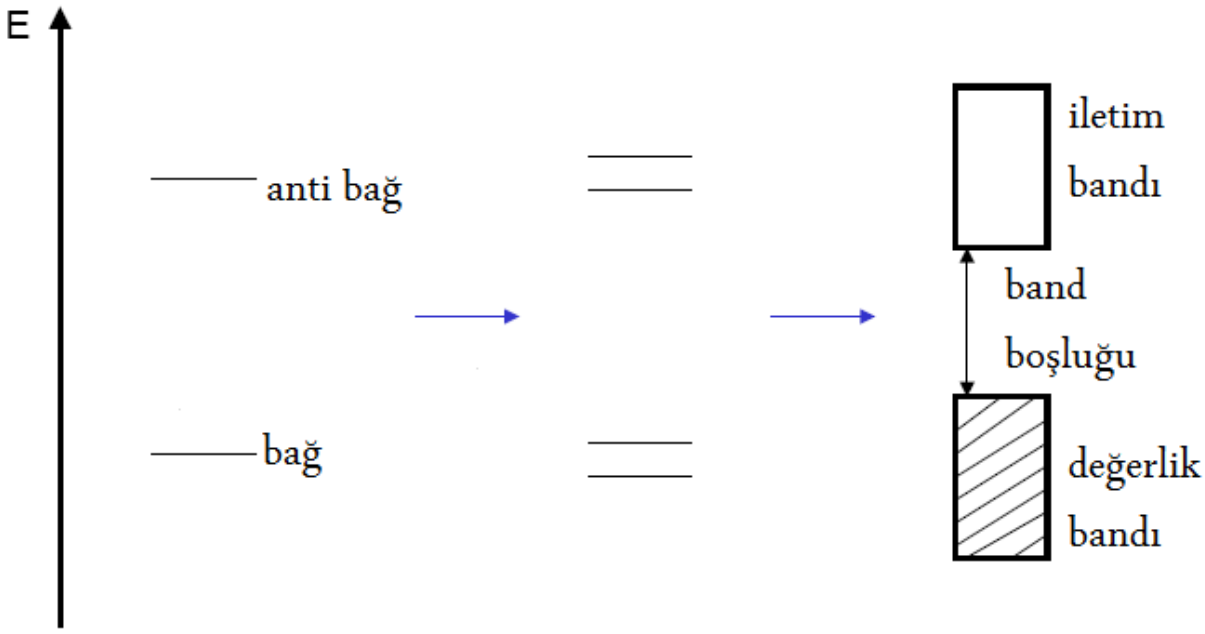
2.2. Organik Yarıiletkenlerin Özellikleri

Polimer bazlı malzemeler iyi birer yalıtkan olarak bilinirler. Yalıtkan olmalarının sebebi içerisindeki atomların elektronlarını kuvvetli bir şekilde tutarak elektronların etrafta serbestçe dolaşmasını, böylece elektrik akımı iletmesini engellemesidir. İletkenlerde ise tam tersine atomlar en dış kabuktaki elektronlarını sıkı bir şekilde tutmadıklarından, elektronlar malzeme içinde serbestçe hareket edebilir ve elektrik akımı iletir. Yani atomlar birbirine yakındır ve elektronlar enerji bandı adı verilen belirli enerji seviyelerinde bulunurlar. Elektronlar en düşük enerji bandında bulunmak isterler. Ancak yeterli enerji verilmesi durumunda, elektronlar daha yüksek boş bir enerji bandına sıçrayabilir ve akım oluşturur.

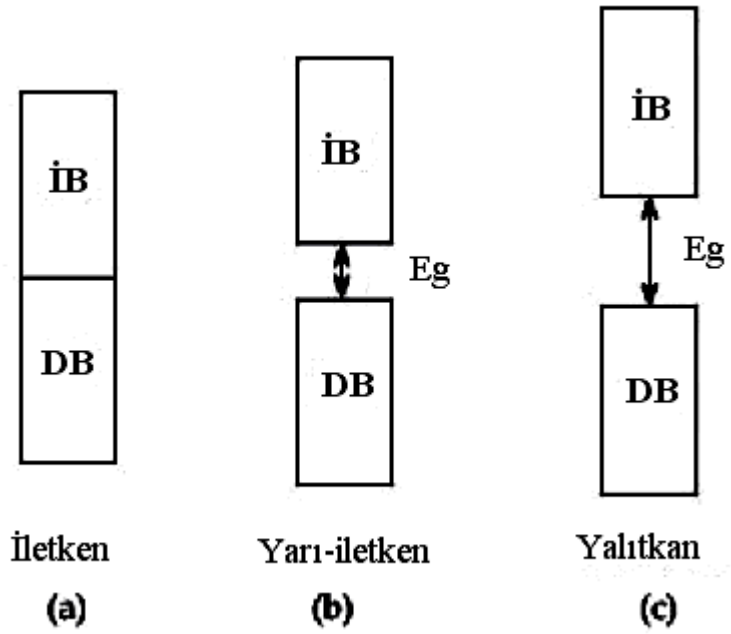
Bir elektronlu iki atomdan oluşan en basit molekülde bağ oluşurken, elektronun bulunduğu bağ enerji seviyesi ile boş olan anti bağ seviyesi olmak üzere iki enerji seviyesi oluşur. Daha karmaşık moleküllerde atom sayısı arttıkça bağ ve anti bağ enerji seviyeleri de artacağından, enerji seviyeleri birbirine iyice yaklaşarak iç içe girecektir ve böylece bu enerji seviyeleri iki ayrı enerji bandı oluşturacaktır. İnorganik malzemelerde

bu bağ orbitallerinin oluşturduğu yüksek enerjili dolu banda değerlik bandı (valans band VB), anti bağ orbitallerinin oluşturduğu düşük enerjili boş banda iletim bandı (İB) denir. Bu bandlar arasındaki enerji farkına da yasak enerji aralığı (E_g) adı verilir. Şekil 2.2.'de enerji seviyelerinin iletim ve valans bandı oluşturması verilmiştir.

Düşük enerji bandı ve yüksek enerji bandı arasındaki enerji farkı her malzemede farklıdır. İletken malzemelerde bu fark çok az (veya çakışık) olduğu için elektrik iletimi kolayca oluşur. Yalıtkan malzemelerde düşük ve yüksek enerji bandları birbirinden çok uzaktır. Dolayısıyla elektrik iletimi oluşmaz. Metallerde bu iki band hemen hemen üst üste gelecek kadar birbirine yakındır. Silikon gibi yarıiletkenlerde ise bandlar metallere göre birbirinden daha ayrıktır ancak yalıtkan malzemelere göre birbirine daha yakındır. Şekil 2.3.'de iletken, yarıiletken ve yalıtkan için band aralıkları gösterilmiştir.

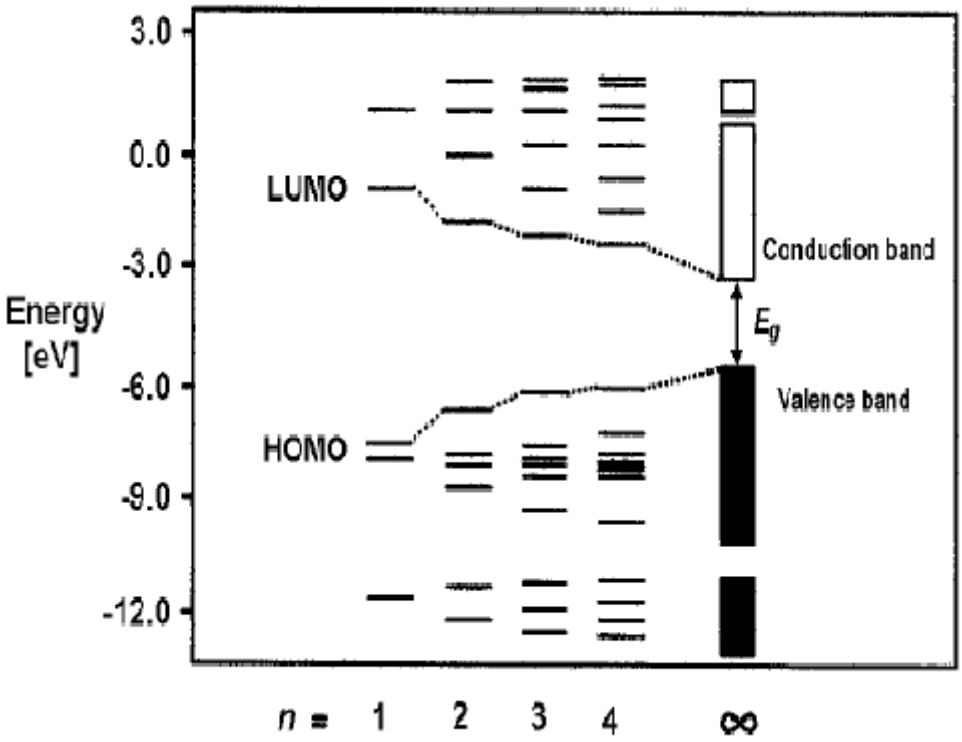


Şekil 2.2. Enerji seviyelerinin band oluşturması (Bao ve Locklin, 2007)

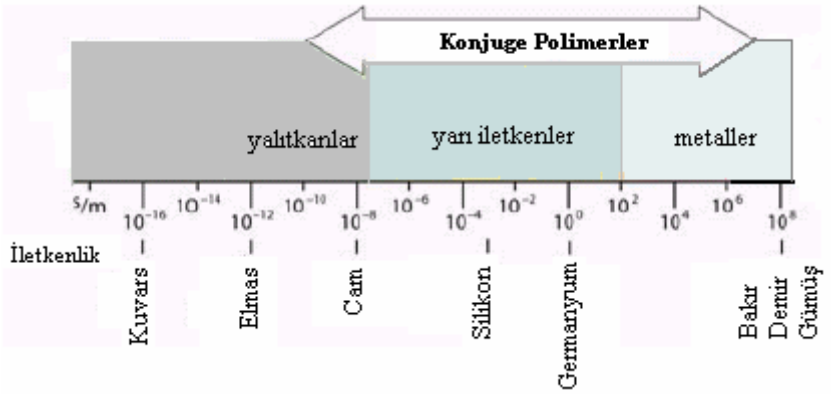


Şekil 2.3. İletken, yarıiletken ve yalıtkan için enerji band yapısı

Polimer gibi organik malzemelerde ise düşük enerji ve yüksek enerji bandlarına sırasıyla, dolu olan en yüksek enerji orbitali (Highest Occupied Molecular Orbital) HOMO ve boş olan en düşük enerji orbitali (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) LUMO adı verilir. Birçok polimerde HOMO ve LUMO arasında geniş bir yasak enerji aralığı vardır, bu sebeple yalıtkandırlar. Ancak iletken polimerlerde durum farklıdır. İletken polimerleri diğer polimerlerden ayıran en önemli özellik konjuge bağlardan oluşmasıdır. Polimer zinciri üzerinde birbirini takip eden tek ve çift bağlara sahip olan konjuge polimerlerde band yapısı delokalize olan pi bağlarının tekrarlanması ile oluşur. Konjugasyon arttıkça HOMO ve LUMO enerji seviyeleri arasındaki fark gittikçe azalır (Şekil 2.4.). Böylece bandlar arası mesafe azaldığı için bu tür konjuge olmuş polimerler yarıiletken gibi davranarak düşük voltaj uygulandığında elektrik akımını iletirler (Şekil 2.5.). Başta poliasetilen olmak üzere politiyofen, polipirol gibi polimerler iletken polimerlere örnek verilebilir.



Şekil 2.4. n konjugasyonlu polimerlerde band oluşumu



Şekil 2.5. Kuvarsdan (yalıtkan) bakıra (iletken) kadar olan malzemeler ile iletken polimerlerin iletkenliklerinin karşılaştırılması

Konjugasyon arttıkça polimerler yalıtkan durumdan yarıiletken hale getirilebilir. Fakat iletken hale getirilebilmesi için konjugasyonun yanı sıra doplama işlemi yapılmalıdır. Yarıiletkenlerde ve konjuge polimerlerde iletkenliği sağlayan sadece elektronlar değildir. Elektronlar atomlarından ayrılıp bir üst enerji bandına geçtiğinde, geride pozitif yüklü boşluk bırakırlar ki bu boşluklar da başka bir elektron tarafından

hemen doldurulurlar. Pozitif yüklü bu boşluklar da malzeme içinde, elektronların tersi yönünde hareket ederek elektrik akımının iletilmesine yardımcı olurlar. Yarıiletken malzemeler çoğunlukla eş sayıda elektron ve boşluk ile akım oluşturur. Ancak kimyasal olarak katkı maddeleri kullanılarak (doping) iletkenlik özelliklerini artırmak mümkündür.

İnorganik yarıiletkenlerde katkılama (doping) işlemi, yarıiletkenden daha fazla ya da daha az değerlik elektronuna sahip yabancı elementler kullanılarak yapılır. Eğer yabancı element daha fazla değerlik elektronuna sahip ise malzeme elektron açısından zengindir ve bu sebeple elektrik akımını ileten elektronlardır ve bu tip katkıya n- tipi katkılama denir. Tam tersi yabancı element daha az değerlik elektronuna sahip ise malzemede pozitif boşluklar çoğunlukta olur ve elektrik akımı bu boşluklar kullanarak iletilir. Bu tip katkılamaya ise p-tipi katkılama denir.

Konjuge polimerlerde ise doping, yükseltgenme ve indirgenme tepkimeleri ile yapılır. Yükseltgenen konjuge polimerdeki elektronların sayısı azaldığı için iletkenliği sağlayan taraf boşluklardır ve p-tipi polimer elde edilir. İndirgenen konjuge polimerde ise delokalize elektronların sayısı fazla olduğu için iletkenlik elektronlarla sağlanır ve böylece n-tipi polimer elde edilir. Doplama amacıyla kullanılan kimyasal malzemelere ise dopant denir. Dopant miktarı artırıldıkça iletkenlik de artar. Polimerden elektron koparıldığında artı bir yük (radikal katyon) oluşur. Bu artı yük radikal zincirin sol tarafından sağ tarafına doğru hareket eder ve böylece polimer zinciri boyunca yük akışı gerçekleşir ve iletkenlik sağlanır. Polimere elektron verildiğinde ise, elektronlar iletim bandı ve valans bandı arasında polaron veya bipolaron olarak adlandırılan yeni bir enerji bandı oluşturarak band boşluğunu azaltır ve böylece iletkenlik sağlanmış olur. Doplama işlemi sonucunda konjuge polimerlerin 100-1000 S/cm iletkenlik gösterdikleri belirtilmiştir (Inzelt ve ark., 2000). 1970'lere kadar yalıtkan olarak düşünülen organik malzemelerin, ilk olarak 1970'den sonra katkılanmış poliasetilenin metalik özellik göstermesiyle iletken hale gelebileceği anlaşılmıştır.

Organik yarıiletkenler, inorganik yarıiletkenlerden optik, kimyasal ve yapısal özellikleri bakımından farklılık gösterirler. Organik yarıiletkenlerde bağlanma şekli temelde inorganik yarıiletkenlerden farklıdır. Organik moleküler kristaller, Van der Waals bağlı katılardır. Bu bağ, Si ve GaAs gibi kovalent bağlı inorganik yarıiletkenlerle karşılaştırıldığında önemli bir şekilde daha zayıf moleküller arası bağlanma gösterirler. Bunun sonuçları ise malzemelerin sertliğinin azalması veya düşük erime noktasına sahip olması gibi mekanik ve termodinamik özelliklerde görülür (Brütting, 2005). Daha

da önemli bir sonuç, inorganik malzemelerde katılar, güçlü ve iyonik bağlarla tutulur. Bu delokalize elektronik durumlara sahip geniş bandlara yol açar ve inorganik malzemelerin optik özellikleri delokalize durumlarla tayin edilir. Organik katılarda ise elektronik ve titreşim durumları özellikle lokalizedir ve organik katıların optik özellikleri, bağımsız moleküllerin elektronik durumları yardımıyla belirlenir. Optik geçiş, moleküllerin elektronik ve titreşim hareketlerini aynı zamanda değiştirir. Elektronik durumlarda olduğu gibi titreşim durumları da her bir molekül civarında lokalizedir (Fox, 2003).

Zayıf elektronik delokalizasyon nedeniyle organik moleküler katıların optik soğurma ve lüminesans spektrumları, gaz fazında veya çözeltideki spektrumlara oldukça benzerdir. Özellikle molekül içi titreşimler, katıhal spektrumlarında önemli rol oynar ve sık sık bu titreşim modları oda sıcaklığında bile ayrışabilir. Bu nedenle "yönelmiş gaz" terimi bazen moleküler kristaller için kullanılır. Ayrıca katı hal spektrumları; seçim kuralları, enerji değerleri ve osilatör şiddetlerine göre ayrıntıda farklılık gösterebilirler. Bundan başka, kristal yapısı ve polimer zincirlerinin paketlemesi nedeniyle belirgin bir anizotropi gözlenebilir. Ayrıca düzensiz organik katılar genellikle önemli bir spektral genişlemeye sahiptirler.

Sonuç olarak bu zayıf elektronik delokalizasyon sonucunda, organik yarıiletkenler inorganik yarıiletkenlerle karşılaştırıldığında iki önemli özelliğe sahiptirler. Biri bu malzemelerin fotofizikleri için önemli sonuçlara sahip olan izole moleküllerdeki gibi iyi tanımlı spin durumlarının (singlet ve triplet) varlığıdır. İkinci önemli farklılık, optik uyarmaların genellikle tek bir molekülde lokalize olması gerçeğinden kaynaklanır ve genellikle 0,5 ile 1 eV arasında bağlanma enerjisine sahiptirler. Dolayısıyla fotovoltaik hücrelerde bağımsız pozitif ve negatif yük taşıyıcıları üretilmeden önce bu bağlanma enerjisinin yenilmesi gerekir (Brütting, 2005). Çizelge 2.1.'de organik yarıiletkenler ile inorganik yarıiletkenler arasındaki farklılıklar gösterilmiştir.

Çizelge 2.1. Organik yarıiletken ve inorganik yarıiletken arasındaki farklar

Özellik	**İnorganik Yarıiletken**	**Organik Yarıiletken**
Bağlanma Enerjisi	Kovalent (2-4 eV)	Zayıf Van der Waals (10^{-3} - 10^{-2}eV)
İletim Mekanizması	Band	Hopping
Mobilite (cm^2/Vs), RT	100-10,000	10^{-6}-1
Ortalama serbest yol	l – (100 – 1000) a_0	l – a_0 =örgü sabiti
Etkin Kütle	$m_{etkin} \leq m_e$	m_{etkin}= (10^2-10^3)m_e, (Polaron)
Exciton	Wannier-Mott	Frenkel

Organik yarıiletkenlerde yük taşıyıcı iletimi, genellikle düşük hareketlilikle sonuçlanan malzeme içerisinde band iletimi yerine, lokalize edilmiş haller arasındaki atlama (hopping) ile meydana gelir.

Band iletimi, tipik olarak büyük ölçüde saflaştırılmış moleküler kristallerde çok yüksek olmayan sıcaklıklarda gözlenir. Bununla birlikte elektronik delokalizasyon zayıf olduğundan, inorganik yarıiletkenlerle karşılaştırıldığında band genişliği küçüktür (tipik olarak oda sıcaklığında birkaç kT). Bu yüzden moleküler kristallerde oda sıcaklığı mobiliteleri, sadece 1'den 10 cm^2/Vs'ye kadarki değerlere ulaşır. Band iletiminin karakteristik bir özelliği olarak sıcaklık bağlılığı, düşük sıcaklıklara gidildiğinde bir güç yasası davranışına uyar. Bununla birlikte tuzakların varlığında, böyle bir davranıştan önemli sapmalar gözlenir.

Hopping iletimi ise çok daha düşük mobilite değerlerine yol açar (birçok durumda 10^{-3} cm^2/Vs veya daha azdır). Güç yasası yerine sıcaklık bağımlılığı, aktifleştirilmiş davranış gösterir ve mobilite elektrik alana

$$\mu(F,T) \propto \exp(-\Delta E / kT)\exp(\beta\sqrt{F} / kT) \qquad (1.1)$$

şeklinde bağlıdır (Brütting, 2005). Burada, ΔE aktivasyon enerjisi, k Boltzman sabiti, T mutlak sıcaklık, β bir sabit ve F elektrik alandır.

Bundan başka organik katılarda tanımlanmış elektriksel iletim için yük taşıyıcı enjeksiyon mekanizmasının yanında uzay-yük ve tuzaklama etkileri göze alınmalıdır.

Makroskobik bir seviyede bir malzemedeki akım yoğunluğu, yük taşıyıcı yoğunluğu n, taşıyıcı sürükleme hızı v, mobilite μ ve elektrik alan F cinsinden

$$j=env=en\mu F \quad (1.2)$$

şeklinde verilir.

Metallerin aksine akım yoğunluğu j ve elektrik alan F arasında genellikle lineer bir ilişki yoktur. Taşıyıcı yoğunluğu uygulanan alana bağlı olabilir. Bu denkleme göre alandan başka n ve μ parametreleri akımın büyüklüğünü belirler. Bu nedenle inorganik yarıiletkenlerle n ve μ'nün tipik değerlerini karşılaştırmak ve bunları kontrol etmek için farklı yollarla tartışmak gerekir.

Mobilite, organik yarıiletkenlerde saflığa ve düzen derecesine ve bu yüzden de hazırlama ve büyütme şartlarına fazlasıyla bağlıdır. Moleküler kristallerde bu 1-10 cm^2/Vs değerlerine ulaşabilir. Fakat amorf malzemelerde 10^{-5} cm^2/Vs civarında değerlerde olması olağan dışı değildir. İnce filmlerde elde edilen en yüksek mobilite değerleri günümüzde amorf silikonla karşılaştırabilir.

İkinci parametre yük taşıyıcı yoğunluğu n'dir. Yasak enerji aralığı (E_g) ve etkin yoğunluk durumları N_o'a (valans ve iletim band yoğunluklarının ürünü) sahip bir yarıiletkende doğal (saf) taşıyıcı yoğunluğu,

$$n_i = N_0 . \exp(-E_g/2kT) \quad (1.3)$$

ile verilir.

E_g=2,5 eV ve $N_o=10^{21}$ cm^{-3} olan bir organik yarıiletkenin oda sıcaklığındaki varsayımsal taşıyıcı yoğunluğu $n_i=1$ cm^{-3}'dir. Bu n_i asla ulaşılamazdır. Çünkü safsızlıklar real malzemelerde yüksek yoğunluklara sebep olur. Bununla birlikte Si için karşılık gelen değer (E_g=1,12 eV ve $N_0=10^{19}$ cm^{-3}) $n_i=10^{10}$ cm^{-3} civarındadır. Bu ise organik yarıiletkenlerin eğer yeterince saf iseler çok düşük iletkenliğe sahip olacağını gösterir (Brütting, 2005).

2.3. Organik Yarıiletkenlerin Uygulamaları

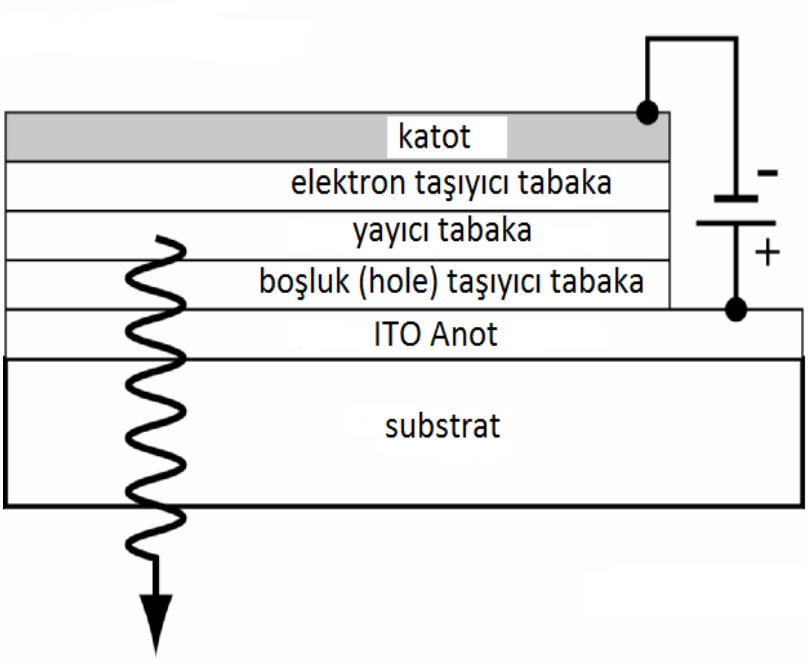
Günümüzde optoelektronikte en ilgi çekici uygulamalardan biri organik malzemelere dayalı aygıtlardır. Bu aygıtlar; esneklikleri, özel uygulamalara göre malzemelerin özelliklerinin istenilen şekilde ayarlanabilmesi, ucuz teknolojiyle üretilebilmesi ve üretim sürecinin çevreci olması sebebiyle birçok avantaj

sağlamaktadır. Bundan başka organik yarıiletken aygıtlar, alışılmış katod-ışın-tüpleri ve plazma gösterge panelleri gibi direkt olarak ışık yayabilirler. Bu malzemeler günümüzde zaten, cep telefonu göstergelerinde olduğu gibi, küçük alanlarda hafif ve yüksek verimli ışık verici aygıt olarak kullanılmaktadırlar. Tüm organik aygıtlardaki en önemli problem kararlılıklarıdır. Çünkü taşıyıcılar bu malzemelere enjekte edildiğinde bazen bir molekül ayrışmaya uğrayabilir (Rockett, 2008). Organik yarıiletken malzemeler, organik ışık yayan diyotlar, organik alan etkili transistörler ve fotodiyotlar gibi birçok optoelektronik aygıtlarda kullanılmaktadırlar.

OLED (Organic Light Emitting Diode) olarak bildiğimiz organik ışık yayan diyotlar organik ince film tabakalı LED'lerdir. OLED'lere OEL (Organic Electroluminescent) veya LEP (Light Emitting Polymer) de denir. OLED'ler isminden de anlaşılacağı gibi organik moleküllerden oluşan, elektrik uygulandığı zaman ışık yayan aygıtlardır.

OLED'lerin ilk gelişimi 1950'lerde Fransa'da acridine orange ve quinacrine kristal ince filmlerine yüksek voltajlı alternatif akım uygulayarak organik malzemeden elektrolüminesans elde edilmesiyle başlamıştır. 1960 yılında katkılanmış anthracene elektrolüminesans hücreye AC gerilim uygulanmıştır. 1977'de Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid ve Hideki Shirakawa oksitlenmiş ve iyodin doplanmış poliasetilende yüksek iletkenlik rapor etmişlerdir. 1987'de Chin Tang ve Van Slyke tarafından Kodak araştırma laboratuarında ince organik tabakalardan ilk ışık yayan diyotların yapılmasıyla devam etmiştir. 1990'da ise Cambridge Üniversitesinde polimerlerde elektrolüminesans keşfedilmiştir. 1998'de ise ilk OLED üretimi yapılmıştır.

OLED'ler iki elektrot arasına sadece birkaç nanometre kalınlığında ve ışık yayan bir dizi organik ince film katmanları konularak oluşturulan bir aygıttır. Bu elektrotlardan biri saydam olmalıdır. Şekil 2.6.'da görüldüğü gibi OLED, bir altlık üzerine anot (ITO, IZO) ve katot (Ca, Mg, Al vb) arasına organik malzemeler konularak elde edilir. Anot ve katot arasında uygulanan gerilimle bir elektrik alan oluşturulduğu zaman organik malzeme elektrolüminesans yaparak ışık yayar. Elektrolüminesans; elektrik alan uygulandığında malzemenin ışık yayması demektir.



Şekil 2.6. OLED yapısı (Rockett, 2008)

OLED'in yapısındaki alt tabaka (substrat), OLED'i destekleyen yapıdır. Cam veya plastik olabilir. Anot, cihazdan akım geçerken elektronları uzaklaştırarak elektron boşlukları oluşturan şeffaf tabakadır ve genellikle İndiyum Kalay Oksit (ITO) anot olarak kullanılır. Katodun şeffaflığı ise OLED'in tipine bağlı olarak değişir. Katot, cihaza akım uygulandığında elektronları enjekte eder. Bu anot ve katot arasında yayıcı ve iletken olmak üzere iki tabaka bulunur. İletken tabaka, organik plastik moleküllerden yapılmış (örnek olarak polyaniline), anottan elektron boşlukları taşıyan tabakadır. Yayıcı tabaka ise, iletken tabakadan farklı organik plastik moleküllerden yapılmış (örnek olarak polyfluorene), katottan elektronları taşıyan, ışığın oluştuğu tabakadır.

OLED'lerin çalışma mekanizması şu şekildedir: Anot ve katot arasına bir gerilim uygulandığında katottan anoda doğru elektron akışı olur. Elektronlar negatif yüklü katottan yayıcı tabakaya geçerler ve böylece yayıcı tabaka negatif yüklenmiş olur. Pozitif yüklü anot da iletken tabakadaki elektronları çeker. Böylece iletken tabakada pozitif yüklü boşluklar (hole) oluşacaktır. Zıt yükler birbirinin çekeceğinden, iletken tabakadaki elektron boşlukları yayıcı tabakadaki elektronları çeker. Böylece elektron ve boşluklar birbirleriyle birleşerek rekombinasyon gerçekleşir. Bu rekombinasyon nedeniyle elektronların enerjisi azalır ve enerji farkına eşit enerjide ışık yayar.

OLED'lerde yüksek verimliliğe ulaşmak için kontaklardan yük taşıyıcı enjeksiyonu, aygıt çalışmasını kontrol eden bir süreçtir. Bu süreç kontaklar için, metal-

organik arayüzeylerde düşük enerjili engelleri gerektirir. Amaç dengeli bir yük taşıyıcı akış için gereken yüksek miktarda elektron ve deşikleri eşit bir şekilde enjekte etmek içindir. Bu nedenle verimli OLED'lere ulaşmak için arayüzey enerji yapısı çok önemli rol oynar. Başka bir süreç de akımın uzay-yük mekanizmasıyla sınırlandırılmasıdır. Nispeten yüksek elektrik alanların OLED'lere (tipik olarak 5'den 10 V'a, 100 nm'lik tabaka kalınlığı F=0,5'den 1 MV/cm) uygulanması nedeniyle Alq_3 (10^{-5} cm^2/Vs'lik elektron mobilitesi olan) gibi düşük mobiliteli malzemeler hala gösterge uygulamalarında yeterince yüksek akım yoğunlukları üretir. Bu, kalınlığın tersinin 3. kuvvetiyle orantılı olan uzay-yük sınırlı akımın (SCLC) bir sonucudur ve bu akım yoğunluğu,

$$J_{SCLC} = \frac{9}{8}\varepsilon\varepsilon_0\mu\frac{V^2}{d^3} \tag{1.4}$$

ile verilir. Burada, ε yarıiletkenin dielektrik sabiti, ε_o boşluğun elektriksel geçirgenliği, μ mobilite, V uygulanan potansiyel farkı ve d ise malzemenin kalınlığıdır.

Yük taşıyıcı iletiminden başka, OLED'lerin verimliliği fotofiziksel süreçlerden kuvvetli bir şekilde etkilenir. Öncelikle yüksek fluoresans kuantum ürünlü malzemeler gerektirir. Bununla birlikte uyarılmış durumların geniş bir bölümü, yük taşıyıcı yeniden birleşmeleriyle oluşan uyarılmış durumların önemli bir kesri triplet olduğundan, günümüzde en verimli OLED'ler triplet yayıcılar olarak adlandırılan bir enerji transfer mekanizmasını kullanır.

1987 yılında Kodak araştırma laboratuarında ilk OLED'lerde kullanılan organik malzemeler küçük moleküllerdi. 1990'lardan beri konjuge polimer moleküller kullanılmaktadır. Kullanılan organik malzemeye göre ışığın dalga boyu değiştiğinden, polimerler daha büyük alanlar üzerine yayılabilirler. Bu nedenle büyük ekran görüntüleri için daha uygundur.

Pasif matrix OLED (PMOLED), aktif matrix OLED (AMOLED), şeffaf, tepeden ışık yayan, kıvrılabilen, beyaz ışık yayan gibi birçok OLED çeşidi vardır.

OLED'ler LCD ekranlarla kıyaslandığında, arka aydınlatmaya ihtiyaç duymaması, daha geniş görüş açısına sahip olması, yüksek kontrasta sahip olması, çok daha az enerji harcaması, çok daha ince ve çok daha hafif olması nedeniyle LCD'ye göre avantajlıdırlar. Bunun dışında OLED'ler televizyon, monitör, taşınabilir medya

oynatıcılar, cep telefonu ekranı, dijital fotoğraf makinelerinin ekranı gibi birçok alanda kullanılmaktadırlar.

Fakat ömürlerinin kısa olması, suya dayanıksız olması gibi bazı dezavantajları nedeniyle tam olarak yaygınlaşmamış ve bu dezavantajları ortadan kaldırmak için üzerinde çalışmalara devam edilmektedir.

OLED teknolojisinin bir başka türü olan polimer ışık yayan diyotlar (PLED) birçok avantaja sahiptir. Bunlar kendiliğinden yayınım, düşük işlem gerilimi, hızlı anahtarlama zamanı, düşük fiyatta kolay üretim ve tam renkli düz-panel ekranlar ve esnek ekranlardır (So, 2010).

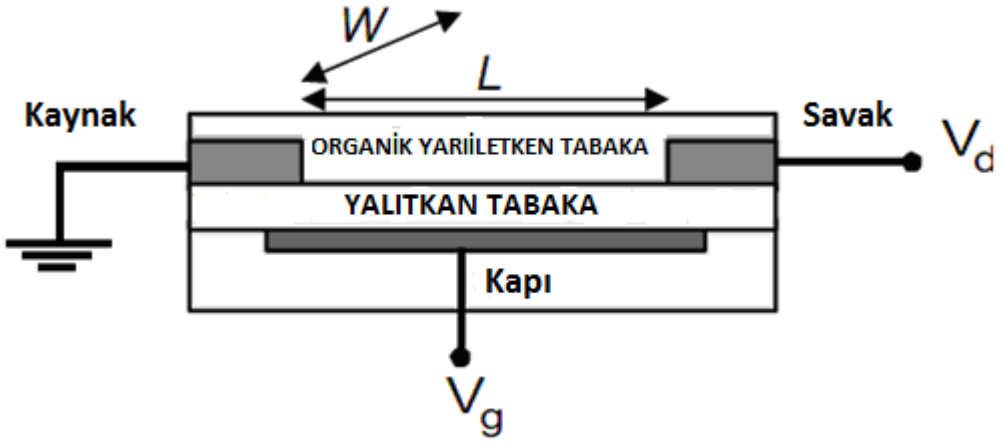
Organik yarıiletkenlerin ikinci önemli aygıt uygulaması organik fotovoltaik hücreler (OPVC) veya organik güneş pilleridir (Brütting, 2005). Organik güneş pili güneşten gelen ışığı, aktif polimer tabakası ile soğurarak doğrudan elektrik enerjisine çeviren bir aygıttır. Organik güneş pilleri, ucuz maliyeti, kolay üretimi, çok ince film yapılabilme ve esneklikleri nedeniyle silikon güneş pillerine alternatif olarak gösterilmektedir.

Birçok malzemede 10^5 cm^{-1} i aşan yüksek soğurma katsayısına rağmen OPVC'ler, etkin eksiton ayrışmasını engelleyen büyük eksiton bağlanma enerjisi problemiyle karşı karşıyadır. PPV gibi bir elektron donörü ve karbon molekülü C_{60} akseptörü arasında ışık ile uyarılmış yük kullanılarak bunun üstesinden gelinebilir (Brütting, 2005).

Organik güneş pilleri, iki elektrot arasına aktif tabaka (polimer) sıkıştırılarak oluşturulur. Genel olarak elektrot olarak şeffaf ITO kullanılır. ITO üzerine konjuge polimerler elektron verici (donör), karbon fulleren (C_{60}) elektron alıcı (akseptör) olarak kullanılır. Onun üzerine de alüminyum, elektrot olarak uygulanır. Organik güneş pillerinde kullanılan bu konjuge polimerler, spin kaplama veya mürekkep püskürtme yöntemiyle kaplanırlar.

Organik güneş pilleri şu şekilde çalışmaktadır: İlk olarak güneşten gelen ışık soğurulur. Soğurulan ışık, aktif katman içinde elektron ve deşik (boşluk) çiftleri olan eksitonları oluşturur. Bu yük taşıyıcılardan, elektronlar alüminyum elektroduna, deşikler ise ITO elektroduna taşınarak devreden akım geçmesi sağlanır. Böylece foton enerjisi elektrik enerjisine dönüştürülür (McGehee ve Topinka, 2006).

Organik yarıiletkenlerin başka bir uygulaması da organik alan etkili transistörlerdir (OFET). Bunlar kaynak (source), savak (drain) ve kapı (gate) olmak üzere üç uçlu aygıtlardır (Şekil 2.7.). Şekilde görüldüğü gibi kapı ucunun üzerinde



Şekil 2.7. Organik alan etkili transistör yapısı (Fraxedas, 2006)

yalıtkan tabaka, kaynak ile savak arasında ise yarıiletken tabaka bulunmaktadır. İlk organik alan etkili transistör 1986 yılında politiyofen kullanılarak yapılmıştır (Tsumura ve ark., 1986). Plastik madde ile uyumlu olması, düşük sıcaklıklarda üretilebilmesi (60 $^{\circ}$C ve 120 $^{\circ}$C) organik alan etkili transistörlerin elektronik uygulamalarda geniş bir alana sahip olmasını sağlamıştır. Bu aygıtlarda kullanılan ince film kaplama yöntemleri, döndürerek kaplama (spin coated), vakum buharlaştırma (vacum evaporation), damlatarak kaplama (drop-casting) gibi maliyeti düşük yöntemlerdir.

Bu aygıtlarda kaynak uç toprak ucudur. Kaynak ile savak kontakları arasında, kanalda yük taşıyıcı yoğunluğu, ince bir dielektrik yardımıyla uygulanan kapı gerilimi ile kontrol edilebilir (Brütting, 2005). Bu durumda lineer bölgedeki akım,

$$I_d = \frac{W}{L} C_i \mu (V_g - V_t) V_d \qquad (1.5)$$

ile, doyma bölgesindeki akım,

$$I_d = \frac{W}{2L} C_i \mu (V_g - V_t)^2 \qquad (1.6)$$

ile verilir. Burada, W kanal genişliği, L kanal boyu, C_i dielektrik tabakanın birim alan başına düşen kapasitansı, μ mobilite, V_g kapı voltajı, V_t ise eşik gerilimidir. Bu nedenle OFET'lerin performansı kısa kanal uzunluklu L (kaynak ile savak arasındaki mesafe) veya ince yalıtıcı tabakalar kullanılarak belli bir ölçüde ayarlanabilir. Fakat 100 kHz

den yüksek frekanslarda anahtarlamayı gerçekleştirmek için mobilite yüksek olmalıdır (amorf Si bölgesinde). Bu ise yüksek ölçüde düzenli organik yarıiletken filmlerin büyütülmesini gerektirir. Başka bir çalışma ambipolar yük iletim özellikli malzemeler kullanılarak CMOS benzeri organik entegre devreler gerçekleştirmek olacaktır (Brütting, 2005).

2.4. Perilenler ve Türevleri

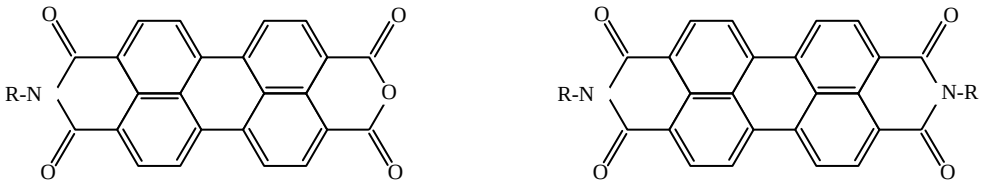
Perilen, $C_{20}H_{12}$ kimyasal formüllü polisiklik aromatik hidrokarbondur. Perilen ve türevleri organik elektronikte, OFET ve OLED gibi birçok elektronik cihazlarda oldukça yaygın olarak kullanılır (Cormier ve Gregg, 1997). Perilenler 1913'de keşfedilen organik moleküllerdir. İlk olarak tekstilde kullanılmışlardır. 1940'larda Giessler ve Remy tarafından perilenlerin fluoresans özellikleri keşfedildi (Kızılok, 2008). Sonraki yıllarda perilen tetrakarboksilik asit diimidin varil boyası olarak kullanıldığı belirlenmiştir. 1950 yılından sonra perilenler pigment olarak kullanılmaya başlanmışlardır (Herbst ve Hunger, 2004). Perilen boyalar, termal ve kimyasal kararlılıklarının yanı sıra mükemmel fotofiziksel özelliklerinden dolayı organik fotovoltaiklerde fotoreseptör olarak geniş bir alanda kullanılır (Edvinsson, 2007). Perilen pigmentler kırmızı, bordo, mor, kahverengi ve siyah renk verebilirler. Pigmentler mükemmel çözücü kararlılığına, boya kaplamasında uzun ömürlülüğe ve olağanüstü termal kararlılığa sahiptirler. Perilen pigmentler, endrüstiyel boya olarak otomotiv sektöründe, plastiklerde ve spin boyama ürünlerinde kullanılır.

Perilen türevlerinden en yaygın olarak kullanılanlardan biri perilen diimidlerdir (PDI). Perilen diimidler ilk kez Cormier ve ark. tarafından sentezlenmiştir. Organik yarıiletkenler arasında perilendiimid türevleri elektron alıcı ve taşıyıcı özelliklerinden dolayı (n-tipi karakteristiği) ilgi çekici hale gelmiştir. 1986'da Tang bu malzemeleri ilk olarak iki tabakalı organik güneş hücresi için elektron akseptör olarak kullanmıştır (Kim ve ark., 2005). Fluoresans kuantum verimlilikleri çok yüksektir (%100'e yakın) Yüksek molar soğurma katsayılı, yüksek elektron mobiliteli, yüksek termal ve fotokararlı uyarıcılardır. Yüksek fotokararlılıkları sayesinde laboratuvar koşullarında güneş ışığından yararlanılarak fotosentez için kullanılabilirler. Görünür bölgedeki soğurması 450 ile 530 nm arasındadır. Simetrik PDI'ların UV-VIS soğurma spektrumlarında, π-π^* geçişlerinden kaynaklanan üç tane soğurma bandı görülür. Bu bandlar 458 nm, 490 nm ve 526 nm'de gözlenmektedir (Zafer, 2006). Bunlar, alan etkili transistörlerde,

fluoresans güneş toplayıcılarda, fotovoltaik aygıtlarda, lazer boyalarında, organik güneş pillerinde ve organik ışık yayan diyotlarda kullanılmaktadırlar (Kuş ve ark., 2008).

Bir başka perilen türevi de perilen monoimidlerdir (PMI). Perilen monoimidlerle yüksek verimli güneş pilleri elde edilebilir. PMI'ların soğurma spektrumları PDI'ların değerleriyle hemen hemen aynıdır. Şekil 2.8.a ve b'de PMI ve PDI'nın kimyasal yapıları verilmektedir.

a) **b)**



Şekil 2.8. a) PMI'nın kimyasal yapısı **b)** PDI'nın kimyasal yapısı (Kuş, 2006)

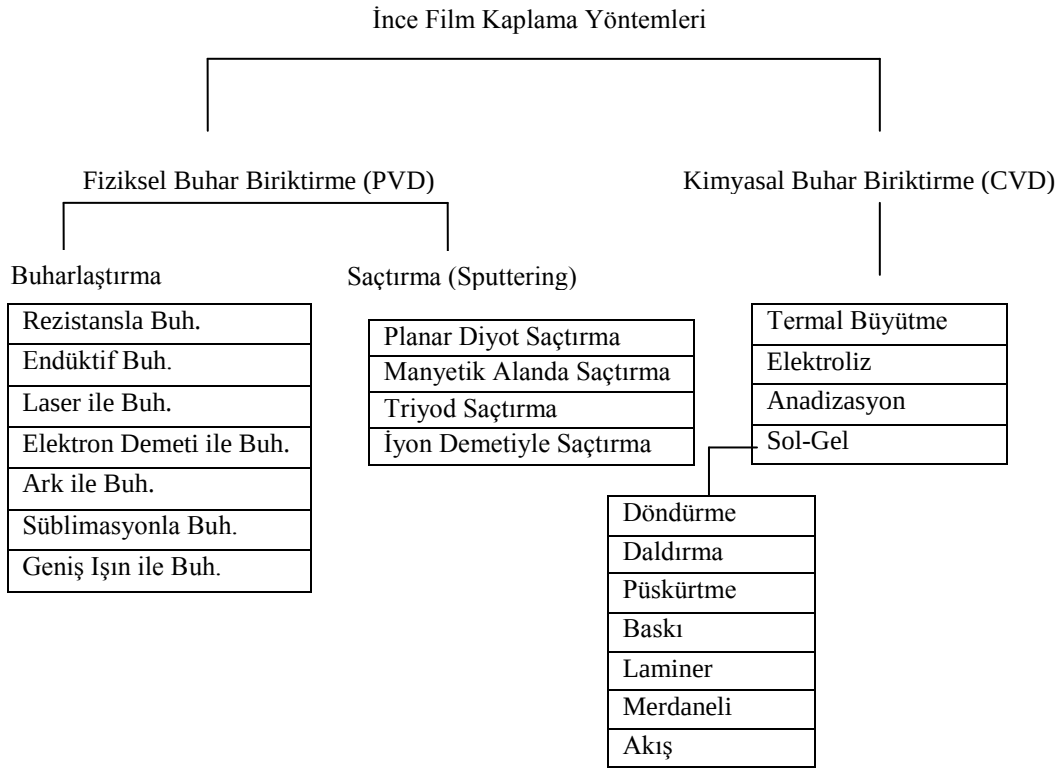
3. İNCE FİLM KAPLAMA YÖNTEMLERİ

İnce film kaplama yöntemleri ikiye ayrılır.

1) Fiziksel buhar biriktirme (PVD)

2) Kimyasal buhar biriktirme (CVD)

İnce film kaplama yöntemleri Şekil 3.1 de verilmektedir.



Şekil 3.1. İnce film kaplama yöntemleri

3.1. Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD)

Fiziksel buhar biriktirme, katı bir malzemenin vakum altında buharlaştırılarak kaplanılacak yüzey üzerine biriktirilmesidir. Fiziksel buhar biriktirme teknolojisi 1800'lü yıllardan beri bilinen bir tekniktir. İlk olarak 1857 yılında Faraday'ın metal bir teli vakum altında buharlaştırarak kaplama yapması bu tekniğin başlangıcı olarak kabul edilebilir. 1887 yılında Nahrwold vakumda buharlaştırma yoluyla ince metal film oluşumunu açıkladı. 1888 yılında ise Kundt ince filmlerin kırılma indisini ölçmek amacıyla bu yöntemle hazırlanmış ince filmleri kullanmıştır (Bunshah, 1994). 1917'de

Stuhlmann akkor gümüş kablo kullanarak vakumda ayna oluşturmuştur. 1960'lı yıllarda ise günümüzde kullanılan sistemlerin ilk adımları atılmıştır (Stuhlmann, 1917).

Bu tekniğin mekanizması şu şekildedir. İlk olarak kaplayıcı malzeme vakum ortamında ısıtılarak buharlaştırılır. Buharlaştırma, farklı yöntemlerle yapılabilir. Termal buharlaştırma, saçtırma, pulslu lazer çökertme (PLD), elektron bombardımanı, rezistans bunlardan bazılarıdır. Bu buharlaştırılan malzeme alt tabaka üzerine çökertilerek ince film oluşturulur. Bu yöntemle kaplama esnasında kalınlık ölçülebilir. Oluşturulan ince filmin kalınlığı angstromdan milimetreye kadar değişiklik gösterebilir. Altlık malzemesi, büyüklüğü ve şekli için geniş bir yelpaze vardır. Altlık, düz bir şekilden kompleks geometrik şekillere kadar değişiklik gösterebilir. Tipik PVD kaplama oranı saniyede 10-100Å'dur (1-10 nanometre) (Mattox, 1998). PVD yöntemi ile istenilen stokiyometride bileşik ince filmler elde etmek zordur. PVD yönteminde orta ve düşük vakumda, buharlaşan atomlar ile vakum içerisindeki artık gaz atomları çarpışırlar ve film yapısında bir gaz kirlenmesi olabilir. Ayrıca film büyüme hızı azalır. Bu nedenle vakum şartları yüksek olmalıdır. PVD teknolojisi, her çeşit inorganik malzemeleri, metalleri, alaşımları, bazı organik malzemelerin kaplanması bakımından çok yönlüdür. Bu teknoloji mühendislik, kimyasal, nükleer, tıp, mikroelektronik ve ilgili endüstrilere kadar pek çok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır.

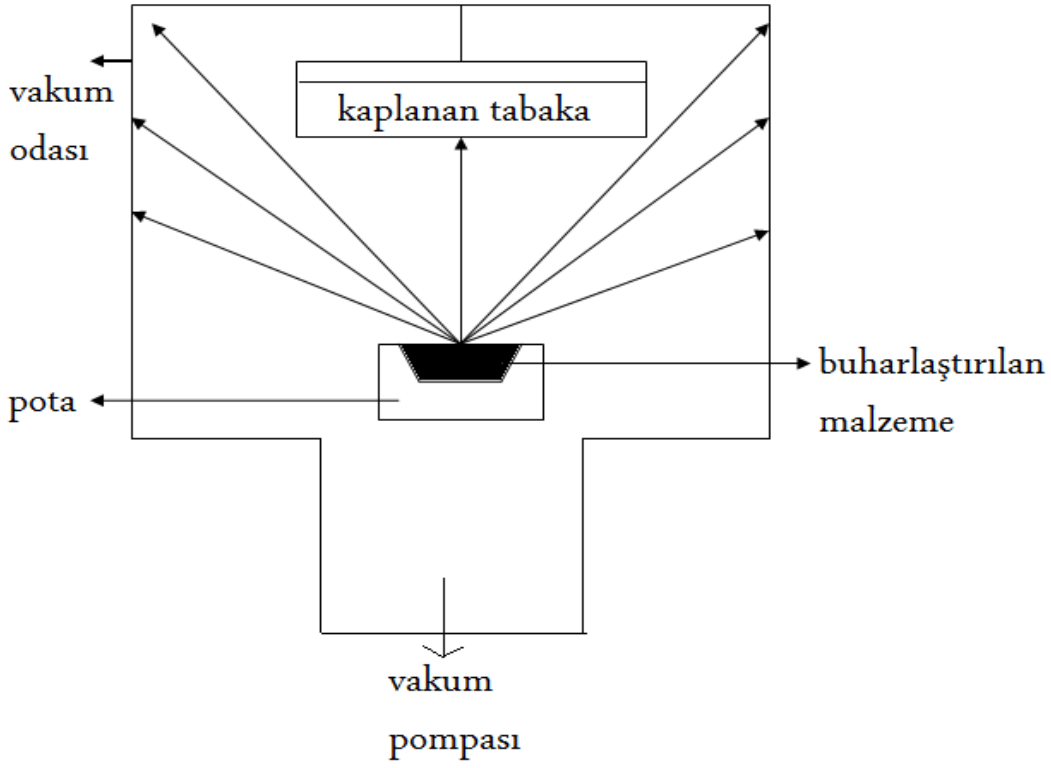
3.2. Vakum Buharlaştırma

Vakum buharlaştırma, vakum kaplama olarak da adlandırılan bir PVD tekniğidir. Bu yöntemde termal buharlaşma kaynağından çıkan malzeme, kaynak ve altlık arasında gaz molekülleri ile çok az çarpışma yaparak veya hiç çarpışma yapmadan altlığa ulaşır. Vakum ortamı aynı zamanda kaplama sisteminin gaz kirliliğini azaltmayı sağlar. Vakum kaplama, kaplama sisteminin tolere edebileceği gaz kirliliği seviyesine göre genel olarak 10^{-5} Torr ile 10^{-9} Torr arasındaki gaz basıncı değerlerinde oluşur. Termal buharlaştırma hızı diğer buharlaştırma yöntemleriyle karşılaştırıldığında çok yüksek olabilir. Termal buharlaştırma genel olarak tungsten tel bobin veya yüksek enerjili elektron demeti gibi kaynaklar kullanılarak yapılır. Titanyum gibi yüksek sıcaklığa dayanabilen metaller elektron demeti ile buharlaştırılırken, Alüminyum ve Altın gibi düşük erime sıcaklığına sahip metaller ise rezistansla buharlaştırma yöntemi ile buharlaştırılırlar. Genel olarak buharlaşma kaynağı tarafından altlığın ısınmasını azaltmak için altlık, buharlaştırma kaynağından belirgin bir mesafede tutulur (Mattox, 1998).

Şekil 3.2. vakum buharlaştırma yöntemini göstermektedir. Bu yöntemde öncelikle kaplanacak malzeme, genellikle tungstenden yapılmış bir pota içerisine yerleştirilir. Sonra basınç $5x10^{-5}$ Torr'a düşürülür. Elektrik gerilimi uygulanarak potadan akım geçmesi sağlanır. Akımın geçmesiyle birlikte ısınan pota, kaplanacak malzemeyi ısıtır ve vakum odası içinde buharlaşmasını sağlar. Son olarak buharlaşan malzeme, altlık üzerine çökerek ince film oluşturulur.

Çökeltme hızı ve kalınlık kontrolü yapılması, kaplamadan önce kaplanacak katı malzemenin herhangi bir işleme tabi tutulmaması, kaynak malzemenin seçiminde geniş olanaklar olması, ucuz üretimi nedeniyle kaliteli filmler elde edilen bir yöntemdir. Ancak altlık ve kaynak malzeme arasında gerekli mesafe sağlanmadığında düzensiz film kaplamalar olabilir. Bu yöntemle buharlaşma sıcaklıkları yüksek olan malzemeleri buharlaştırmak da oldukça zordur. Ayrıca ısınan pota ile buharlaştırılacak kaynak malzemenin reaksiyona girme riski söz konusudur.

Vakum kaplama, optik izolasyon kaplamalar, ayna kaplamaları, dekoratif kaplamalar, korozyon engelleyici kaplamalar, elektriksel iletken filmler oluşturmak için kullanılır (Mattox, 1998).



Şekil 3.2. Vakum kaplama sistemi (Bunshah, 1994)

3.3. Lazerle Buharlaştırma (PLD)

1965'te Smith ve Turner kırmızı bir lazer kullanarak, yüzeyden malzeme buharlaştırmayı (flash buharlaştırma) ve film kaplamayı uygulamıştır. Bu süreç lazer ablasyon biriktirme (LAD) veya atımlı lazerle biriktirme (PLD) olarak bilinir (Mattox, 2003). 1970'lerde, lazer-katı etkileşimlerinin fiziği ile kaplama mekanizması ve film kalitesine ilişkin konularda daha iyi bir anlayış sağlamak için sistematik çalışmalar yapılmıştır (Bunshah, 1994). PLD ve reaktif PLD, süperiletken ve ferroelektrik ince filmler gibi kompleks malzemelerin kaplanmasında uygulanmıştır (Mattox, 2003).

Lazerle buharlaştırma yönteminde lazer kaynağı olarak genellikle excimer bir lazer (YAG veya ArF) kullanılır. Bu YAG lazerler genellikle 1 J/pulse civarı bir enerjiyle atımlar atar (5 ns, 5 Hz). ArF lazerler, ise 300 nJ/pulse civarı enerjiyle atımlar atar (20 ns, 50 Hz). Buharlaştırılmış malzeme, lazer enerjisinin bir kısmının soğurulduğu, iyonlaşma ve uyarımın meydana geldiği yüzey üzerinde bir plazma oluşturur. Bu yöntemde, kullanılan malzeme seçimi önemlidir. İyi bir hedef malzeme kullanılmadığı takdirde geniş alanlar üzerinde düzgün kalınlıkta filmler üretmek zor olur (Mattox, 1998).

Bu teknikte odaklanmış bir lazer demeti, hedef yüzeyin küçük bir alanı tarafından soğurulduğunda, yüksek enerjili lazer atımlar, katı bir hedeften küçük miktarda malzemeler koparır. Soğurulmuş enerji, hedeften malzeme koparmak için kullanılır. Ablasyon boyunca, katı hedefin moleküllerinin kimyasal bağları zayıflatılır ve malzeme buharlaştırılır. Buharlaşan malzeme, iyonlardan, moleküllerden, nötr atomlardan ve hedef malzemenin serbest radikallerinden oluşur. Sonuç olarak, koparılan parçacıklar, hedefin karşısında bulunan alttabaka üzerine yoğunlaşarak ince film oluşturur (Martin, 2010).

Şekil 3.3.'de görüldüğü gibi ablasyon süreci, vakum odasında oluşur. Lazer demeti, hedef yüzeye ince kenarlı mercekle odaklanır. Malzemenin stokiyometresi, ablasyon sürecinde hedef malzeme içindeki tüm bileşenlerin bağ enerjilerine bakmaksızın anında buharlaşması nedeniyle korunur. Bu, lazer demeti tarafından hedef yüzeyin hızlı ve yoğun ısısı nedeniyledir. Birçok lazer atımlarından alttabaka üzerinde hedef malzeme birikimi ince film oluşumunu sağlar (Martin, 2010).

Lazer ablasyonla biriktirme, yarıiletkenler, süperiletkenler, seramikler, ferroelektrikler, polimerler gibi çeşitli özellikte yüksek kaliteli filmler üretmede kullanılır. Özellikle PLD, diğer metotlarla kolay üretilemeyebilen malzemeler için

kullanışlıdır. Ayrıca PLD nanotüplerin, kuantum noktaların ve bazı organik ince filmlerin sentezinde kullanılır (Martin, 2010).

Lazerle buharlaştırma yönteminde, alttabaka seçimi, hedef ile alttabaka arasındaki uzaklık, alttabaka sıcaklığı, işlem gazı ve basıncı, dalgaboyu, atım sayıları, lazer tekrarlama oranı, hazırlama şartları film büyüklüğünü, kalitesini ve özelliklerini etkiler (Martin, 2010).

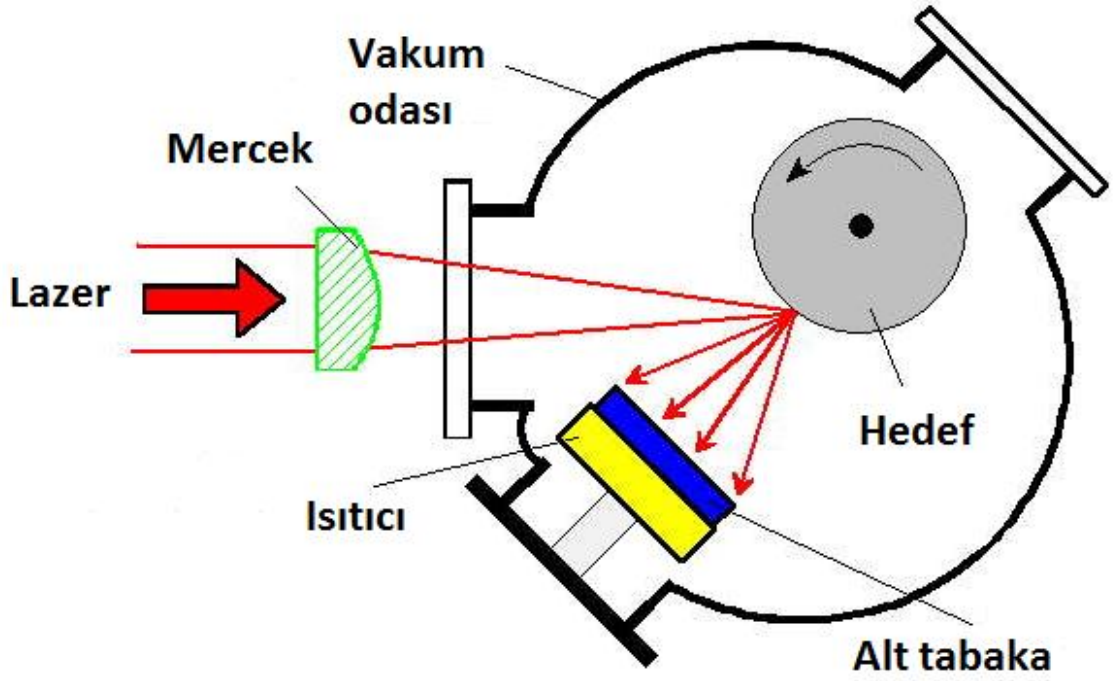
Lazerle buharlaştırma, yüksek saflıkta metal alaşımlar ve bileşik filmlerin sentezi için çok iyi bir yaklaşım olmasına rağmen, aşağıdaki dezavantajlara sahiptir:

1. Pahalı bir sistem olması.
2. Buharlaştırılmış malzemenin soğurma özellikleri kullanılan lazer dalgaboyunu belirler. Buharlaştırılmış malzemenin soğurma özellikleriyle uyumlu dalgaboylu bir lazer bulmak her zaman mümkün değildir, çünkü katı hedefin yansıma ve soğurma katsayısı gibi malzeme özellikleri, kullanılan lazer dalgaboyuna bağlıdır.
3. Enerji dönüşüm verimi çok düşüktür. Çoğunlukla % 1-2 civarındadır.
4. Kaplanan film boyutu küçüktür (10-20 mm veya 0.4-0.8 inç çapında). Lazer etki noktasının küçük boyutundan kaynaklanır.
5. 0.1 ve 10 μm arasındaki boyutlarda, mikroparçacıkların üretimini içeren 'splashing effect' film kalitesini azaltır.

Bu tekniğin avantajları ise:

1. Film kalitesini artıran yüksek enerji türü üretim.
2. Birçok malzemede yansımanın, kısa dalgaboylu (ultraviole (UV)) lazerler için uzun infrared (IR) dalgaboylu lazerlerden daha düşük olması. Yansıma azaldığında, kopan parçacıklar artırılarak lazer atımın geniş bir kısmı soğurulur. Aynı zamanda, UV bölgede soğurma katsayısı daha büyüktür. Demet enerjisi, ince bir yüzey tabakada soğurulur ve ablasyon daha etkili biçimde oluşur.
3. Hedef ve film arasında stokiyometrenin mükemmel iletimi (Martin, 2010).

PLD yönteminde kullanılan altlıkların film stokiyometresine etkisi vardır. Hedef stokiyometresi, alttabakaya malzeme transferi ile korunur (Pauleau, 2006).



Şekil 3.3. PLD yönteminin şekli (Martin, 2010)

3.4. Saçtırma (Sputtering) Yöntemi

Sputtering, hedef (katod) malzemenin yüksek enerjili veya reaktif olmayan iyonlar ile bombardımanı sonucu momentum aktarımıyla atom veya moleküllerinin kopartılmasıdır. Hedef malzemeden koparılan bu atom veya moleküller, alttabaka üzerinde birikerek ince film oluşturur. Sputtering yöntemi, vakum ortamında, yüksüz bir gaz (Argon) püskürtülerek yapılır. Bu yüksüz gaz, hedef malzemeden koparılan elektronlarla çarpışarak pozitif iyon oluşturur. Sputtering yönteminin basit bir şekli Şekil 3.4.'de gösterilmiştir. Sputtering ilk olarak 1852'de Grove ve 1858'de Plucker tarafından bir deşarj tüpü kullanılarak gözlenmiştir. Aynı zamanda 1854'te Faraday, glow boşalma sputtering yöntemi ile film kapladığını rapor etmiştir. 1877'de Wright, ayna oluşturmak ve bunların özelliklerini incelemek için elektriksel kaplama üzerine bir makale yayınlamıştır. 1904'te Edison, sputtering yöntemi ile gümüş kaplamanın patentini almıştır (Mattox, 2003).

Aşağıda sputtering yönteminin bazı özellikleri verilmiştir:

1) Hedef malzemeden fırlatılan numuneler, bombardıman edilen parçacıkların kütlesine ve enerjisine bağlıdır.
2) Fırlatılan numuneler, bombardıman edilen parçaların geliş açısına bağlıdır.

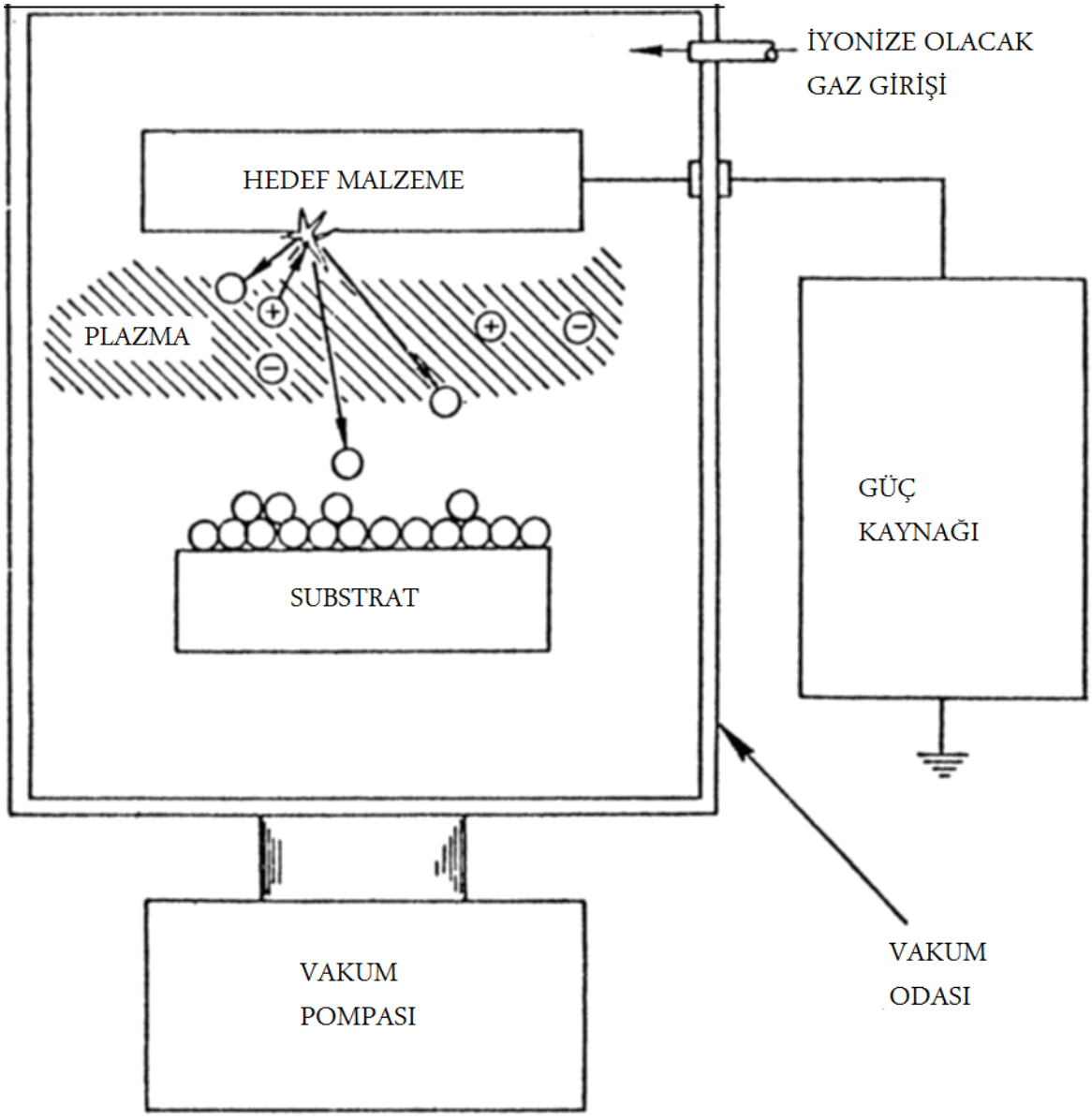
3) Saçılan atomlar, termal olarak buharlaşmış atomlarınkinden daha yüksek kinetik enerjiye sahiptir.
4) Tek kristalden fırlatılan atomlar, kristalin iyon demeti yönünde azalan geçirgenliği ile artma gösterir.
5) Yüksek sıcaklıklarda bile elektronlarla sputtering yapılmaz.
6) Sputtering tekniği, metal buharlaştırmaya göre daha hızlı ve pratiktir.
7) Sputtering yönteminde basınç, diğer yöntemlere göre daha yüksektir.
8) Fırlatılan malzemeler, hedef malzemenin sıcaklığına bağlı değildir.

Sputtering yönteminin avantajları:

1) Element, alaşım veya bileşik gibi malzemeler bu yöntemle kaplanabilir.
2) Hedef malzeme, uzun süreli buharlaşma kaynağı sağlar.
3) Şekilli ince film kaplamalarında, genellikle manyetik alanda saçtırma yöntemi kullanılır.
4) Manyetik alanlar sayesinde, saçılan atomlar yönlendirilebildiği için, düzgün bir kaplama elde edilir.

Dezavantajları:

1) Hedef malzemenin pahalı olması.
2) Sputtering yönteminin bazı konfigürasyonlarında, alttabaka sıcaklığı, elektron bombardımanından dolayı yükselebilir.
3) Bu yöntemde hedef malzemeden koparılan atomların alttabaka üzerinde biriktirme hızı düşüktür (Mattox, 1998).



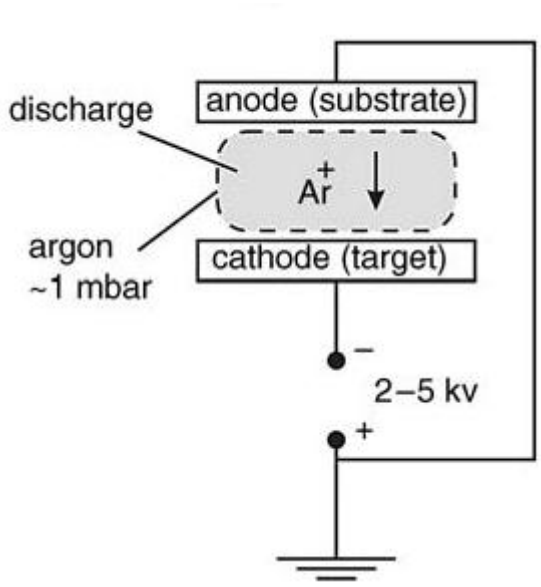
Şekil 3.4. Sputtering yönteminin şeması (Bunshah, 1994)

Saçtırma yöntemleri, doğru akım (DC) diyot saçtırma, DC triyot saçtırma, radyo frekanslı (RF) saçtırma, DC Magnetron saçtırma, iyon demetiyle saçtırmadır.

3.4.1. Soğuk katot DC (Doğru akım) diyot saçtırma

DC saçtırma yönteminde iki elektrot birbirine paralel olarak yerleştirilir. Bu elektrotlardan katot elektrot hedef malzemedir. Alttabaka ise anot üzerine yerleştirilir. Vakum odasına, basıncı yaklaşık 1 mbar'a yükseltmek için Argon gazı verilir ve hedef

malzemeden DC akım geçirilir. Yeterli enerjiyle, hedef malzemeden çoğunlukla nötral atomları koparmak için, Argon iyonları katodu bombardıman eder. Bu koparılan atomlar, birkaç eV'luk enerjiyle alttabakaya ulaşırlar. Kaplamalar, termal buharlaşma enerjisine göre, tipik olarak 0,2 eV'lik yüksek enerji nedeniyle başarılı bir şekilde kaplanır. Bu süreç, katottan iyon bombardımanıyla salınan ikincil elektronlarla devam eder. Katottan ivmelendirilen bu yüksek enerjili ikincil elektronlar Argon atomlarının daha fazla iyonlaşmasını sağlar. Sonunda bu elektronlar anoda doğru yol alırlar. Ancak saçtırma etkisi düşük olduğu için kaplama hızı oldukça yavaştır. Ayrıca bu yöntem yalıtkan hedef malzemeler için kullanılmaz, çünkü yük artışı, diyot gerilimini azaltabilir ve saçtırma deşarjı oluşmaz. Bu nedenle DC saçtırmada iletken hedef malzemeler kullanılır. Şekil 3.5.'de DC saçtırma yönteminin şekli verilmiştir.



Şekil 3.5. DC Diyot sputtering (Chambers, 2005)

3.4.2. DC triyot saçtırma

Triyot DC saçtırmada, DC diyot saçtırmadan daha düşük basınçlarda plazma oluşturulabilir. Bu yöntemin dezavantajı, hedef malzeme üzerinde düzgün olmayan plazma yoğunluğu olmasıdır. Bu da düzgün olmayan kaplamalara neden olur. Magnetron sputtering yönteminden sonra DC triyot yöntemi çok fazla kullanılmamaktadır. Fakat yüksek saçtırma hızlarını elde etmede başarılı bir yöntemdir (Mattox, 1998).

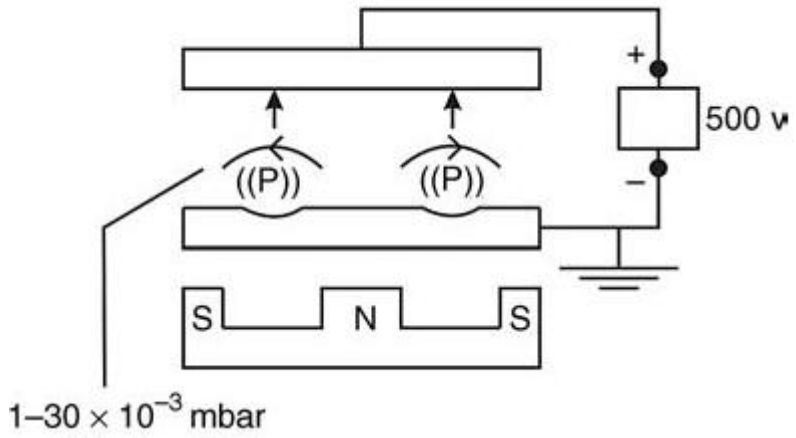
3.4.3. RF (radyo frekanslı) saçtırma

Bu yöntemde, elektrotlar arasına radyo frekansında titreşen gerilim uygulanır. Elektronlar, yeterli enerji elde ederler ve daha fazla iyonizasyona neden olurlar. Böylece elektrotlar arasında plazma oluşur. Elektrota RF potansiyeli uygulandığında, hedef malzeme üzerinde alternatif pozitif/negatif gerilim görülür. Elektronlar, yüzeye ulaşarak hedef malzeme üzerinde yük artışını engellemiş olurlar. Sputtering kaplama için kullanılan RF frekansı, 0.5-30 MHz aralığında değişmektedir. RF sputtering düşük gaz basınçlarında (<1mTorr) yapılabilir.

Saçtırma hızı düşük olmasına rağmen RF saçtırma elektriksel olarak yalıtkan hedef malzemeler için kullanılır. RF saçtırma yönteminin en büyük dezavantajı, elektriksel olarak yalıtkan malzemelerin birçoğunun, düşük termal iletkenliğe, yüksek termal genleşme katsayısına sahip olması ve çoğunlukla kolay kırılır malzemeler olmasıdır. Bombardıman enerjisi ısı ürettiği için, geniş termal gradyentleri üretilebilir. Bu da eğer yüksek güç seviyesi kullanılırsa, hedef malzemenin kırılmasına yol açar. Yüksek hızda RF saçtırma çoğunlukla silisyum dioksit (SiO_2) hedef malzemeyle sınırlandırılmıştır. Çünkü bu malzeme düşük termal genleşme katsayısına sahiptir ve böylece termal şoka karşı fazla hassas değildir. Bazı durumlarda, birkaç mikron kalınlığında SiO_2'lik film kaplamak için 48 saat uygulanır (Mattox, 1998).

3.4.4. DC magnetron saçtırma

Yaygın bir şekilde kullanılan DC magnetron sputtering yöntemi şekil 3.6.'da gösterilmiştir. Hedef malzemenin arkasına manyetik alan oluşturması için mıknatıslar yerleştirilir. Böylece elektrik alana dik doğrultuda bir de manyetik alan uygulanır. 1-30 x 10^{-3} mbar'lık Argon basıncında, katot üzerinde -500V'luk bir DC gerilim uygulanır ve elektronlar, manyetik alan çizgileri etrafında daire şeklinde ileri geri hareket ederler. Bunun sonucu olarak argon iyonizasyonu artar ve böylece buradan saçılan iyonlar, katoda ivmelendirilirler ve saçılan atomlar, anot alttabakaya yayılır (Chambers, 2005**).** Bu yöntemle düşük basınçlarda (<5 mTorr) plazma oluşturulabilir. DC magnetron yöntemiyle, DC diyot saçtırma yöntemine göre hedef malzeme üzerinde daha düşük gerilimle yüksek saçılma hızı oluşturulur (Mattox, 1998).

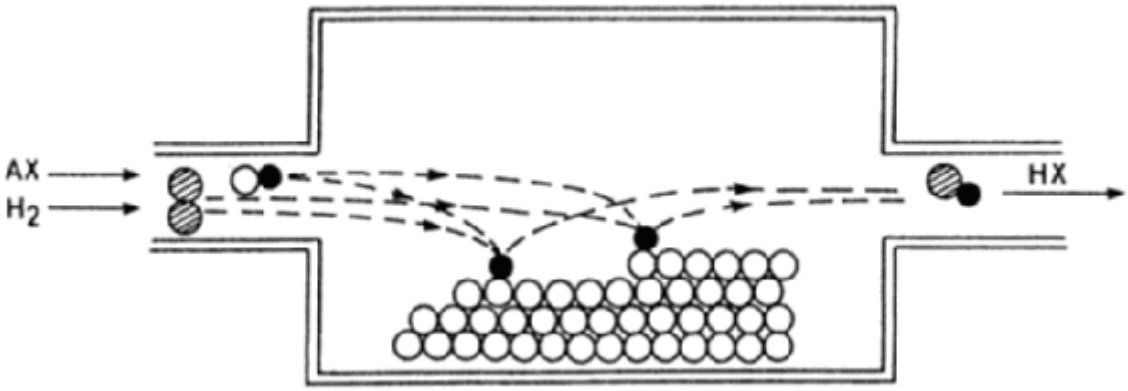


Şekil 3.6. DC Magnetron sputtering (Chambers, 2005)

3.5. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD)

Kimyasal buhar biriktirme, ısıtılmış alt tabakanın, yüksek sıcaklıkta taşıyıcı bir gazın kimyasal reaksiyon sonucu oluşan katı bir tabaka ile kaplanmasıdır. Alt tabaka malzemesi, alt tabaka sıcaklığı, reaktif maddelerin (reaktant) konsantrasyonu, gaz basıncı, akış hızı gibi deneysel çeşitliliklerle malzemeler farklı özelliklerle kaplanabilir. Kaplamalar tipik olarak 1000 $^{\circ}$C civarındaki sıcaklıklarda oluşur (Xu ve Yan, 2010).

Bu yöntemde kaplama malzemesi yüksek sıcaklıkta gaz veya buhar fazına geçirilir ve taşıyıcı bir gazla reaksiyon odasına gönderilir. Bu gazlar ısıtılmış alt tabakaya taşınır ve reaktantlar kimyasal reaksiyona girer. Bu reaksiyon altlık yüzeyinin üzerinde veya çok yakınında olmalıdır. Oluşan kimyasal reaksiyonu hızlandırmak için ısı uygulanması, elektriksel alan, elektrik arkı oluşturulması, alt tabaka yüzeyinin elektronlarla veya x-ışınları ile bombardımanı gibi değişik yöntemler uygulanabilir. Sonuç olarak alt tabaka yüzeyinin üzerine katı tabaka kaplaması oluşturulur. Reaksiyon esnasında oluşan istenmeyen gazlar, vakumla buharlaştırılarak sistemden uzaklaştırılır. Bu süreçte kaplama sıcaklığı ve basıncı önemli parametrelerdir. CVD mikroelektronik endüstrisinde, yüksek sıcaklık malzemelerin (tungsten, seramik vb) hazırlanmasında, güneş pili üretiminde kullanılır. Şekil 3.7.'de kimyasal kaplama yöntemindeki şekli verilmiştir.



Şekil 3.7. Kimyasal buhar kaplama sistemi (Bunshah, 1994)

Birçok açıdan kimyasal buhar biriktirme yöntemi, buharlaştırma, saçtırma, süblimasyon gibi fiziksel biriktirme tekniklerine oldukça benzemektedir. Çünkü her iki tip yöntemde de çökeltme işlemi bir buhar fazından oluşturulmaktadır. Fakat kimyasal buhar biriktirme ile fiziksel buhar biriktirme arasındaki en önemli fark, kimyasal kaplama tekniğinde film oluşturma işleminde, kaplaması yapılacak malzemenin buharının, kimyasal bir reaksiyon sonucu oluşmasıdır. Fiziksel kaplama tekniğinde ise buhar, ısı verilerek elde edilir. Bununla birlikte kimyasal buhar biriktirme tekniği düşük basınç veya yüksek vakumda da gerçekleştirilebilmektedir.

Kimyasal buhar biriktirme yönteminin avantajlarını şu şekilde sıralayabiliriz:

- Kaplanacak malzeme homojen ve her tarafı kaplanmış şekilde kaplanır
- Yüksek erime noktasına sahip elementler (tungsten, karbon vb) bu yöntem ile kaplanabilirler.
- Bu teknikte yüksek vakuma gerek duyulmamaktadır.
- Fiziksel buhar kaplama tekniklerine göre film hazırlama düzeneği oldukça kolaydır.
- Bileşiklerin stokiyometrisini, yapısını kontrol etmek mümkündür.
- Çok bileşenli alaşımları çökeltmek mümkündür.
- Karmaşık yapılı şekiller bu yöntemle kaplanabilmektedir.
- Bu yöntemde yüksek saflıkta katı malzemeler üretilir.

Kimyasal buhar biriktirme yönteminin dezavantajları:

- Reaksiyona giren gazlar tehlikeli olabilir.

- Fiziksel kaplama tekniklerinde olduğu kadar alt tabaka seçimi geniş değildir. CVD yönteminde yüksek sıcaklıklarda (600^0C ve üstündeki sıcaklıklarda) alttabakalar gereklidir.
- Reaksiyon sonucu oluşan bileşenler alttabakaya etki edebilmektedir. Bu nedenle kaplanan film üzerinde safsızlıklar birikebilir.
- Alttabakanın maskelenmesi oldukça güçtür.

3.6. Sol-jel Yöntemi

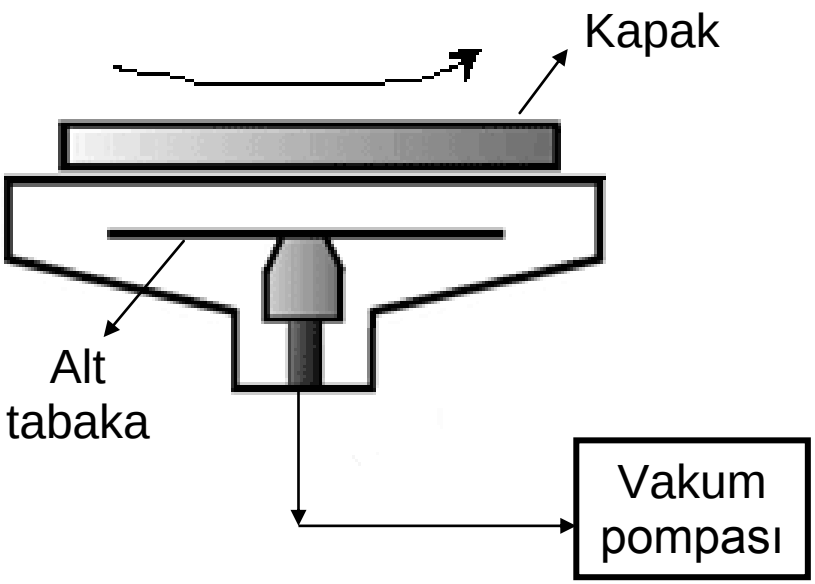
1846 yılında keşfedilen sol-jel yöntemi, başlangıçta solüsyon şeklinde olan kaplama yapılacak malzemenin jel halini almasıdır. Tanım olarak ise sol, katı malzemenin, sıvı içindeki süspansiyonuna verilen isimdir. Ancak çözeltiden farlı olarak sol, tek bir fazdan oluşmaz. Eğer molekül çözelti içinde genişlerse jel halini alır. Yani bütün soller jel olmayabilir. Sol-jel yöntemi diğer yöntemlere göre 100-600 ºC gibi düşük sıcaklıklarda yapılır. Sıcaklığın 1500-1600 ºC'ye kadar çıktığı yöntemlerde, cam, seramik gibi malzemeler zarar görebildiği için sol-jel yöntemi avantajlıdır. Sol-jel yöntemiyle yapılan kaplama şekilleri, spin kaplama, daldırarak kaplama, püskürtme ile kaplama gibi yöntemlerdir.

3.7. Spin Kaplama Yöntemi

Spin kaplama, çözeltinin belli bir hızla döndürülen yüzey üzerine merkezkaç kuvvetinin etkisi ile eşit ve düzenli bir şekilde yayıldığı bir işlemdir. Bu yöntemle belirli bir kalınlığı olan ince filmler oluşturulur. Spin kaplama mikroelektronik endüstride ince film oluşturmak için kullanılan en önemli yöntemlerdendir.

Spin kaplama ilk olarak boya kaplama uygulamaları için yaklaşık yetmiş yıl önce kullanıldı. 1958'de Emslie ve arkadaşları ilk spin kaplama modelini geliştirdiler. Bu model gelecekteki daha spesifik ve karışık modellerin temelini oluşturdu.

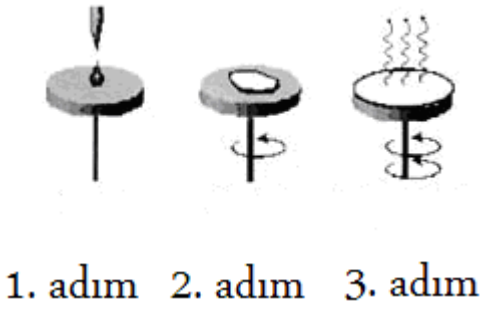
Şekil 3.8.'de spin kaplama düzeneğinin şematik şekli verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi wafer (alt tabaka) vakum pompayla tutulur. Bu vakum pompası alt tabakanın üzerine vakum uygulayarak dönme anında alt tabaka üzerine konulan malzemenin savrulmadan sabit kalmasını sağlar. Sistemde kaplamanın yapılacağı bölüm bir kapakla ortamdan yalıtılmıştır. Bu, filmlerin tozdan arındırılmış bir alanda



Şekil 3.8. Spin kaplama yönteminin şeması

kaplanmasını sağlamaktadır. Kapak, dönme başlatılmadan önce dönen tablanın üzerine yerleştirilir.

Şekil 3.9.'da spin kaplama yönteminin üç aşaması verilmiştir. Birinci adımda çözelti sabit bir hızda dönmekte olan alttabaka üzerine uygulanır. Merkezkaç kuvveti ile çözelti alttabaka üzerine ince film şeklinde yayılır. İnce filmin kalınlığı alttabakanın dönme hızı, süresi ve kuruma oranı ile çözeltinin viskozitesine bağlıdır. Son adımda ise çözücü, filmden buharlaştırılarak istenilen inceliğe ulaşılır. Kaplama kalınlığının aralığı nanometre boyutları ile 10 mikrometre arasında değişmektedir.



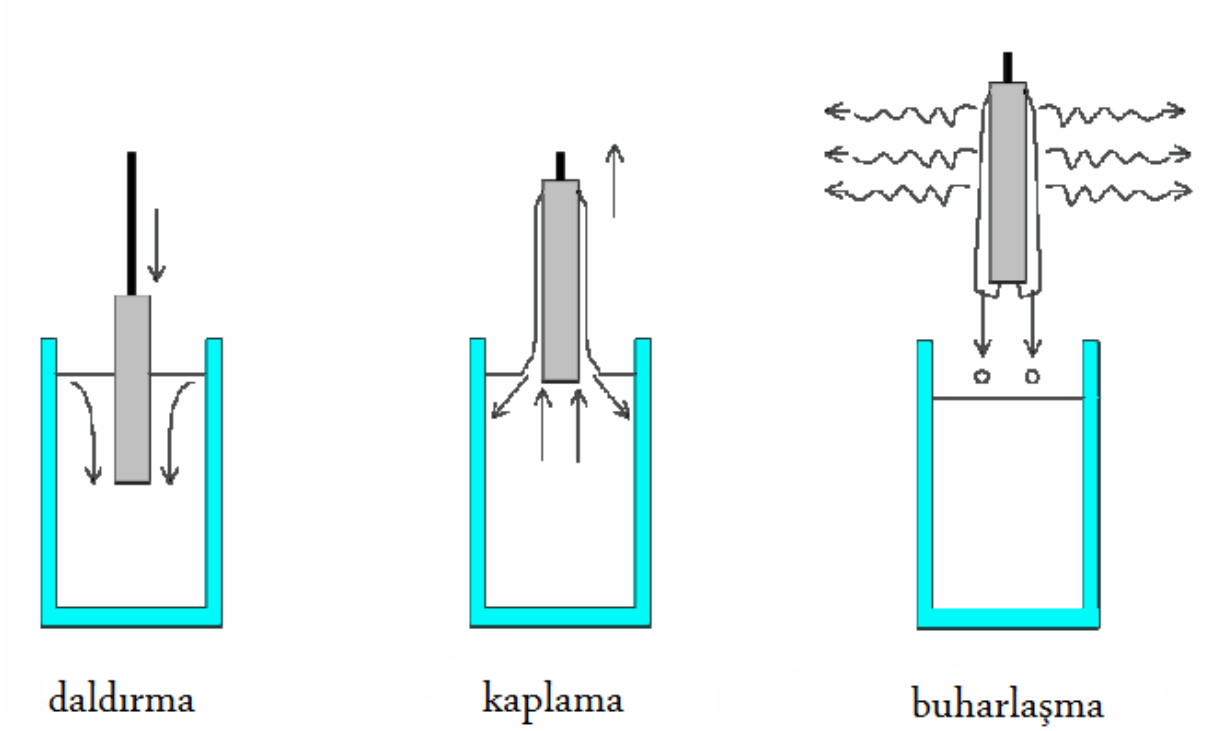
Şekil 3.9. Spin kaplamanın üç aşaması

Spin kaplama yönteminde çözelti alt tabaka üzerine uygulanırken hava kabarcığı ve boşluk olmamasına dikkat edilmelidir. Hava kabarcığı veya boşluk olursa çözelti düzgün bir şekilde dağılmaz. Çözelti alt tabakanın tam merkezine veya merkezine yakın bölgeye damlatılmalıdır. Ayrıca düzgün bir kaplama olması için alt tabakanın temizliğine, devir sayısına ve döndürme zamanına da dikkat edilmelidir.

Spin kaplama, katı yüzeyler üzerine polimer kaplamada, mikrodevre üretiminde fotorezist depolamada, düz ekran gösterge kaplamalarda, televizyon tüplerinde, DVD ve CD-ROM' larda kullanılır.

3.8. Daldırmalı Kaplama Yöntemi

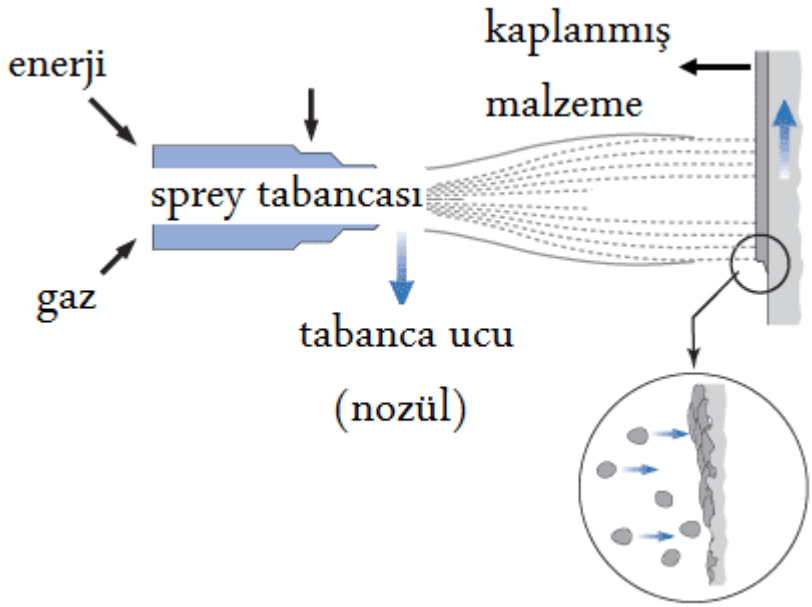
Bu yöntemde kaplanılacak yüzey, çözeltinin içine daldırılarak belli bir hızda geri çekilir ve çözeltinin buharlaşması beklenir. Kaplamanın kalınlığı, alt tabakanın çözeltiden geri çekilme hızına ve çözelti ile yaptığı açıya aynı zamanda çözeltinin konsantrasyonuna ve viskozitesine bağlıdır. Bu yöntemle istenilen kalınlıkta film yapılabilir. Kaplanılacak malzemenin kalınlığı, daldırılıp çıkarılma süresine bağlı değildir. Ancak daldırma hızıyla orantılıdır. Kaplanılacak malzeme ne kadar hızlı daldırılıp çıkarılırsa film o kadar kalın, yavaş daldırılıp çıkarılırsa ise o kadar ince olur. Malzeme çıkarıldıktan sonra kaplanan malzemenin buharlaşması beklenir ve kurutma işlemi gerçekleştirilir. Düzgün kalınlık elde edilebilmesi, istenilen her boyutta malzemenin homojen olarak kaplanması, ucuz maliyetli olması, üst üste kaplama yapılabilmesi nedeniyle oldukça kolay ve sık uygulanan bir yöntemdir (Evcin, 2006). Şekil 3.10.'da daldırmalı kaplama tekniğinin basit bir gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.10. Daldırmalı kaplama yönteminin aşamaları

3.9. Püskürtme Yöntemi

Bu yöntemde çözelti sprey tabancasından püskürtülerek altlık üzerine kaplanır. Altlık sıcak ya da soğuk olabilir, fakat genellikle sıcak altlık kullanılır ve altlık olarak en çok cam tercih edilir. Kullanılan tabanca, çözeltinin yoğunluğu ve miktarı, altlık sıcaklığı, çözeltinin püskürtme hızı, püskürtme uzaklığı (tabancanın ucu ile altlık arasında yaklaşık 30 cm olmalı), püskürtme süresi kaplamayı etkileyen faktörlerdir. Daldırma yöntemine göre daha ince ve düzgün filmler elde edilir. Geniş yüzeylerin kaplanması, oldukça kolay ve ucuz bir yöntem olması nedeniyle ince film kaplamak için en çok tercih edilen yöntemlerdendir. Şekil 3.11.'de püskürtme yönteminin basit şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.11. Sprey kaplama metodu

4. İNCE FİLMLERİN OPTİK SPEKTRUMLARININ ANALİZİ

Yarıiletkenlerin band yapısının ve yasak enerji aralığının belirlenmesinde malzemenin soğurma ölçümlerinden yararlanılır. Yarıiletken malzemeye düşen ışığın bir kısmı malzeme tarafından soğurulur, bir kısmı malzemeden geçer bir kısmı da yansımaya uğrar.

4.1. Temel Soğurma

Temel soğurma, valans bandaki bir elektronun, malzeme üzerine gönderilen ışığın malzeme tarafından soğurulması sonucu iletim bandına geçmesidir. Bandan banda geçişlerde direkt ve indirekt geçiş olmak üzere iki tür geçiş vardır. Fononların işin içine girmediği sadece fotonlar sayesinde olan geçişlere direkt geçişler, fononların katkısı ile olan geçişlere ise indirekt geçişler denir. Direkt geçişlerde valans bandın maksimumu ile iletim bandının minimumu arasındaki enerji aralığı enerji-momentum uzayında k=0'dır. Bu soğurma sürecinde momentum korunur. İndirekt geçişlerde ise valans bandın maksimumu ile iletim bandının minimumu aynı k değerinde değildir ($k \neq 0$). İndirekt geçişlerde momentum korunmaz. Elektronu valans banddan iletim bandına geçirmek için gereken en düşük enerji, yasak enerji aralığına (E_g) eşit ya da büyük olmalıdır. Yasak enerji aralığı (E_g) malzemenin soğurma spektrumundan yararlanılarak belirlenir (Şafak, 1997).

Kalınlığı d olan bir malzemeye gönderilen elektromanyetik ışığın malzeme tarafından soğurulması

$$I_d = I_0 \exp(-\alpha d) \qquad (4.1)$$

olarak bilinen Lambert kanunu ile verilir. I_0; malzemeye gelen ışığın şiddeti, I_d; malzemeden geçen ışığın şiddeti, α ise soğurma katsayısıdır. Soğurma katsayısı, birim kalınlık başına düşen soğurulma olarak tanımlanır ve α ile gösterilir.

$$\alpha = \frac{A}{d} \qquad (4.2)$$

Burada A; absorpsiyon, d; ince filmin kalınlığıdır. Absorpsiyon malzemeye gelen ışık şiddetinin (I_0) malzemeden geçen ışık şiddetine (I) oranının logaritmasına denir ve

$$A = \ln \frac{I_0}{I} \tag{4.3}$$

şeklinde verilir. Absorpsiyon ölçümü değerlerinden yaralanılarak geçirgenlik hesaplanabilir. Malzemeden geçen ışık şiddetinin (I) malzemeye gelen ışık şiddetine (I_0) oranına geçirgenlik (transmitans) denir ve T ile gösterilir.

$$T = \frac{I}{I_0} \tag{4.4}$$

Denklem (4.3) ve (4.4)'e göre absorbans ve transmitans arasında,

$$A = -\ln T \tag{4.5}$$

bağıntısı vardır. Soğurucu ortamdan yansıma (reflektans) ise malzemeden yansıyan ışık şiddetinin gelen ışık şiddetine oranı olarak tanımlanır ve R ile temsil edilir.

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \tag{4.6}$$

Burada R yansıma, n kırılma indisi, k ise

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \tag{4.7}$$

şeklinde verilen sönüm katsayısıdır.

4.2. Kramers-Kronig Analizi

Kramers-Kronig ilişkileri, kırılma indisi ve sönüm katsayısı, dielektrik sabitinin reel ve sanal kısımları, yansıma şiddeti ve buna bağlı faz değişimi gibi kompleks

fiziksel niceliklerin arasındaki bağıntılarda kullanılır. Kramers-Kronig dönüşümü (KKT) en yaygın olarak yansıma spektroskopisinde, yansımaya dayalı faz değişimini belirlemek için uygulanır. Bu teknikte optik sabitler kırılma indisi (n) ve sönüm katsayısı (k), faz değişimi ve yansıma şiddetinden hesaplanır.

Kompleks yansıma genliği

$$\vec{r} = \sqrt{R}e^{i\phi} \tag{4.8}$$

şeklinde R yansıma şiddeti ve ϕ yansımada oluşan faz değişimine bağlıdır. Buradaki R deneysel olarak ölçülen yansıma değeridir. $\vec{r}$ aynı zamanda

$$\vec{r} = \frac{n - ik}{n + ik} \tag{4.9}$$

şeklinde n veya k'ya bağlıdır. Böylece

$$n = \frac{1 - R}{1 + R - 2\sqrt{R}\cos\phi} \tag{4.10}$$

$$k = \frac{-2\sqrt{R}\sin\phi}{1 + R - 2\sqrt{R}\cos\phi} \tag{4.11}$$

elde edilir. Denklem (4.8)'in logaritması alınırsa

$$\ln(\vec{r}) = \ln\sqrt{R} + i\phi \tag{4.12}$$

bulunur. $\ln\sqrt{R}$ kompleks yansıma genliğinin reel kısmı, ϕ ise sanal kısmıdır. Yansıma oranı (R) ve buna dayalı faz değişimi (ϕ) arasındaki ilişkiyi gösteren KKT dönüşümü

$$\phi(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} P\int_0^{\infty} \frac{\ln\sqrt{R(\omega')}}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \tag{4.13}$$

ile verilir. Burada ω ve ω' ışığın açısal frekansları, P ise integral için temel değerdir (principal value). Böylece reel ve sanal kısımlardan herhangi birinin tüm ölçüm aralığında bilinmesi durumunda diğeri integral işlemi ile bulunabilmektedir. Burada R'nin deneysel olarak ölçülmesiyle KKT dönüşümünden yararlanılarak ϕ bulunabilir. R ve ϕ'nin bulunmasıyla Denk. (4.10) ve (4.11)'den kırılma indisi (n) ve sönüm katsayısı (k) bulunabilir. n ve k'dan yararlanılarak

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \tag{4.14}$$

$$\varepsilon_2 = 2nk \tag{4.15}$$

ile verilen kompleks dielektrik sabitinin reel ve sanal kısımları hesaplanabilir.

Denk. (4.13), KKT dönüşümünü hesaplamak oldukça güçtür. Çünkü bu dönüşümü hesaplamak için yansıma ölçümünün (R) tüm frekans değerlerinde bilinmesi gerekir. Bu nedenle KKT dönüşümünü hesaplamak için yansıma ölçümlerinin ω_a ile ω_b frekans aralığında gerçekleştiği kabul edilip, Denk. (4.13) üç kısma ayrılarak yazılabilir.

$$\phi(\omega) = \frac{2\omega}{\pi}\left[\ln\sqrt{R(\omega_a}\int_0^{\omega_a}\frac{1}{\omega'^2-\omega^2}d\omega' + P\int_{\omega_a}^{\omega_b}\frac{\ln\sqrt{R(\omega')}}{\omega'^2-\omega^2}d\omega' + \right.$$

$$\left.\ln\sqrt{R(\omega_b)}\int_{\omega_b}^{\infty}\frac{1}{\omega'^2-\omega^2}d\omega'\ \right] \tag{4.16}$$

$$\int\frac{1}{a^2-x^2}dx = \frac{1}{2a}\ln\left|\frac{a+x}{a-x}\right| \tag{4.17}$$

şeklinde verilen integral çözümü (4.16) denkleminde kullanılarak

$$\phi(\omega) = \frac{2\omega}{\pi}\left[\ln\sqrt{R(\omega_a)}\left(-\frac{1}{2\omega}\ln\left|\frac{\omega+\omega_a}{\omega-\omega_a}\right|\right) + P\int_{\omega_a}^{\omega_b}\frac{\ln\sqrt{R(\omega')}}{\omega'^2-\omega^2}d\omega' + \right.$$

$$\left.\ln\sqrt{R(\omega_b)}\left(\frac{1}{2\omega}\ln\left|\frac{\omega+\omega_b}{\omega-\omega_b}\right|\right)\right] \tag{4.18}$$

elde edilir ve Denk.4.19'da görüldüğü gibi düzenlenebilir.

$$\phi(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} P \int_{\omega_a}^{\omega_b} \frac{\ln \sqrt{R(\omega')}}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' - \frac{1}{\pi} \ln \sqrt{R(\omega_a)} \ln \left| \frac{\omega + \omega_a}{\omega - \omega_a} \right| + \frac{1}{\pi} \ln \sqrt{R(\omega_b)} \ln \left| \frac{\omega + \omega_b}{\omega - \omega_b} \right| \quad (4.19)$$

Denk.4.19'da görülen ilk kısımdaki integral deneysel yansıma datalarından yararlanılarak hesaplanırken, ikinci ve üçüncü kısımdaki işlemler ise ölçüm aralığının dışında yer aldığı için ekstrapolasyon yöntemleri ile hesaplanır.

4.3. Dispersiyon Analizi

Herhangi bir malzemenin kırılma indisinin foton enerjisiyle değişiminin ne tür bir forma uyduğunu tanımlayan bağıntılara dispersiyon ifadeleri denir. Kırılma indisinin dispersiyon parametrelerine bağlı ifadesi tek-osilatör modeli ile tanımlanabilir (DiDomenico ve Wemple, 1969).

$$n^2 = 1 + \frac{E_d E_o}{E_o^{\,2} - (h\nu)^2} \quad (4.20)$$

Burada n; kırılma indisi, E_o; elektronik geçişler için ortalama sönüm enerjisi ve E_d; interband (bandlararası) optik geçişlerin şiddetinin ölçüsü olan dispersiyon enerjisidir. Tek-osilatör modeli, optik band aralığın altındaki geçişler için dielektrik tepkiyi tanımlar ve kırılma indisinin davranışını belirlemede önemli bir rol oynar. Bu model malzemenin elektronik özellikleri ve kimyasal bağları arasındaki ilişkiden kaynaklanır. E_d enerjisi,

$$E_d = \beta N_c Z_a N_e (eV) \quad (4.21)$$

bağıntısıyla verilir. Burada β bağlanma tipine bağlı bir sabittir. Kovalent kristaller ve amorf malzemeler için β=0.4, iyonik malzemeler için β=0.3'tür. Bu ifadedeki N_c koordinasyon sayısı, Z_a anyon için kimyasal değerlik, N_e ise anyon başına valans elektronların toplam sayısıdır. Buradan bulunan β sabiti, bileşiğin bağ yapısının ne olduğunu değerlendirmede önemlidir (Yakuphanoğlu ve ark., 2004).

5. MATERYAL VE METOT

5.1. Numenelerin Hazırlanması

Bu çalışmada sentezlenmiş, hazır perilenmonoimid (PMI) ve perilendiimid (PDI) organik malzemeler kullanıldı. Sentezlenme yöntemleri ile ilgili açıklamalar Langhals ve ark., Langhals ve Saulich,; Kuş ve ark.'nın yapmış olduğu çalışmalarda ayrıntılı olarak verilmektedir (Langhals ve ark., 1995; Langhals ve Saulich, 2002; Kuş ve ark., 2007).

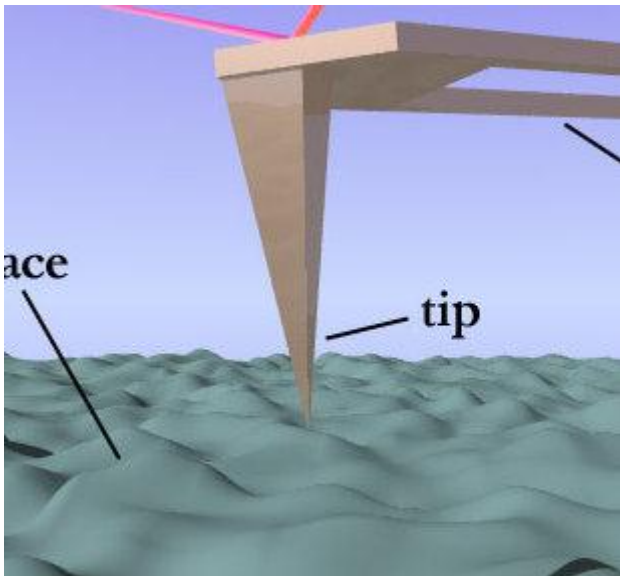
Çalışmada alttabaka olarak cam kullanıldı. Öncelikle alttabaka olarak kullanılan camın temizliği yapıldı. Alttabaka olarak seçilen üç adet cam hekzan sıvısı içine konularak ultrasonik su banyosunda (Wise Clean Wisd. Laboratuary Instruments) on beş dakika temizlenmiştir. Temizlendikten sonra hekzan sıvısı boşaltılıp, beher içindeki camlar hekzanın uçması için ısı tabancası ile kurutulmuştur. Hekzandan sonra camlar sırasıyla aseton, etanol (etil alkol) ve saf suyla ultrasonik su banyosunda aynı şekilde on beş dakika temizlenmiştir. Bu aşamalardan sonra camlarda su lekesi ve toz kalmaması için camlar azot gazıyla kurutulmuştur. Son olarak kurutulan camlar ozonla (UVO Cleaner model no 42-220) temizlenerek kaplamaya hazır hale getirilmiştir.

Alttabaka olarak seçilen camların temizliği yapıldıktan sonra ince film oluşturmak için damlatarak kaplama (drop casting) yöntemi kullanılmıştır. PMI ve PDI cam alttabakalar üzerine damlatma metoduyla dökülmüştür. Drop casting yöntemiyle kaplama yaparken filmin homojen olmasına dikkat edildi. 1 cmx1 cm boyutlarında PMI ve PDI ince filmler hazırlandı. Hazırlanan ince filmler 24 saat kuruduktan sonra, kalınlık ölçümleri TT-30 Discrete Wavelength Elipsometer model elipsometre ile gerçekleştirildi.

5.2. AFM Analizi

AFM (Atomic Force Microscopy), moleküler ve atomik düzeyde görüntülemenin yapıldığı bir tekniktir. AFM'nin iğnesi, yüzeye santimetrenin milyarda biri kadar yaklaşarak yüzeyin elektron ortamıyla kendi atmosferini çakıştırır. Çakışma olduğunda, yüzeyle iğne arasında elektron atlaması gerçekleşir ve çok küçük miktarda bir elektrik akımı ortaya çıkar. Elde edilen akı, iğne ucunun yüzeye olan uzaklığıyla doğru orantılıdır. İğne yüzey boyunca ilerlerken akım sabit kalacak şekilde yukarı ve

aşağıya doğru hareket ettirilir ve böylece bir atom boyutundaki girinti ve çıkıntılar bile takip edilebilir. Tam bir görüntü elde etmek için iğne yukarı aşağı, sağa sola hareket ederek yüzeyi tarar. Uç, atomların kendisiyle temas eder ve bir bilgisayar alınan bu bant halindeki görüntüleri birleştirerek yüzeyin üç-boyutlu yapısını ortaya koyar. İğne yüzeye minimum bir kuvvetle dokunur ve yapıyı bozmadan atomları tek tek hissedebilir (Şekil 5.1.).



Şekil 5.1. AFM ile yüzey yapısının incelenmesi

Çalışma kapsamında kullanılan ince filmlerin (PMI ve PDI) yüzey pürüzlülüğü ve morfolojilerini mikro ve nano boyutta belirlemek amacıyla AFM analizi yapılmıştır. Analizler, Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde (İLTEK) bulunan mikroskop ile gerçekleştirilmiştir (NTEGRA Solaris, NT-MDT). Yüzey görüntüleri silikon kantilever kullanılarak *tapping mode* koşullarında alınmıştır. Analiz sırasında oda sıcaklığı 23°C ve nem oranı %30'dur. Ölçümler 10 μm'lik karesel bölgelerde gerçekleştirilmiştir.

5.3. Spektroskopik Ölçümler

Drop casting yöntemi kullanılarak hazırlanan PMI ve PDI organik ince filmlerin optik ölçümleri (soğurma, transmitans ve yansıma) Jasco Model V-670 UV/VIS/NIR Spektrofotometre ile gerçekleştirilmiştir. Bu spektrofotometre ile 190-2700 nm dalgaboyu aralığındaki elektromagnetik dalganın madde ile etkileşmesi

incelenebilmektedir. Cihaz, ışık kaynağı olarak UV (morötesi) bölge için (187-350 nm) bir döteryum lamba, VIS/NIR (görünür bölge/yakın kırmızıötesi) bölge için (330-2700 nm) bir halojen lamba içermektedir. Cihazda, ışık kaynağından çıkan ışık, bir monokromatördeki kırınım ağı ile tek dalgaboylu hale getirilir ve bir ayırıcı (sektör) aynaya gönderilir. Bu ışık demeti ayırıcı ayna sayesinde iki kısma ayrılır ve biri ölçülecek numune üzerine, diğeri referans numunesine gönderilir. Numune ve referanstan ayrılan ışık, fotoçoğaltıcı tüp veya PbS fotoiletken pilden oluşan bir detektörde algılanarak numunenin optik uyarıma verdiği tepki ölçülür. Soğurma ve yansıma ölçümlerinde farklı modüller kullanılır.

Spektrometrede soğurma ölçümü yaparken referans numune yuvasına referans cam konulup, cihazın kalibrasyonu yapıldıktan sonra numune yuvasına PMI ince film yerleştirilerek, ölçüm bölgesi ve ölçüm aralığı ayarlandıktan sonra ölçüm gerçekleştirilmiştir. Tüm ölçümler 5 nm adımlarla, 300-1000 nm dalgaboyu aralığında yapılmıştır. Aynı ölçüm PDI ince film için tekrarlanmıştır.

Yansıma ölçümlerinde, spektrofotometrenin soğurma ölçümünde kullanılan modülü yerine yansıma modülü (JASCO, Model ISN-723, 60 mm dia. Integrating sphere, UV-Vis-NIR) takıldı ve cihazın kalibrasyonu yapıldı. Yansıma ölçümünde numune yuvasına PMI ince film konarak soğurma ölçümünde olduğu gibi 5 nm adımlarla ve 300-1000 nm dalgaboyu aralığında ölçüm gerçekleştirilmiştir. PDI ince film için de aynı ölçüm tekrarlanmıştır.

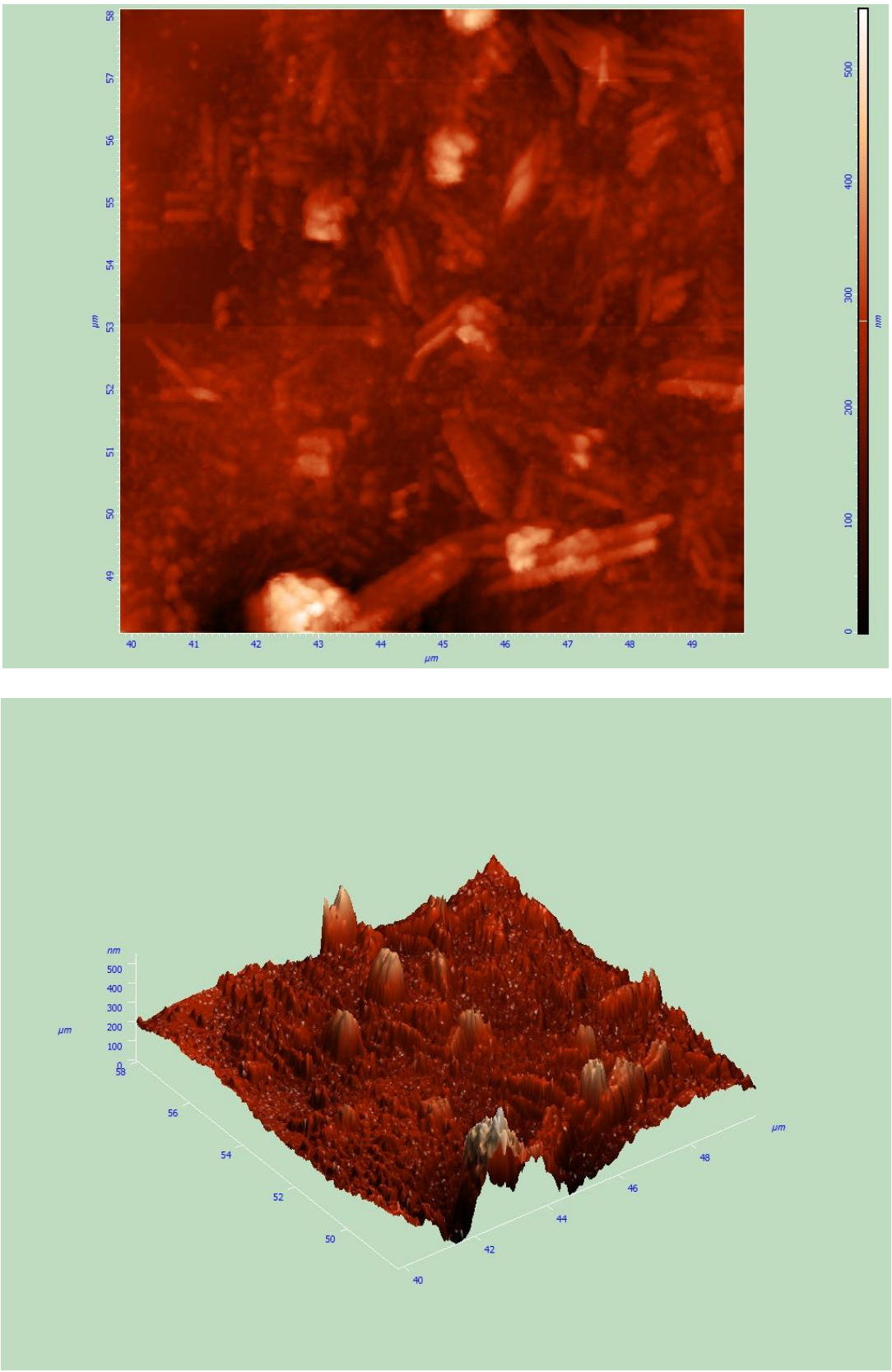
6. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

6.1. AFM Analizi Sonuçları

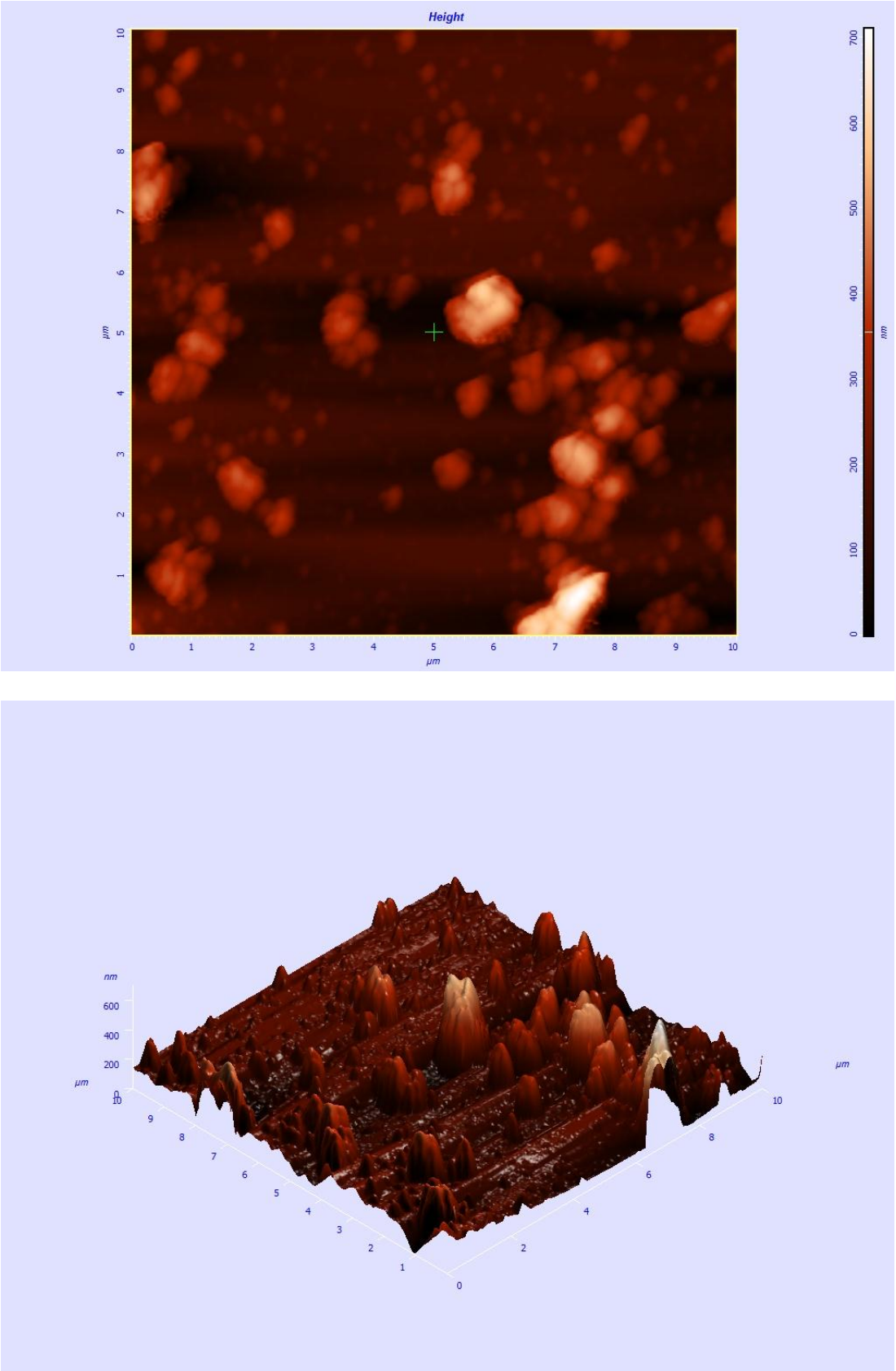
Hazırlanan PMI ve PDI ince filmlerin iki boyutlu ve üç boyutlu AFM görüntüleri sırasıyla Şekil 6.1 ve Şekil 6.2'de verilmektedir.

PMI ince filmin iki boyutlu görüntüsüne bakıldığında (Şekil 6.1) yüzey üzerinde moleküllerin çizgisel şekilde toplandığı görülmüştür. PMI'nın kimyasal yapısına bakıldığında, molekülün uç kısmında bulunan tek azot grubunun diğer moleküllerin azot gruplarıyla etkileşmesinden dolayı belli alanlarda toplanma gözlenmiştir. PMI ile yapılan kaplamanın yüzeyde bazı bölgelerde homojen olduğu söylenebilir.

PDI ince filmin iki boyutlu görüntüsüne bakıldığında (Şekil 6.2) PMI ince filmine göre, belli bölgelerde toplanmanın daha fazla olduğu gözlenmiştir. PDI'nın kimyasal yapısına bakıldığında, her iki tarafta da azot grubunun bulunması, azot gruplarının birbirlerini çekerek moleküllerin birbirleriyle etkileşerek belli yerlerde toplanmaya yol açtığı söylenebilir. PDI ile olan kaplamanın yüzeyde homojen bir şekilde olmadığı da gözlenmiştir. PMI, PDI ile karşılaştırıldığında, PMI'nın yüzeyde daha homojen kaplandığı belirtilebilir.



Şekil 6.1. PMI ince filmin AFM görüntüsü (10X10 μm).

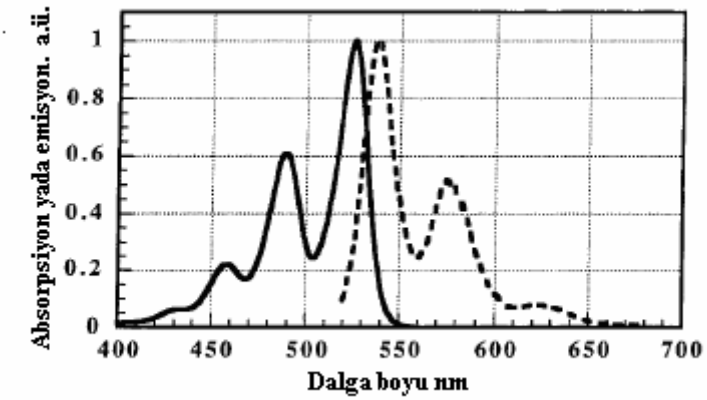


Şekil 6.2. PDI ince filmin AFM görüntüsü (10X10 µm).

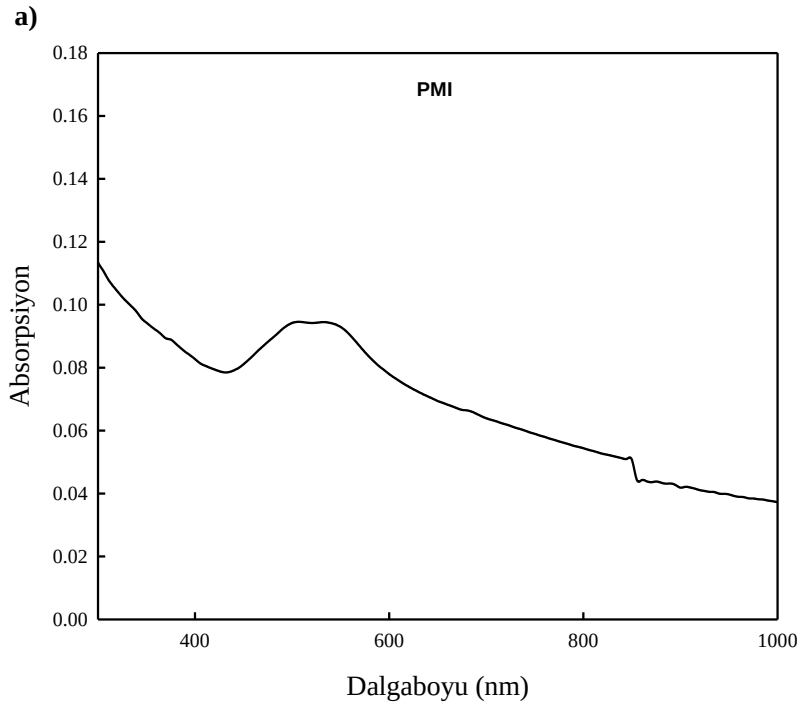
6.2. Spektroskopik Ölçüm Sonuçları

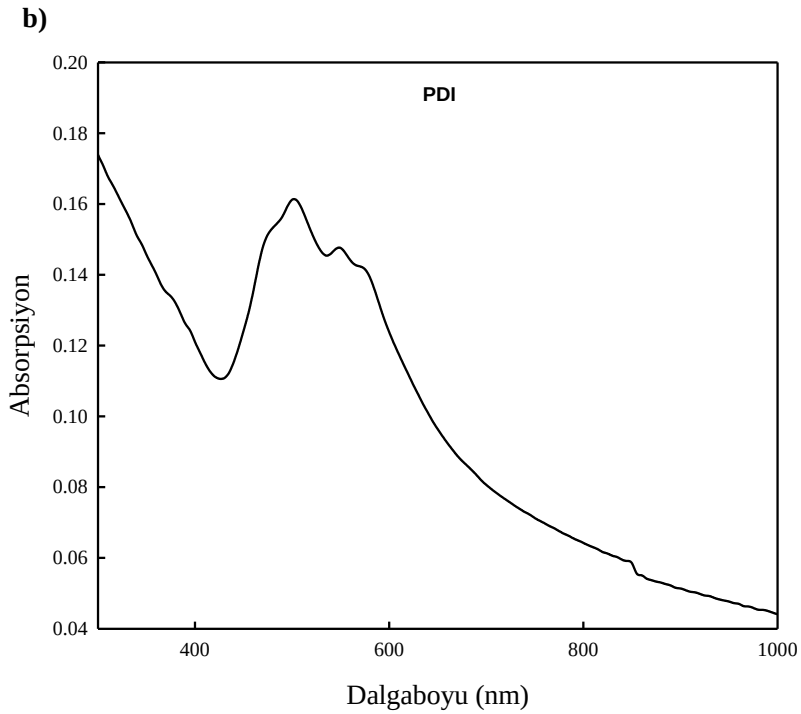
Bu çalışmada PMI ve PDI organik ince filmlerin soğurma, geçirgenlik ve yansıma özellikleri incelenmiştir. İncelenen PMI ve PDI ince filmlerin kalınlıkları elipsometrede ölçülen değerlere göre sırasıyla 128.8 nm ile 85.6 nm'dir. Soğurma ve yansıma ölçümleri, 300-1000 nm aralığında, 5 nm adımlar ile gerçekleştirilmiştir.

Çözelti formundaki perilendiimidlerin karakterisitik soğurma ve fluoresans spektrumları Şekil 6.3'de verilmiştir (Kuş, 2006). Şekil 6.4'de PMI ve PDI ince filmlerin soğurma ölçümleri verilmiştir. PDI ince filmin soğurma spektrumlarına bakıldığında üç tane soğurma bandı görülür. Bu bandlar 500 nm, 546 nm ve 572 nm'de gözlenmektedir. Çözelti formundaki PDI'ların soğurma spektrumlarında ise karakteristik soğurma bandları 458 nm, 490 nm ve 526 nm'de gözlenmektedir. Buna göre organik ince filmin soğurma spektrumlarında π-π^* etkileşiminden dolayı bandların, çözelti formuna göre daha genişlemiş ve kırmızı bölgeye kaymış olduğu söylenebilir. Ayrıca PDI ince filmin soğurma spektrumunda 526 nm olan soğurma bandının 458 nm ve 490 nm bandlarının altında kaldığı görülmektedir. PMI'lerin soğurma spektrumları PDI'lerin soğurma spektrumları ile hemen hemen aynıdır. PMI ince filmin soğurma spektrumuna bakıldığında ise çözelti formunda görülen piklerin π-π^* etkileşiminden dolayı daha belirgin bir biçimde genişlediği görülür (Shi ve ark., 2004).



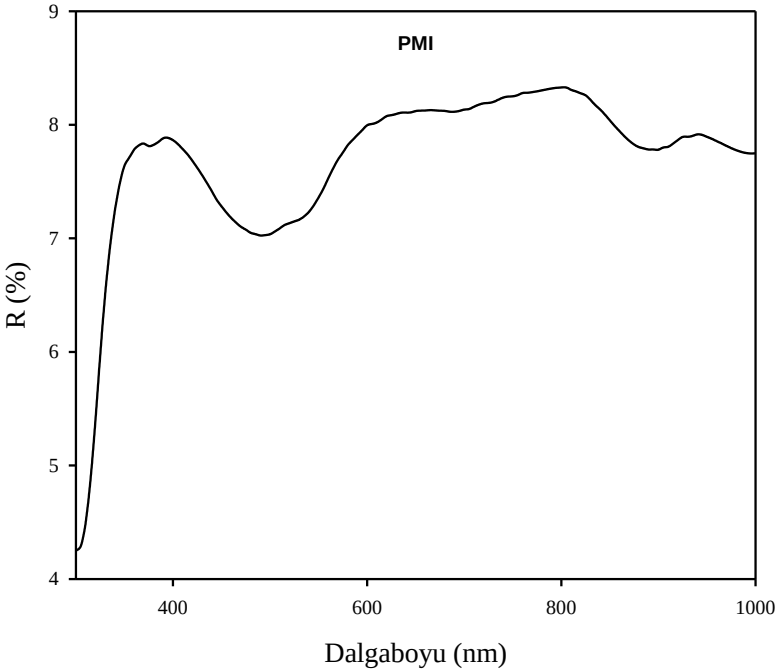
Şekil 6.3. Çözelti formundaki perilendiimidlerin karakteristik soğurma ve fluoresans spektrumları



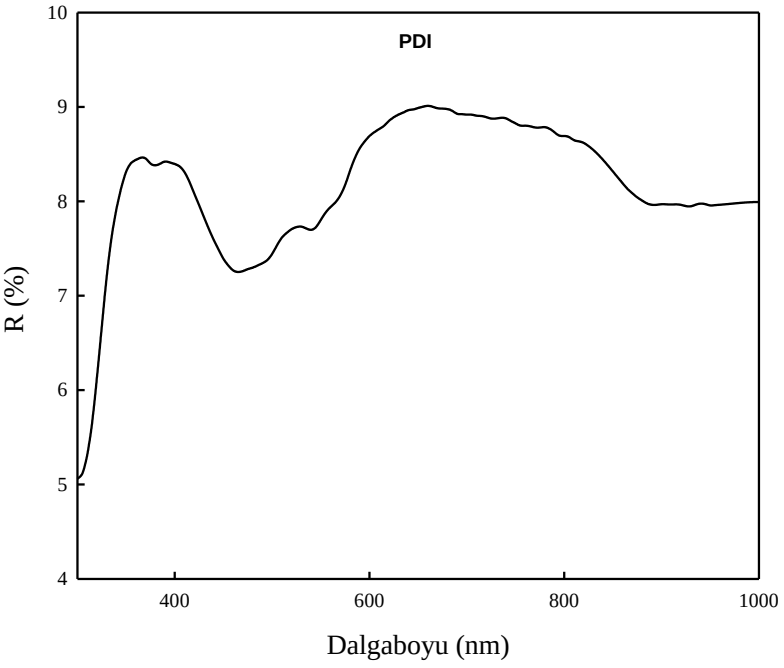


Şekil 6.4. Perilen türevi organik yarıiletken ince filmlerin soğurma ölçüm sonuçları **a)** PMI **b)** PDI

a)



b)



Şekil 6.5. Perilen türevi organik yarıiletken ince filmlerin yansıma ölçüm sonuçları **a)** PMI **b)** PDI

Şekil 6.3.'de görüldüğü gibi 500-550 nm arasında malzemenin soğurma ve emisyon spektrumları iç içe girmiş haldedir. Daha derişik çözeltilerde soğurma ve emisyon spektrumları daha da örtüşmektedir. Derişik çözeltilerde molekül sayısı arttıkça soğurma spektrumu emisyon spektrumunun içine girmekte dolayısıyla soğurma bandları azalmaktadır. Bu nedenle soğurma pikleri daha belirsiz ve yayvanlaşmış hale gelmektedir.

Şekil 6.5.'de ise malzemelerin yansıma ölçümleri verilmiştir. Numunelerin yansıma spektrumları ise birbirine benzer olmakla birlikte yansıma şiddeti küçük değerlerdedir ve ortalama %7 ile %9 arasında değişiklik göstermektedir.

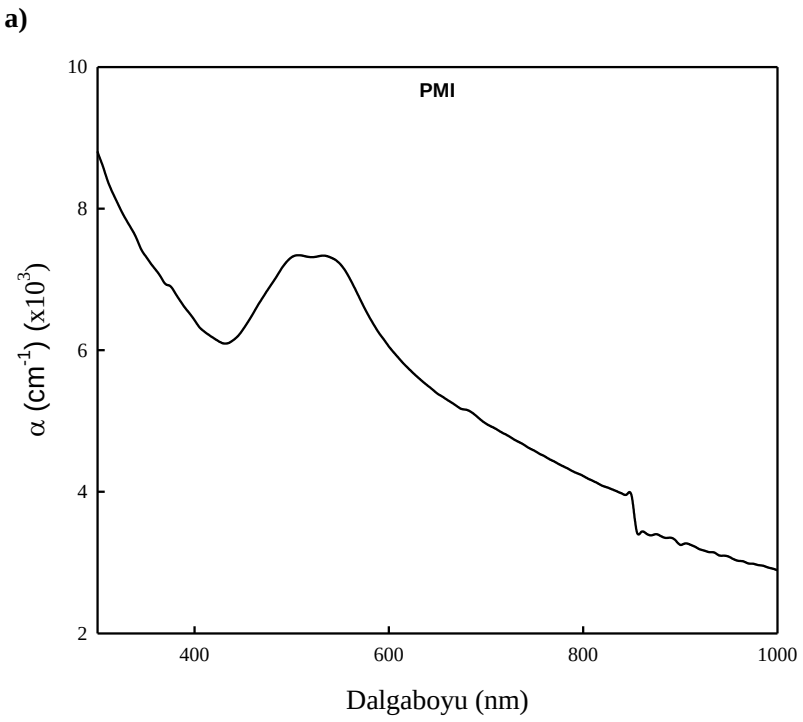
6.3. Optik Band Aralığı (E_g) Hesabı

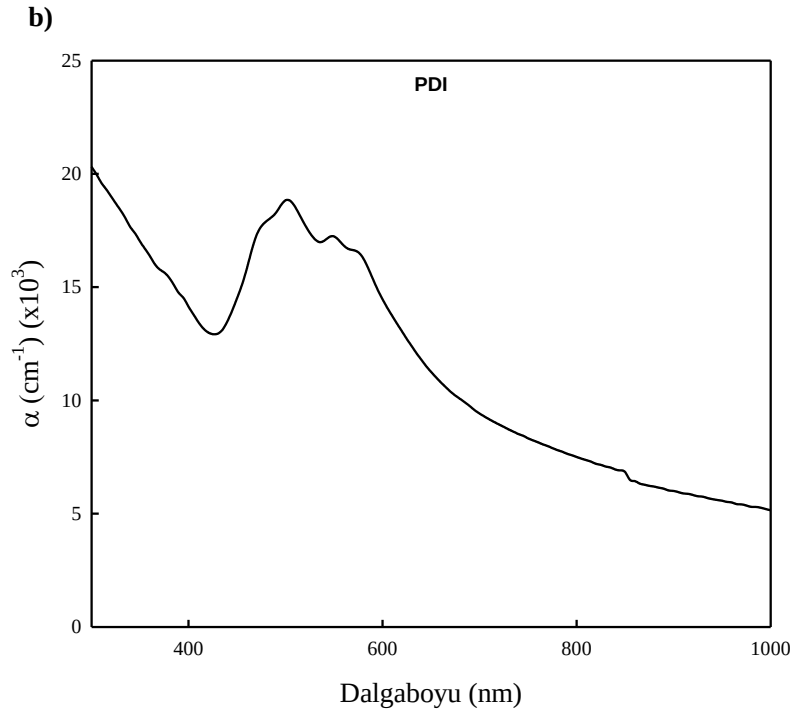
PMI ve PDI'nın direkt band aralıklı organik yarıiletken oldukları bilinmektedir. Organik yarıiletkenlerde, bir elektronu temel enerji bandından (HOMO) uyarılmış enerji bandına (LUMO) geçirmek için gerekli olan enerji optik band boşluğu (E_g) değerine eşittir. Absorpsiyon ölçümleri Denk.(4.2)'de kullanılarak her iki numune için hesaplanan soğurma katsayısının (α) dalgaboyuna göre değişimi Şekil 6.6.'da verilmiştir.

Direkt band yapısına sahip organik yarıiletkenlerde E_g değerini belirlemek için $(\alpha h\nu)^2$'nin enerjiyle ($h\nu$) değişiminden yararlanılır (Yakuphanoğlu ve ark., 2004). Şekil 6.7.'de PMI ve PDI için $(\alpha h\nu)^2$ - ($h\nu$) grafiği verilmiştir.

Şekillerde görüldüğü gibi her iki numune için soğurma kenarında lineer bir bölge vardır. $(\alpha h\nu)^2$ - ($h\nu$) grafiklerinde oluşan bu lineer bölgelerin ($h\nu$) eksenine ekstrapole edilmesi ile optik band aralığı (E_g) hesaplanmıştır. Buna göre hesaplanan PMI ve PDI için optik band boşluğu değerleri Çizelge 6.1.'de verilmektedir.

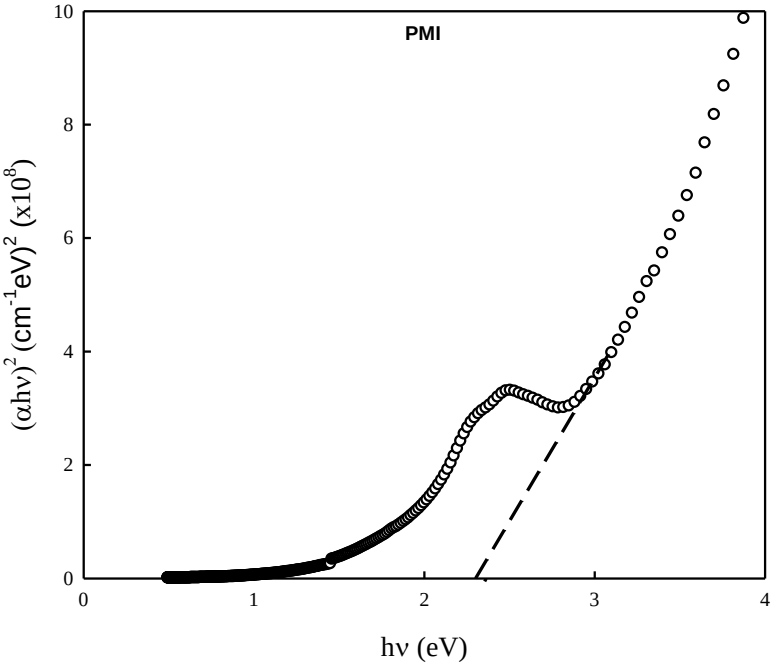
Kırılma indisi (n) ve sönüm katsayısı (k) değerleri organik ince filmlerin soğurma ve yansıma spektrumlarından belirlenmiştir. Denk.(4.7)'den yararlanılarak hesaplanan sönüm sabitinin (k) dalgaboyu ile değişimi her iki malzeme için Şekil 6.8'de verilmektedir. Malzemelerin sönüm katsayısı eğrilerinde farklılıklar gözlenmektedir. PMI için k değeri için gözlenen en büyük pik 546 nm dalgaboyunda gerçekleşmektedir. k değeri 546 nm'de maksimuma ulaştıktan sonra dalgaboyu arttıkça azalmaktadır. PDI için ise k değeri 500-580 nm dalgaboylarında en büyük değerlere ulaştıktan sonra artan dalgaboyu ile hızla azalmaktadır.



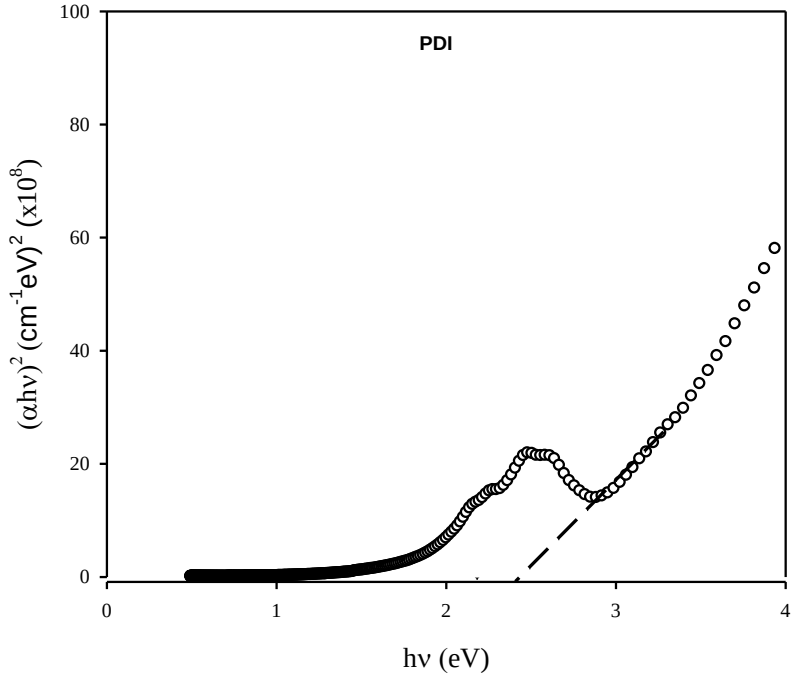


Şekil 6.6. Perilen türevi organik yarıiletken ince filmlerin soğurma katsayılarının dalgaboyu ile değişimi **a)** PMI **b)** PDI

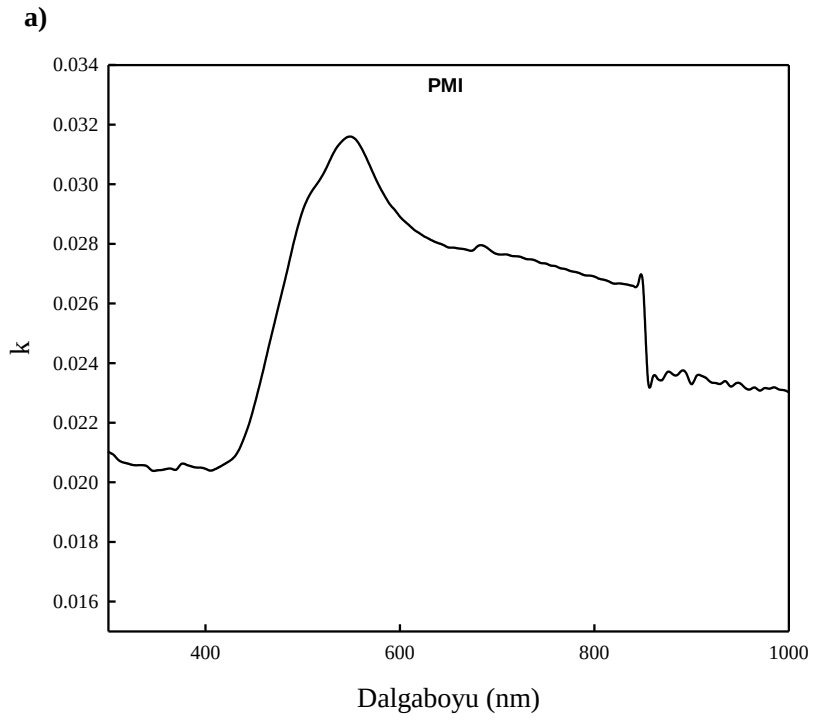
a)

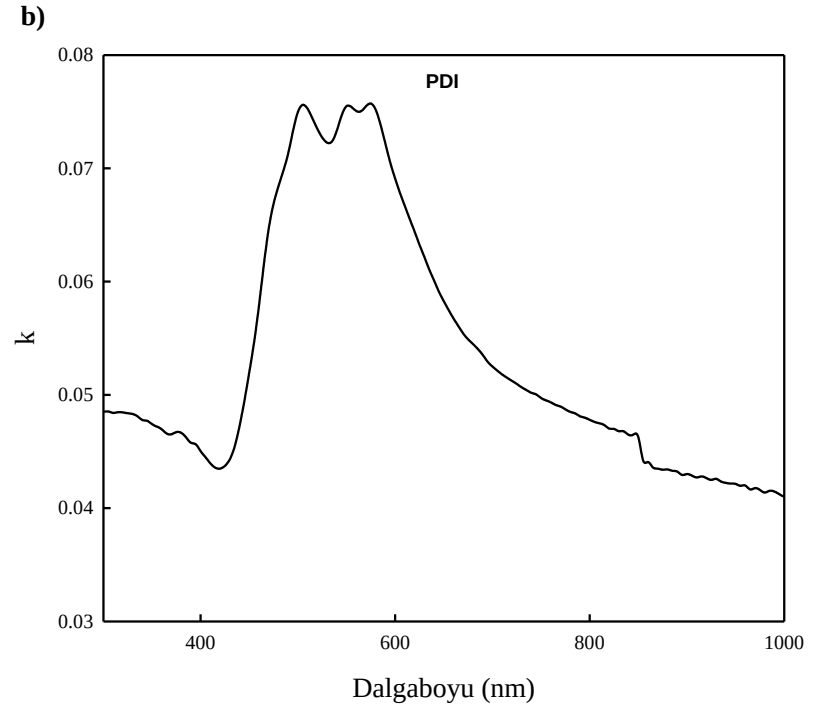


b)



Şekil 6.7. Perilen türevi organik yarıiletken ince filmler için $(\alpha h\nu)^2$ ~ $(h\nu)$ grafiği **a)** PMI **b)** PDI





Şekil 6.8. Perilen türevi organik yarıiletken ince filmlerin sönüm katsayılarının dalgaboyu ile değişimi **a)** PMI **b)** PDI

Her iki numunenin Denk.(4.6)'dan hesaplanan kırılma indislerinin dalgaboyuna göre değişimi (n-λ) Şekil 6.9'da verilmektedir. PMI'nın kırılma indisi, 300 nm de yaklaşık 1,52 değerinden artarak 370 nm dalgaboyu civarında yaklaşık 1,78 değerine düzgün bir şekilde artmaktadır. Daha sonra azalarak 1,74 değerlerine düşmekte ve 600-800 nm arasında ortalama 1,8 civarında belirlenmiştir. 800 nm ile 1000 nm dalgaboyu arasında ise 1,78 civarında kalmaktadır. PDI'nın kırılma indisi ise, 300 nm de yaklaşık 1,58 değerinden artarak 370 nm dalgaboyu civarında yaklaşık 1,83 değerine düzgün bir şekilde artmaktadır. Daha sonra azalarak 1,75 değerlerine düşmekte ve 600-800 nm arasında ortalama 1,84 civarında belirlenmiştir. 800 nm ile 1000 nm dalgaboyu arasında ise 1,78 civarında kalmaktadır.

6.4. Dispersiyon Analizi

Kırılma indisi foton enerjisine, Denk.(4.20)'deki gibi bağlıdır ve bu denklemdeki E_0 ve E_d tek-osilatör sabitleri $1/(n^2-1) \sim (h\nu)^2$ grafiğinden yararlanılarak hesaplanmıştır (Şekil 6.10.). Bu grafikten lineer bir bölge elde edilmesi gerekmektedir. Gerçekten de Şekil 6.10'da her iki numune için de lineer bir bölge elde edilmiştir. Bu lineer bölgenin $1/(n^2-1)$ eksenini kestiği nokta E_0 / E_d, eğimi ise $1/ E_0E_d$ büyüklüklerini verecektir. Buna bağlı olarak bulunan M_{-1} ve M_{-3} moment integral değerleri,

$$E_0^{\,2} = \frac{M_{-1}}{M_{-3}} \tag{6.1}$$

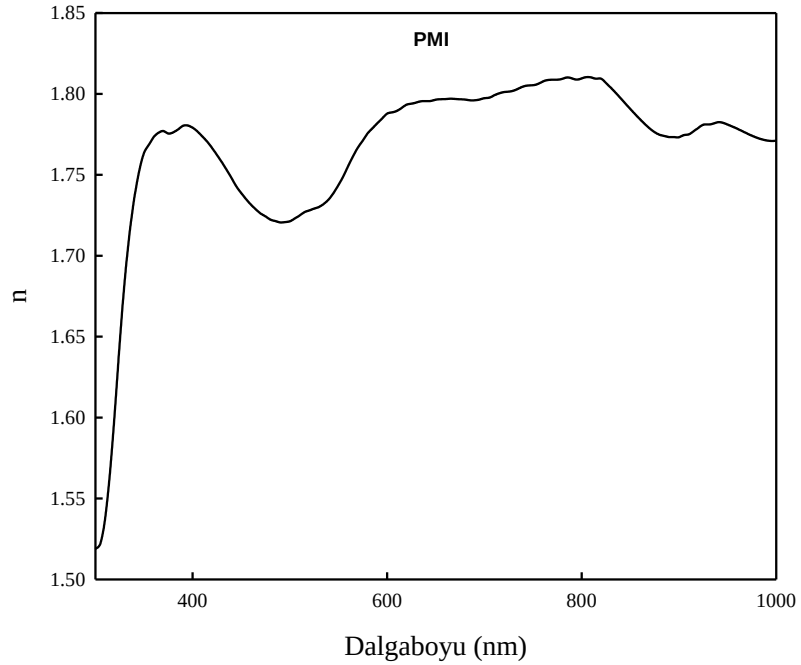
$$E_d^{\,2} = \frac{M^3_{-1}}{M_{-3}} \tag{6.2}$$

denklemleri ile hesaplanır (Yakuphanoğlu ve ark., 2004). Hesaplanan değerler Çizelge 6.1.'de verilmektedir.

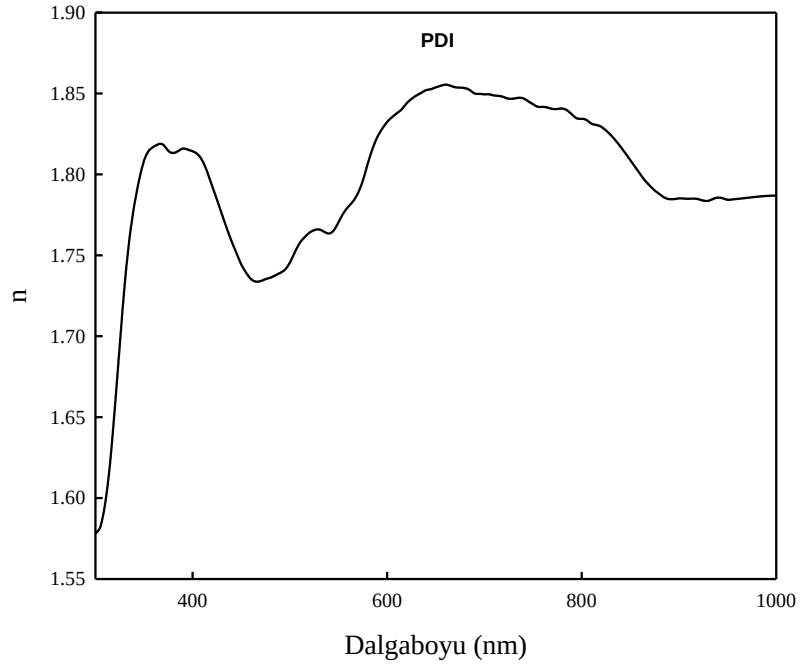
Çizelge 6.1. PMI ve PDI ince filmlerin E_g, E_0, E_d, M_{-1}, M_{-3} değerleri

Numune	E_g(eV)	E_0 (eV)	E_d (eV)	M_{-1}	M_{-3} (eV)$^{-2}$
PMI	2.30	5.58	8.53	1.53	0.05
PDI	2.39	4.71	6.34	1.34	0.06

a)

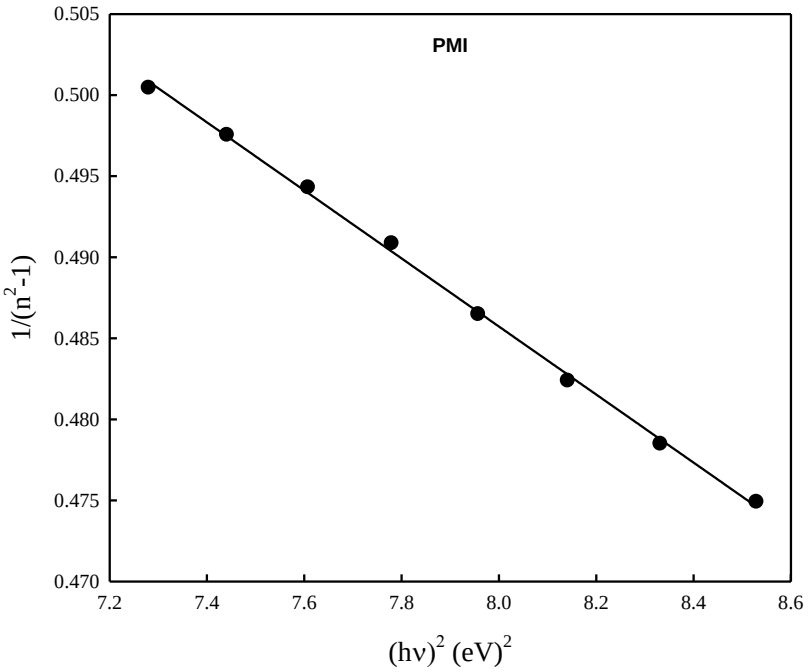


b)

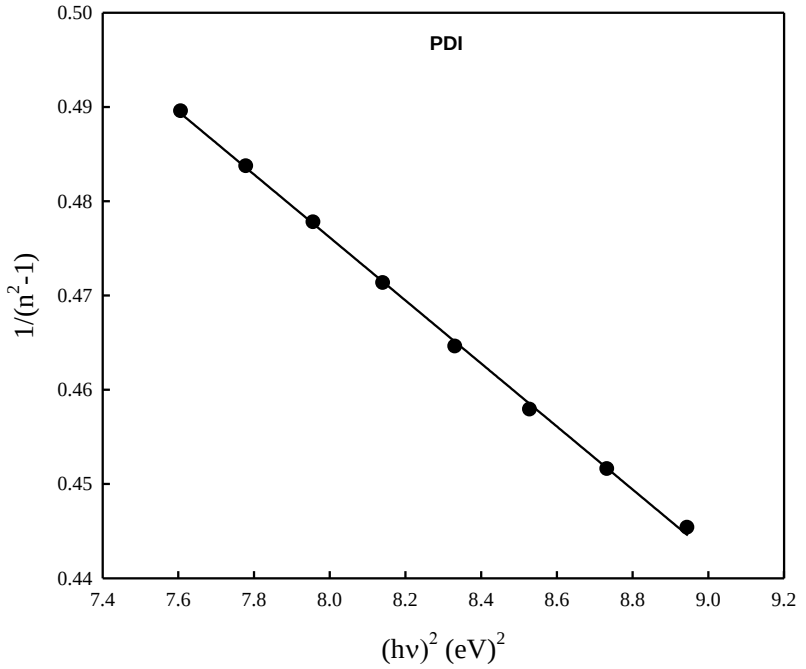


Şekil 6.9. Perilen türevi organik yarıiletken ince filmlerin kırılma indislerinin dalgaboyu ile değişimi **a)** PMI **b)** PDI

a)



b)



Şekil 6.10. Perilen türevi organik yarıiletken ince filmler için $1/(n^2-1)$ ~$(h\nu)^2$ grafiği **a)** PMI **b)** PDI

6.5. Kompleks Dielektrik Sabiti

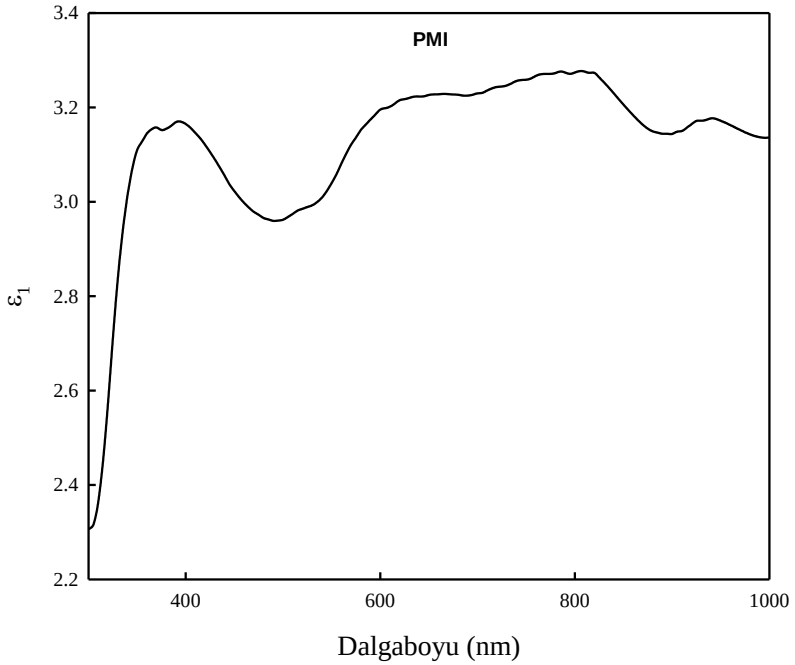
Bir numunenin dielektrik fonksiyonunun bilinmesi, incelenen malzemenin optik özelliklerinin anlaşılması için önemlidir. Dielektrik sabitinin reel ve sanal kısmı, Denk.(4.14) ve (4.15)'de verildiği gibi n ve k'ya bağlıdır. Önceki hesaplamalardan bulunan n kırılma indisi ve k sönüm sabiti, Denk.(4.14) ve (4.15)'de yerine konularak kompleks dielektrik sabitinin reel ve sanal kısımları (ε_1, ε_2) belirlenmiştir. ε_1 ve ε_2 katsayılarının dalgaboyuna bağımlılığı Şekil 6.11. ve Şekil 6.12.'de verilmiştir.

Her iki numunenin ε_1 eğrileri malzemelerin n eğrilerine oldukça benzer görülmektedir. ε_2 eğrileri ise numunelerin k eğrilerine benzemektedir.

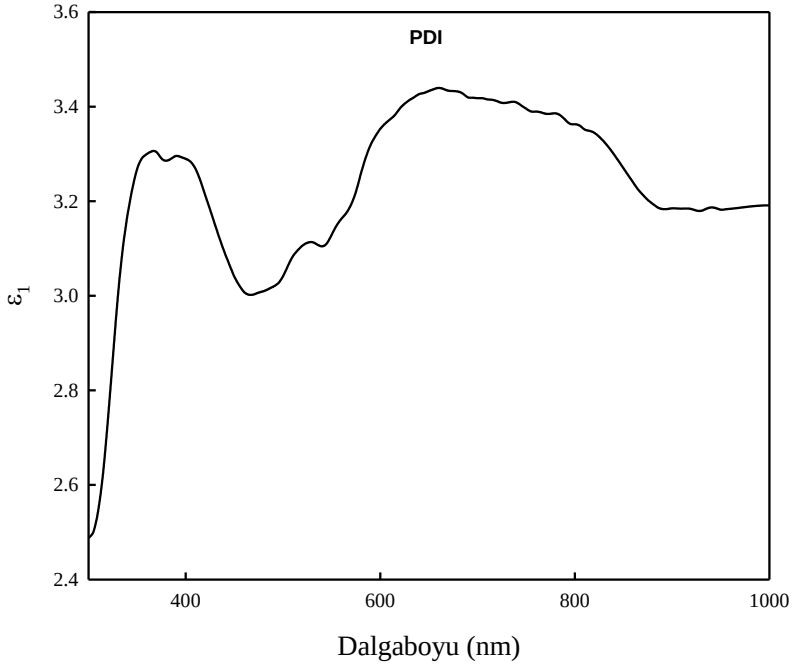
6.6. Kramers-Kronig Analizi Sonuçları

Yansıma spektrumlarının analizinde kullanılan Kramers-Kronig dönüşümü her iki numunenin yansıma spektrumlarına uygulanmıştır. Bu KKT analizinden elde edilen kırılma indisi (n) ile Denk.(4.6) ile elde edilen kırılma indisi değerleri Şekil 6.13.'de karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi, Denk.(4.6)'dan hesaplanan kırılma indisi değerleri ile KKT analizinden bulunan sonuçlar oldukça uyumludur.

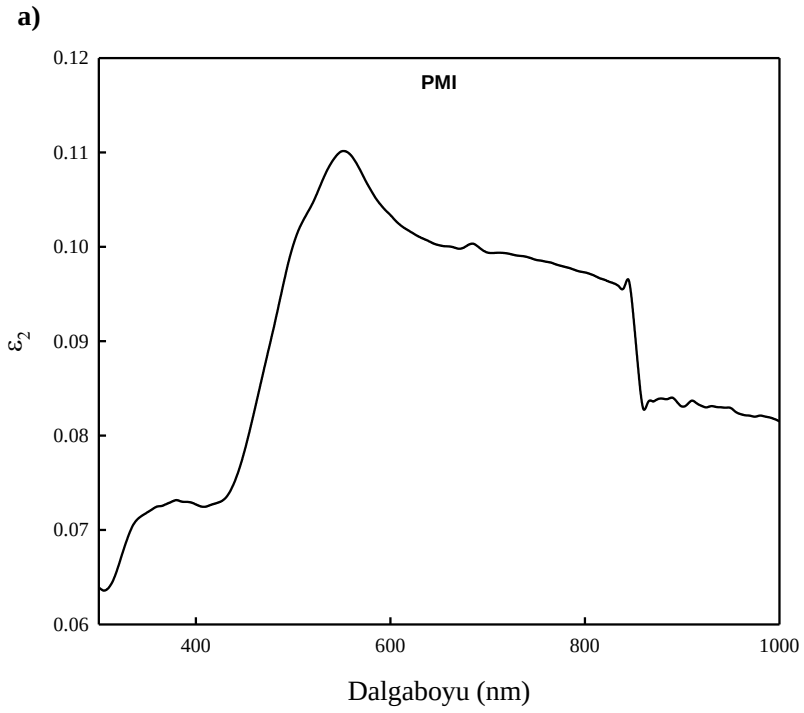
a)

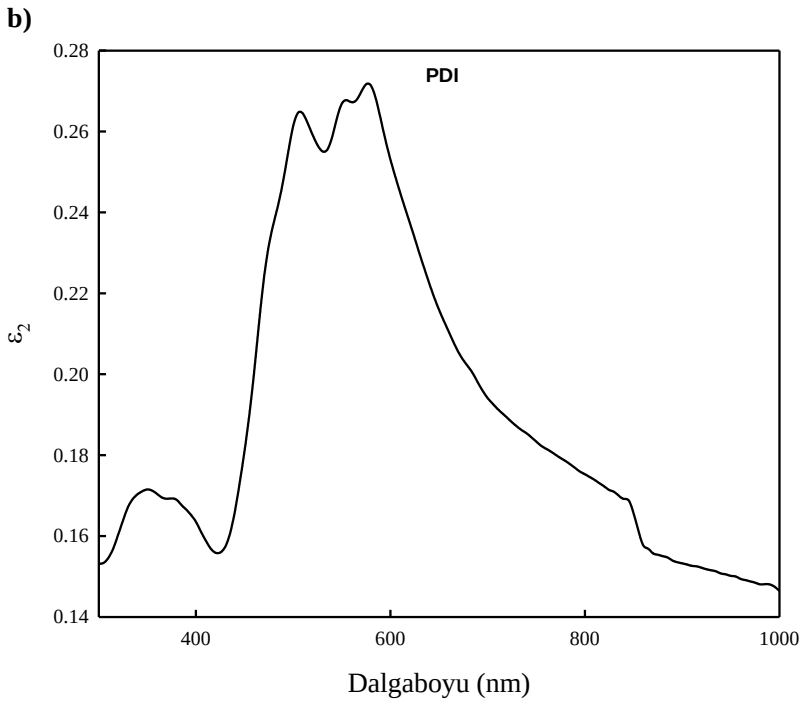


b)

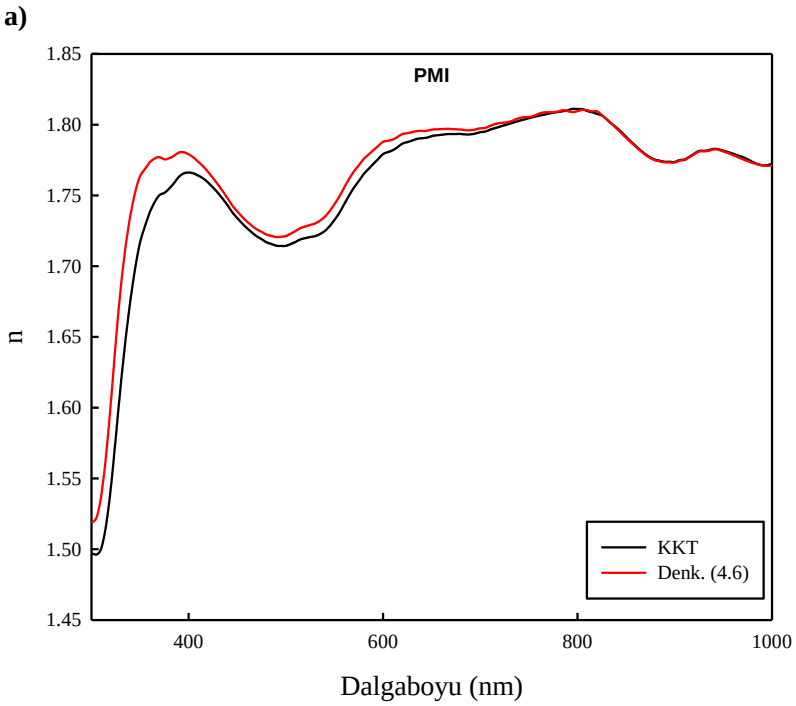


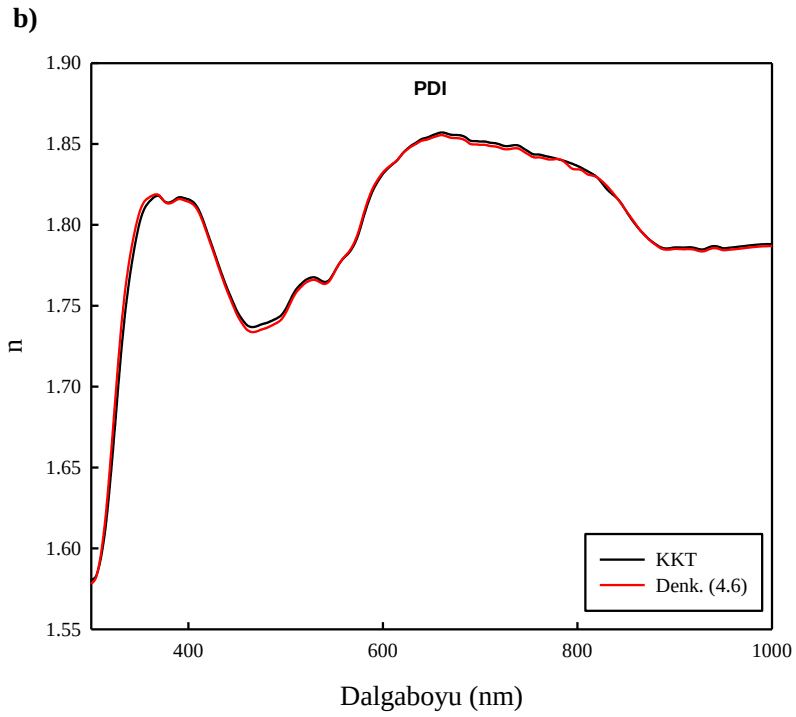
Şekil 6.11. Perilen türevi organik yarıiletken ince filmlerin dielektrik sabitlerinin reel kısmının dalgaboyu ile değişimi **a)** PMI **b)** PDI





Şekil 6.12. Perilen türevi organik yarıiletken ince filmlerin dielektrik sabitlerinin sanal kısmının dalgaboyu ile değişimi **a)** PMI **b)** PDI





Şekil 6.13. Perilen türevi organik yarıiletken ince filmlerin KKT analizinden ve Denk. (4.6) yardımı ile elde edilen kırılma indislerinin karşılaştırılması **a)** PMI **b)** PDI

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Perilen türevi organik yarıiletken ince filmler, fotovoltaik güneş pillerinde, lazer boyalarında, organik ışık yayan diyotlarda (OLED) sık kullanılan organik yarıiletken malzemelerdir. Bu tip organik yarıiletkenlerin yapımının kolay ve maliyetlerinin diğer inorganik yarıiletkenlere göre çok ucuz olması bu malzemelere olan ilginin daha çok artmasına sebep olmuştur. Organik yarıiletkenlerin, yüksek bir floresans kuantum verimleri ve mükemmel bir yük iletim özellikleri vardır. Dolayısıyla, fotoelektronik uygulamalarda ince film formunda perilendiimid yapıların kullanımı oldukça tercih edilmektedir. Bu nedenle bu tür malzemelerin optik özelliklerinin iyi bir şekilde bilinmesi oldukça önemlidir.

Bu amaçla yapılan çalışmada perilen türevi organik yarıiletken ince filmlerin optik özellikleri incelenmiştir. Numunelerin soğurma, transmitans ve yansıma ölçümleri 300-1000 nm aralığında gerçekleştirilmiştir. Yapılan ölçümler sonucunda elde edilen malzemelerin yasak enerji aralığı değerleri (E_g) belirlenmiştir. Her iki malzeme için de elde edilen E_g değerleri literatürde bulunan değerlerle karşılaştırılmış ve birbirine yakın çıktıkları gözlenmiştir. E_g değerinin yanı sıra malzemelerin soğurma katsayısı, sönüm katsayısı, kırılma indisi, dielektrik sabiti gibi optik parametreleri de hesaplanmıştır.

Bunlara ek olarak kırılma indisi datalarından yararlanılarak malzemelerin dispersiyon analizi yapılmış ve elektronik geçişler için ortalama uyarılma enerjisini temsil eden E_o ve optik geçiş şiddetinin bir ölçüsü olan E_d dispersiyon enerjileri belirlenmiştir.

Son olarak soğurma ve yansıma ölçümlerinden iki farklı yöntemle hesaplanan kırılma indisi değerleri karşılaştırılmış ve bu iki yöntemle elde edilen sonuçların her iki malzeme için de oldukça uyumlu oldukları gözlenmiştir. Bu uyum perilenmonoimid (PMI) ve perilendiimid (PDI) organik ince filmler için elde edilen optik parametrelerin güvenilirliğini göstermektedir.

KAYNAKLAR

Asir, S. ve ark., 2010, The synthesis of novel, unsymmetrically substituted, chiral naphthalene and perylene diimides: Photophysical, electrochemical, chiroptical and intramolecular charge transfer properties, *Dyes and Pigments*, 84, 1-13.

Bao, Z. ve Locklin J., 2007, Organic field-effect transistors, *CRC Press*, U.S.A., 11.

Brütting, W., 2005, Physics of organic semiconductors, *Wiley-Vch-Verlag*, Weinheim, 1-12.

Bunshah, R.F., 1994, Handbook of deposition Technologies for films and coatings, *Noyes Publications*, Park Ridge – New Jersey – U.S.A., 157-159, 192.

Chambers, A., 2005, Modern vacuum physics, Betts D.S., *CRC Press*, U.S.A., 266.

Cormier, R.A. ve Gregg B.A., 1997, Self-organization in thin films of liquid crystalline perylene diimides, *The Journal of Physical Chemistry B*, 101 (51), 11004-11006.

DiDomenico, M. ve Wemple, S.H., 1969, Oxygen-octahedra ferroelectrics. I. theory of electro-optical and nonlinear optical effects, *Journal of Applied Physics*, 40 (2), 720.

Edvinsson, T. ve ark., 2007, Intramolecular charge-transfer tuning of perylenes: spectroscopic features and performance in dye-sensitized solar cells, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (42), 15137-15140.

Evcin, A., 2006, Kaplama Teknikleri ders notları [online], Afyonkarahisar, Afyonkarahisar Kocatepe Üniversitesi, http://www.kimmuh.com/evcin/coating10.pdf [Ziyaret Tarihi: 2010].

Fox, M., 2003, Optical properties of solids, *Oxford University Press*, New York.

Fraxedas, J, 2006, Molecular organic materials from molecules to crystalline solids, *Cambridge Press*, New York, 199.

Grem, G. ve ark., 1992, Realization of a blue-light-emitting device using poly (p-phenylene), *Advanced Materials*, 4 (1), 36-37.

Grem, G. ve ark., 1995, Stable poly (para-phenylene)s and their application in organic light emitting devices , *Synthetic Metals*, 71 (1-3), 2193-2194.

Hadziioannou, G. ve Malliaras, G.G., 2007, Semiconducting polymers: chemistry, physics and engineering, 2, *Wiley-Vch-Verlag*, Weinheim-Germany, 667-694.

Harima, Y. ve ark., 1984, Spectral sensitization in an organic p-n junction photovoltaic cell, *Applied Physics Letters*, 45 (10), 1144-1145.

Herbst, H. ve Hunger, K., 2004, Industrial organic pigments, 3rd edition, *Wiley-Vch-Verlag*, Weinheim, 474-477.

Horowitz, G. ve ark., 1994, Two-layer light-emitting diodes based on sexithiophene and derivatives, *Advanced Materials*, 6 (10), 752-755.

Inzelt, G. ve ark., 2000, Electron and proton conducting polymers: recent developments and prospects, *Electrochimica Acta*, 45 (15-16), 2403-2421.

Kızılok, Ş., 2008, Singlet O_2 oluşturabilecek yüksek fotoaktiviteye sahip perilen diimidlerin sentezi, Yüksek lisans Tezi, *Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Manisa, 3.

Kim, J.Y. ve ark., 2005, Mobility of electrons and holes in an n-type organic semiconductor perylene dimide thin film, *Current Applied Physics*, 5 (6), 615-618.

Kuş, M., 2006, Sıvı kristal özellikli perilendiimidlerin sentezi ve organik fotosensörlerin fotofiziksel fotokimyasal parametrelerinin incelenmesi, Doktora Tezi, *Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İzmir, 6.

Kuş, M. ve ark., 2007, Spectrophotochemical and electrochemical characterization of perylene derivatives adsorbed on nanoporous metaloxide films, *The European Physical Journal Applied Physics*, 37 (3), 277.

Kuş, M. ve ark., 2008, Optical and electrochemical properties of polyether derivatives of perylenediimides adsorbed on nanocrystalline metal oxide films, *Organic Electronics*, 9 (5), 757-766.

Langhals H. ve ark., 1995, Perylenamidine-imide dyes, *Liebigs Annalen*, 1995 (3), 481.

Langhals H. ve Saulich S., 2002, Bichromophoric perylene derivatives: energy transfer from non-fluorescent chromophores, *Chemistry A European Journal*, 8 (24), 5630.

Lee, S.K. ve ark., 1999, Electrochemistry, spectroscopy and electrogenerated chemiluminescence of perylene, terrylene, and quaterrylene diimides in aprotic solution, *Journal of the American Chemical Society*, 121 (14), 3513-3520.

Mark, P. ve Helfrich, W., 1962, Space-charge-limited currents in organic crystals, *Journal of Applied Physics*, 33 (1), 205.

Martin, P.M., 2010, Handbook of deposition Technologies for films and coatings, *Elsevier*, U.S.A., 145-148.

Mattox, D.M., 1998, Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing, *Noyes Publications*, Westwood – New Jersey – U.S.A., 31-33, 307-308, 345-393.

Mattox, D.M., 2003, The foundations vacuum coating technology, *Noyes Publications*, Norwich – New York – U.S.A., 11-24.

McGehee, M.D. ve Topinka, M.A., 2006, Solar cells: pictures from the blended zone, *Nature Materials*, 5, 675-676.

Ohmori, Y. ve ark., 1991, Blue electroluminescent diodes utilizing poly (alkylfluorene), *Japanese Journal of Applied Physics*, 30, L1941-L1943.

Ozaki, M. ve ark., 1979, Junction formation with pure and doped polyacetylene, *Applied Physics Letters*, 35 (1), 83-85.

Partridge, R.H., 1976, Radiation sources, *U.S. Patent*, 3, 995, 299.

Pauleau, Y., 2006, Materials surface processing by directed energy techniques, *Elsevier*, Great Britain, 35-38.

Pei, Q. ve Yang, Y., 1996, Efficient photoluminescence from a soluble polyfluorene, *Journal of the American Chemical Society* , 118 (31), 7416-7417.

Rockett, A., 2008, The materials science of semiconductors, *Springer-Verlag*, New York – U.S.A., 395-439.

Rogers, J.A. ve ark., 2001, Paper-like electronics displays: large-area rubber-stamped plastic sheets of electronics and microencapsulated electrophoretic inks, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 98 (9), 4835.

Sheraw, C.D. ve ark., 2002, Organic thin-film transistor-driven polymer-dispersed liquid crystal displays on flexible polymeric substrates, *Applied Physics Letters*, 80 (6), 1088.

Shi, M.M. ve ark., 2004, Effect on fluorination on aggregate structure of perylene diimide, *Chinese Chemical Letters*, 15 (5), 575-578.

Shirakawa, H. ve ark., 1977, Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, $(CH)_x$, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 16, 578-580.

Singh, B. ve ark., 2006, Soluble derivatives of perylene and naphthalene dimide for n-channel organic field-effect transistors, *Organic Electronics*, 7, 480-489.

So, F., 2010, Organic electronics materials, processing, devices and applications, *CRC Press*, U.S.A., 3-5.

Stuhlmann, O., 1917, The preparation of metallic mirrors, semitransparent and transparent metallic films and prisms by distillation, *Journal of the Optical Society of America*, 1 (2), 78.

Şafak, H., 1997, Yarıiletken IV-VI tabakalı bileşiklerden SnS ve SnSe'de optik band kenarı ölçümleri, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 54-69.

Tang, C.W., 1986, Two-layer organic photovoltaic cell, *Applied Physics Letters*, 48 (2), 183-185.

Tasch, S. ve ark., 1996, Highly efficient electroluminescence of new wide band gap ladder-type poly (para-phenylenes), *Applied Physics Letters*, 68 (8), 1090-1092.

Tsumura, A., 1986, Macromolecular electronic device: field effect transistor with a polythiophene thin film, *Applied Physics Letters*, 49 (18), 1210.

Uchida, M. ve ark., 1993, Visible and blue electroluminescent diodes utilizing poly (3-alkylthiophene)s and poly (alkylfluorene)s, *Synthetic Metals*, 57 (1), 4168-4173.

Weinberger, B.R. ve ark., 1981, A polyacetylene: aluminum photodiode, *Applied Physics Letters*, 38 (7), 555-557.

Xu, Y. ve Yan X.T., 2010, Chemical vapour deposition, *Springer-Verlag*, London, 1.

Yakuphanoğlu, F. ve ark., 2004, Determination and analysis of the dispersive optical constants of some organic thin films, *Physica B*, 351 (1-2), 53-58.

Yakuphanoğlu, F. ve ark., 2004, Single-oscillator model and determination of optical constants of some optical thin film materials, *Physica B*, 353 (3-4), 210-216.

Zafer, C., 2006, Organik boya esaslı nanokristal yapılı ince film güneş pili üretimi, Doktora Tezi, *Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İzmir, 64.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	**:**	Zeynep NALÇACIGİL
Uyruğu	**:**	T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi	**:**	KONYA / 13.10.1986
Telefon	**:**	03322232593
Faks	**:**	03322412499
e-mail	**:**	znalcacigil@selcuk.edu.tr

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	:	Meram Anadolu Lisesi, Meram / KONYA	2004
Üniversite	:	Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü, Selçuklu / KONYA	2008
Yüksek Lisans	:	Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Selçuklu / KONYA	2011

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	**Kurum**	**Görevi**
2010-….	Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü	Araştırma Görevlisi

YABANCI DİL: İngilizce