

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK ENERJİLİ EKSİTON MEKANİZMALARINA
SAHİP YENİ FLORESANS MOLEKÜLLERİN SENTEZİ VE
ORGANİK IŞIK YAYAN DİYOT UYGULAMALARI

DİLEK ALIMLI
DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE
2020

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK ENERJİLİ EKSİTON
MEKANİZMALARINA SAHİP YENİ
FLORESANS MOLEKÜLLERİN SENTEZİ
VE ORGANİK IŞIK YAYAN DİYOT
UYGULAMALARI

DİLEK ALIMLI
DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. AYŞE GÜL GÜREK
II. DANIŞMANI
PROF. DR. HAKAN USTA

GEBZE
2020

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

**SYNTHESIS OF NEW FLUORESCENT
MOLECULES WITH HOT-EXCITON
MECHANISMS AND ORGANIC LIGHT-
EMITTING DIODE APPLICATIONS**

DİLEK ALIMLI
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
DOCTOR OF PHILOSOPHY
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. AYŞE GÜL GÜREK
II. THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. HAKAN USTA

GEBZE
2020



DOKTORA JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 05/06/2020 tarih ve 2020/27 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 22/06/2020 tarihinde tez savunma sınavı yapılan DİLEK ALIMLI'nın tez çalışması KİMYA Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Ayşe Gül GÜREK

ÜYE

: Prof. Dr. Hayal BÜLBÜL SÖNMEZ

ÜYE

: Prof. Dr. Turan ÖZTÜRK

ÜYE

: Prof. Dr. Ferda HACİVELİOĞLU

ÜYE

: Prof. Dr. Ahmet ALTINDAL

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

Prof. Dr. Ümit DEMİR
Gebze Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖZET

Yüksek elektrolüminesans verimliliğine sahip nadir-metalsiz ve çözeltiden işlenebilir floresans moleküllerinin geliştirilmesi, yeni nesil optoelektronik için organik ışık yayan malzeme/aygıt uygulamalarında en önemli ve en çok çalışılan konulardandır. Bu amaçla en umut verici yaklaşımlardan biri olarak, son on yılda hibridize lokal ve yük transferi (HLCT) uyarılmış durumlarıyla yüksek enerjili eksiton molekülleri raporlanmıştır. Günümüzde tüm spektral bölgede moleküler yapıların kapsamını ve yüksek verimli lüminesansı genişletmek için yüksek enerjili eksiton mekanizmalı moleküllerin kütüphanesini incelemek ve geliştirmek hala en elzem ve ender konulardan biridir. Bu çalışmada, yeni, yüksek çözünürlüğe sahip oligo(p-fenilenetilen) tabanlı 1,4-bis((2-sianofenil)etinil)-2,5-bis(2-etilheksiloksi)benzen (**2EHO-CNPE**), 1,4-bis((4'-difenilamino-3-siyano-[1,1'-bifenil]-4-il)etinil)-2,5-bis(2-etilheksiloksi)benzen (**2EHO-TPA-CNPE**), 6,6'((2,5-bis((2-etilhekzil)oksi)-1,4-fenilen)bis(etin-2,1-diyil))bis(3-(triflorometil)piridin) (**2EH-TFMPE**), ve 5,5'-((2,5-bis((2-etilheksil)oksi)-1,4-fenilen)bis(etin-2,1-diyil)) bis(tiyofen-2-karbonitril) (**2EH-CNTE**) küçük molekülleri tasarlandı ve sentezlendi. TDDFT hesaplamaları, **2EHO-CNPE** ve **2EHO-TPA-CNPE**'de yüksek triplet durumdan ilk singlet durumuna kadar ($T_2/T_3 \rightarrow S_1$) (*hot-exciton channels*) klasik floresan OLED'lerde %25 teorik sınırını kıran yüksek ışımalı bir dışa aktarma verimi ($\eta_r \sim \%69$ ve %50) sağlayan ters sistemler arası geçiş (RISC) prosesine işaret etmektedir. Bu sonuçlar, uygun şekilde tasarlanmış floresan oligo(p-fenilenetilen) moleküllerinin yüksek performanslı, çözeltiden işlenmiş koyu mavi OLED'lerde anahtar bir rol oynayabileceğini göstermektedir.

Burada elde edilen elektrolüminesans performansları, çözeltiden-işlenmiş koyu mavi ve yeşil floresans küçük bir molekül için bugüne kadar bildirilen en yüksek değerler arasındadır ve bildiğimiz kadarıyla ilk defa oligo(p-fenilenetilen) π -iskelete sahip bir OLED rapor edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: OLED, floresan küçük molekül, oligo(p-fenilenetilen), hibridize lokal ve yük transfer (HLCT) durumu, ters sistemler arası geçiş (RISC), yüksek enerjili eksiton.

SUMMARY

The development of rare-metal-free and solution-processable fluorescent molecules with high electroluminescence efficiency is at the forefront of organic light-emitting material/device studies for new generation optoelectronics. As one of the most promising approaches to this end, hot-exciton molecules with hybridized local and charge-transfer (HLCT) excited states have been introduced in the past decade. Today, it is still of utmost urgency to study and develop the library of hot-exciton molecules to widen the scope of molecular structures and high efficiency luminescence across the entire spectral region. In this study, a novel highly soluble oligo(*p*-phenyleneethynylene)-based small molecule, 1,4-bis((2-cyanophenyl)ethynyl)-2,5-bis(2-ethylhexyloxy)benzene (**2EHO-CNPE**), 1,4-bis((4'-diphenylamino-3-cyano-[1,1'-biphenyl]-4-yl)ethynyl)-2,5-bis(2-ethylhexyloxy)benzene (**2EHO-TPA-CNPE**), 6,6'((2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)-1,4-phenylene)bis (ethin-2,1-diol))bis(3-(trifluoromethyl)pyridine) (**2EH-TFMPE**), and 5,5'-((2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)-1,4-phenylene)bis(ethin-2,1-diol)) bis (thiophene-2-carbonitrile) (**2EH-CNTE**) are designed, synthesized, and fully characterized) TDDFT calculations point to facile reverse intersystem crossing (RISC) processes in **2EHO-CNPE** and **2EHO-TPA-CNPE** from high-lying triplet states to the first singlet excited state ($T_2/T_3 \rightarrow S_1$) (*hot-exciton channels*) that enables a high radiative exciton yield ($\eta_r \sim 69\%$ and 50%) breaking the theoretical limit of 25% in conventional fluorescent OLEDs. These results demonstrate that properly designed fluorescent oligo(*p*-phenyleneethynylene)s can be a key player in high-performance deep-blue OLEDs.

The electroluminescence performances obtained here are among the highest values ever reported for a small molecule of solution-processable deep blue and green fluorescence, and to our knowledge an OLED with oligo (*p*-phenyleneethynylene) π -systems has been reported for the first time.

Key Words: OLED, fluorescent small molecule, oligo(*p*-phenyleneethynylene), hybridized local and charge transfer (HLCT) state, reverse intersystem crossing (RISC), hot-exciton.

TEŞEKKÜR

Tezimin planlanması ve yazılması konusundaki anlayışı ve desteğiyle her zaman yanımda olan, bilgisini ve tecrübesini esirgemedi paylaşan çok değerli tez danışman hocam Prof. Dr. Ayşe Gül GÜREK'e,

İlk başta desteği, özverisi, bilime olan inancı ve coşkusuyla sürekli motive olmamı sağlayan, derin bilgi ve deneyimi sayesinde anlayışlı ve sabırlı rehberliği ile her zaman yanımda olan, zor şartlar altında bile büyük işler başarılabilceğinin en iyi mümessili, doktora çalışmamın ortaya çıkmasındaki en büyük destekçim çok değerli ikinci tez danışman hocam Prof. Dr. Hakan USTA'ya,

Tez çalışmalarımda bilgilerini ve manevi desteğini esirgemeyen, değerli hocam Doç. Dr. Salih DABAK'a, Dr. Sema MEMİŞ, Doç. Dr. Alp Osman KODOLBAŞ ve ekibine, Dr. Arif Sinan ALAGÖZ, Dr. Selin PIRAVADILI MUCUR, Doç. Dr. Emine TEKİN ve Ahu Galen ALTTAŞ'a, laboratuvar çalışmalarımda sentez ve karakterizasyon konusundaki yardımları ve destekleri için Resul ÖZDEMİR ve Mehmet ÖZDEMİR'e, çalışmalarımı bilgisi ve yardımlarıyla desteklediği için Prof. Dr. Turan ÖZTÜRK Hayal BÜLBÜL SÖNMEZ ve tezime katkıları için Ferda HACİVELİOĞLU, Ahmet ALTINDAL'a tüm içtenliğimle teşekkür ediyorum.

Yaşadığım her türlü zorlukta yanımda olan, desteğini her daim benimle hissettiğim hayattaki en değerli varlıklarım olan kıymetlilerim canım eşime, biricik bal kızım Elif Nisa'ma, bugünlere gelmem de ki en büyük destekçim canım anneme, Yaşar ÖZTÜRK dayıma ve aileme ayrıca teşekkür ediyorum.

Bu tez çalışmasında, 113G035 Sayılı Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) projesinden destek alınmıştır.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xvi
TABLolar DİZİNİ	xxv
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, İçeriği ve Bilimsel Katkısı	3
2. ORGANİK IŞIK YAYAN DİYOTLAR	7
2.1. Giriş	7
2.2. OLED Cihaz Yapısı ve Çalışma Prensibi	11
2.3. Cihaz Mimarisinin Gelişimi	12
2.4. OLED’lerde Terminoloji	14
2.5. CIE Koordinatları	15
2.6. OLED İmalatında Kullanılan Malzemeler	17
2.6.1. Alt Katman	18
2.6.2. Anot Katmanı	18
2.6.3. Katot Katmanı	19
2.6.4. Elektron İleten Katman (ETL)/Boşluk Engelleyen Katman (HBL)	20
2.6.5. Boşluk İleten Katman (HTL)/Boşluk Enjekte Eden Katman (HIL)	21
2.6.6. Işık Yayan Katman (EML)	24
2.7. Organik Malzemeler ve Aygıtların Emisyon Mekanizmaları	27
2.7.1. Floresans, Fosforesans	27
2.7.2. Triplet-Triplet Sönümlleme (TTA)	29
2.7.3. Hibridize Lokal ve Molekül İçi Yük Transferi (HLCT)	29
2.7.4. Termal Olarak Aktifleştirilmiş Gecikmeli Floresan (TADF)	30

2.8. OLED Aygıt Yapı Dizaynı	31
2.8.1. Yük Enjeksiyon ve Mobilite Mekanizması	32
2.8.2. Işık Yayan Katmanın Katkılanması (DoplamA)	35
2.8.3. Konak-Konuk (Host- Guest) Sistemi	37
2.9. OLED Fabrikasyonu ve Fabrikasyon Teknikleri	39
2.9.1. Vakum Biriktirme veya Vakumlu Termal Buharlaştırma (VTE)	39
2.9.2. Organik Buhar Fazı Biriktirme (OVPD)	39
2.9.3. Mürekkep Püskürtmeli Baskı (İnk-jet Printer)	40
2.9.4. Transfer Baskı	40
2.9.5. Çözeltiden İşleme-Dönel Kaplama Tekniği	40
2.10. OLED Uygulamaları	41
2.10.1. Ekran Teknolojisinde OLED	41
2.10.1.1. Yüksek Çözünürlük	41
2.10.1.2. Daha Geniş Görüş Açısı	42
2.10.1.3. Resim Kalitesi	42
2.10.1.4. Hafiflik	43
2.10.1.5. Tepki Süresi	43
2.10.1.6. Güç Verimliliği	43
2.11. Aydınlatma Uygulamalarında OLED	44
3. TEZ KAPSAMINDA YAPILAN ÇALIŞMALAR	
3.1. Malzemeler ve Yöntemler	48
3.2. Teorik Çalışmalar	49
3.3. Enkapsülasyon ve Aygıt Karakterizasyonu	51
3.4. Birinci Çalışma: Çözeltiden-İşlenebilir A- π -D- π -A Oligo (p-fenilenetilen) Küçük Molekül Tabanlı, Yüksek Verimli Koyu Mavi Elektrominesans	52
3.4.1. Yapılan Çalışmanın Literatürdeki Yeri	52
3.4.2. Sentez ve Yapısal Karakterizasyon	62
3.4.2.1. 1,4-dibromo-2,5-bis(2-etilheksiloksi)benzen (1) Sentezi	62
3.4.2.2. 1,4-bis(etiniltrimetilsilan)-2,5-bis(2-etilheksiloksi)benzen (2) Sentezi	63

3.4.2.3. 1,4-bis(etinil)-2,5-bis(2-etilheksiloksi)benzen (2EH-DEB) Sentezi	65
3.4.2.4. 1,4-bis((2-siyanofenil)etinil)-2,5-bis (2-etilheksiloksi) benzen (2EHO-CNPE) Sentezi	66
3.4.3. Aygıt Yapımı ve Karakterizasyonu	70
3.4.4. Sonuçların Değerlendirilmesi	71
3.4.4.1. Moleküler Tasarım, Sentez ve Karakterizasyon	71
3.4.4.2. Termal özellikleri	73
3.4.4.3. Tek Kristalli Yapı ve Moleküller Arası Etkileşimler	74
3.4.4.4. Fotofiziksel ve Elektrokimyasal Özellikler	77
3.4.4.5. Elektrolüminesans Özellikleri	83
3.5. İkinci Çalışma: Oligo(p-fenilenetilen) Esaslı, Çözelti ile İşlenmiş Katkısız Yeşil Elektrominesans için Hibridize Lokal ve Yük Transferi Uyarılmış Durumu	90
3.5.1. Yapılan Çalışmanın Literatürdeki Yeri	90
3.5.2. Sentez ve Yapısal Karakterizasyon	102
3.5.2.1. 1,4-Bis((4-bromo-2-siyanofenil)etinil)-2,5-bis(2-etilhekziloksi) benzen (2EHO-Br-CNPE) Sentezi	102
3.5.2.2. 1,4-bis((4'-difenilamino-3-siyano-[1,1'-bifenil]-4-il)etinil)-2,5-bis(2-etilhekziloksi)benzen (2EHO-TPA-CNPE) Sentezi	105
3.5.3. Aygıt Yapımı ve Karakterizasyonu	108
3.5.4. Sonuçların Değerlendirilmesi	109
3.5.4.1. Moleküler Tasarım, Sentez ve Karakterizasyon	109
3.5.4.2. Termal Özellikler	112
3.5.4.3. Fotofiziksel/Elektrokimyasal Özellikler ve Solvatokromik Etkiler	113
3.5.4.4. Elektrominesans Özellikleri ve Klasik/ Evrik / Basılı Organik Işık Yayan Diyotlar	120
3.6. Üçüncü Çalışma: Mavi ve Yeşil Elektrolüminesanslı Moleküller	132
3.6.1. Yapılan Çalışmanın Literatürdeki Yeri	132
3.6.2. Sentez ve Yapısal Karakterizasyon	133

3.6.2.1. 6,6'-((2,5-bis((2-etilhekzil)oksi)-1,4-fenilen)bis(etin-2,1-diyil))bis(3-(triflorometil)piridin) (2EH-TFMPE) Sentezi	133
3.6.2.2. 5,5'-((2,5-bis((2-etilheksil)oksi)-1,4-fenilen)bis(etin-2,1-diyil))bis(tiyofen-2-karbonitril) (2EH-CNTE) Sentezi	136
3.6.3. Aygıt Yapımı ve Karakterizasyonu	138
3.6.4. Sonuçların Değerlendirilmesi	139
3.6.4.1. Moleküler Tasarım, Sentez ve Karakterizasyon	139
3.6.4.2. Termal Özellikleri	141
3.6.4.3. Fotofiziksel Özellikleri	143
3.6.4.4. Elektrolüminesans Özellikleri	145
4. SONUÇLAR VE YORUMLAR	151
KAYNAKLAR	155
ÖZGEÇMİŞ	174
EKLER	175

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve Kısaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
A	: Amper
λ	: Dalga Boyu
AC	: Alternatif Akım
Al	: Alüminyum
Alq ₃	: Tris(8-hydroxyquinolino)aluminum (hidroksi kinolin)
Ag	: Gümüş
AMOLED	: Aktif Matris OLED
BCP	: 2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline
Ca	: Kalsiyum
CE _{max}	: Maksimum Akım Verimliliği
CBP	: 4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl
Cd	: Kandela
CIE	: The Commission Internationale de l'Eclairage (Uluslararası Aydınlatma Komisyonu)
CT	: Yük Transferi
D	: Donör
DF	: Gecikmiş Floresans
DFT	: Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
Dpi	: Dots per inç (inç başına nokta)
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
E _g	: Bant Aralığı
EIL	: Electron Injection Layer (Elektron enjekte eden tabaka)
EL	: Elektrolüminesans
EML	: Emissive Layer (Işık yayan tabaka)
ETL	: Electron Transport Layer (Elektron taşıyıcı tabaka)
EQE	: External Quantum Efficiency (Dış kuantum verimi)
$f(\epsilon, n)$	: Polarite Değerleri
FRET	: Förster Rezonans Enerji Transferi
FWHM	: Tam Genişlik Yarı Maksimum

HBL	: Boşluk Blocking Layer (boşluk bloklayan tabaka)
HIL	: Boşluk Injection Layer (Boşluk enjekte eden tabaka)
HLCT	: Hibritleştirilmiş Lokal ve Molekül İçi Yük Transferi
HTL	: Boşluk Transport Layer (Boşluk taşıyıcı tabaka)
HOMO	: En yüksek enerjili dolu moleküler orbital
IC	: İç Dönüşüm
In	: İndiyum
IQE	: Internal Quantum Efficiency (İç kuantum verimi)
IPA	: İzopropanol
Φ_{PL}	: Fotolüminans Kuantum Verimi
Ir	: İridyum
Ir(ppy) ₃	: Tris[2-phenylpyridinato-C ₂ ,N]iridium(III)
ISC	: Intersystem crossing (sistem içi geçiş)
ITO	: Indium Tin Oxide (indiyum kalay oksit)
ITOLED	: Tersine çevrilmiş üstten ışıma yapan OLED
J	: Akım Yoğunluğu
k_{IC}	: İç Dönüşüm Oranı
k_{RISC}	: Ters Sistemler Arası Geçiş Hızı
L	: Lüminans
LCD	: Liquid Crystal Display (Sıvı kristal ekran)
LE	: Lüminans Verimi
LED	: Light Emitting Diode (Işık yayan diyot)
Li	: Lityum
LiF	: Lityum Florür
Lm	: Lümen
LUMO	: En Düşük Enerjili Boş Moleküler Orbital
Life-Time	: Ömür Süresi
$\mu_{e/g}$	: Uyarılmış/Temel Faz Dipol Momenti
MALDI-TOF	: Matriks ile desteklenmiş lazer desorpsiyon/ionizasyon uçuş zamanı kütle spektrometresi
MEH-PPV	: poli [2-metoksi-5-(2'-etilheksiloksi)-1,4-fenilenevinilen]
Mg	: Magnezyum

MQW	: Organik Çoklu Kuantum Kuyusu
η_r	: Eksiton Verimi
ns	: Nanosaniye
NPB	: 1,4-bis(1-naftilfenilamino)bifenil
NTSC	: Ulusal Televizyon Sistemi Komitesi
NTO	: Doğal Geçiş Orbitalleri
NVIS	: Gece Görüş Görüntüleme Sistemi
OLED	: Organic Light Emitting Diode (Organik ışık yayan diyot)
OEL	: Organik Elektrominesans
OVPD	: Organik Buhar Fazı Biriktirme
PAL	: Faz Alternatif Hat
PANI	: Polianilin
PEmax	: Maksimum Güç Verimliliği
PEDOT:PSS	: Poly(ethylenedioxythiophene): Poly(styren sulfonate)
PLED	: Polymer Light Emitting Diode (Polimer ışık yayan diyot)
PMOLED	: Pasif Matris OLED
PPV	: Poly(phenylenevinylene) (Polifenilen vinilen)
Pt	: Platinyum
PVK	: Polivinilkarbazol
PLQY	: Fotoluminesans Kuantum Verimi
QW	: Kuantum Kuyusu
RISC	: Ters Sistemler Arası Geçiş
RPM	: Revolution per minute (dakikadaki dönü sayısı)
RTP	: Oda Sıcaklığı Fosforesansı
SCLC	: Space Charge Limited Current (uzay yükü sınırlı akım)
SMOLED	: Küçük Moleküllü OLED
TADF	: Termal Olarak Aktive Olmuş Gecikmeli Floresan
TDDFT	: Zamana Bağlı Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
T_{en}	: Erime Noktası Sıcaklığı
T_{onset}	: Başlangıç Sıcaklığı
TGA	: Termogravimetrik Analiz
THF	: Tetrahidrofur

TNC	: Üçlü Nankompozit
TPBI	: 1,3,5-tris(N-phenylbenzimidazole-2-yl)benzene
TPD	: N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenylbenzidine
TPYBM	: Tris(2,4,6-triMethyl-3-(pyridin-3-yl)phenyl)borane
TTA	: Triplet-Triplet Sönümlleme
TTF	: Triplet-Triplet Floresan
TFT	: Thin Film Transistor (İnce film transistör)
TSC	: Termal Olarak Uyarılmış Akım
V	: Voltaj, Gerilim
VTE	: Vakum Biriktirme veya Vakumlu Termal Buharlaştırma
W	: Watt
Wf	: Work function (İş fonksiyonu)

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>		<u>Sayfa</u>
1.1:	Moleküler π -omurga üzerinde hibridize lokal ve yük transferi (HLCT) uyarılmış faz oluşumunu gösteren doğal geçiş orbitalleri.	3
1.2:	Literatürde sentezlenmiş oligofenilasetilen tabanlı bileşiklerden bazıları.	5
2.1:	a) Çok katmanlı küçük molekül OLED yapısı b) Temel OLED yapısı.	9
2.2:	OLED'in çalışma mekanizması. (1) elektronlar (yeşil) ve boşluklar (sarı) elektrotlardan organik yayıcı tabakaya (EML) enjekte edilir. (2) bir elektron-boşluk çifti veya eksiton (pembe) oluşumu. (3) bu eksitonun ışımalı rekombinasyonu bir foton emisyonuna yol açar.	12
2.3:	OLED cihaz yapılarının gelişimi.	13
2.4:	CIE 1931 (x, y) ve CIE 1976 (u', v') kromatiklik koordinatları.	16
2.5:	Elektron taşıma katmanında yaygın olarak kullanılan moleküller.	20
2.6:	HIL katmanında yaygın olarak kullanılan iletken polimerler.	22
2.7:	Yaygın olarak kullanılan boşluk taşıma katmanı molekülleri.	24
2.8:	Eksitonların geçiş Süreci; organik moleküllerde Floresan (1 $\rightarrow$ 2 $\rightarrow$ 5), fosforesans (1 $\rightarrow$ 2 $\rightarrow$ 3 $\rightarrow$ 6 $\rightarrow$ 7) ve termal olarak aktif gecikmeli floresan (1 $\rightarrow$ 2 $\rightarrow$ 3 $\rightarrow$ 4 $\rightarrow$ 5). 1: absorpsiyon, 2,6: iç dönüşüm, 3: sistemlerarası geçiş (ISC), 4: tersine çevrilebilir sistemler arası geçiş (RISC), 5: floresans, 7: fosforesans.	28
2.9:	Üç triplet eksiton elde etme prosesi: a)TTA, b) HLCT, c) TADF.	31
2.10:	a) Tek katmanlı OLED ve b) HTL, EML ve ETL katmanlarından oluşan çok katmanlı bir OLED'in enerji seviyesi diyagramları.	34
2.11:	EML'de enerji transferi.	37
2.12:	Etkin konak-konuk (host-guest) enerji aktarma yolu.	38
3.1:	Sentez ve karakterizasyonları tamamlanan 2EH-CNPE , 2EH-TFMPE , 2EH-CNTE ve 2EH-TPA-CNPE moleküllerinin sentez şeması.	47
3.2:	DFT (B3LYP/6-31G**) hesaplamaları sonucunda elde edilmiş olan teorik HOMO/LUMO enerji seviyeleri, orbital dağılımları ve optik geçiş bant enerjileri.	50
3.3:	a) $EQE_{max} > 5\%$, çözeltiden-işlenmiş OLED'lerde koyu mavi floresan küçük moleküllerin literatürdeki kimyasal yapıları, b) Bu çalışmada geliştirilen 2EHO-CNPE molekülünün kimyasal yapısı, ilgili donör (D), akseptör (A), bağlayıcı ve çözünme birimleri.	59
3.4:	1,4-bis((2-etilhekzil)oksi)-2,5-dietinilbenzen (1) sentezi.	61
3.5:	Oda sıcaklığında $CDCl_3$ içerisinde bileşik 1'in ^1H NMR spektrumu.	62
3.6:	(2,5-bis((2-etilhekzil)oksi)-1,4-fenilen)bis(etin-2,1-dil))bis(trimetilsilan) (2) sentezi.	62

3.7:	Oda sıcaklığında CDCl_3 içerisinde bileşik 2'nin ^1H NMR spektrumu.	63
3.8:	1,4-bis((2-etilhekzil)oksi)-2,5-dietinilbenzen (2EH-DEB) sentezi.	63
3.9:	Oda sıcaklığında CDCl_3 içerisinde bileşik 2EH-DEB 'in ^1H NMR spektrumu.	64
3.10:	2,2'-((2,5-bis((2-etilhekzil)oksi)-1,4-fenilen)bis(etin-2,1-diyil))dibenzonitril (2EH-CNPE) sentezi.	65
3.11:	Oda sıcaklığında CDCl_3 çözeltisinde bileşik 2EHO-CNPE 'in ^1H NMR spektrumu.	66
3.12:	Oda sıcaklığında CDCl_3 çözeltisinde bileşik 2EHO-CNPE 'in ^{13}C NMR spektrumu.	66
3.13:	Pozitif iyon ve doğrusal modda 2EHO-CNPE'nin MALDI TOF-MS spektrumu.	67
3.14:	a) 2EHO-CNPE 'nin hesaplanan UV-Vis absorpsiyon spektrumu. b) 2EHO-CNPE 'nin düşük uyarılmış durumlarında önemli ölçüde yer alan doğal oluşum (sol) ve sanal (sağ) moleküler orbitaller.	69
3.15:	Koyu mavi ışık yayıcı molekül 1,4-bis((2-siyanofenil)etinil)-2,5-bis (2-metilheksiloksi)benzen (2EHO-CNPE) sentezi.	70
3.16:	a)Termogravimetrik analiz (TGA) ve b) N_2 altında $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ sıcaklık rampasında 2EHO-CNPE 'nin diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ölçüm eğrileri.	71
3.17:	a) ORTEP, 2EHO-CNPE (%20 olasılık seviyesi) için moleküler yapının, karşılık gelen burulma açılarını ve π -omurga koparitesini gösteren çizimi. b) “ $\text{CH} \cdots \pi$ ” etkileşimlerini ($a = 2.99/\text{b} = 3.35 \text{ \AA}/c = 3.94 \text{ \AA}/d = 2.77 \text{ \AA}$) ve centroid-centroid'i gösteren kristalografik a eksenini boyunca bakılan balıksırtı düzenlemelerinin perspektif görünümü uzaklık ($e = 5.88 \text{ \AA}$. c) Katmanlar içindeki güçlü moleküller arası “ $-\text{CH} \cdots \text{N}$ ” ($2.59 \text{ \AA}$) hidrojen bağlanma etkileşimlerini ve büyük katman içi centroid-centroid mesafelerini ($7.73 \text{ \AA}$) gösteren katmanlı ağın perspektif görünümü.	73
3.18:	İşlevselleştirilmemiş ana oligo-p-fenilenetilenilen π -sisteminin kimyasal yapısı ve absorpsiyon / emisyon maksimumları.	74
3.19:	Farklı dielektrik sabitleri (ϵ)/polariteyle çeşitli çözücülerde kaydedilen 2EHO-CNPE ($1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$) molekülünün optik absorpsiyon ve emisyon spektrumları (toluene a) ($\epsilon = 2.38$) $\rightarrow$ chloroform b) ($\epsilon = 4.81$) $\rightarrow$ THF c) ($\epsilon = 7.52$) $\rightarrow$ dichloromethane d) ($\epsilon = 9.08$) $\rightarrow$ ethanol (e) ($\epsilon = 24.6$)).	75
3.20:	a) Teorik olarak hesaplanmış (mavi) ve deneysel olarak tahmin edilmiş (kırmızı) 2EHO-CNPE HOMO / LUMO enerji seviyelerini ve bunların topografik gösterimlerini (B3LYP / 6-311G ** teori seviyesi) gösteren enerji diyagramı. b) 2EHO-CNPE 'nin kloroformda ($1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$) ve dönel kaplama yöntemiyle cam üzerine kaplanmış, düzgün ve CBP katkılı (ağırlıkça %4.0 2EHO-CNPE) ince filmin optik absorpsiyon (siyah çizgi) ve fotoluminesans (mavi çizgi) spektrumları. c) Geçici fotoluminesans bozunma profili, 390 nm 'de uyarılmış kloroform içerisinde 2EHO-CNPE çözeltisi (10^{-5} M) için 430 nm olarak ölçülmüştür. d) 100 mV/s 'lik bir tarama hızında 0.1 M TBAPF ₆ / CHCl_3 çözeltisine karşı Ag / AgCl (3.0 M NaCl) 'deki	77

	oksidasyon ve redüksiyon tepelerini gösteren 2EHO-CNPE 'nin siklik voltamogramları.	
3.21:	Cam üzerinde spin kaplı CBP ince filmin optik absorpsiyonu (siyah çizgi) ve fotoluminesans (mavi çizgiler) spektrumları.	78
3.22:	a) Şematik enerji-seviye diyagramı ve 2EHO-CNPE -tabanlı koyu mavi ışık yayıcı OLED için aygıt mimarisi (ITO/PEDOT:PSS(60 nm)/CBP: 2EHO-CNPE (55 nm)/TPBI(40 nm)/Ca(10 nm)/Al(100 nm)) ve spin kaplı CBP: 2EHO-CNPE 'nin ITO / PEDOT: PSS (60 nm) üzerinde 2EHO-CNPE (ağırlıkça% 4) film AFM görüntüsü. b) EL spektrumu ve farklı voltajlarda çalıştırılan OLED aygıtlarına karşılık gelen CIE koordinatları. c) Cihazın çalışması sırasında koyu mavi ışık yayan OLED cihazının optik görüntüsü, 2EHO-CNPE 'nin kimyasal yapısı ve 200 Cd/m ² de koyu mavi emisyon (x, y) koordinatlarını gösteren CIE 1931 kromatiklik şeması.	80
3.23:	2EHO-CNPE tabanlı OLED cihazı (ITO/PEDOT:PSS(60 nm)/CBP: 2EHO-CNPE (55 nm)/TPBI(40 nm)/Ca(10 nm)/Al(100 nm)) için a) Parlaklık-voltaj ve akım yoğunluğu-voltaj ve b) Akım verimliliği-akım yoğunluğu ve dış kuantum verimliliği-akım yoğunluğu özellikleri.	81
3.24:	Düzgün 2EHO-CNPE ışık yayan filmin (ITO/PEDOT:PSS(60 nm)/ 2EHO-CNPE (50 nm)/TPBI(40 nm)/Ca(10 nm)/Al(100 nm)) OLED aygıtı için a) Parlaklık/akım yoğunluğu-voltaj özellikleri, b) Elektrominesans spektrumları ve c) akım verimliliği/dış kuantum verimliliği-akım yoğunluğu özellikleri.	82
3.25:	2EHO-CNPE aygıtlarının sadece elektronlu (ITO/Al (100 nm)/ 2EHO-CNPE (50 nm)/Ca (10 nm)/Al (100 nm)) ve sadece boşluklu (ITO/PEDOT:PSS(60 nm)/ 2EHO-CNPE (50 nm)/V ₂ O ₅ (10 nm)/Al(100 nm)) akım yoğunluğu voltajı (JV) grafikleri.	83
3.26:	2EHO-CNPE için enerji seviyeleri ve doğal geçiş yörüngeleri, S ₀ geometrisinde TDDFT ile hesaplanan uyarılmış durumları ve önerilen eksiton bozunma prosesleri.	84
3.27:	a) Moleküler elektronik fazların enerji seviyelerini ve enerjik/dalga fonksiyon gereklilikleri. Boşluk/partikül açısından moleküler π -omurga üzerinde hibridize lokal ve yük transferi (HLCT) uyarılmış faz oluşumu gösterimi yerel olarak uyarılmış (LE) ve yük transferi (CT) uzaysal katkılarını gösteren doğal geçiş orbitalleri. b) Literatürde OLED'lerde $\eta_r >> 25\%$ değerleri ile bildirilen HLCT yüksek enerjili eksiton mekanizmalı küçük moleküllerin kimyasal yapıları.	88
3.28:	2EHO-DEB sentezi.	97
3.29:	1,4-Bis((4-bromo-2-siyanofenil)etnil)-2,5-bis(2-etilhekziloksi) benzen (2EHO-Br-CNPE) sentezi.	97
3.30:	Oda sıcaklığında CDCl ₃ içerisinde 2EHO-Br-CNPE 'nin ¹ H NMR spektrumu.	98
3.31:	Oda sıcaklığında CDCl ₃ içerisinde 2EHO-Br-CNPE in ¹³ C NMR spektrumu.	99

3.32:	Pozitif iyon ve doğrusal modda 2EHO-Br-CNPE 'nin MALDI TOF-MS spektrumu.	99
3.33:	1,4-bis((4'-difenilamino-3-siyano-[1,1'-bifenil]-4-il)etininl)-2,5-bis(2-etilheksiloksi)benzen (2EH-TPA-CNPE) sentezi.	100
3.34:	Oda sıcaklığında CDCl ₃ içerisinde 2EHO-TPA-CNPE in ¹ H NMR spektrumu.	101
3.35:	Oda sıcaklığında CDCl ₃ içerisinde 2EHO-TPA-CNPE in ¹³ C NMR spektrumu.	102
3.36:	Pozitif iyon ve doğrusal modda 2EHO-TPA-CNPE 'nin MALDI TOF-MS spektrumu.	102
3.37:	Daha nceki çalışmamızda geliştirilen koyu mavi ışık yayan molekül 2EHO-CNPE 'nin kimyasal yapıları ve bu çalışmada geliştirilen yeşil ışık yayan molekül 2EHO-TPA-CNPE ve teorik olarak hesaplanmış ve deneysel varsayım enerji diyagramları HOMO / LUMO enerji seviyeleri, sınır yörünge topografileri ve optik / elektrokimyasal / teorik bant boşlukları.	105
3.38:	Yeşil ışık yayan molekül 1,4-bis ((4'-difenilamino-3-siyano-[1,1'-bifenil]-4-il) etininl)-2,5-bis(2-etilheksiloksi)benzen (2EHO-TPA-CNPE) için sentez şeması.	106
3.39:	2EHO-TPA-CNPE 'nin diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) lm eğrileri a) ve b) N ₂ altında 10 C/dk sıcaklık rampasında termogravimetrik analiz (TGA) eğrisi.	107
3.40:	a) 2EHO-TPA-CNPE için hesaplanan UV-Vis optik absorbands spektrumu. b) Düşük dereceli uyarılmış fazda önemli ölçüde rol oynayan doğal oluşum (sol) ve sanal (sağ) moleküler orbitallerin 2EHO-TPA-CNPE fazları.	109
3.41:	Artan polariteler ile (heksan → asetonitril) farklı çözücülerde 2EHO-TPA-CNPE 'nin solvatokromik optik absorpsiyon spektrumları.	110
3.42:	Artan polariteleri ile (heksan→ asetonitril) farklı çözücülerde 2EHO-TPA-CNPE 'nin solvatokromik fotoluminesans spektrumları.	111
3.43:	Fit edilmiş lineer korelasyonu ($v_{abs}-v_{fl}$ vs. $f(\epsilon, n)$) ve artan polarite (heksan→ asetonitril) ile farklı çözücülerdeki optik absorpsiyon/fotoluminesans verilerini gösteren solvatokromik Lippert-Mataga modeli (pik konumları (λ_{abs}^{max} and λ_{fl}^{max}), Stokes kaymaları ($v_{abs}-v_{fl}$), ve çözücü yönelimli polarizasyon değerleri ($f(\epsilon, n)$).	114
3.44:	a) Diklorometanda ve cam üzerinde spin kaplı düzgün ince film olarak 2EHO-TPA-CNPE 'nin optik absorpsiyon ve fotoluminesans spektrumları. b) 100 mV /s tarama hızında Ag/AgCl'ye karşı 0.1 M TBAPF ₆ /CH ₂ Cl ₂ çözeltisinde oksidasyon ve indirgenme tepe noktaları gösteren 2EHO-TPA-CNPE 'nin siklik voltammogramı. c) Polaritesi artmış farklı çözücülerde (heksan→asetonitril) 2EHO-TPA-CNPE 'nin solvatokromik optik absorpsiyon ve fotoluminesans spektrumları. d) Solvatokromik	115

	Lippert-Mataga modelini gösteren bağlanmış lineer korelasyonu ($v_{abs}-v_{fl}$ vs. $f(\epsilon, n)$) ve LE-baskın, CT-baskın ve HLCT eksitonik bölgeleri.	
3.45:	ITO/PEDOT:PSS(60 nm) üzerinde spinner ile kaplanmış 2EHO-TPA-CNPE ince filmin (55 nm) atomik kuvvet mikroskopisi (AFM) görüntüsü.	116
3.46:	a) 2EHO-TPA-CNPE tabanlı yeşil ışık yayan geleneksel OLED cihazı mimarisinde (ITO/PEDOT:PSS(60 nm)/ 2EHO-TPA-CNPE (55 nm)/TPBI(40 nm)/LiF(0.8 nm)/Al(100 nm)) farklı voltajlarda çalıştırılan EL spektrumları. b) Enerji seviyesi diyagramı ve NVIS Green A bölgesini ve 200 cd/m ² yeşil ışık yayan OLED cihazının (u',v') koordinatlarını gösteren CIE 1976 (u',v') renklilik diyagramı.	117
3.47:	2EHO-TPA-CNPE tabanlı (ITO/PEDOT:PSS(60 nm)/ 2EHO-TPA-CNPE (55 nm)/TPBI(40 nm)/LiF(0.8 nm)/Al(100 nm)) OLED cihazı için parlaklık-gerilim-akım yoğunluğu a) ve akım verimliliği-akım yoğunluğu-dış kuantum verimi b) grafikleri.	118
3.48:	a) OLED cihazının (ITO/PEDOT:PSS(60 nm)/CBP: 2EHO-TPA-CNPE (60 nm)/TPBI(40 nm)/LiF(0.8 nm)/Al(100 nm)) spinner ile kaplı katkılı (ağırlıkça % 4.0 2EHO-TPA-CNPE) CBP ince film ve elektrolüminesans spektrumları ve (200 cd/m ² 'de) fotolüminesans spektrumları. b) Enerji seviyesi diyagramı ve gök mavisi ışık yayan katkılı OLED cihazının 200 cd/m ² 'de (u',v') koordinatlarını gösteren CIE 1976 (u',v') renklilik diyagramı.	119
3.49:	Katkılı OLED cihazı (ITO/PEDOT:PSS(60 nm)/CBP: 2EHO-TPA-CNPE (60 nm)/TPBI(40 nm)/LiF(0.8 nm)/Al(100 nm)) mimarisi için parlaklık-voltaj-akım yoğunluğu a) ve akım verimliliği-akım yoğunluğu-dış kuantum verimliliği b) grafikleri.	120
3.50:	Mürekkep püskürtmeli baskılı OLED cihazı ((ITO/PEDOT:PSS(60 nm)/ 2EHO-TPA-CNPE (50 nm/ink-jet baskılı)/TPBI(40 nm)/LiF(0.8 nm)/Al(100 nm) için Parlaklık-voltaj a), akım yoğunluk-voltaj b), ve akım verimliliği (kapalı semboller)- akım yoğunluğu -dış kuantum verimliliği (açık semboller), c)).	122
3.51:	Parlaklık-voltaj a), akım yoğunluğu-voltaj b) ve akım verimliliği (kapalı semboller)-akım yoğunluğu-dış kuantum verimliliği (açık semboller) c) grafikleri ve enerji seviyesi diyagramı d) evrik OLED cihazı için ITO/TNC(50 nm)/ 2EHO-TPA-CNPE (55 nm)/TPD(50 nm)/V ₂ O ₅ (15 nm)/Al(100 nm)).	123
3.52:	a) Daha önce raporlanmış koyu mavi emisyonlu molekül 2EHO-CNPE ve S ₀ geometrisinde TDDFT ile hesaplanan yeni yeşil emisyonlu molekül 2EHO-TPA-CNPE için ilk on singlet/triplet	124

	uyarılmış fazın enerji seviyeleri ve önerilen eksiton bozunma süreçleri. b) Geçici fotoluminesans bozunma profili. c) TDDFT ile hesaplanan 2EH-CNPE-TPA 'nın S_1 , T_2 ve T_3 uyarılmış fazları için doğal geçiş orbitalleri.	
3.53:	S_4 ve T_8 fazlarının doğal geçiş orbitalleri.	127
3.54:	2EH-TFMPE ve 2EH-CNTE moleküllerinin yapısı.	129
3.55:	6,6'-((2,5-bis((2-etilheksil)oksi)-1,4-fenilen)bis(etin-2,1-diyil))bis(3-(triflorometil)piridin) (2EH-TFMPE) sentezi.	129
3.56:	Oda sıcaklığında $CDCl_3$ içerisinde 2EH-TFMPE 'nin ^1H NMR spektrumu.	130
3.57:	Oda sıcaklığında $CDCl_3$ içerisinde 2EH-TFMPE 'nin ^{13}C NMR spektrumu.	131
3.58:	Pozitif iyon ve doğrusal modda 2EH-TFMPE 'nin MALDI TOF-MS spektrumu.	131
3.59:	5,5'-((2,5-bis((2-etilheksil)oksi)-1,4-fenilen)bis(etin-2,1-diyil))bis(tiyofen-2-karbonitril) (2EH-CNTE) sentezi.	132
3.60:	Oda sıcaklığında $CDCl_3$ içerisinde 2EH-CNTE 'nin ^1H NMR spektrumu.	133
3.61:	Oda sıcaklığında $CDCl_3$ içerisinde 2EH-CNTE 'nin ^{13}C NMR spektrumu.	133
3.62:	Pozitif iyon ve doğrusal modda 2EH-CNTE 'nin MALDI TOF-MS spektrumu.	134
3.63:	2EH-TFMPE ve 2EH-CNTE moleküllerinin sentez şeması.	136
3.64:	a) Termogravimetrik analiz (TGA) ve b) N_2 altında $10^\circ C/dk$ sıcaklık rampasında 2EH-TFMPE molekülünün diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ölçüm eğrileri.	138
3.65:	a) Termogravimetrik analiz (TGA) ve b) N_2 altında $10^\circ C/dk$ sıcaklık rampasında 2EH-CNTE molekülünün diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ölçüm eğrileri.	139
3.66:	a) 2EH-TFMPE molekülünün kloroformda ve b) dönel kaplama yöntemiyle cam üzerine kaplanmış, ince filmin optik absorpsiyon ve fotoluminesans spektrumları.	140
3.67:	a) 2EH-CNTE molekülünün kloroformda ve b) dönel kaplama yöntemiyle cam üzerine kaplanmış, ince filmin optik absorpsiyon ve fotoluminesans spektrumları.	141
3.68:	a) Şematik enerji-seviye diyagramı ve 2EH-TFMPE tabanlı mavi ışık yayıcı OLED için aygıt mimarisi (ITO/PEDOT:PSS(60 nm)/CBP: 2EH-TFMPE (55 nm)/TPBI(40 nm)/Ca(10 nm)/Al(100 nm)) b) Cihazın çalışması sırasında mavi ışık yayan OLED cihazının optik görüntüsü ve 273 Cd/m^2 de mavi emisyon (x, y) koordinatlarını gösteren CIE 1931 kromatiklik şeması.	142
3.69:	2EH-TFMPE tabanlı OLED cihazı (ITO/PEDOT:PSS(60nm)/CBP: 2EH-TFMPE (55 nm)/TPBI(40 nm)/Ca(10 nm)/Al(100 nm)) için a) Parlaklık-voltaj ve akım yoğunluğu-voltaj ve b) Akım verimliliği-akım yoğunluğu ve dış kuantum verimliliği-akım yoğunluğu özellikleri.	144
3.70:	a) Şematik enerji-seviye diyagramı ve 2EH-CNTE -tabanlı mavi ışık yayıcı OLED için aygıt mimarisi (ITO/PEDOT:PSS(60 nm)/CBP: 2EH-CNTE (55 nm)/TPBI(40 nm)/Ca(10 nm)/Al(100 nm)) b) Cihazın çalışması sırasında mavi ışık yayan OLED	144

3.71:	cihazının optik görüntüsü ve 715 Cd/m ² de mavi emisyon (x, y) koordinatlarını gösteren CIE 1931 kromatiklik şeması. 2EH-CNTE tabanlı OLED cihazı (ITO/PEDOT:PSS(60 nm)/CBP: 2EH-CNTE (55 nm)/TPBI(40 nm)/Ca(10 nm)/Al(100 nm)) için a) Parlaklık-voltaj ve akım yoğunluğu-voltajı ve b) Akım verimliliği-akım yoğunluğu ve dış kuantum verimliliği-akım yoğunluğu özellikleri.	146
-------	---	-----

TABLOLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
3.1: Moleküler yapılar, fotofiziksel özellikler ve OLED aygıt yapıları ve daha önce bildirilen çözümle işlenebilen koyu mavi yayan floresan küçük moleküllerin performansları.	54
3.2: 2EHO-CNPE için kristal veri ve arıtılan parametreler.	73
3.3: Hesaplanan enerjiler, osilatör kuvvetleri, konfigürasyonları ve 2EHO-CNPE 'nin singlet ve triplet uyarılmış durumları için ağırlıklar.	86
3.4: Daha önce raporlanan floresan küçük moleküllerin moleküler yapıları, fotofiziksel özellikleri (PLQY (çözelti /katı hal)) ve OLED cihaz yapıları ve performansları (EQE _{max} , CE _{max} , CIE (x, y) ve ışıma eksiton verimi (η_r (%))) yüksek enerjili eksiton mekanizmalarını kullanan yapılar.	89
3.5: Artan polariteleri ile (heksan→asetonitril) farklı solventlerde 2EHO-TPA-CNPE için Solvatokromik optik absorpsiyon/fotoluminesans pik pozisyonları (λ_{abs}^{max} ve λ_{fl}^{max}) ve Stokes kaymaları ($\nu_{abs} - \nu_{fl}$) ve çözücü yönelimli polarizasyon değerleri ($f(\epsilon, n)$).	112

3.6:	2EHO-TPA-CNPE 'nin singlet/triplet uyarılmış fazları için hesaplanan enerjiler, osilatör güçleri, önemli konfigürasyonlar ve ağırlıklar.	125
3.7:	$[\text{cm}^{-1}/\text{eV}]^2$ 'de tablolanmış 2EHO-TPA-CNPE 'nin singlet ve triplet fazları arasındaki bağlantı için öngörülen matris elemanları $(\lambda = \left \frac{\langle \Psi_S \mathcal{H}_{SO} \Psi_T \rangle}{\Delta E_{ST}} \right ^2).$	127
3.8:	2EH-TFMPE molekülünün optimize edilmiş aygıt sonuçları.	143
3.9:	2EH-CNTE molekülünün optimize edilmiş aygıt sonuçları.	145

1. GİRİŞ

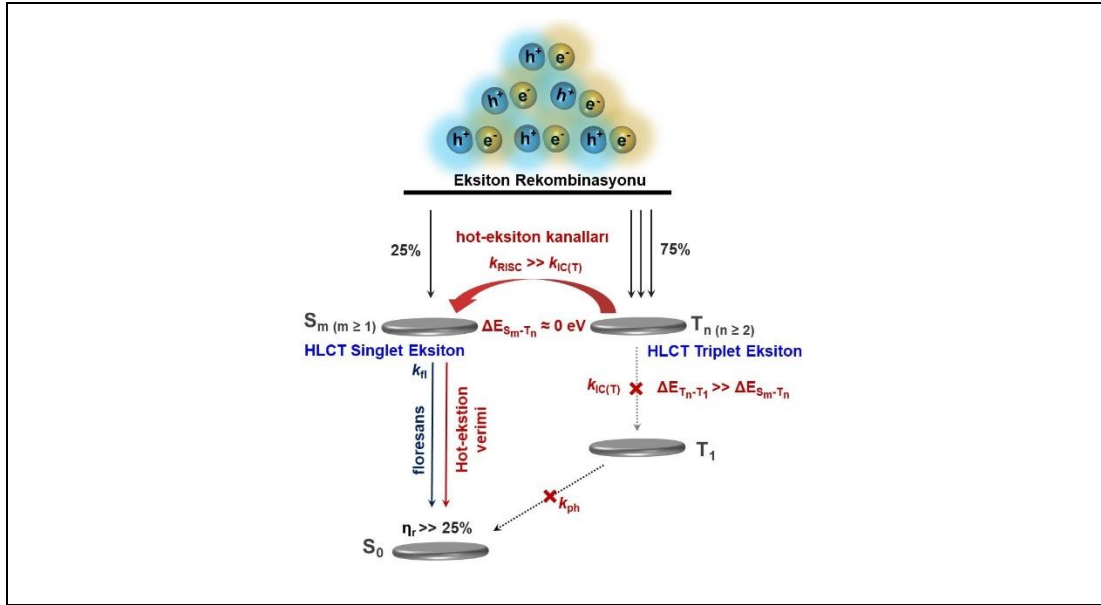
Tohumları 1980'li yıllarda atılan yarı iletken organik moleküllerin araştırılmalarının başarıyla sonuçlanması üzerine Heeger, Shirakawa ve Macdiarmid 2000 yılı Nobel Kimya Ödülü almaya hak kazanırken elektrik endüstrisinin bu malzemeye ilgi göstermesiyle yepyeni bir teknoloji kolu olan organik elektronik ortaya çıkmış oldu. Bu yeni teknolojiye aktif yarı iletken malzeme olarak polimer veya küçük moleküllerin yapısını karbon molekülleri teşkil ettiğinden alanı tanımlamak için genellikle organik kelimesi kullanılır. Organik malzeme kullanan optoelektronik cihazlar, çeşitli avantajlarından dolayı yaygın olarak çalışılmaktadır. Aslında, organik aygıtlar inorganik aygıtlara göre maliyet yönünden avantajlıdır. Organik malzemelerin doğal özellikleri, onları esnek bir substrat üzerinde imalat edilebilme gibi belirli uygulamalar için cazip kılmaktadır. Organik ışık yayan aygıtlarda kullanılan malzemeler, üretilen elektrominesansta iki mekanizmadan birini içerir (floresans ve fosforesans). Düzgün istiflendiğinde, bu malzemelerden gerekli yüksek verimliliği ve uzun kullanım ömrünü sağlayabilen bir aygıt elde edilir. Bu kırmızı, yeşil ve mavi aygıtlar daha sonra bir ekranın çekirdeği haline gelmek için matrislerle birleştirilebilir. Genel olarak, geniş alanların kolay imalatı, düşük maliyetli elektroniklerin üretimi için bir gerekliliktir. Malzemelerin katkı seviyesi arttıkça yük taşıyıcı enjeksiyon bariyeri sürekli olarak azaltılabilir. Tümleşik aygıtların kullanılması, bilim adamlarının optimum katkılama seviyesini hızlıca taramasını sağlamıştır. Organik ışık yayan diyottaki (OLED) bu kavram boşluk veya elektron sınırlı elektrolüminesanslı aygıtlar, ışık çıkışını ve verimliliğini arttırırken çalışma voltajını önemli ölçüde azaltmanın mümkün olduğunu göstermektedir. Katı hal, öz emisyon, tam renk kabiliyeti ve esneklik avantajları sayesinde OLED, en umut verici düz panel ekran teknolojilerinden biri olarak kabul edilmiş ve ticarileşmeye başlamıştır [1],[2].

Günümüzde organik ışık yayan diyotlar (OLED'ler), avantajları nedeniyle yeni nesil düz panel ekran ve katı hal aydınlatmasında önemli bir rol oynamaktadır. İnorganik ışık yayan diyotlardan farklı olarak, enjekte edilen boşlukların ve elektronların rekombinasyonu, spin istatistik kurallarına göre OLED'lerde ayrı tek spin durumu singlet ve triplet gösteren güçlü bağlı eksitonlar oluşturur. Bu nedenle, floresan malzemeler genellikle OLED'lerde floresan verim (η_s) eksitonun üst sınırı % 25'e kadardır, çünkü sadece singlet eksitonların temel durumuna ışımayla bozunması

için dönüşe izin verilir. Sistemler arası geçişi (ISC) büyük ölçüde arttırmak için ağır atom etkili fosforesan malzemeler kullanılarak η 'ler yaklaşık % 100'e yükseltilebilir [3]. Mavi ışık yayan malzemelerin azlığı nedeniyle ticarileştirilmeleri hala sınırlıdır. Verimli yeşil ve kırmızı emisyonlu malzemeler yüksek oranda keşfedildi. Bununla birlikte, mavi OLED'lerin üretimi, geniş bant aralığı ve dengesiz taşıyıcı enjeksiyonu nedeniyle büyük bir sorundur. Bu nedenle, tam genişlik yarı maksimum (FWHM) sahip verimli saf mavi yayıcıların tasarımı hala önemli bir görevdir. Yayıcı ile indüklenen moleküler etkileşimin birleştirilmiş düzenlemesi, düşük kuantum verimliliğine sahip bir batokromik kayma ile sonuçlanmaktadır. Potansiyel taşıyıcı enjeksiyon ve taşıma yetenekleri, dengeli yük rekombinasyonu sağlar ve bu da verimliliği artırır. TV ekranları için, sırasıyla Ulusal Televizyon Sistemi Komitesi (NTSC) ve yüksek çözünürlüklü televizyon (HDTV) tarafından CIE (0.14, 0.08) ve (0.15, 0.06) bulunan mavi OLED'ler gereklidir [4]. Bu konuları ele almak için, bilim adamları son zamanlarda metal içermeyen floresan malzemelere dayanan yüksek triplet eksiton kullanımı ve düşük maliyetli OLED'ler geliştirmeyi amaçlayarak dikkatlerini floresan malzemelere odakladılar. Uyarılmış durum karakterleri ve bileşenleri, organik ışık yayan malzemelerin (OLED) fotolüminesans (PL) ve elektrolüminesans (EL) özelliklerinde belirleyici bir rol oynar. Yük aktarımı (CT) durumu, CT eksitonlarındaki minimize edilmiş singlet ve triplet enerji bölünmesi nedeniyle, floresan OLED'lerde singlet eksiton kullanımını aktif hale getirilmiş bir ters sistemler arası geçiş (RISC) işlemi ile arttırmak için faydalıdır. Bununla birlikte, yayıcı durumdaki baskın CT bileşeni, bu tür malzemelerdeki PL verimini önemli ölçüde azaltır [3].

Günümüzde, termal olarak aktive edilmiş gecikmeli floresan (TADF), triplet-triplet sönmeme (TTA) ve hibridize lokal ve yük-transfer (HLCT) durum mekanizmaları saf organik yayıcılarda triplet eksiton kullanım problemini çözmek için geliştirilmiştir. Aslında, bu mekanizmalara dayanarak önemli başarılar elde edildi ve nadir-metal içermeyen organik yayıcıların EL verimliliğini büyük ölçüde artırdı. Bunlar arasında, HLCT mekanizması hem PLQY hem de eksiton verimliliğinde elverişli olduğu için son yıllarda giderek daha fazla ilgi çekmiştir [5]. HLCT mekanizmalarında (Şekil 1.1), düşük dereceli S_1 'de hibridize edilmiş durumda lokal olarak uyarılmış (LE), boşluk ve elektron dalga fonksiyonları arasında büyük bir üst üste binme nedeniyle yoğun bir şekilde floresan ışık yaymaya yatkındır ve büyük bir singlet-triplet enerjisi üretir. S_1 ve T_1 ($\Delta E_{S_1T_1}$) arasında bölünme; yüksek dereceli

seviyelerde, hibridize durumdaki yük transferi (CT) bileşeni, "yüksek enerjili eksiton" kanallarını ihmal edilebilir bir $\Delta E_{S_m T_n}$ ($m \geq 1, n \geq 2$) ile etkinleştirerek ters sistemler arası geçiş (RISC) sürecini mümkün kılar ve böylece eksiton verimini artırır [5]. Bu kombine HLCT durumu ve "yüksek enerjili eksiton" stratejisi, yeni nesil, düşük maliyetli, yüksek verimli floresan OLED malzemelerini tasarlamak için pratik bir yol olarak literatürde yerini almıştır. OLED'lerin rekabet gücünü artırmak için, yüksek verimli, düşük maliyetli ışık yayan malzemeler çekirdek teknoloji olarak acil bir ihtiyaç haline gelmektedir [6].



Şekil 1.1: Moleküler π -omurga üzerinde hibridize lokal ve yük transferi (HLCT) uyarılmış faz oluşumunu gösteren doğal geçiş orbitalleri.

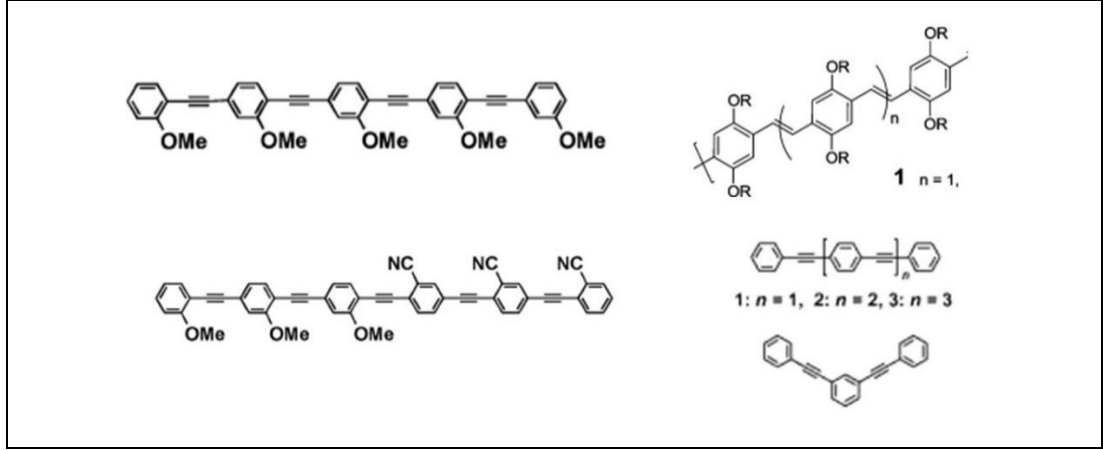
1.1. Tezin Amacı, İçeriği ve Bilimsel Katkısı

Malzemelerdeki ve üretim teknolojisindeki hızlı gelişmeler, OLED'lerin, bilgisayarlar, televizyonlar ve küçük taşınabilir cihazlarda yeni nesil daha ince, daha hafif, daha yüksek çözünürlüklü ekranlar için lider teknoloji olmasını sağlamaktadır. OLED ekranlar, LCD'lere kıyasla kendinden ışıma, görüntüleme hızı, geniş görüş açısı, ince ve hafif olması, enerji tasarrufu sağlaması ve esnek alt taban üzerine uygulanabilirliği gibi birçok avantaja sahiptir. Söz konusu avantajlar, OLED teknolojisini kısa zamanda dünya çapında çok önemli bir pazar payına sahip kılmıştır [7],[8]. OLED teknolojisinde LCD'lerdeki gibi arka plan aydınlatmaya ve filtrelemeye gerek duyulmadığı için enerji verimliliği ve üretim maliyeti düşüktür.

OLED'ler, küçük organik moleküller veya polimerlerik yapılar kullanılarak üretilirler. Aktif katman olarak küçük molekül kullanıldığında OLED yapısında birçok katmana ihtiyaç duyulurken polimer OLED'lerde katman sayısı çok daha azdır. Küçük moleküllere alternatif bir yaklaşım olarak polimerleri organik ışık yayıcı tabaka olarak kullanmak CDT, DuPont, Uniax ve Dow Chemical gibi kuruluşlar tarafından gerçekleştirilmektedir. OLED organik aktif katman uygulaması iki farklı şekilde uygulanabilmektedir. Bu yöntemler, çözültiden işleme yöntemi (mürekkep püskürtme baskı yöntemi) ve buharlaştırma yöntemidir. Her iki yöntemin de kendi aralarında avantaj ve dezavantajları olmasına rağmen, genellikle çözültiden işleme yöntemi tercih edilmektedir. Bu tercihin en önemli nedenleri arasında ucuz, kolay ve hızlı uygulanabilirliğe ilave olarak seri üretim için de en uygun yöntem olmasıdır. Hali hazırda, küçük organik malzemelerin yüksek ışıma özelliğinden dolayı, buharlaştırma sisteminin yaygın olarak kullanılışı bir avantaj gibi görünse de daha yüksek ışıma özelliği, işleme kolaylığı nedeniyle çözültiden işleme yöntemi her geçen gün önem kazanmaktadır.

Yeni malzemelere ihtiyaç duyulan tabaka, elektron ve boşluk birleşmesi sonucu oluşan ışık yayan tabakadır. Günümüzde araştırmacıların bu tabakada kullanılabilecek kararlı ve renk koordinatları mavi, yeşil ve kırmızıya uygun malzeme arayışları sürmektedir.

Bu tez çalışması malzeme sentezi konusunda oldukça geniş bir yelpazeye sahip olan OLED teknolojisine, özgün, çözültiden işlenebilir, küçük molekül kazandırılması açısından hem literatüre önemli bir katkı sağlaması hem de yeni çalışmalar için bir basamak oluşturmaktadır. Bu çalışmada donör-akseptör özellikteki oligofenilasetilen sisteminin tercih edilmesinin en önemli nedeni, sınırlı sayıda literatür bileşiği ve bu bileşiklerin OLED konusunda çalışılmamış olmasıdır. Ayrıca sınırlı sayıdaki bu bileşikler için katı halde yüksek floresans verimi ($\Phi_{\text{kati-hal}} > 0.7$) bildirilmiştir. Oligofenilasetilenlerde blok modifikasyonların kullanılmasının yani bu π sistemleri donör (D) ve/veya akseptör (A) süstitüentler ile fonksiyonel hale getirildiğinde floresans emisyon karakteristiklerini (Φ_f ve λ_{em}) artırdığı da raporlanmıştır. Şekil 1.2'de ilgili literatürlerde sentezi gerçekleştirilmiş oligofenilasetilen tabanlı moleküller olarak gösterilmiştir [9]–[11]. Ümit verici optoelektronik/fotofiziksel özelliklere sahip daha önceki bulgular, yüksek verimli koyu mavi OLED'ler için yeni bir donör/akseptör fonksiyonelleştirilmiş oligo(p-fenilenetilen) molekülünü geliştirmemizi ve incelememizi sağlamıştır.



Şekil 1.2: Literatürde sentezlenmiş oligofenilasetilen tabanlı bileşiklerden bazıları.

OLED malzemeleri yüksek mühendislik gerektirmesi ve çok saf organikler olmasından ötürü çok az miktarda üretilebilmektedir. Bu yüzden mg seviyesindeki miktarları bile çok pahalıdır. OLED’lerde kullanılacak ışık yayan malzemelerin çözücüler vasıtasıyla proses edilmesi hem maliyeti düşürecek hem de aygıt üretimini hızlandıracaktır. Yeni oligofenilasetilen tabanlı küçük moleküller yeşil ve mavi elektrolüminesans özellik göstermeleri amaçlanarak sentezlenmiştir. Bu moleküller ince film halinde maksimum floresans verimi göstermeleri için özellikle donör-akseptör özellikteki oligofenilasetilen organik π -sistemine sahiptirler. Bu kıstaslar dikkate alınarak tasarlanmış ve sentezi gerçekleştirilmiş olan oligofenilasetilen tabanlı **2EH-CNPE**, **2EH-TFMPE**, **2EH-CNTE** ve **2EH-TPA-CNPE** molekülleri tamamen özgün yapılardır. Bu moleküllerin dizaynında molekülün merkezindeki fenil grubunda *para*-konumunda iki tane elektron donör özellikte dallanmış alkoksi ($-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$) grupları ve yan aromatik halkalarda elektron akseptör özelliği olan siyano ($-\text{CN}$), nitrojen ($-\text{N}=\text{}$), triflorometil ($-\text{CF}_3$) ve fonksiyonel grupları kullanılmıştır. Yan aromatik halkalar ise sistematik bir şekilde benzen, tiyofen, pridin gibi heterosiklik halkalardan seçilmiştir. Ayrıca, **2EH-TPA-CNPE** molekülünde boşluk iletimini artırmak ve aynı zamanda matriks işlevini de kazandırmak amacıyla trifenilamin grubu molekülün iki ucuna eklenmiştir. Merkezdeki fenil aromatik halkası üzerindeki dallanmış alkoksi ($-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$) grupları moleküllere gerekli çözünürlükleri sağlamak amacıyla ilave edilmiştir. Bundan dolayı sentezlenen moleküllerin genel organik çözücülerdeki (THF, Toluen, diklorometan, kloroform, vb)) çözünürlüklerinin oldukça yüksek (>50 mg/ml) olduğu görülmüştür. Bu da bu

moleküllerin OLED fabrikasyonunda ince film dönel kaplama ve mürekkep püskürtme yöntemleri gibi solüsyon tabanlı yöntemlerle uyumlu olduğunu göstermektedir.

Tezde çalışılan özgün malzeme yapıları sentezlenip, maksimum sonuçları elde etmek için klasik OLED cihaz optimizasyonları yapılmıştır.  zg n küçük moleküller çözelti halinde hazırlanıp ince film dönel kaplama yöntemiyle cam üzerinde kaplanmıştır. Böylece küçük moleküller için hem maliyet hem de zaman kaybı açısından avantaj elde edilmiştir. Sentezlenen dört molekülden    tanesinin etkin aygıtları konak:konuk (host:guest) mekanizması kullanılarak daha etkin ve verimli OLED sonuçları ile elde edilmiştir. 4,4'-Bis(N-karbazolil)-1,1'-bifenil (CBP) molekülü ile oldukça uyumlu olan sınır molekül orbital enerjileri, saf moleküllerden daha iyi aygıt sonuçları elde etmemizin nedenlerini göstermektedir. Ayrıca CBP hostu içeren aygıtların yüksek EQE göstermesinin ana nedeni cihaz mimarisindeki dört önemli faktöre bağlanabilir, (i) etkili elektron enjeksiyonu için bir enerji tuzağı, (ii) etkili bir konaktan konuğa enerji transferi, (iii) hem konak hem de konuk üzerinde eksiton üretiminin uygulanabilirliği ve (iv) etkili bir boşluk sınırlama fonksiyonudur [12]. Literatürde katkı oranları genellikle maksimum kütlece %8 olarak bildirilmektedir [12]–[14]. Sentezlenmiş **2EH-CNPE**, **2EH-TFMPE**, **2EH-CNTE** ve **2EH-TPA-CNPE** moleküllerinin ayrıntılı karakterizasyon dataları tez kapsamında yapılmış çalışmalarda detaylandırılmıştır

OLED ekran üretimi ve aygıt yapımı aşamasında, elde edilecek bilgi birikimi ve deneyimi, fotonik ve optoelektronik konusundan diğer alanlara da aktarılabilecektir.

2. ORGANİK IŞIK YAYAN DİYOTLAR

2.1. Giriş

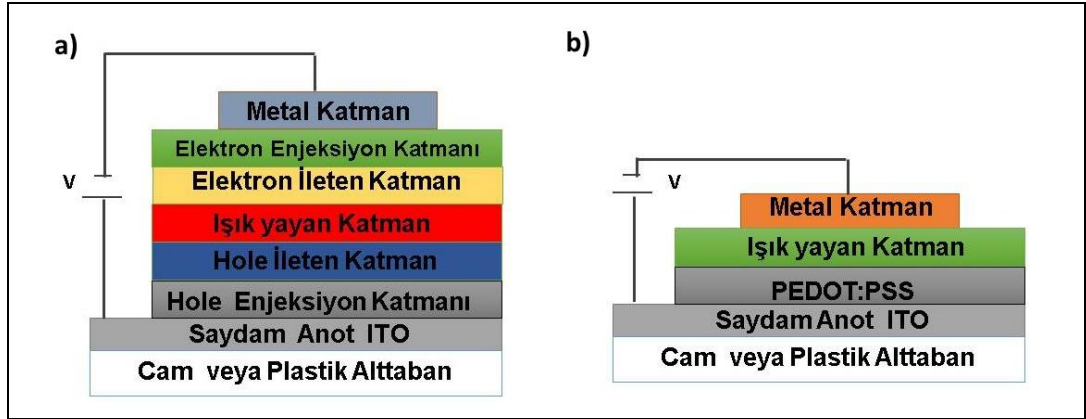
OLED bir anot ve bir katot arasında sandviç edilmiş çok katmanlı ve ışık yayabilen organik malzeme içeren bir aygıttır. OLED araştırmaları, ilk kez 1965 yılında aromatik bir bileşik olan antrasenin kristallendirilmiş halinin iki elektrot arasına yerleştirildiğinde yaydığı mavi ışıkla başlamıştır. Ardından 1987 yılında, Kodak laboratuvarlarında C. W. Tang ve S.A. Van Slyke tarafından küçük organik molekülü ince film kullanılarak ilk organik ışık yayan aygıt geliştirilmiştir [1], [15]. Başlangıçta bu alana yönelik ilgi çok azdı. Çalışmalar Eastman Kodak Şirketi dışında, Japon araştırma grubu ile devam etti. Burroughes ve diğerleri tarafından 1990 yılında polimer ışık yayan diyotların ilk gösteriminden sonra OLED alanının dünya çapında dikkat çektiği gözlemlendi [1],[5]–[7]. 1990'ların sonunda, Baldo ve ark. ve Adachi ve diğerleri tarafından fosforesan yayıcıların keşfiyle, bir OLED'in yapısı, yük transferi, yük taşıma, eksiton bloke etme ve ışık yayan katmanlar (EML'ler) olarak işlev gören çoklu fonksiyonel katmanlarla daha karmaşık hale gelmiştir. Çok katmanlı cihazlar vakumlu biriktirme yöntemi ile yapılabilir ve ticari OLED'ler şu anda bu işlemle yapılmaktadır. Bununla birlikte, vakumlu termal buharlaştırma, düşük malzeme kullanım oranlarının, zayıf ölçeklenebilirliğin, yüksek sermaye maliyetinin ve modellemenin zorluğunun sakıncalarını taşımaktadır. Çözeltiden işleme yöntemi, OLED'leri üretmek için düşük maliyetli bir yaklaşım sağlar. Çözeltiden işlenmiş OLED'ler, yayılan bir polimer tabakası ve bir boşluk enjeksiyon polimer tabakası ile basit bir mimariye dayanıyordu. 1980'de Alan Heeger, Alan Mac Diarmid ve Hideki Shirakawa tarafında keşfedilen ve geliştirilen iletken polimerler ile bugünün birçok aktif veya pasif elektronik ve optoelektronik cihazlarda kullanma imkanı vermektedir. O tarihten günümüze kadar organik elektronik aygıtlar hem üniversitelerde hem de sanayideki Ar-Ge laboratuvarlarında araştırmacıların ilgi odağı haline gelmiş ve önemli ilerlemeler kaydedilmiştir.

Son zamanlarda, karışık EML'li çözeltiden işlenmiş küçük molekülü OLED'ler üzerinde daha fazla girişimde bulunulmuştur. Bununla birlikte, çok katmanlı bir mimari kullanmadan, çözelti ile işlenmiş OLED'lerin performansı buharlaştırılmış OLED'lerden daha düşüktür. Çözeltiden işlenmiş çok katmanlı OLED'leri üretmek için katmanların karıştırılması önemli bir sorundur, çünkü bir katmanın birikmesi önceki

kat ile çözülebilir veya karışabilir. Bu konuyu aşmak için muazzam çaba sarf edilmiştir. Birinci yaklaşım, farklı çözücülerdeki madde çözünürlüğü arasındaki farkın, birbirine karıştırmadan bitişik katmanları işlemek için kullanıldığı ortogonal çözücü sistemleri kullanmaktır. İkinci yaklaşım, OLED'ler için foto veya termal çapraz bağlanabilir organik fonksiyonel materyaller kullanmaktır. Çapraz bağlı fonksiyonel katman çözücüler içinde çözülmediğinden, başka bir katmanın daha sonra biriktirilmesi alttaki katmanı engellememektedir. Üçüncü yaklaşım ise, metal oksitler gibi inorganik fonksiyonel malzemeleri OLED'lere katmaktır. Yine bu metal oksitler, müteakip katmanların işlenmesini sağlayan organik çözücülerde çözünmez [19], [20]. OLED'ler, organik fototransistörler, organik fotovoltajik hücreler ve organik fotodetektörleri içeren organik opto-elektronik cihazlar, kimya ve fizik alanında muazzam bir araştırma alanı oluşturmuştur. Organik malzemelere dayanan elektrominesanslı cihazlar, çekici özellikleri ve düz panel ekranlara potansiyel uygulamaları nedeniyle büyük ilgi çekmektedir. OLED, harici voltaj uygulaması altında ışık yayan bir cihazdır. İki ana OLED cihazı sınıfı vardır: küçük organik moleküllerle yapılanlar ve organik polimerlerle yapılanlar. OLED'ler hafif, esnek, şeffaf ve renk ayar kabiliyeti gibi benzersiz özelliklere sahiptir ve bu da onları ideal bir modern ışık kaynağı yapar. OLED'lere olan ilgi, bu teknolojinin sunduğu birçok avantajları ile açıklanmaktadır. Emisyonlu modda çalışma (arka aydınlatma gerektirmeyen), geniş bir görüş açısı, düşük çalışma voltajı (5V'den az), görünür durumdaki ışık emisyonu (malzemenin kimyasal yapısı değiştirilerek), esnek ekranlar ve düşük üretim maliyetleri bu avantajlardan bazılarıdır [1], [21], [22]. OLED ekranlar, elektrikle uyarıldığında ışık yayan organik elektrominesans malzeme (küçük moleküller veya polimerler tarafından yapılan) içeren bileşen cihazlara dayanmaktadır. OLED, 100-500 nanometre kalınlığında ve hepsi iki elektrot arasına sıkıştırılmış, uygun substrat üzerinde biriktirilmiş bir iletken katman ve ışık yayıcı bir katmandan oluşan katı hal yarı iletken bir cihazdır. İletken katman, anottan "boşluklar" taşıyan organik moleküllerden oluşur. Işık yayıcı katman, elektronları katottan taşıyan ve elektrik akımına yanıt olarak ışık yayan organik bir filmidir. Organik tabakadaki iletim, organik molekülün tamamı veya bir kısmı üzerinde konjugasyonun neden olduğu π elektronlarının delokalizasyonu ile iletilir. Dolayısıyla, organik moleküllerdeki iletkenlik seviyeleri, yalıtkanın iletkenine göre değişebilir. İki tabaka arasındaki ara yüz, enjekte edilen boşluk-elektron çiftinin ve bunun sonucunda elde edilen elektrolüminesansın yeniden birleşmesi için etkili bir bölge sağlar. Bu nedenle,

OLED'ler, iki elektrot arasına sıkıştırılmış, elektrolüminesans malzemeye hem elektronların hem de boşlukların eş zamanlı olarak beslenmesini gerektiren çift şarjlı enjeksiyon cihazlarıdır (Şekil 2.1). OLED tabanlı iki katmanda; elektrot-organik tabaka ara yüzünde, organik bileşiğin iletken bandındaki (LUMO) katottan elektronlar enjekte edilir ve organik bileşiğin değer bandındaki (HOMO) anottan boşluklar enjekte edilir.

Üç tabakalı OLED'de, iletken katman daha etkili iki katmanla değiştirilir: elektron ileten tabaka (ETL) ve boşluk ileten tabaka (HTL)'dir. Anot, katoda nazaran daha pozitif bir elektrik potansiyeline sahip olduğunda, anottan HTL'nin HOMO'suna boşluk enjeksiyonu yapılırken, katottan ETL'nin LUMO'suna elektronlar enjekte edilir.



Şekil 2.1: a) Çok katmanlı küçük moleküllü OLED yapısı b) Temel OLED yapısı.

Uygulanan elektrik alanının etkisi altında, enjekte edilen boşluklar ve elektronların her biri, molekülden moleküle yükün bir dizi "sıçramadan" oluşan hoplayarak taşıma düzenin ardından zıt yüklü elektroda doğru göç eder. Bu eksitonların bazıları fotoemiyon mekanizması yoluyla gevşer ve kendiliğinden yayılma ile temel enerji seviyesine iner. Bazı durumlarda, eksiton bir eksimer (uyarılmış dimer) veya bir eksipleks (uyarılmış kompleks) üzerinde lokalize olabilir. Termal gevşeme gibi ışımasız mekanizmalar da meydana gelebilir, ancak bu durum genel olarak istenmeyen durum olarak kabul edilir. Yeniden birleştirme ile enerji ışık olarak açığa çıkar. Alt tabakaya dik bir ışık emisyonu sağlamak için en az bir elektrot yarı saydam olmalıdır [2], [23]–[25]. Sonuç olarak, normal LCD ve LED'lerden güç tüketimi daha düşük olan çok parlak ve net bir görüntü elde edilir. 1987 yılında, Kodak bilim adamları orta derecede düşük gerilimli voltaj ve göz alıcı parlaklık verimliliği sağlamak için termal

vakum biriktirme tekniğini uygun küçük organik moleküller ile birleştirerek; çift katmanlı, OLED modern, ince bir film elde ettiler. Her ne kadar küçük moleküller parlak ışık yaysalar da bilim adamları onları vakumda (vakum biriktirme adı verilen pahalı bir üretim süreci) substrat üzerine biriktirerek kaplamak zorunda kalmışlardır. 1990'da araştırmacılar, OLED'lerde hala en sık kullanılan polimerlerden biri olan konjuge bir polimer, poli-para-fenilenvinilen (PPV) kullanarak ilk polimer ışık yayan diyotu ürettirler. Polimer esaslı bir diğer malzeme de poliflorenlerden geldi. Şu ana kadar, bu tür konjuge polimerler ticari uygulamalar için en umut verici özellikleri göstermektedir. Bu tür bir polimere dayanan OLED'ler artık 20 lm/W'nin üzerinde verimliliklere sahiptir ve parlaklık ve verimlilik açısından III-V grup yarı iletkenlerine dayanan inorganik LED'lerle karşılaştırılabilir düzeydedirler. Polimerler çözeltiden işlenebilme özelliklerinden dolayı ucuz ve büyük alanlarda kullanılabilirler, bu nedenle büyük ekranlar için daha uygundurlar. Ayrıca, polimer OLED'ler iyi verimleri ve üretilen ışık miktarı için nispeten az miktarda güç gerektirmeleri sebebiyle de tercih edilirler [1], [26]–[28]. Şeffaf bir anot ve metalik bir katot arasında sandviç edilmiş, tek bir organik ışık yayıcıdan gelen yüksek parlaklık kuantum veriminin, mevcut malzemeler tarafından karşılanması çok zordur. Bu nedenle, tek katmanlı konfigürasyona sahip bir OLED düşük verim ve parlaklık veya yüksek sürüş voltajı verir (antrasen için: ~0.05 %, ve 100 V'dan daha büyük). OLED'de iki farklı organik madde katmanının kullanılması, dış kuantum verimliliğini (~%1) büyük ölçüde iyileştirdiği ve sürüş voltajını (~10 V) önemli ölçüde düşürdüğü raporlanmıştır [10],[29]. Yük taşıyıcıları birleşme alanında yeniden birleştirmeye zorlamak için boşluk ve elektron engelleyici tabakaların eklenmesi, floresan OLED'ler için %8, üçlü eksitonların da ışığa dönüştürüldüğü fosforlu OLED'ler için %19 verimlilik elde edilmesine olanak sağlamıştır. OLED'lerde ilgilenilen en yüksek floresan veya fosforesan organik malzemeler, ya n tipi (elektron taşınımı) ya da p tipi (boşluk taşınımı) yük taşıma özelliklerine sahip olma eğilimindedir. Işığın rengi, yayıcı tabakadaki organik molekülün tipine bağlıdır. Üreticiler, renkli ekranlar oluşturmak için aynı OLED üzerine birkaç tür organik film yerleştirirler. Işığın yoğunluğu veya parlaklığı, uygulanan gerilimin miktarına bağlıdır, ne kadar fazla akım olursa, ışık o kadar parlaktır. Verimli ve uzun ömürlü OLED'lerin elde edilmesinde dört geliştirme alanında önemli çabalar görülmektedir: Malzemeler, Cihaz Yapısı, Optik Mühendisliği ve Elektrik Mühendisliği [1], [2], [21], [24], [30].

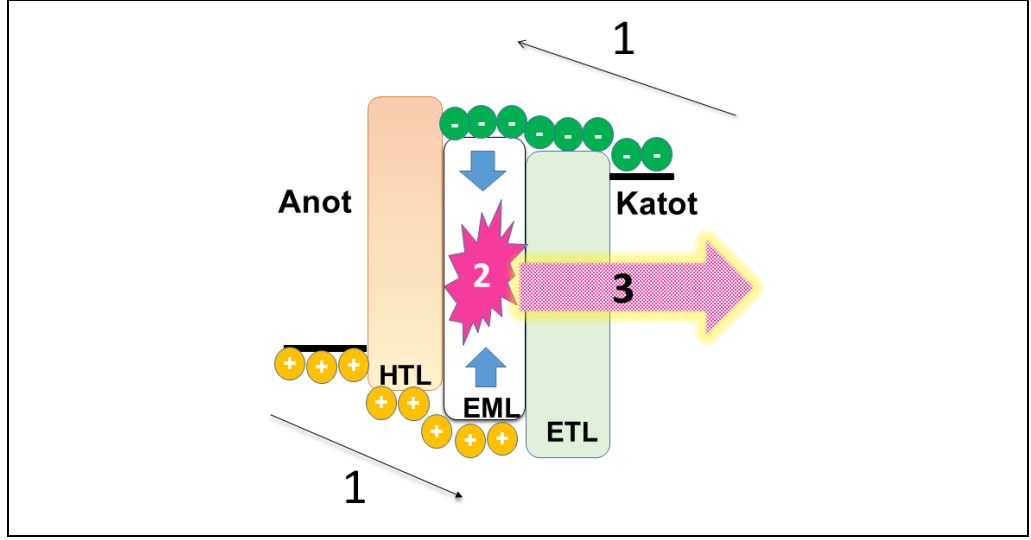
2.2. OLED Cihaz Yapısı ve Çalışma Prensibi

OLED'lerin üretimi birbirinden farklı özelliklere sahip organik materyallerin cam veya esnek plastik yüzeyler üzerine belirli aşamalarla ince film oluşturacak şekilde kaplanmasıyla gerçekleşmektedir. Klasik OLED yapısı, ışık yayan organik bir tabaka, optik olarak şeffaf bir anot ve metalik bir katottan oluşur. Anodun, cam üzerinde kaplanmış (~ 3.5 ila 4.3 eV) genelde indiyum/kalay oksit (ITO), yüksek iş fonksiyonlu bir malzemeden, katodun ise düşük iş fonksiyonlu (~ 1.5 ila 3 eV) bir metalden oluştuğu varsayılır (Ca, Mg veya Al gibi).

Organik materyal anot üzerine buharlaşma veya bir çözelti formunda aktif katman olarak elde edilebilir. Bu şekilde hazırlanan bir filmin kalınlığı, yaklaşık olarak 100-400 nm arasındadır.

Katot metal vakumda organik film üzerine buharlaştırılır. Şekil 2.2, OLED'in temel mimarisini göstermektedir. II-konjuge molekül tabanlı organik elektrominesans (OEL) malzemeleri doğru akım beslemesiyle ileri gerilim altında eksiton çiftlerinin rekombinasyonu ile ışık üretir. OLED'lerdeki rekombinasyon bölgesi, organik malzemedeki yüklerin hareketliliğine ve elektrik alan dağılımına dayanmaktadır. Organik molekülün En Yüksek Enerjili Dolu Moleküler Orbital (HOMO) seviyesi ile En Düşük Enerjili Boş Moleküler Orbital (LUMO) seviyesi arasındaki enerji farkı, yayılan fotonun dalga boyunu, dolayısıyla rengini belirleyecektir. Anot elemanının, yaklaşık HOMO seviyesi 5-6 eV olan boşluk taşıması için düşük bir bariyer sergilemesi gerekir. Benzer şekilde, katot malzemeleri, elektron taşınması için tipik bir LUMO seviyesinin 2-3 eV olması gerekir.

İleri gerilim şartları altında, yük taşıyıcıların anot ve katottan organik tabakaya getirilmesi elektroluminesans oluşmasını sağlar. Işık yayan tabakada elektron ve boşlukların elektrostatik kuvvetlerle çekimleri birbirlerine yaklaşmasına neden olur. Organik katmandaki bu rekombinasyon, görünür bölgedeki ışıma emisyonunun yanı sıra elektronların enerji seviyelerinde de bir düşüşe neden olur.



Şekil 2.2: OLED'in çalışma mekanizması. (1) elektronlar (yeşil) ve boşluklar (sarı) elektrotlardan organik yayıcı tabakaya (EML) enjekte edilir. (2) bir elektron-boşluk çifti veya eksiton (pembe) oluşumu. (3) bu eksitonun ışımalı rekombinasyonu bir foton emisyonuna yol açar.

2.3. Cihaz Mimarisinin Gelişimi

OLED'in tarihsel evriminde, performansın iyileştirilmesi için yeni katmanların raporlanmasıyla birlikte cihaz mimarilerinin karmaşıklığındaki artış, çeşitli literatürlerden elde edilebilir. Tek kristallerden elde ettikleri emisyon sonucunda Kodak grubu tarafından yapılan antrasen ile ilgili ilk çalışma basit, tek tabakalı bir yapıydı. Tek tabakalı cihaz, kalınlıkta onlarca mikrometre ile imal edildi; burada gümüş, emisyon elde etmek için 400 V'luk büyük bir voltaj gerektiren elektrotlar olarak kullanıldı.

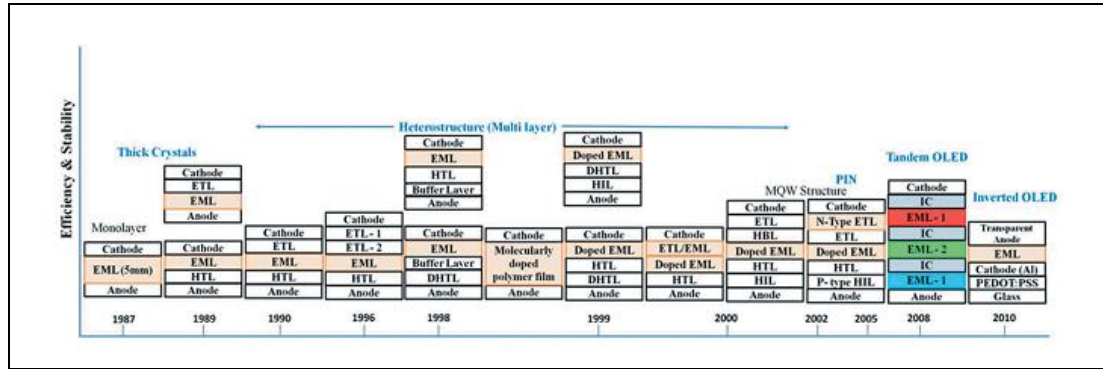
1982'de Vincent ve ark. antrasenden gelen mavi EL'nin okside edilmiş alüminyuma süblimleştiğini ve iki elektrot olarak termal olarak buharlaştırılmış yarı şeffaf altın olduğunu bildirdi. Verilen voltaj 400 V'dan neredeyse 12 V'a düşürüldü. İki katmanlı süblimleşmiş moleküler film cihazlarında verimli EL, bir boşluk taşıma katmanı görevi gören aromatik diamin ve bunun için temel mimariyi sağlayan bir yayıcı katman olarak 8-hidroksikinolin alüminyum ile geliştirilmiştir. Organik ışık yayan malzemeler üzerinde daha fazla araştırma yapılması, küçük moleküler organik malzemeler için açma voltajının 10 V'a düşürülmesiyle sonuçlandı.

Ancak kısa ömür, ısı oluşumu, kristalleşme ve ara yüzey temasları gibi problemler üretilen cihazın performansının düşmesine neden oldu. Daha iyi cihaz performansı elde etmek için, polikristal materyalleri elektrotlardan ayıran amorf taşıma

katmanlarının vakumda biriktirilmesi yapıldı. Böylece, Adachi grubu, boşluk transfer katmanı (HTL) ve elektron transfer katmanı (ETL) arasına sandviç edilmiş EML ile çift heteroyapı cihazını geliştirmiştir. Lüminesansla EML'nin kalınlığı incelenmiş ve tek bir heteroyapı cihazından farklı olarak, 50µm katman kalınlığına kadar etkin emisyonu yol açtığı kanıtlanmıştır.

Böylece, OLED'in elektrolüminesans verimliliğini artırmak için yapılan çok katmanlı cihaz mimarisindeki taşıyıcıyı (elektron veya boşluk) sınırlandıran bir dizi katman uygulanmıştır. Bu yük taşıyıcılarının sınırlandırılması, eksitonların tutulmasına neden olan taşıyıcıların yakalanmasını artırma, böylece konaktan konuğa (host→guest) enerji transferini artırma eğilimindedir. Şekil 2.3 OLED cihaz yapısındaki tarihsel gelişimini göstermektedir [2].

Genel olarak, OLED'lerde eksitonlar, ışınım yapmayan rekombinasyona eğilimli katoda yakın katmanda oluşturulur. Cihazın verimliliğinin belirlenmesinde kilit adım, yükün taşınmasında etkin elektron enjekte eden katot malzemelerinin seçimi ve anotların uygun yüzey işlemlerinin yapılması çok önemlidir. OLED'lerin performansında iyileşme sağlamak için, boşluk enjeksiyon katmanı, boşluk taşıma katmanı, ışık yayma katmanı ve elektron taşıma katmanı gibi özel katmanlar anot ve katot arasında üretilmiştir.



Şekil 2.3: OLED cihaz yapılarının gelişimi.

Cihaz mimarisini iyileştirme araştırmalarında, OLED'lerin etkinliği, organik çoklu kuantum kuyu (MQW) yapısı, elektron-boşluk dengesinin kontrolüyle OLED'lerin ömrünü iyileştirmek için alternatif katkılı ve katkısız organik katmanlar geliştirilmiştir. QW yapıları, azaltılmış polarizasyon etkisi, yüksek akım yoğunluğunda küçük dalga boyu kayması ve muhtemelen düz QW potansiyel profili ile ilişkili dar bir tam genişlik yarı maksimum (FWHM) davranışı sergiler. QW

yapısındaki iki alanın birleşimi, mevcut akım enjeksiyonun artırılmasını sağlar. Kısa süre önce bir dizi elektrolüminesanslı ünite ile yeni geliştirilen yapılar olarak bilinen tandem OLED'ler olarak P-N ara bağlantılar kullanılarak imal edilmiştir. Ara bağlayıcı, istiflenmiş EL birimlerinin etkinliğinin değerlendirilmesinde önemli bir rol oynar. Bu bağlantılar, iç yük üretimini ve komşu EL ünitelerine yük enjeksiyonunu yönetir. Bu arada, ara bağlantının optik saydamlık ve kalınlığı, üretilen fotonların dış birleşmesini (EQE) etkiler. Bu nedenle, ara bağlantı, optimum performans elde etmek için hem elektrik hem de optik gereksinimleri karşılayacak şekilde yapılmalıdır. Substratlardan kaynaklanan kayıpların tamamen ortadan kaldırılmasının bir başka yolu, OLED'in evrik olarak imal edilmesidir. Evrik beyaz OLED'lerle ilgili az sayıda rapor vardır [2].

2.4. OLED'lerde Terminoloji

OLED uygulamalarında kullanılan tanımlamalar aşağıda detaylandırılmıştır.

Lüminans: Işığın hareket doğrultusundaki birim alandaki ışık şiddetidir (cd/m^2).

Eşik değer voltajı (turn-on): Lüminans değerinin 1 cd/m^2 deki voltaj değeridir (V).

Dış kuantum verimi (EQE): Belli bir zaman aralığında çıkan fotonların enjekte olan elektronlara oranıdır.

$$\% \eta_{\text{EQE}} = (\eta_{\text{foton}} / \eta_{\text{elektron}}) * 100 \% \quad (2.1)$$

İç kuantum verimi: % Enjekte olan elektronlara elde edilen fotonların oranıdır. $\gamma =$ oluşan eksitonların aynı periyotta enjekte olan elektronlara oranı; $\eta_{\text{st}} = 0.25$ veya 1 (singlet - floresans triplet - fosforesans) ;

$$\eta_{\text{IQE}} = \text{EQE} / \text{absorblanan fotonlar} \quad (2.2)$$

Akım (parıltı) verimi (r): Ortalama lüminansın akım yoğunluğuna oranıdır. Birimi (cd/A).

$$r = \bar{L} / J \text{ (cd/A)} \quad (2.3)$$

Lüminans (güç) verimi: Kaynaktan yayılan lüminans akısının kaynağın harcadığı güce oranıdır. Birimi lm/W 'dır.

Lümen (lm): Işık enerjisinin ölçüsüdür. Lümen ne kadar yüksekse ışık o kadar parlak gözükür.

Watt (W): Güç birimidir. Lambanın yanarken harcadığı gücü ifade eder.

Kandela (cd); ışık şiddeti: Birim zamanda belli bir doğrultuda yayılan ışığın yoğunluğunu ifade eder.

$$1\text{cd}= 1\text{ lümen}/1\text{ steradyan} \quad (2.4)$$

OLED yaşam ömrü (life-time): Genelde sabit akımda sürülen oled parlaltı değerinin %50 azalması için gereken süre olarak belirtilir.

İş fonksiyonu (work function): Metal bir yüzeyen 1 elektron koparmak için gerekli olan enerjidir.

Eksiton: Elektron ve boşluk çiftinin ışık yayan katmanda bir araya gelmesi olarak ifade edilir.

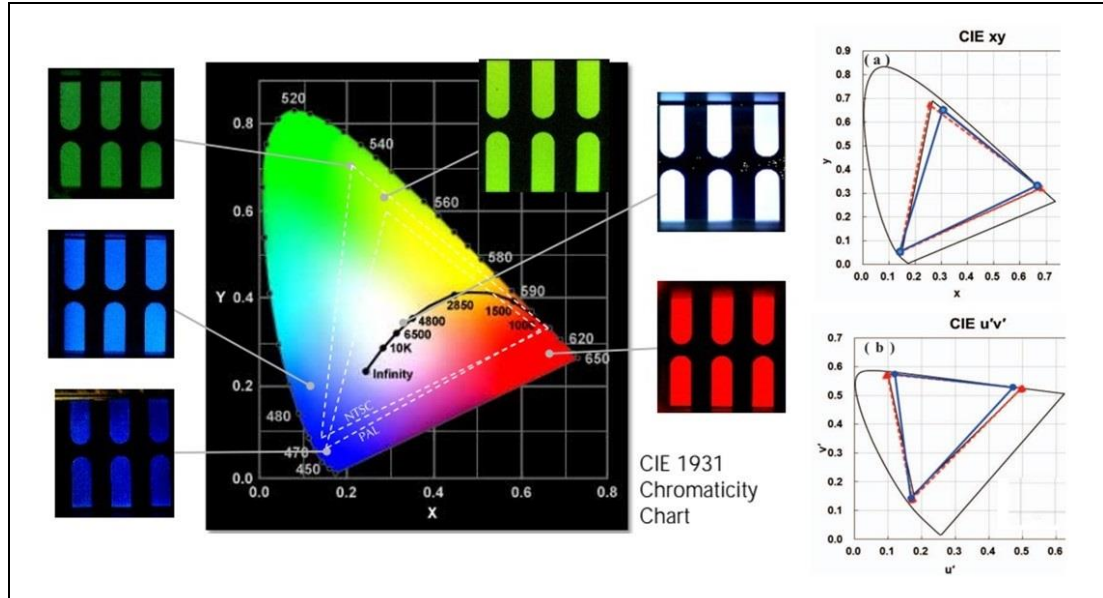
Hertz: Saniye başına düşen devir sayısıdır. Yenilenme hızı (Hz) olarakta adlandırılır. Hz arttıkça daha keskin ve net bir görüntü elde edilir.

Tepkime Süresi: Piksellerin renk değiştirme, tazelenme hızıdır.

2.5. CIE Koordinatları

Normal insan gözünün, bir ışığın kırmızı, mavi veya yaygın olarak ortaya çıkan başka bir renk olup olmadığını ayırt etmesi kolaydır. Bilgisayarlarda, farklı ışık dalga boylarını belirli renklere çevirmek de kolaydır. Ancak, çok çeşitli dalga boylarını insan gözünün algıladığı renge ve rengin ne kadar doğal olarak algılandığına dönüştürmesi zordur. Renk oluşturma indeksi (CRI), bir ışık kaynağının doğal bir ışık kaynağına kıyasla görünür spektrumdaki farklı renkleri nasıl ortaya çıkarabileceğini belirtir. Bu dönüşümü sağlamak için, Uluslararası Aydınlatma Komisyonu (Commission internationale de l'éclairage; CIE) CIE 1931 renk gamutu standart kartelasını tanımlamıştır. Benzer renk sıcaklığı (CCT), kromatikliği ile ideal bir kara cisim radyatörünün karşılaştırılmasıyla belirlenir. Siyah gövdeli radyatör, mükemmel renk oluşturma özelliklerine karşılık gelen 100 CRI değerine sahip olarak tanımlanmıştır. CRI, tanım gereği negatif değerler mümkün olsa bile, tipik olarak 0 ila 100 arasındadır (negatif CRI'lar literatürde genellikle sıfıra yuvarlanır). CRI değeri 100 olan bir ışık kaynağı mükemmel bir siyah gövdeyi temsil ederken, CRI değeri 0 olan bir ışık

kaynağı tüm renklerin aydınlatma altında aynı görünmesini sağlar. Yüksek renk sıcaklıkları (5.000K CCT veya daha fazla) soğuk (mavimsi beyaz) renklendir ve düşük renk sıcaklıkları (2.700-3.000K CCT) ise daha sıcak (sarımsı beyaz ile kırmızı) renklendir. Işık yayıcısının CCT'si, CIE 1960 renk uzayındaki yayıcı koordinatları (u ve v) ile belirlenir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4: CIE 1931 (x, y) ve CIE 1976 (u', v') Kromatiklik Koordinatları.

CIE 1931 renk alanı, bir ışığın kromatikliğini tanımlamak için iki boyut (x ve y) ve parlaklığını (Y) tanımlamak için bir boyut kullanır. Kromatiklik, ışığın parlaklığına bakılmaksızın renk kalitesini tanımlar. CIE koordinatları, gözdeki her bir koni hücresi için bir tane olmak üzere üç renk eşleştirme fonksiyonunun (RGB: kırmızı-yeşil-mavi) yardımıyla spektrumdan hesaplanır. CIE 1931 (x, y) renk gamutu standardı eşitlik 2.5 ile kolaylıkla CIE 1976 (u', v') NVIS standardına dönüştürülebilir [31]–[36].

$$x = \frac{3u'}{4 + 2u' - \frac{16v'}{3}} \quad y = \frac{3v'}{9 + \frac{9u'}{2} - 12v'} \quad (2.5)$$

2.6. OLED İmalatında Kullanılan Malzemeler

Yeni malzemelerin kullanımı OLED verimliliğinde devrim niteliğinde gelişmeler sağlamıştır. Birinci nesil floresan malzemelerden yeni taşıma ve emisyon tabakası ana malzemelerine kadar, OLED'lerin verimliliği on kattan fazla artmıştır ve şimdi verimlilik açısından 550 nm'ye yakın dalga boylarında LED'leri zorlayabilir ve hatta geçebilir. Dahası, OLED malzemelerinin sürekli gelişimi, yüz binlerce saat çalışma ömrüne sahip aygıtlara olanak sağlamıştır.

OLED'lerin verimliliğini artırmak için araştırmacılar genellikle iki ana yaklaşım kullanır. Birincisi, birinci nesil floresan yayıcılar yerine ikinci ve üçüncü nesil yayıcılar olarak adlandırılan fosforlu ve/veya termal olarak aktive olmuş gecikmeli floresan (TADF) yayıcıları, yayıcı katmana (EML) ekleyerek; ki bu durum, elektriksel olarak üretilen tüm moleküler eksitonları toplayarak iç kuantum verimliliğini (IQE) artırır. Diğer yaklaşım, düşük güç tüketimi olan aygıtları üretmek için farklı elektrokimyasal özelliklere sahip organik çok katmanlı yapılar kullanmaktır.

Çifte heteroyapı adı verilen üç katmanlı aygıtlar, tipik olarak bir HTL, EML ve ETL'den oluşur ve yaygın olarak mevcut çok katmanlı OLED'ler için kullanılır. Bu aygıt yapısı, OLED'in gerekli sürüş gerilimini azaltmak için HTL ve ETL'den EML'ye verimli bir taşıyıcı enjeksiyon sağlar. Uygun HTL ve ETL malzemeleri kullanıldığında, bu katmanlar sırasıyla elektronları ve boşlukları da bloke eder, böylece her iki taşıyıcıyı da EML'de sınırlar ve iyi bir taşıyıcı yük dengesi sağlar. Ayrıca son zamanlarda yapılan araştırmalarda, organik yarı iletkenlerde moleküler yönelim, şekilsiz filmler, aygıt verimliliği, kullanım ömrü, iyonlaşma potansiyeli ve taşıyıcı mobilite dahil olmak üzere organik opto-elektronik aygıtların performansını belirlemede bir başka önemli parametre olarak kabul edilmiştir [37].

Bir OLED'deki bileşenler organik malzemenin katman sayısına göre değişir. Temelde tek kat OLED, iki kat ve ayrıca üç kat OLED vardır. Katman sayısı arttıkça, aygıtın verimliliği de artar. Katmanlardaki artış ayrıca elektrotlara yük enjekte edilmesine yardımcı olur ve böylece bir karşıt elektrota ulaşıldıktan sonra bir yükün bir kenara yığılmasını önler. Herhangi bir OLED tipi temelde alt taban, anot, organik katmanlar ve katot bileşenlerinden oluşur. Bu katmanların her biri aşağıda başlıklar halinde detaylandırılmıştır.

2.6.1. Alt Katman

Alt katman OLED'i desteklemek için kullanılır. En yaygın kullanılan substrat plastik, folyo ve camdır. OLED aygıtları, eğer yayılan ışık panelin üretildiği şeffaf alt tabakadan geçerse, alt emisyon aygıtları olarak sınıflandırılır.

2.6.2. Anot Katmanı

OLED'in temel yapısı, iki elektrot arasına sıkıştırılmış elektrominesans organik katmandan oluşur. Aygıtdan akım geçerken, negatif yüklü elektronların geçebilmesi için pozitif yüklü oyuklar oluşturur. Şeffaftır ve yaygın olarak İndiyum Kalay Oksit (ITO) tabakası kullanılır. Genel olarak, yüksek iş fonksiyonuna (4,5-4,8 eV), görünür bölgede yüksek geçirgenliğe (%90), iyi iletkenliğe, kararlı kimyasal özelliklere ve kolay şekillendirme kabiliyetine sahip olan İndiyum Kalay Oksit (ITO), esneklik için bir cam substrat veya PET substrat üzerine kaplanmış anot tabakası olarak tercih edilir. Etkili boşluk enjeksiyonu için anot materyali düşük enerji bariyerine sahip olmalıdır.

ITO özelliklerini etkileyen üç ana faktör vardır. 1. Karbon içeren kirletici maddeler 2. O/In oranı ve 3. In/Sn oranıdır. İkincisi çok fazla etkiye sahip olmasa da ilk iki faktör imal edilecek aygıtın verimliliğinin belirlenmesinde önemli bir rol oynamaktadır.

You ve arkadaşları, OLED'lerin işleyişinin ve verimliliğinin ITO'nun yüzey özelliklerine bağlı olduğunu belirtti [2]. Aygıt performansındaki kritik önemi nedeniyle, benimsenen çeşitli yöntemler vardır ve iş fonksiyonu ile yüzey durumu arasındaki ilişki detaylı olarak incelenmiştir. Çeşitli asitler (HCl, H₃PO₄ ve H₂SO₄) ve bazlar (NaOH ve KOH) kullanılarak yapılan kimyasal işlemler daha önce bildirilmiştir. Katam ve diğerleri sülfürik asit ve sodyum hidroksitin ITO'nun özellikleri üzerindeki etkisini araştırmış ve sonuçta yüzey pürüzlülüğünün asit muamelesi ile azaldığı sonucuna varılmıştır. Aygıt performansı, organik malzemelerin tüm kombinasyonları için aynı şekilde çalışmaz. Çünkü üst üste binen organik malzemenin, işlenmiş ITO üzerinde oluşturulan iyonik katman ile etkileşimi, ITO'nun iş fonksiyonunu etkiler. Bir diğer önemli yöntem, ITO'nun N₂-O₂ çevre ortamında UV işlemine tabi tutulmasıdır. Bu ayrıca, açma voltajını düşürerek ve karanlık nokta oluşumundaki bir azalma ile aygıtın ömrünü artırarak aygıtın performansını da arttırmıştır. Sugiyama ve diğerleri UV-Ozon muamelesini kullanılarak karbon

kirliliğinin giderilmesiyle ITO'nun iş fonksiyonunun 4,5'dan 4,75 eV'a arttığını bildirmişlerdir. ITO substratlarında etkin boşluk enjeksiyonunu arttırmak için en yaygın kullanılan yöntem O^+ , Ar^+ , NH_x^+ kullanılarak yapılan plazma işlemidir [38].

Ar^+ ile yapılan işlem karbon kirliliğini azaltsada, oksijenin de bir kısmını uzaklaştırır ve sonuçta iş fonksiyonunun azalmasına neden olur (4.3 eV). Oksijenin girmesinden dolayı, hidrokarbon kirlenmeleri giderilir ve bu organik tabakanın daha iyi yapışması için ıslanabilirliği artırır. Seob ve diğerleri güneş pillerinin üretiminde, oksijen plazma işleminin ITO'nun iş fonksiyonunu 4.67'den 5.6eV'ye çıkardığını ancak dirençliliğin değişmediğini belirtti. Böylece UV ve O_2 plazma işleminin iş fonksiyonunu arttırmada etkili bir yol olduğu bulunmuştur [39].

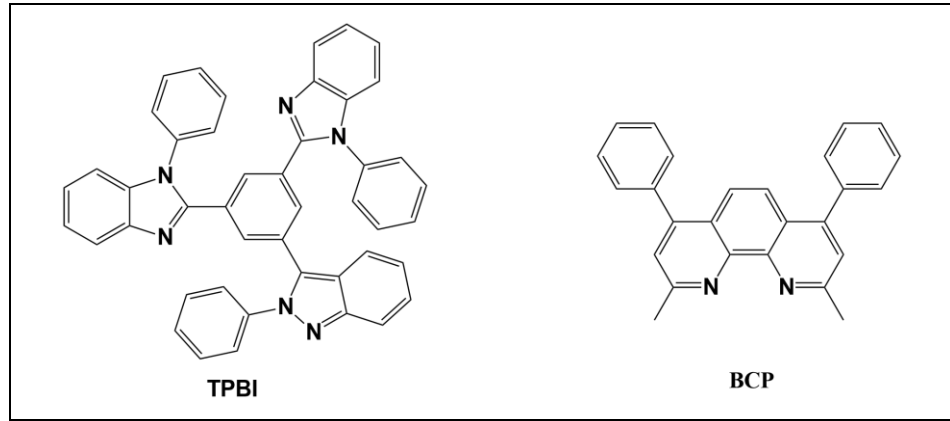
2.6.3. Katot Katmanı

Katot ağıta gerilim uygulandığında elektronları veren tabakadır. Açma gerilimi, çalışma gerilimi, akım verimi, güç verimliliği ve kullanım ömrü gibi OLED parametreleri katot malzemesine bağlıdır. Enerji bariyerindeki azalma, düşük iş fonksiyonuna sahip bir katot malzemesinin biriktirilmesiyle elde edilen aygıtın verimliliğini arttırmaktadır. Alüminyum (Al), düşük iş fonksiyonu ve kararlılığı nedeniyle en uygun katot malzemesidir. Diğer alkali ve alkali toprak metalleri daha düşük iş fonksiyonuna sahip olsalar bile, yüksek kimyasal reaktiviteleri aygıtın performansının hızlı bir şekilde bozulmasına neden olur. Aktif malzemeyi korozyon ve bozulmadan korumak için iki katmanlı katot malzemeleri önerilmiştir. Ca, Mg ve Li gibi düşük iş fonksiyonlu malzemeler, organik tabakaya bitişik kaplanıp akabinde Al tabakası biriktirilir. Bu, enjeksiyon bariyer yüksekliğinin düşürüldüğü elektriksel çift katman oluşumu ile sonuçlanır. Bu işlem, elektron enjeksiyonunu katottan organik tabakaya iyileştiren Vakum Seviyesi Değişimi olarak adlandırılır. Ancak yukarıda belirtilen katot malzemelerinin dezavantajı, alaşımlama ile aşılma neme karşı hassas olmalarıdır; Mg/Au alaşımı, LiF/Al alaşımı. Bu alaşımlar ayrıca Vakum Seviyesi Değişimi ile sonuçlanan elektrikli çift katman oluşturma eğilimindedir. Bochkarev ve diğerleri katot materyali olarak Samaryum (Sm), Tulyum (Tm) ve İterbiyum (Yb) gibi yeni malzemeler çalışmış ve bimetallik (Ca:Al, Eu:Yb, Tm: Yb) yapılar önermişlerdir [1].

2.6.4. Elektron İleten Katman (ETL)/Boşluk Engelleyen Katman (HBL)

ETL tabakası katot ve ışık yayıcı tabaka arasındaki enerji bariyerini düşürdüğü için elektronların katottan EML'ye iletimini kolaylaştırır ve dolayısıyla OLED aygıtın çalıştırma gerilimini düşürür. ETL tabakasında metal-organik bileşikler, okzadiazol molekülleri, N=C içeren kinolin, antrazolin, fenantrolin ve piridin bileşikler ile $-C\equiv N$ ve F içeren bileşikler kullanılır. ETL, klasik bir OLED'de katot biriktirmeden önce çözelti ile işlenmiş son tabaka olduğundan, çözücü direnci, genellikle termal olarak buharlaştırılmış bir katotla ilişkili bir sorun değildir. Çözeltiden işlenmiş ETL'lerin gereklilikleri; eksiton hapsi için yüksek üçlü enerji, iyi elektron taşınımı, elektron enjeksiyonu ve boşluk engelleme için uygun enerji seviyesi, yüksek cam geçiş sıcaklığı, film çözünürlüğünü sağlayan yüksek çözünürlük ve çözelti ile işlenmiş EML'de minimum işlem hasarındır [19].

ETL, elektronların katottan ışık yayan katmana taşınmasını artırır. HTL'ye benzer şekilde, ETL, EML'ye kıyasla daha geniş bant aralığına sahip olmalıdır. Rutin olarak en çok kullanılan elektron taşıma malzemeleri Alq_3 (Tris-(8-hidroksikinolin)alüminyum), TPBI 1,3,5-tris(N-fenilbenzimidazol-2-il)benzen BCP (2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolin)'dir (Şekil 2.5) .



Şekil 2.5: Elektron taşıma katmanında yaygın olarak kullanılan moleküller. TPBI=1,3,5-tris(N-fenilbenzimidazol-2-il)benzen; BCP= (2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolin).

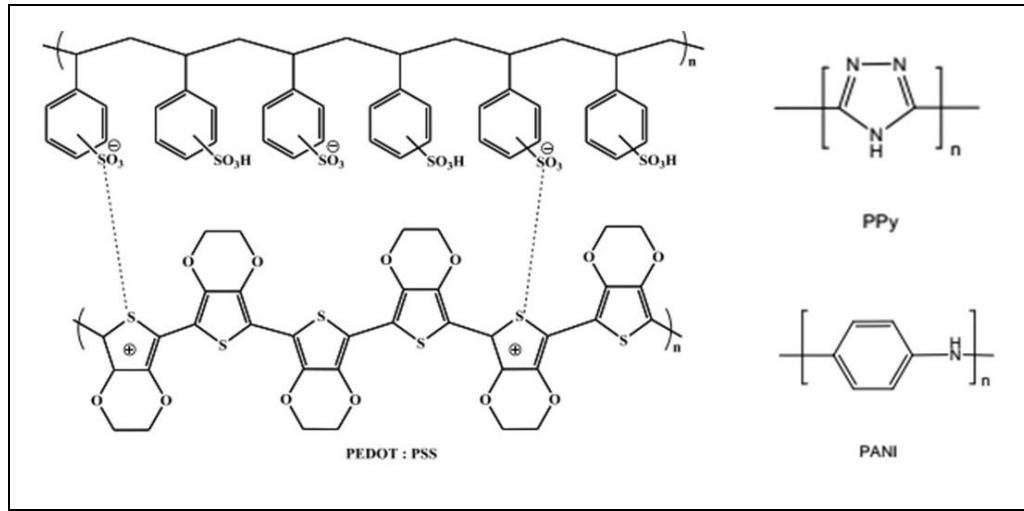
ETL seçimi, OLED tasarımına bağlıdır. Bu bileşikler konjuge sisteme sahip olduklarından, elektronları verimli bir şekilde verebilirler. İdeal olarak, boşluğun taşınması ve elektron taşınmasının mobilitesi yeniden birleştirmenin ışık yayıcı

katmanda gerçekleşmesi için aynı ayna olmalıdır. Bununla birlikte, önceki raporların çoğu, HTL'deki boşlukların mobilitesinin ETL'deki boşluklardan daha büyük olduğunu ortaya koymaktadır. Dolayısıyla, ETL'nin işlevi aynı zamanda HBL olarak adlandırılan boşlukların enjeksiyonunu da önlemektir. HBL, EML'de yük birikmesine neden olan boşlukları engeller. Bu, rekombinasyon verimlilikteki artışın önünü açacaktır. HOMO seviyesi yüksek olan sadece birkaç elektron taşıma malzemesi de HBL olarak işlev görebilir. HOMO enerji seviyeleri sırasıyla 6.2 eV ve 6.77 eV olan TPBI ve TPYMB (Tris(2,4,6-trimetil-3-(piridin-3-il)fenil)boran), ayrıca HBL materyalleri olarak da kullanılabilen en yaygın kullanılan ETL'dir. ETL molekülleri arasında, tris-(8-quinolinotA)aluminium (III) (Alq_3) hem iyi bir elektron taşıyıcı hem de yeşil ışımaya yapan bir metal organik bileşiktir [2].

2.6.5. Boşluk İleten Katman (HTL)/Boşluk Enjekte Eden Katman (HIL)

HIL tabakası HTL ve anot tabakaları arasındaki bağlantıyı oluşturur ve anot yüzeyinin pürüzlülüğünü azaltarak anottan verimli boşluk enjeksiyonunu sağlar. HTL malzemeleri özellikle küçük molekülü OLED'lerde sıklıkla kullanılır. Bu katman anottan EML'ye boşluk iletimini hızlandırır. HTL tabakasında kullanılan moleküller triarilaminler, trifenilmetanlar ve fenilazometinlerdir [1]. En çok kullanılan HIL malzemeleri ise, porfirinli metal kompleksleri kendiliğinden yapılanan silan bileşikler, plazma ile büyütülmüş florokarbon polimerleri veya vakum altında kaplanan teflon poliidimid veya perylen, lewis asitleri ile katkılanmış elektron donörleri ($FeCl_3$, $SbCl_5$, vb)), iletken polimerler (PEDOT:PSS, polianilin (PANI) ve polipirrol) (Şekil 2.6) [40], [41] ve anorganik yalıtkanlar (SiO_2 , Si_3N_4)'dır. Polimer bazlı HIL'lerin/HTL'lerin çoğu su bazlıdır ve organik çözücülerde çözünmezler; buda bu malzemeleri ortogonal çözeltiden işleme yöntemi için uygun hale getirir. PEDOT:PSS olarak bilinen poli(3,4-etilen dioksitiofen) polistiren sülfonat, geçmişte organik elektronik aygıtlarda HIL olarak yaygın şekilde kullanılmıştır. Organik optoelektronik aygıtlar için PEDOT:PSS HIL, Clevios™ markası altında Heraeus Holding GmbH'den ticari olarak temin edilebilir. PEDOT:PSS'nin çözeltiden işlenmiş çok katmanlı OLED'lerde kullanımı daha önce birçok çalışmaya konu olmuştur. Sulu çözeltiden döndürerek kolay işlenmesi, PEDOT:PSS'yi popüler bir HIL/HTL yapar. PEDOT:PSS iyi film oluşturma özelliği ve indiyum kalay oksit (ITO) yüzeyini düzleştirme

yeteneğinin yanı sıra, yüksek iletkenlik ve yüksek şeffaflığa sahip olmanın faydalarını da taşımaktadır. Bununla birlikte, HIL olarak PEDOT: PSS ile alakalı aygıt kararlılığı sorunları vardır. İlk olarak, PEDOT:PSS yüksek asitliğe sahiptir (pH değeri 1.0 ila 2.5 arasındadır) ve ITO elektrodunu aşındırır, bu da aygıtın bozulmasına neden olur. İkincisi, PEDOT: PSS, bir başka aygıt bozulma kaynağı olan nemi emer. Üçüncüsü ise, iş fonksiyonu-5.2 eV'dir ve HIL'den HTL veya EML'ye boşluk enjeksiyon bariyeri, HTL ara yüzünde taşıyıcıların birikmesine neden olarak aygıtın bozulmasına yol açar. Oldukça yaygın HIL/HTL malzemesi olarak kullanılan PEDOT:PSS'e alternatif olabilecek malzeme için kapsamlı çalışmalar yapılmaya devam edilmektedir [19].



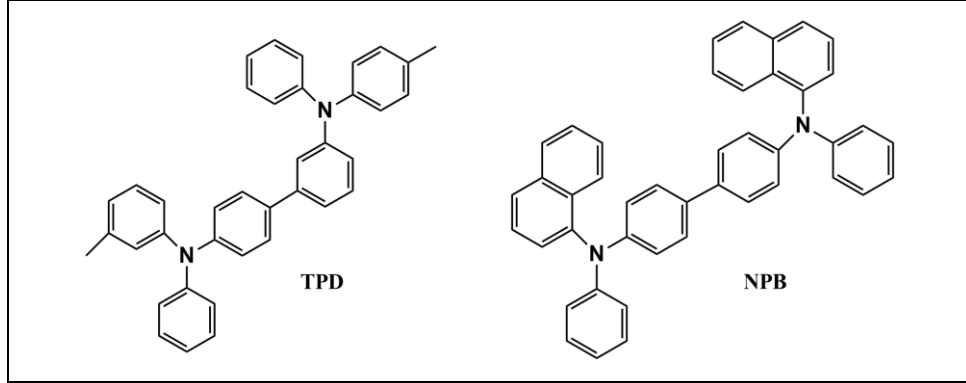
Şekil 2.6: HIL katmanında yaygın olarak kullanılan iletken polimerler.

HIL anottan boşlukları veya anottaki elektronları enjekte eder. Bu katmanın aygıt yapısına dahil edilmesinin nihai amacı, anottan organik katmana boşluk enjekte ederken ortaya çıkabilecek potansiyel engeli azaltmaktır. HIL için seçilen malzemenin HOMO seviyesi, HTL'nin HOMO seviyesi ile anodun iş fonksiyonu (W_f) arasında olmalıdır.

Boşlukların taşınması, boşluk taşıma katmanı adı verilen başka bir özel katmanla gerçekleştirilir. Işık yayıcı tabakanın uyarılma enerjisinin HTL'ye aktarılmadığından emin olmak için HTL olarak kullanılan organik malzemenin daha geniş bant aralığına sahip olması gerekmektedir. Anodun üzerine dönel kaplama yöntemiyle kaplanan polianilin (PANI), polietilendioksitiyofen:polietilen sülfonat (PEDOT: PSS) gibi

iletken polimerler, HTL görevi görür. Geçmişten bu yana organik elektronik aygıtlarda HIL olarak PEDOT: PSS yaygın olarak kullanılmaktadır. Nispeten yüksek iletkenliği, görünür bölgede iyi bir kararlılığı ve neredeyse saydam olması tercih edilmesini sağlayan en önemli etkenlerdir. Üstelik, PEDOT:PSS'de PSS, daha iyi film oluşturma özelliklerine sahip, su ile dağılmış bir polielektrolit emülsiyonudur, bu nedenle, dönele kaplama yöntemiyle işlenebilir ve bu sayede, aşınmaya neden olan üst katmanı kaplamak için kullanılan düşük polariteli organik çözücü ile reaksiyonu önler, sonuç olarak ara yüz aşınması önlenmiş olur. Malzemenin iletkenliği, PEDOT ve PSS oranı optimize edilerek kontrol edilir. Yüksek iletkenlikli PEDOT:PSS doğrudan anot tabakası olarak da kullanılabilir. Ancak, ITO elektrodunu aşındıran ve aygıtın bozulma kaynağı olan nemi emen yüksek asitlik (pH değeri 1.0 ile 2.5 arasında değişen) gibi kendi dezavantajlarına sahiptir. Ek olarak, iş fonksiyonu -5.2 eV HTL ara yüzünde taşıyıcı birikimine yol açmaktadır. PEDOT:PSS'nin özelliklerinin değiştirilmesinde kapsamlı araştırmalar yapılmaktadır. Bu çalışmalardan birisi de Lee ve arkadaşları [39] tarafından yapılan PEDOT: PSS'e bir katkı olarak perflorlu iyonomer (PFI) ilave edilmesidir. PFI'daki florokarbon zincirlerinin hidrofobik yapısı, kendiliğinden meyille boşluk enjeksiyon katmanına yol açar. PEDOT/PSS/PFI oranını ayarlama, PFI içeriği arttıkça EML'nin HOMO seviyesine uymasını sağlayan iş fonksiyonu (ϕ), değeri 5.05'ten 5.70 eV'ye değişir. PFI katkılı PEDOT:PSS, enjeksiyon bariyerinin azaltılmasının yanı sıra, aygıtın ömrünün arttırılmasında önemli olan indiyum ve kalayın ITO anodundan difüzyonunu engelleyebilir. Han ve diğerleri [2] grafen ile entegre PEDOT/PSS/PFI yapısıyla fosforlu OLED'lerde 85 lm/W ve floresan OLED'lerde 24 lm /W güç verimi elde ettiler. PEDOT:PSS'yi değiştirmenin yanı sıra, polianilin (PANI) ve karışımları alternatif HIL'ler olarak kullanılabilir. PANI su bazlıdır ve bu nedenle organik çözücülerde çözünmez, bu da onu ortagonal çözücü işleme için uygun hale getirir. Islak kimyasal işlem görebilen PANI, işlevselleştirilmiş protonik asitler (kamfor sülfonat) veya anilinin kopolimerleri ve sülfonatlanmış anilin türevleri (PANI:PSS) PEDOT:PSS'ye benzer şekilde protonlanmıştır. Jang ve diğerleri [39] PANI:PSS'nin, PEDOT:PSS'ye kıyasla daha yüksek geçirgenliğe ve daha pürüzsüz bir yüzeye sahip olduğunu, dolayısıyla akabindeki organik katmanlarla uygun temasta olduğunu göstermiştir. Fehse ve diğerleri [39] PANI çözeltisi kullanılarak üretilen çok katmanlı OLED'lerde, verimli taşıyıcı enjeksiyon ve yüksek güç verimleri ile sonuçlanmıştır. Choi ve diğerleri [39], PEDOT/PSS/PFI'daki çalışma işlevine benzer şekilde iş fonksiyonunu artırmak için PANI:PSS'e PFI'yı dahil ettiler.

İdeal PANI:PSS:PFI oranı ile yeşil renkli ışık yayıcı olarak bis(10-hidroksibenzo[h]kinolinato) berilyum (Bebq₂) maksimum dalga boyu 516 nm'de ve maksimum akım verimi 19 cd/A olan floresans bir OLED göstermişlerdir [40], [42]. HTL malzemeleri özellikle küçük moleküllü OLED'lerde sıklıkla kullanılır (Şekil 2.7). Bu katman anottan EML'ye boşluk iletimini hızlandırır. HTL için genellikle p-tipi TPD ve NPB gibi malzemeler kullanılır.



Şekil 2.7: Yaygın olarak kullanılan boşluk taşıma katmanı molekülleri. TPD=N,N-difenil-N,N-bis(3-metilfenil)-1,1bifenil-4,4-diamin; NPB=1,4-bis(1-naftilfenilamino)bifenil.

2.6.6. Işık Yayan Katman (EML)

OLED'in en önemli katmanı, üretilen OLED yapısının emisyon rengini belirleyen organik elektrominesans malzemelerden oluşan ışık yayıcı katmandır. OLED aygıt yapısındaki en belirgin özellik, küçük moleküllü organik materyal ve ışık yayan polimer olan iki elektrominesans materyal kategorisinden oluşan organik katmandır. Organik malzemelerdeki elektronik iletkenlik, konjuge π elektron sistemi olarak adlandırılan karbon atomları arasındaki alternatif tek ve çift bağlardan kaynaklanmaktadır. Bu organik malzemeler sigma (σ) bağıyla bağlı sp² hibritleştirilmiş karbon merkezlerinin omurgalarına sahiptir. Her merkezdeki bir değerlik elektronu, diğer üç σ -bağına dik olan bir pz orbitalinde bulunur. Pz orbitallerinin dambıl şekli, moleküler düzlemde elektron bulutunun üst üste binmesi nedeniyle zayıf etkileşimle π bağlanmasıyla sonuçlanır ve π - π^* geçişi yapar, bu da moleküldeki en küçük elektron uyarımıdır. Konjuge moleküllerin elektriksel özellikleri, konjugasyonun derecesine bağlıdır. Polimerin konjugasyon uzunluğunun artmasıyla, elektron delokalizasyon derecesi artar. Böylece elektronların π bağı

sistemde mobilitesi artırılır. HOMO-LUMO boşluğundaki azalma absorbands spektrumunda kırmızıya kaymanın meydana gelmesine karşılık gelir. EML bir OLED'in çekirdeğidir. Işık yayıcı tabakaya dayanarak OLED aygıtları dört tipte sınıflandırılabilir: Floresans, triplet-triplet floresan (TTF), fosforesans ve termal olarak aktifleştirilmiş gecikmeli floresans (TADF). OLED'lerde kullanılan floresan moleküllerin elektriksel uyarılması üzerine %25 singlet ve %75 triplet olarak sonuçlanır. Floresan OLED'lerde sadece singlet, ~ns (nano saniye) uyarılma ömrü ile ışımsal olarak azalır. TTF durumunda, iki triplet durum bir araya gelerek floresan OLED'lerde iç verimi %25'ten TTF'de %62,5'e kadar ışımsal olarak geliştirir. Singlet emisyon triplet birleşme nedeniyle geciktirildiği için gecikmeli floresan emisyonu olarak adlandırılır. Genel olarak, üçlü durum ışımsız şekilde bozulur.

Ancak fosforesan malzemelerde, İridyum (Ir) ve Platin (Pt) gibi ağır metallerin kullanılması, spin-orbital birleşmesi nedeniyle hem tekli hem de üçlü halde ışık yayılımı sağlar. Bu malzemeler, mikrosaniye (μ s) gibi daha uzun bir ışıma ömrüne sahiptir ve %100 iç kuantum verimi elde edilir. Son zamanlarda, %100 verim elde etmek ve Ir veya Pt gibi ağır metallerin elimine edilmesi için termal olarak aktifleştirilmiş gecikmeli floresan (TADF) malzemeleri kullanılır. Bir TADF kullanmak, bir elektron enjeksiyon malzemesinin ara tabakalarını geliştirerek kullanım ömrünü önemli ölçüde iyileştirir. Aygıt ömrünün mekanizması, termal olarak uyarılmış akımın (TSC) analiz edilmesiyle araştırılmış ve ara katmanın uygulanmasından sonra derin tuzakların sayısında bir azalma gözlenmiştir. Bu çalışma, aygıtın bozulma mekanizmasını azaltmış ve OLED'in ömrünü önemli ölçüde iyileştirmiştir. Işık yayan tabakada kullanılan organik maddeler iki tiptir: Küçük organik moleküller ve konjuge polimerler. Bunlar arasında küçük organik moleküller, organometalik şelatlar, floresan/fosforesan boyalar ve konjuge dendrimerler kullanan olgunlaşmış bir teknolojidir [14].

Küçük organik molekül LED'leri, polimerik LED'e kıyasla daha yüksek parlaklık üretmek için daha düşük sürüş voltajı gerektirse de işleme teknolojisi, vakumda yüksek maliyetli olan termal buharlaşmayı kapsar. Bu nedenle, iletken polimerlerin keşfedilmesinden bu yana büyük çoğunlukla polimer bazlı optoelektronik aygıtların geliştirilmesine yönelinmiştir. OLED'in en önemli katmanı, üretilen OLED yapısının emisyon rengini etkileyen organik elektrominesans malzemelerden oluşan yayıcı katmandır. Işık yayan katman bileşeni, yaygın olarak kullanılan poliflorenlerin dışında, organik moleküllerden oluşur. Bu tür ışık yayıcılar, floresan ve fosforesan

malzemelerdir. Organik yarı iletkenlerde boşluklar genellikle elektronlardan daha hareketlidir. Uyarılmış durumun ayrışması, frekansı görünür bölgede olan emisyonunun eşlik ettiği elektronun enerji seviyelerinin gevşemesine neden olur. Bu ışımanın frekansı, malzemenin bant boşluğuna, yani HOMO ve LUMO arasındaki enerji farkına bağlıdır. Üretilen ışığın rengi, kullanılan organik molekül tipine göre değişebilir. Renkli ekranlar elde etmek için birçok organik katman kullanılır. Üretilen ışığın bir diğer faktörü yoğunluğudur. OLED'e daha fazla akım uygulanırsa, ışık daha parlak görünür. EML tabakası bir veya daha fazla materyalin karışımından da oluşabilir. Konak-konuk (Host-guest) sistemleri küçük molekül OLED (SMOLED) yapımında oldukça yaygın olarak kullanılmasına rağmen, polimerik OLED yapımında EML çoklu monomer birimlerini içeren tek bir polimer biriminden oluşur. Bu tabaka hem boşluk hem de elektron iletme yeteneğine sahiptir. Işık yayıcı tabakaya enjekte olmuş yükler birbirlerine zıt yönde hareket ederler ve sonunda EML'de yeniden birleşirler. Yeniden birleşme enerjisi serbest kalır ve küçük molekül veya polimerik kısım yeniden birleşerek uyarılmış duruma geçer. Uyarılma molekülden moleküle göç edebilir. Sonuçta bazı moleküller veya polimerik kısım enerjiyi foton veya ısı olarak serbest bırakır. Uyarılmış enerji fazlasının foton olarak serbest kalması istenilen bir durumdur. Bu malzemeler genellikle yeniden birleşme bölgesinde yükleri bir araya getirmede kullanılır. Düşük enerjili foton yayılımlarında uyarılmış enerjinin çoğu ısıya dönüşmektedir. Bu nedenle yapıya uygun katkı eklenerek kullanılabilir enerjinin foton olarak serbest kalması sağlanır. Böylece yapıdan elde edilecek olan ışık verimi de artırılmış olmaktadır. OLED'lerde uyarılmanın yaklaşık olarak %25'i singlet durumda ve %75'i triplet durumdadır [10]. Singlet durumdan foton yayılımı (floresans), çoğunlukla floresans katkı tarafından olur. Serbest kalan enerjinin sadece bu formda uygulanabilir olduğuna inanılmaktadır. Bu nedenle iç kuantum verimi (IQE-Internal Quantum Efficiency) OLED'lerde maksimum %25'tir. Organik malzemede triplet durum enerjisi ısı çıkışına neden olmadığı için kayıp enerjidir. Düşük aygıt verimi nedeniyle singlet durumun triplet duruma göre düşük oranda olması OLED'lerin ışık kaynağı olarak uygulamalarının zorlaşmasına neden olmaktadır. Söz konusu nedenlerle, 1998'e kadar triplet durumdan faydalanmak ihmal edilmiştir. Güney California Üniversitesi ve Princeton Üniversitesi araştırmacıları, fosforesan katkı kullanılmasıyla triplet durumundaki enerjinin ışık olarak çalışacak duruma geldiğini göstermişlerdir (fosforesans) [11]. Katkı olarak Ir veya Pt gibi ağır metaller kullanılır ve enerji triplet durumdan katkı (dopant) moleküle transfer edilir.

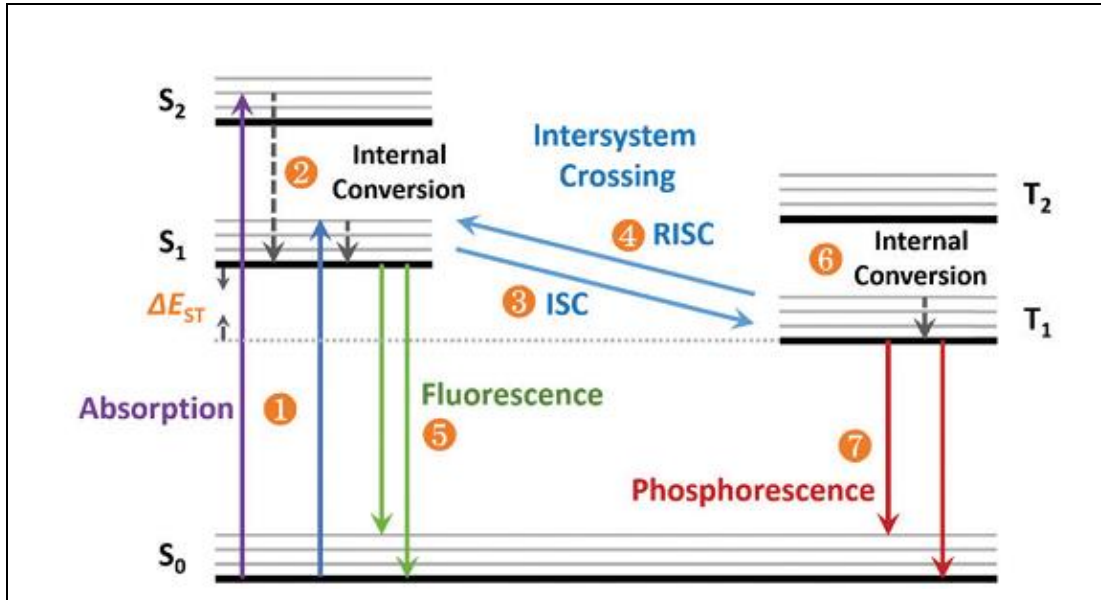
Triplet durumda, sadece uyarılmalardan faydalanılmakla kalınmaz, singletten triplete geçişi engellemeye yardım ederek IQE'yi %100'ün üzerine çıkartır. Son yapılan deneyler, yeşil ve kırmızı fosforesans OLED'lerin yaklaşık %100 IQE ve %19 dış kuantum verimliliğini (EQE) göstermiştir.

2.7. Organik Malzemeler ve Aygıtların Emisyon Mekanizmaları

2.7.1. Floresans, Fosforesans

OLED'lerdeki ışık emisyonu, elektrominesansın bir sonucu olarak gelişmiştir ve ilk defa 1960'ların başından beri, antrasen içinde düşük ömür ve verime sahip olan antrasenlerde gözlenen organik kristallerden üretildiği bilinmektedir. Bundan sonra 1987'de, floresan denilen singlet eksitonlardan yeşil EL kaynağı üretmek için 8-hidroksikinolin alüminyum (Alq_3) floresan molekülleri kullanılarak bir dönüm noktası çalışması geliştirilmiştir. Spin istatistiklerine göre, taşıyıcı rekombinasyonun 1:3 oranında singlet ve triplet eksitonlar üretmesi beklenir, bu da organik EL aygıtlarının iç kuantum verimliliğinin (IQE) teorik sınırlarının floresan malzeme bazlı aygıtlar için %25 olduğu anlamına gelir [20], [21]. Şekil 2.8, floresan, fosforesan ve termal olarak aktive olmuş gecikmeli floresans (TADF) bazlı malzemeler için singlet ve triplet eksiton ışıma mekanizmalarını gösterir. triplet eksitonların eldesi, verimli bir OLED üretmenin başarılı yollarından biridir. Fosforesan malzemeler, organik moleküllerden singlet ve triplet eksitonların karışık etkisiyle %100 IQE ile sonuçlanan ışık üretir. Bu malzemeler floresan malzemelerden yaklaşık dört kat daha etkilidir. Her ne kadar fosforesan maddeler daha önce tartışıldığı gibi iyi verimlilik değerlerine ulaşmak için yaygın olarak kullanılsa da ağır metal komplekslerinin kullanımı nedeniyle maliyeti düşürülemedi. Ayrıca, daha yüksek akım yoğunluklarında uzun triplet bozunma ömrüne sahip bazı fosforesan malzemelerin, triplet-triplet sönmüleme (TTA) nedeniyle aygıtın verimliliğini azaltabildiği rapor edilmiştir. TTA tipi gecikmeli floresana ek olarak, termal olarak aktifleştirilmiş gecikmeli floresan (TADF) olarak adlandırılan ve triplet eksitonları floresan OLED'lerde singlet eksitonlara dönüştürebilen bir yukarı dönüşüm işlemi temsil eden başka bir tür gecikmeli floresan vardır. Alternatif olarak, TADF, T_1 'in ömrü yeterince yüksek ve S_1 ve T_1 arasındaki enerji farkı çok küçük olduğunda, ters sistemler arası geçiş (RISC) [T_1 ila

S_1] sonucunda ortaya çıkan umut verici bir yaklaşım olarak gelişmektedir. Tipik olarak, çoğu organik ışık yayan maddenin en düşük uyarılmış enerjili singlet durumu (S_1) ve en düşük uyarılış enerjili triplet durumu (T_1) arasındaki enerji boşlukları ($\Delta E_{ST}= 0.5$ eV üzerinde) TADF'yi geleneksel floresan aygıtlarda uygulanabilir kılmak için çok büyüktür. Bu tür bir gecikmeli floresan, termal olarak aktive edilmiş ters sistemler arası geçiş (RISC) işlemini desteklemek için gereken dış termal enerjiyi sıcaklığı artırarak sağlamış floresan yoğunluğunun triplet uyarılmış durumdan (T_1) singlet uyarılmış (S_1) duruma dönüştürülebileceği bildirildi (Şekil 2.8) [43]. Böylece yüksek %100 IQE, bu yaklaşımı kullanarak herhangi bir ağır metal bileşen olmadan gerçekleştirilmesinin mümkün olduğu bulunmuştur. Bununla birlikte, ağır metal atomlarından spin-orbit birleşimiyle, organik metal komplekslerinde sistemler arası geçiş hızı (ISC) çarpıcı biçimde artırılabilir ve bu da güçlü oda sıcaklığı fosforesansı (RTP) ile sonuçlanır. Nispeten küçük ΔE_{ST} 'nin yanı sıra, yüksek ışınlı bozulma oranı, aynı zamanda ışık yayan malzemeler için de çok arzu edilir. Bu nedenle, Adachi ve ark. TADF ışık yayıcı tasarım stratejisini, molekülü yüksek oranda bozulmuş π -konjugasyonu ile donatmak için hacimli elektron donör/akseptör kısımlarını bir molekülde ele alarak önermiştir [1], [2], [14], [21], [24], [30], [44], [45].

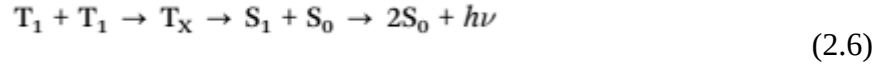


Şekil 2.8: Eksitonların geçiş Süreci; organik moleküllerde Floresan ($1 \rightarrow 2 \rightarrow 5$), fosforesans ($1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 6 \rightarrow 7$) ve termal olarak aktif gecikmeli floresan ($1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 5$). 1: absorpsiyon, 2,6: iç dönüşüm, 3: sistemlerarası geçiş (ISC), 4: tersine çevrilebilir sistemler arası geçiş (RISC), 5: floresans, 7: fosforesans.

2.7.2. Triplet-Triplet Sönümlleme (TTA)

Triplet eksitonlar daha uzun süre yaşayabilir; bu nedenle bimoleküler etkileşimler kolayca oluşabilir. TTA prosesinde, triplet durumunda iki uyarılmış molekülün enerjisi, yüksek singlet durumda enerjileri birleştirilmiş bir molekül elde etmek için orjinal tripletin iki katına yakındır. Daha sonra, üretilen ilave singlet eksitonları, OLED aygıtının ışık çıkışına büyük ölçüde katkıda bulunan, uzun ömürlü bir şekilde DF (gecikmiş floresan) yayabilir (Şekil 2.9.a), [43] .

Genel olarak, bu P tipi (ilk önce piren için gözlemlenir) DF, aşağıdaki iki işlem reaksiyonu ile tarif edilebilir:



T_1 , S_1 ve S_0 sırasıyla en düşük triplet uyarılmış durum, en düşük singlet uyarılmış durum ve temel durumu temsil eder. Bu proseste triplet uyarılmış durumda iki komşu molekül, bir singlet uyarılmış molekül ve temel seviyedeki başka bir molekülü üretmek üzere yeniden birleşir; bu durumda, singlet eksiton enerjisini ışıma olarak serbest bıraktığında uzun ömürlü bir DF gözlenebilir. Bu tür bir sönümlleme, bazen floresans ve fosforesansta aynı anda gözlenebilir.

Bununla birlikte, TTA tarafında üretilen singlet eksitonların verimliliği, yukarı dönüşüm oranına bağlı olarak maksimum %37,5'tir. Bu nedenle, lüminesans için teorik olarak en fazla eksiton kullanımının TTA esaslı OLED'ler için %62,5 olduğu belirtilmiştir [21], [43].

2.7.3. Hibridize Lokal ve Molekül İçi Yük Transferi (HLCT)

Işımasız triplet eksitonların başarılı bir şekilde kullanılması, yüksek enerjili triplet eksitonların HLCT durumunda toplanmasıdır (Şekil 2.9) [43]. S_1 ve T_1 durumlarından daha yüksek olan üst uyarılmış durumda bulunan eksitonlara yüksek enerjili eksitonlar (hot exciton) denir. Bazı durumlarda, bu singlet ve triplet yüksek enerjili eksitonlar arasındaki değişim, HLCT durumunda RISC yoluyla da gerçekleşebilir. Bu şekilde, tüm ışımasız triplet eksitonlar, OLED aygıtlarının iç kuantum verimliliğini artırabilen ışık yayıcı singlet eksitonlara dönüştürülebilir. HLCT malzemelerini tasarlamak için

molekölün ideal olarak elektron donör (D) ve elektron akseptör (A) birimlerini içermesi gerektiği önerilmiştir. Daha kararlı bir durum elde etmek için, molekül geometrisini D ve A parçaları arasında dik açıyla ayarlamalı ve bükmelidir. Bu durumda tüm molekülün konjugasyonu zayıflatacağından, bazı malzemeler HLCT durumu gösterir ve bu iki durumun oranı büküm açısına bağlıdır. Yük aktarımı (CT) durumu, yüksek enerjili triplet eksitonların RISC işlemini artıran eksitonların zayıf bağlanma enerjisine sahipken, Lokal uyarılmış (LE) durumu yüksek verimli floresans emisyonu sağlar. Aslında, HLCT durumu LE ve CT durumlarının bir karışımı değildir, farklı polar çözücüler içinde, maddenin floresans ömrünün tek bir üstel tarafından doğrulandığı saf bir uyarılmış durumdur. Moleküler dipol momenti, düşük polariteli solventlerde yavaş bir düşüş ve HLCT durumunun bir özelliği olan yüksek polariteli solventlerde hızlı bir artış sergiler. Teorik olarak, lüminesans olmayan triplet eksitonların tümü RISC yoluyla singletlere transfer edildiğinde, bir HLCT aygıtı %100 eksitona kullanım etkinliğine ulaşabilir.

Bununla birlikte ne DF ne de HLCT aygıtlarında %25'lik siglet eksitonların oranlarının dağılımı doğrudan gözlenebilir. Ayrıca, yüksek enerjili uyarılmış seviyede yüksek enerjili eksitonlar içeren önerilen RISC süreci yalnızca dolaylı deneysel kanıtlarla sonuçlanmıştır. Öte yandan, Kasha'nın kuralına göre, uyarılmış moleküllerin çoğu en üst uyarılmış seviye yerine S_1 veya T_1 durumlarında bulunmayı tercih etme eğilimindedir. Bu nedenle, yüksek enerjili triplet eksitonların T_1 durumuna iç dönüşüm işleminin HLCT moleküllerinde bloke edilmesi kafa karıştırıcıdır. HLCT uyarılmış durumlu bir yapıya sahip bir moleküler sistemin yapısı ve sentezi çok zordur [21], [43].

2.7.4. Termal Olarak Aktifleştirilmiş Gecikmeli Floresan (TADF)

RISC işlemini içeren triplet eksitonların eldesi için en umut verici ve etkili yaklaşım, TADF yayıcıların kullanılmasıdır (Şekil 2.9), [43]. Yukarıda bahsedildiği gibi, RISC işleminin T_1 'den S_1 durumuna endotermik yukarı dönüşümü, S_1 ve T_1 durumları arasındaki enerji aralığı (ΔE_{ST}) küçük olduğunda ve T_1 eksitonlarının ömrü yeterince uzun olduğunda termal olarak aktif hale getirilebilir. RISC dönüşümü, PF olarak tam spektral dağılımla ancak çok daha uzun bozulma süresinde emisyonla sonuçlanacaktır. HLCT işleminin aksine, termal olarak aktif hale getirilmiş RISC işlemine dahil olan triplet eksitonlar, Kasha'nın kuralına göre, ortak organik

mimarisinin tasarımı ve optimizasyonu yüksek verimli ve kararlı OLED'ler elde etmenin anahtar yollarından biridir; dolayısıyla, yük aktarımını arttırmak, yük enjeksiyonunu arttırmak ve aynı zamanda radyasyon rekombinasyonunu kolaylaştırmak için çeşitli stratejiler sunulmuştur. OLED'in elektrik mühendisliği, esasen OLED aygıtlarında verimli taşıyıcıların verimli enjeksiyonu ve taşınması için tasarım ve elektron-boşluk dengesinin tasarımıdır [47].

2.8.1. Yük Enjeksiyon ve Mobilite Mekanizması

Organik malzemelerde elektron ve boşluk taşıma çalışması, organik kristallerin yarı iletken doğası, foto iletkenliği ve elektron ve boşluk hareketliliklerinin ilk kez bu sistemlerde incelendiği 60 yıl öncesine dayanan uzun bir geçmişe sahiptir. Organik yarıiletkenlerde, yük taşıyıcıları zayıf moleküller arası Van der Waals kuvveti nedeniyle lokalize olduğunda, ortalama serbest yol örgü (lattice) sabitinden daha uzun değildir. Bu nedenle, bant modeli uygulanamaz. Bunun yerine, böyle bir sistem için baskın taşıma mekanizması polaron hoptamasıdır. Bu modelde, elektronlar ve fononlar arasındaki molekül içi bağlanma moleküller arası etkileşimden çok daha güçlüdür, bu da serbest bir yükün hareketiyle indüklenen çevre örgü polarizasyonuna veya bozulmasına yol açar.

Yük taşıyıcı (yani, elektron veya boşluk) organik katı içinde yavaşça hareket ettiğinde, örgünün deformasyonunu onunla birlikte taşır. Bir yük taşıyıcının ve yüke eşlik eden ortaya çıkan örgü polarizasyonunun kombinasyonu, polaron adı verilen bir kuasipartikül oluşturur. Polaronlar iyi konjuge malzemelerdir. Örgü polarizasyon nedeniyle yeni bir denge durumuna gevşer. Bu yeni konfigürasyon polaron için potansiyel bir kuyu haline gelir. Böylece, polaronun hareketi sınırlanır ve hareketliliği azaltılır. Yük taşıyıcının taşınması, bu durumda, polaronun bir molekülden komşu bir moleküle "sıçramasını veya hoptamasını" gerektirir. Sonuçta organik malzeme içine taşıyıcı enjeksiyonu termiyonik emisyon, Fowler-Nordheim (FN) tünelleme ve hoptama mekanizmasıyla gerçekleşmektedir. Genel ve pertürbatif mikroskopik modellere göre, toplam hareketlilik iki katkının toplamı olarak bir yaklaşımla ifade edilebilir:

$$\mu = \mu_{\text{tun}} + \mu_{\text{hop}} \quad (2.7)$$

Burada, ilk terim elektron tünellemesinden (uyumlu elektron transferi) kaynaklanır ve düşük sıcaklıklarda taşınmaya hakimdir; ikinci terim hoplama hareketi (tutarsız elektron transferi) ile ilgilidir ve daha yüksek sıcaklıklarda baskın hale gelir [48], [49].

Organik yarı iletkenlerde yük enjeksiyonu ve mobilitesi organik aygıtların performansını belirleyen önemli bir özelliktir. Bu nedenle, araştırmak için birçok deneysel teknik ve teorik modelleme geliştirilmiştir. Teorik tahminleri doğrulamak için, yük taşıyıcı hareketliliğinin sıcaklığa, elektrik alanına ve tabaka kalınlığına bağımlılığını içeren sistematik bir dizi deneysel yük taşıma verisi gereklidir. Ayrıca yük taşıma, dışsal safsızlıkların varlığından kaynaklanan yük yakalamadan büyük ölçüde etkilenebilir ve bu da teorik tahminler ve deneysel veriler arasında büyük sapmalara neden olabilir [50]–[55]. En sık başvuru Time of Flight (TOF), Charge Extraction by Linearly Increasing Voltage (CELIV), Space Charge Limited Current (SCLC) ve Organic Field Effect Transistor Configuration (OFET) yöntemleridir. Mobilite büyük ölçüde bir malzemenin doğasına, yapısına ve saflığına bağlıdır. Bir yarı iletkenin iletkenliği, baskın yük taşıyıcının hareketliliği ile belirlenir.

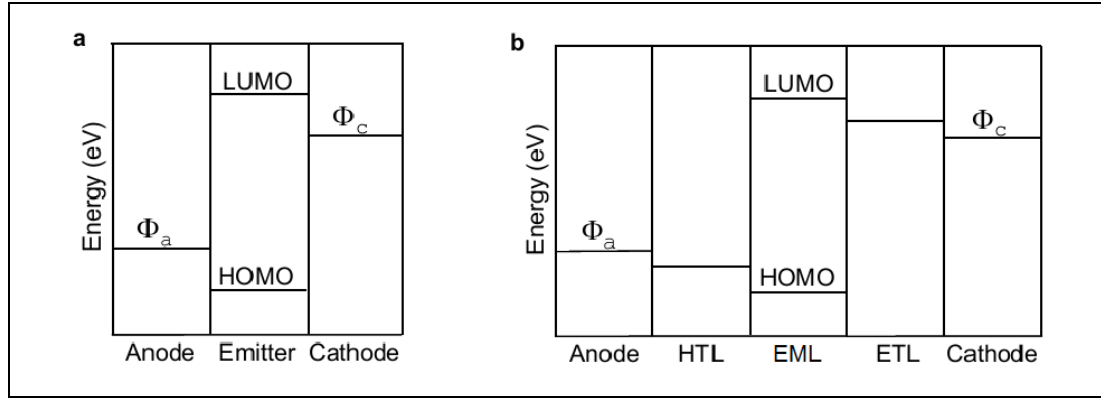
Genellikle konjuge malzemelerde boşluk mobilitesi elektron mobilitelerinden daha yüksektir. Malzemeler eşit elektron ve boşluk mobilitelerine sahipse ambipolar malzeme olarak adlandırılır [56]. Mobilite iki elektrot arasında bir organik tabakanın sandviç haline getirilmesiyle inşa edilen OLED'in elektriksel özelliklerinden de elde edilebilir. Elektrotların seçimi genellikle düşük voltajda sadece elektronlar veya boşluklar enjekte edilecek şekilde yapılır. Böylelikle, diyodun J-V karakteristiği düşük gerilim değerlerinde omik ve enjeksiyon sınırlı davranış göstermektedir.

Bu tür davranış, uzay yükü sınırlı akımın (SCLC) karakteristiğidir. Elektrostatik potansiyelleri ek yüklerin enjeksiyonunu önlediğinden, enjekte edilen yüklerin sayısı maksimuma ulaştığında elde edilen akıma karşılık gelir. Tabakalarda ayrık tuzak durumlarının varlığı düşünüldüğünde uyarlanmış SCLC ilişkisi eşitlik (2.8)'deki gibi verilmektedir;

$$J=9/8 \epsilon_0 \epsilon_r \mu (V^2/L^3) \quad (2.8)$$

Burada μ mobilite, ϵ_0 ve ϵ_r sırasıyla uzay ve malzemenin dielektrik sabiti, V uygulanan gerilim, L film kalınlığıdır. Güçlü enjeksiyona bağlı olarak Fermi enerji seviyelerindeki lokal artışa ve HOMO-LUMO seviyelerinin dağınık dağılımı düşük enerji seviyelerinde yük hareketsizliğine sebep olabilmektedir [56], [57].

Şekil 2.10.a'da tarif edilen tek katmanlı aygıtta, organik yayıcı katmanın (EML) yüksek kuantum verimliliğini ve ayrıca iyi boşluk-elektron enjeksiyonu ve mobilitelerini koruyabilmesi gerekir [1]. Çoğu malzeme bu talebi karşılayamadığından, yük enjeksiyonunu ve mobilitayı iyileştirmek için çok katmanlı aygıtlar tasarlanmıştır. Aslında, yük enjeksiyonu ve taşınması, çalışma voltajını ve parlaklık verimliliğini belirlemede sınırlayıcı faktörlerdir. Genel olarak, bir OLED'in verimliliği yük dengesi, eksitonların ışınlı bozunması ve ışık elde edilmesi ile belirlenir. OLED'lerde boşluk akımı enjeksiyonla sınırlıdır ve elektron akımı metal-organik etkileşimlerden kaynaklanan tuzakların varlığından güçlü bir şekilde etkilenir. Taşıyıcı enjeksiyonunu arttırmak için, etkili bir şekilde elektron enjekte eden katot malzemelerinin seçimi ve uygun anot yüzey işlemlerinin yapılması büyük önem taşımaktadır.



Şekil 2.10: a) Tek katmanlı OLED ve b) HTL, EML ve ETL katmanlarından oluşan çok katmanlı bir OLED'in enerji seviyesi diyagramları.

Verimli elektrominesans aygıtların yapımında kritik faktörler boşluk ve elektron enjeksiyonunun önündeki engellerdir. HOMO ile anot çalışma fonksiyonu (Φ_A) veya LUMO ile katot çalışma fonksiyonu (Φ_C) arasındaki enerjide büyük bir uyumsuzluk varsa, yük enjeksiyonu zayıf olacaktır. Işık yayıcı katman ve elektrot arasında iyi bir boşluk veya elektron ilgisi olan bir katmanın eklenmesi, enerji bariyerinin enjeksiyonunu azaltır (Şekil 2.10.b) [1].

OLED'lerde yük enjeksiyon bariyerleri iyi ayarlanarak dış kuantum verimliliklerinde ve parlaklıkta iyi sonuçlar elde edilmiştir. Bu, OLED'lerde yük enjeksiyonu ve transferinin iyileştirilmesi ve kontrol edilmesi ayrı elektron taşıma malzemeleri (ETM'ler) ve boşluk taşıma malzemeleri (HTM'ler) kullanılarak başarılmıştır. Işık yayıcı katmana ek olarak bir veya daha fazla yük taşıma malzemesi

katmanının eklenmesi, OLED'lerde yük enjeksiyonunu, taşınmasını ve rekombinasyonunu kontrol etmek için güçlü bir yöntemdir [1]. Bir p-tipi ışık yayıcı iki katmanlı OLED konfigürasyonunda bir ETL'nin varlığı, sadece elektron enjeksiyonu için engeli düşürmekle kalmaz, aynı zamanda ETM'lerin iyonlaşma potansiyelleri genellikle büyük olduğu için boşlukları bloke etmeye de yarar. Çoğu ışık yayıcı organik yarı iletkenlerde boşluk hareketliliği, elektron hareketliliğinden daha büyük olduğundan, ETM'deki elektron hareketliliği boşluktan daha büyük ve bant kaymasından dolayı ETL'nin OLED'deki boşluk akımını, önemli ölçüde azaltabilir. Benzer şekilde, alüminyum kinolat (Alq_3) veya polikinolin gibi n tipi bir ışık yayıcı ile HTL'nin bir araya getirilmesi OLED performansını önemli ölçüde artırabilir. HTL boşluk enjeksiyonunu kolaylaştırır ve elektronları bloke eder [1], [2], [24].

2.8.2. Işık Yayan Katmanın Katkılanması (Doplama)

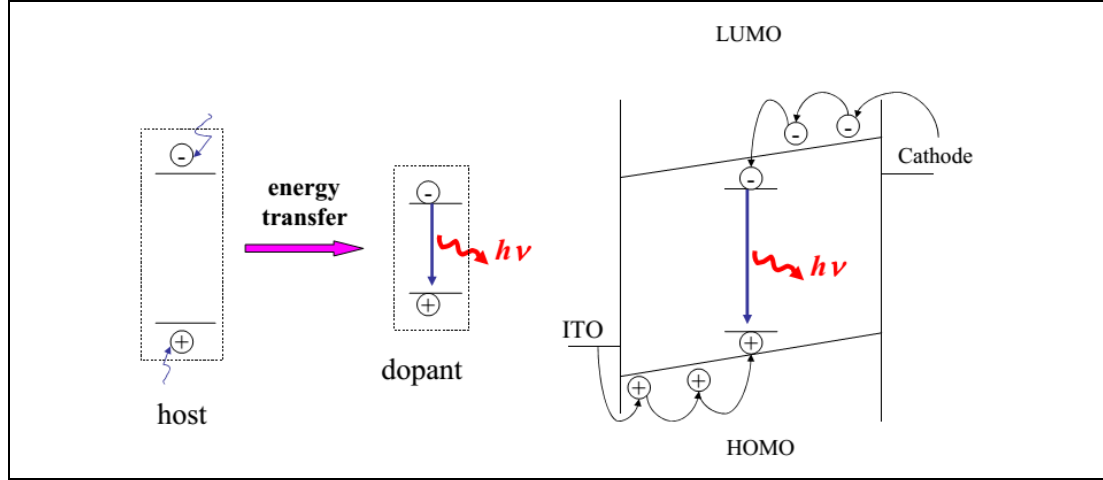
OLED aygıt performansındaki ilerleme malzemelerin modifikasyonu ile de sağlanabilir. HOMO değerlik bandı (VB) ve LUMO iletim bandı (CB) arasındaki genişlik malzemenin elektriksel özelliklerini ve rengini belirler. Katkılama, ışığın sönmelenmesini azaltmak, emisyon rengini iyi ayarlamak, aygıt verimini ve kararlılığını artırmak için yapılır [45]. Bir malzemeye elektronların eklenmesi veya çıkarılması yöntemiyle katkılandığında, delokalize orbitallerdeki elektronlar, yüksek mobilitelere sahiptir. Böylece, konjuge p-orbitaller tek boyutlu bir elektronik bant oluşturur ve bu banttaki elektronlar hareketli hale gelir. Dolayısıyla, bu konjuge organik materyaller elektrolüminesans gösterir. Şekil 2.11'de host ve dopant arasında gerçekleşen enerji transferi gösterilmektedir. Karzazi ve diğ.[58] metalin organik elektron taşıma katmanına katlanmasıyla bu tür bir gelişme yaşamışlardır. Katkılanmamış taşıyıcı katmanlar omik kayıpları ve sürüş akımını artıran daha düşük taşıyıcı yoğunluğuna yol açarken, katkılı taşıma katmanları tünelleme yoluyla verimli yük enjeksiyonunu mümkün kılarak kontaklarda dar alan yük bölgeleri oluşturur. Çok ince filmler sayesinde büyük kayıplar azaltılırken, proses kararlılığı dezavantajı ortaya çıkar. Fermi seviyeyi kontrol etmek için organik yarıiletkenlerin elektriksel katkılanması henüz başlangıç aşamasındadır.

Çeşitli büyüklüklerde katkılanmış katmanların iletkenliğindeki artmayla birlikte, son zamanlarda hem n hem de p tipi katkılı maddelerin geliştirilmesi verimlilik ve kararlılığın iyileştirilmesine yol açmıştır. Ayrıca, bu katkılar organik katmanlar ve

metal elektrotlar arasında voltaj kayıplarına neden olan yarı ohmik kontaklara olanak sağlar. P-tipi katkılar en yüksek eşleşmiş moleküler orbitalden (HOMO) elektronları çıkarmakta iken n-tipi katkılı inorganikler elektronları en düşük eşleşmemiş moleküler orbitale (LUMO) vermek zorundadır, böylece boşluklar oluşmaktadır. Organik malzemelerde verimli p-tipi katkılama mümkündür; bununla birlikte, n-tipi katkılama da aygıtın dengesi için önemlidir. Standart organik yarı iletkenlerin LUMO enerji seviyesine varmak için, yeterince yüksek enerji seviyeleri ile kararlılığı birleştiren bir molekül olmadığından n-tipi katkılama oldukça komplekstir.

Yapılan araştırmalar sonucunda ışık yayan tabakaya kolaylıkla karışabilen en etkili katkı maddelerinden birinin lityum (Li) olduğu tespit edilmiştir. Böylece metal iyonu sönümleme etkisini tetikler. Uzun vadeli bir çalışmada, mevcut verimlilik ve dayanıklılığın önemli ölçüde azaldığı belirtilmiştir. Lee ve diğ. [39] Sezyum (Cs) iyon katkı maddesinin 4,4-bis(5-fenil-[1, 3,4]oksadiazol-2-il)-2,2-dinaftil-bifenil (bis-OXD) içerisindeki etkisini bildirmiştir. ETL'deki katkı maddesi olarak Cs, metal iyon difüzyonunun etkileri azaltılmış ve uzun süreli bir işlemde söndürme etkileri engellenmiştir. Sürüş voltajındaki bir azalmanın yanı sıra, daha iyi yük dengesi nedeniyle daha yüksek akım verimi elde edilmiştir. Ayrıca, ETL'deki Cs takviyesi, yüksek ısı kararlılık, ışık yayan tabaka ile iyi enerji uyumu sağlamış ve dolayısıyla aygıtların ömrünü uzattığı gözlenmiştir. Katkılama ile verimliliğin artırılmasının yanı sıra, enerji transferi mekanizması ile hem floresans hem de fosforesan moleküllerinde renk ayarlama gerçekleştirilebilir. Förster enerji transferinin sadece floresan molekülünde dipol-dipol eşleşmesi ile katkıya konakçı (host) enerji transferi ile gerçekleştiği bulunmuştur. Förster enerji transferi ve Dexter enerji transferi, fosforesans molekülündeki katkı emisyonudur. Dexter enerji aktarım mekanizmasında, enerji aktarımı eksiton hoplama mekanizmasıyla olur. Förster enerji transferi, katkı ve donör (host) eksiton arasındaki coulomb etkileşimidir. Yani, bir molekülden (donör) başka bir moleküle (akseptör) ışımasız dipol-dipol etkileşimi sonucunda aktarılan enerji transferidir. Dipol-dipol etkileşimi nedeniyle Förster enerji transferinde elektronların spinleri korunur. Bu nedenle konak-konuk (host-guest) arasında triplet geçişi Förster enerji transfer mekanizmasında yasaktır. Uzun mesafede daha hızlı gerçekleştiği için, konak-konuk sistemlerinde ve özellikle düşük katkılandırma oranlarında Förster transferi daha baskındır. Dexter enerji transferi ise, katkı ve host eksiton arasındaki bir elektron değişimi ilişkisidir. Birbirlerine oldukça yakın olan moleküller arasındaki elektron takasına dayalı süreçler Dexter transferi

olarak adlandırılır. Dexter transferinin gerçekleşebilmesi için moleküllerin moleküler orbitallerinin örtüşmesi gerekmektedir. Bu nedenle bu transfer 1 nm'nin altındaki kısa mesafelerde gerçekleşebilmektedir [2], [19], [45], [59].

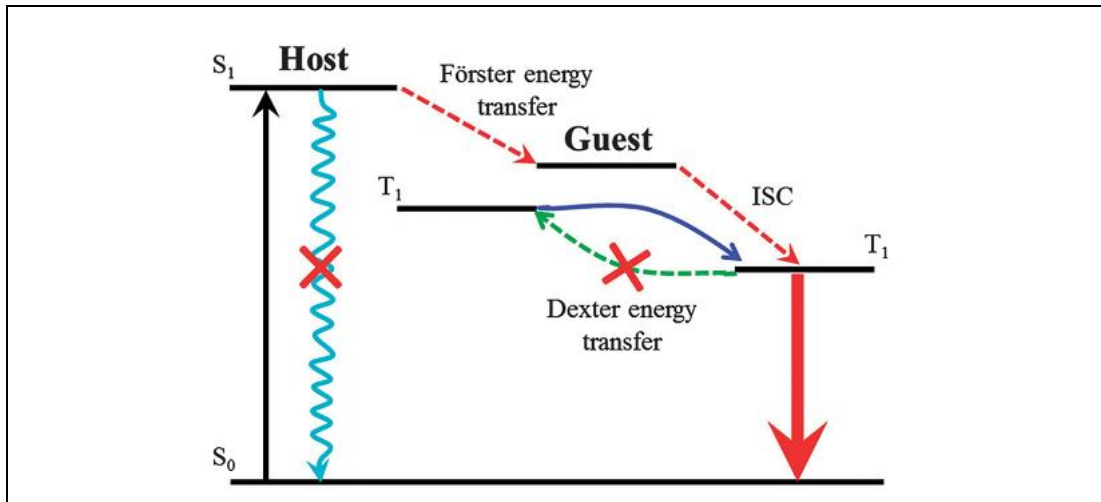


Şekil 2.11: EML’de enerji transferi.

2.8.3. Konak-Konuk (Host- Guest) Sistemi

Tek malzeme esaslı bir fonksiyonel katman yerine, OLED'lerin ışık yayıcı katmanı kompleks konak-konuk sistemi içerir. İyi konakçı malzemelerin gereksinimleri kararlı film morfolojisi, yüksek triplet enerji, iki kutuplu yük taşıma özellikleri, çözücülerde iyi çözünürlük ve yüksek cam geçiş sıcaklığıdır. Konuk-konak sistemi içerisinde, ışıma kuantum veriminide etkileyici bir faktör olmalıdır. Boya katkılı OLED aygıtlarda ilk enerji transferi ve ikinci yük transferi olmak üzere iki temel husus göz önünde bulundurulmalıdır. Şekil 2.12'de gösterildiği gibi, modifiye Jablonski diyagramı kullanılarak tasarlanan tekli ve üçlü eksitonlar için çeşitli olası enerji transfer mekanizmaları çok yüksek verimli OLED'ler elde etmek için ideal olabilir. Uyarılmış bir moleküldeki enerji transferi, aynı veya farklı organik katmanların komşu moleküllerine yayılmayan geçişler yoluyla da gerçekleşebilir. Bununla birlikte, tripletler Dexter enerji transferiyle (elektron değişimi yoluyla) enerji aktarma kabiliyetine sahipken, konakta oluşturulan singlet, misafire Förster enerji transferiyle (uzun menzilli dipol-dipol etkileşimleriyle) aktarılır (Şekil 2.12) [21]. Günümüzde Förster enerji transferinin Dexter enerji transferinden etkili olduğu anlaşılmaktadır. Araştırmacılar ayrıca, konuk üzerinde sınırlandırılmış konakların veya triplet

eksitonların ışımasız bozunmasından eksitonların azalmasının, %100'lük bir IQE için çok önemli olduğunu bulmuşlardır. Bu konuk-konak enerji transferinin yanı sıra, enerji diyagramına göre uygun katkı seçildiğinde, verimliliklerini önemli ölçüde artırabilen, doğrudan misafir moleküller üzerinde eksitonlar oluşturulabilir. Oksadiazol türevleri, dengeli bir taşıyıcı yük enjeksiyonu sağlamak için elektron taşıma katmanı olarak kullanılır. Aslında, oksadiazol poli[2-metoksi-5-(2'-etilheksiloksi)-1,4-fenilenevinilen] MEH-PPV (EML) ile harmanlanır, burada elektrik iletiminde boşluklar baskındır. Tek bir tabaka oluşturan harmanlanmış aygıtın iki tabakalı aygıtla kıyasla daha düşük bir açma voltajına sahip olmasına rağmen, harmanlanmış tabaka aygıtının harici kuantum verimi çift tabaka aygıtına göre daha düşüktür. Tripathi ve diğ. empedans spektroskopisi yardımı ile karıştırılan Siyano Polifenilen Vinilen (CN-PPV) ve MEH-PPV spin kaplı filmin elektriksel özelliklerini araştırdı. Al/MEH-PPV:P3OT/ITO yapısına sahip kırmızı polimer ışık yayan diyot, yayıcı tabaka olarak poli (3-oktiltiyofen) (P3OT) ve poli [2-metoksi-5-(2'-etilheksiloksi)-1,4-fenilenevinilen] (MEH-PPV) karışımı hazırlandı. P3OT molekülünden MEH-PPV'ye verimli Förster enerji transferi, daha iyi kırmızı ışık yayılmasına neden oldu. Benzer şekilde, pol(metil metakrilat) (PMMA), polistiren (PS) ve polivinilpirrolidon (PVP) vb. moleküller ile MEH-PPV kullanılarak polimer karışımlarının elektrolüminesansa iyileştirme sağladığı ile ilgili sayısız rapor üretilmiştir [2], [19], [21], [59].



Şekil 2.12: Etkin konak-konuk (host-guest) enerji aktarma yolu.

2.9. OLED Fabrikasyonu ve Fabrikasyon Teknikleri

Polimer bazlı OLED'ler, mükemmel film oluşturma özellikleri ve spin kaplama veya mürekkep püskürtmeli baskı gibi basit, ekonomik olarak uygulanabilir kaplama teknikleri sayesinde büyük yüzeyler üzerinde kullanım kolaylıkları nedeniyle ilgi çekicidir. Küçük molekülü emisyon maddeleri tipik olarak, geniş alanlar için zor olan ve maliyet etkin olmayan vakum biriktirme yoluyla ince filmler halinde kaplanır. OLED'lerin imalatının ana kısmı organik katmanları substrata uygulamaktır. Bu beş şekilde yapılabilir [1],[2].

2.9.1. Vakum Biriktirme veya Vakumlu Termal Buharlaştırma (VTE)

Bu yöntem genellikle küçük molekülleri biriktirmek için kullanılır. Buharlaştırılabilen küçük moleküler ağırlığa sahip ve termal dayanımı yüksek olan materyaller için oldukça kullanışlı bir yöntemdir. Bir vakum odasında (10^{-5} - 10^{-7} torr) organik moleküller buharlaştırılır ve soğutulmuş substratlar üzerinde ince filmler halinde yoğunlaşmaya bırakılır. Isıtma yöntemi karmaşık olduğundan ve parametrelerin kesinliği çok doğru olduğundan, bu yöntem daha pahalıdır ve geniş alanlı aygıtlar için diğer işleme tekniklerinden daha sınırlı kullanılır. Vakumlu biriktirme, ince polimer filmleri oluşturmak için uygun bir yöntem değildir. Bununla birlikte, polimer bazlı aygıtların aksine, vakum biriktirme işlemi, çok iyi kontrol edilen, homojen filmlerin oluşumunu ve çok karmaşık çok katmanlı yapıların oluşturulmasını sağlar. Katman tasarımıdaki bu yüksek esneklik, farklı yük taşıma ve yük bloklama katmanlarının oluşmasını sağlar, küçük molekülü OLED'lerin yüksek verimlerinin ana nedeni de bu avantajlardır.

2.9.2. Organik Buhar Fazı Biriktirme (OVPD)

Bu, düşük bir maliyetle gerçekleştirilebilen verimli bir tekniktir. Düşük basınçlı, sıcak duvarlı bir reaktör odasında, bir taşıyıcı gaz, buharlaştırılmış organik molekülleri soğutulmuş substratlar üzerine taşır, burada ince filmlerde yoğunlaşır. Taşıyıcı gaz kullanılması verimliliği artırır ve OLED yapım maliyetini düşürür.

2.9.3. Mürekkep Püskürtmeli Baskı (İnk-jet Printer)

Bu en ucuz ve en sık kullanılan tekniktir. İnkjet teknolojisi oldukça verimlidir ve OLED üretiminin maliyetini büyük ölçüde düşürür ve OLED'lerin büyük TV ekranları ve elektronik reklam panoları gibi büyük ekranlar için çok büyük filmlere basılmasını sağlar. Bu yöntem, organik tabakaların alt tabakalara püskürtüldüğü kağıt baskı mekanizması ile aynıdır. Mürekkep püskürtmeli baskı belirlenmiş miktardaki malzemeyi, belli konumda ve istenen şekilde yerleştirmek için kullanılan bir kaplama tekniğidir. Malzeme israfının yok denecek kadar az olması, alttaban seçenek genişliği (plastik, cam, seramik, metal), litografi gerektirmez, proses sayısında ve üretim maliyetinde büyük oranda azalma sağlanması, farklı malzemelerin aynı yüzeye uygulanabilir olması , vakum sistemlerine göre daha ucuz ve alttaban ve/veya çözelti ısıtılabilir olması bu yöntemin avantajları arasındadır [60].

2.9.4. Transfer Baskı

Bu, verimli koşullar altında çok sayıda paralel OLED ve aktif matris OLED (AMOLED) aygıtı monte etme özelliğine sahip yeni ortaya çıkan bir teknolojidir. Transfer baskı, genellikle cam olan aygıt yüzeylerinde hizalama işaretleri oluşturmak için standart metal biriktirme, fotolitografi ve dağlama işlemlerinden yararlanır. İnce polimer yapışkan tabakalar, partiküllere ve yüzey kusurlarına karşı direnci arttırmak için uygulanır. Anot katmanını alt elektrot oluşturmak için aygıtın arka paneline uygulanır. OLED katmanları daha sonra geleneksel buhar biriktirme işlemleri kullanılarak anot katmanına uygulanır ve bir iletken metal elektrot katmanı ile kaplanır. Transfer baskı şu anda 500mm x 400mm'ye kadar hedef yüzeylere baskı yapabilmektedir. Büyük OLED/AMOLED ekranların üretimi için transfer baskısının ortak bir işlem haline gelmesi için bu boyut sınırında genişleme gerekmektedir.

2.9.5. Çözeltiden İşleme-Dönel Kaplama Tekniği

OLED malzemelerini film haline getirmek için kullanılacak teknik öncelikle malzemeye ve uygulama alanına göre değişir. Genelde laboratuvar çapındaki arge çalışmalarında en çok kullanılan yöntem spin coating yani dönel kaplama yöntemidir. Burada vakumla sabitleştirilmiş alttaban üzerine çözelti yayılacak şekilde dökülür ve

belirli hızda dönme ile, çözeltinin büyük kısmı atılır ve yüzeyde belli kalınlıkta film oluşur. Bu yöntemin kullanılabilmesi için homojen bir polimer çözeltisi hazırlanmalı ve anot üzerine kaplanan film polimerin dekompoze olmayacağı bir sıcaklık aralığında (genellikle $150 \leq T \leq 250$ °C) çözücüsünden uzaklaştırmak için kurutulmalıdır. Bu yöntemin birçok dezavantajı vardır, yüzey tek bir renk malzeme ile kaplanır, alt katmanın çözülmesi gibi nedenlerden ötürü farklı renkler kaplanamaz, yüzeydeki toz gibi defektlere çok hassastır, çözeltinin büyük bir kısmı atıldığı için pahalı bir yöntemdir.

2.10. OLED Uygulamaları

Organik ışık yayan malzemeler esnek elektronik aygıtlar için bir alan açtı. Polimer folyo substrat materyalleri oldukça esnek, ucuzdur ve rulodan ruloya proses ile işlenebilir, böylece büyük ölçekli üretim teknolojisi sağlanır. OLED'ler benzersiz ve özgün özelliklere sahip olduklarından, geliştirilmiş performans sunan mevcut yeni bir ekran teknolojisi oluştururlar. OLED'ler, televizyon ekranları, bilgisayar monitörleri, cep telefonları gibi taşınabilir sistemler, araba radyoları, dijital kameralar, araba aydınlatması vb) aygıtlarda dijital ekranlar oluşturmak için kullanılır. Böylece, OLED'lerin uygulaması iki ana akışta (i) ekran uygulamaları ve (ii) aydınlatma uygulamaları olarak sınıflandırılabilir [1], [2], [7].

2.10.1. Ekran Teknolojisinde OLED

Son 15 yılda, birkaç OLED ekranının tamamen geliştirildiği belirtilmiştir. OLED ekran teknolojisine artan ilgi, devrim niteliğinde bir değişim getirdi. Son birkaç on yılda, OLED'ler ışık kaynağında, son görüntüleme uygulamaları için muazzam bir potansiyele sahip, kabul görmüş eşsiz bir alan haline geldi. OLED'lerin ekran değerleri aşağıdaki gibidir [2].

2.10.1.1.Yüksek Çözünürlük

Görüntüler, piksel olarak adlandırılan ayrı görüntü öğelerinden oluşur. Genel olarak, ekranın çözünürlüğü inç başına Piksel (Ppi) cinsinden tanımlanır. Ppi yükseldikçe piksel çözünürlüğü artar, net görüntü elde edilir. Bu nedenle, yüksek

Çözünürlük yoğunluğu tüm ileri teknoloji ekran sistemlerinin önemli bir gereksinimi haline gelmiştir. OLED'de her piksel, spektrumdaki her rengi üretmek için birlikte çalışan kırmızı, yeşil ve mavi eleman içerir. Bu nedenle, renk bilgisi OLED'lerde diğer ekran teknolojisine göre daha zengin, daha derin ve gerçekçidir. Ancak RGB'nin çözünürlüğü ince çizgi gölge maskesinin fiziksel boyutları ile sınırlıdır. Bu nedenle, akıllı telefonlarda bildirilen etkili RGB OLED özünürlüğü 500ppi'dir.

PenT ile RGB alt piksel matris şeması olarak adlandırılan diyafram ayarı, mavi alt pikselin kırmızı ve yeşil olanlara göre daha büyük olduğu OLED'lerde yüksek çözünürlük elde etmek için kullanılır. Yukarıda belirtilen yöntemlerin yanı sıra, lazer ablasyonu, elektrospreyleme gibi çeşitli teknikler, geliştirilmiş çözünürlük için kullanılan adaylardır.

2.10.1.2.Daha Geniş Görüş Açısı

Çoklu görüntüleme uygulaması için geniş yatık açılar elde etmek gerekir. Bu açıdan OLED, ayrı ayrı piksel elemanından gelen eşit ışıklandırma nedeniyle mükemmel bir yan görüş açısı sergiler. LED ve LCD'lerde parlaklık filminin arka ışıktaki ve kenarda çıkarılması, ışıklandırma, görüntü netliğini bozan görüntüleme açısını artırabilir.

2.10.1.3.Resim Kalitesi

OLED'ler kendi renk piksellerine (kendiliğinden yayılan) sahip olduklarından, daha derin siyah ve daha geniş renk gamı üretebilirler. Daha derin bir siyah renk üretmek, daha fazla renk patlamasıyla daha derin bir resim oluşturmak için renk kontrastını artırır. “Delme” tekniğı, katot ışınlı tüpte (CRT), yüksek parlaklıklı nokta elde etmek için kullanılmıştır. OLED'lerde de aynı prensip uygulanır. Resim kalitesini saptamadaki bir sonraki parametre parlaklık seviyeleridir. Üretilen parlaklık ve beyaz tepe noktaları, piksel boyutu ve organik madde doğası nedeniyle OLED'lerde sınırlıdır. LED ve LCD'lerde arka ışığın kullanılmasından dolayı OLED'lere kıyasla daha yüksek parlaklığa sahiptirler. OLED'lerin kendi kendine yayılan özelliğı, ekran düzgünlüğü ile sonuçlanan ışık yayılması gerçeğine atfedilmiştir. En derin siyah, en iyi kontrast, görüntü derinliğı, daha yüksek parlaklık ve mükemmel yan açılı görüş açısı OLED'i ekran teknolojisinde daha iyi bir aday yapmaktadır.

2.10.1.4.Hafiflik

Tek LED ampuller kullanmak yerine (ağır metallerle yüklü yarı iletkenler (GaAs)), OLED ekran hafif, doğaya atfedilen ince, ışık yayan organik filmler kullanır. Ek olarak, OLED'ler LED arka ışığını sürmek için kullanılan elektronik devrelere ihtiyaç duymazlar. Çünkü organik ince filmler kendiliğinden yayılan ince tabakalardır ve ayrıca OLED'leri daha verimli hale getiren LCD perde ihtiyacını da elimine eder.

2.10.1.5.Tepki Süresi

Ekrandaki piksellerin renk değiştirme hızıdır. Daha hızlı tepki süresi hareketli görüntü bulanıklığını azaltacaktır. OLED'lerde, aygıtın kullanım ömrü pahasına sürüş gerilimini artırarak daha hızlı bir tepki süresi elde edilir.

2.10.1.6.Güç Verimliliği

Güç verimliliği, diğer ölçümler gibi eşit derecede önemli olan güç tüketimi ile ilgilidir. LED ve LCD ekran durumunda güç tüketimi iki bölüme ayrılır: arka aydınlatma ve elektronik devre sürücüsü. İkisi içinde gücün %90'ı, %60 güç verimiyle arka ışık için tüketilir. OLED'lerde, güç tüketimi yalnızca elektronik devre sürücüsü içindir, ancak elde edilen harici kuantum verimliliği yalnızca %20'dir. Bu ekran ölçümleri dikkate alındığında, OLED'in zaman çizelgesinin 1997'den başlayarak Pioneer'in otomobil stereoları için ilk monokromatik OLED ekranını gösterdiği ekran uygulaması için uygun olduğu bulundu. Bir yıl içinde, SK Display (SANYO Electronics ve Kodak ortak girişimi), 2.4" ilk tam renkli OLED ekranını geliştirdi. 2004'ün ilerleyen aylarında Sony, PDA için 3.8" OLED ekranlar ürettiğini açıkladı ve 2007'de dünyanın ilk 1100 XEL-1 OLED televizyonunu geliştirdi. Bugünlerde önemli ölçüde verime sahip bazı taşınabilir OLED ekranlar piyasada bulunmaktadır. OLED'lerin performansı son birkaç yıl içinde büyük ölçüde gelişti, ancak yine de birkaç eksiklikleri bulunmaktadır.

OLED'i bugüne kadar bir araştırma konusu yapan ekran ve aydınlatma teknolojilerindeki istikrar için etkin bir maliyetle uzun kullanım ömrü ve yüksek verimliliğe sahip olma ihtiyacıdır. Bu nedenle, OLED'ler ticarileşmeye giderken yeni geniş alanlı ekranlar vaat ediyor. Önceki açıklamaya atıfla, "OLED-bilgi OLED uzmanı"ndaki OLED'ler hakkındaki en son haberlerde, 2018 Şubat ayında hibrid

kuantum noktalarına ve OLED mimarisine (QD-OLED) dayanan TV panelleri geliştirme sürecinde Canon Tokki ve Kateeva ile iş birliği içinde Samsung Display'in bildirildiği idi. OLED ekran teknolojisinde lider bir üretici olan Samsung, 40 inçlik en büyük OLED ekranını geliştirdi. OLED uygulamalarını ortaya çıkaran roll-up görüntüler, mürekkep püskürtmeli bir yöntemle esnek bir alt tabaka üzerine yazdırılarak yapılır. Nokia, 2006 yılında bükülmüş ekranı olan bir saat üretti. Herhangi bir esnek ekran uygulamasının temel ihtiyacı; esnek bir alt tabaka, İnce Film Transistör (TFT) arka paneli ve ekran sürücüsü elektronik tasarımı, uyumlu ekran ortamı ve ince kapsüllemesidir. Böylece bu esnek ekran, OLED'lerin güneş ışığında okunabilmesi için yüksek ışık çıktısını, düşük güç tüketimlerini ve eğri televizyonlar için yüksek kontrastlı görüntüleri destekleyen taşınabilirliği sağlar.

55", 65" ve 77" 4K tam renkli OLED TV'leri piyasaya süren LG, 2018'de Yapay Zeka ile LG 65" 4K Akıllı OLED TV-OLED65B8PUA'nın sevkıyatını duyurdu. LG ve Samsung, akıllı saatlerde de OLED ekran teknolojisini çoktan kullanmıştı. Cep telefonlarında AMOLED ekranlar yaygın olarak kullanılmaktadır. Samsung, AMOLED ekranlı ileri teknoloji cep telefonlarıyla işaretçiyi yönetiyor. Son zamanlarda bir artı, Oppo, Vivo, Asus, Xiaomi da AMOLED ekranlı akıllı telefonlarla pazara girdi. Böyle büyük bir büyümeyle, OLED ticarileşmede dikkate değer bir rol oynayacaktır [2].

2.11. Aydınlatma Uygulamalarında OLED

Araştırmacılar, beyaz OLED'lerin birkaç yıl içinde gelecek vaat eden bir ışık kaynağı teknolojisi olacağına inanıyor. İlk olarak, 1993 yılında, Kido ve arkadaşları beyaz organik ışık yayma aygıtını (OLED) geliştiren ilk kişilerdi. Ancak bu beyaz OLED'in performansı, %1 dış kuantum verimi ve 1 günden az kısa bir ömür ile güç verimliliği sadece 1 lm W^{-1} idi.

Işık yayma uygulaması için bir kriter, $3000\text{--}5000 \text{ cdm}^{-2}$ parlaklığa sahip ışık kaynağıdır ve bir kaynağın insan çevre dostu olması için yüksek renk işleme indeksine (CRI, $R_a > 80$) sahip olmalıdır. Işık kaynaklarının geliştirilmesi için malzeme kimyası ile ilgili üç temel element teknolojisi; düşük işletme voltaj teknolojisi, fosforlu OLED teknolojisi ve çoklu foton emisyon (MPE) aygıt teknolojisidir.

Güç tüketimi ve çalışma voltajı bir OLED aygıtında doğru orantılı olduğundan, çalışma voltajı en aza indirilmelidir. Aynı zamanda, yüksek iç kuantum verimliliğini

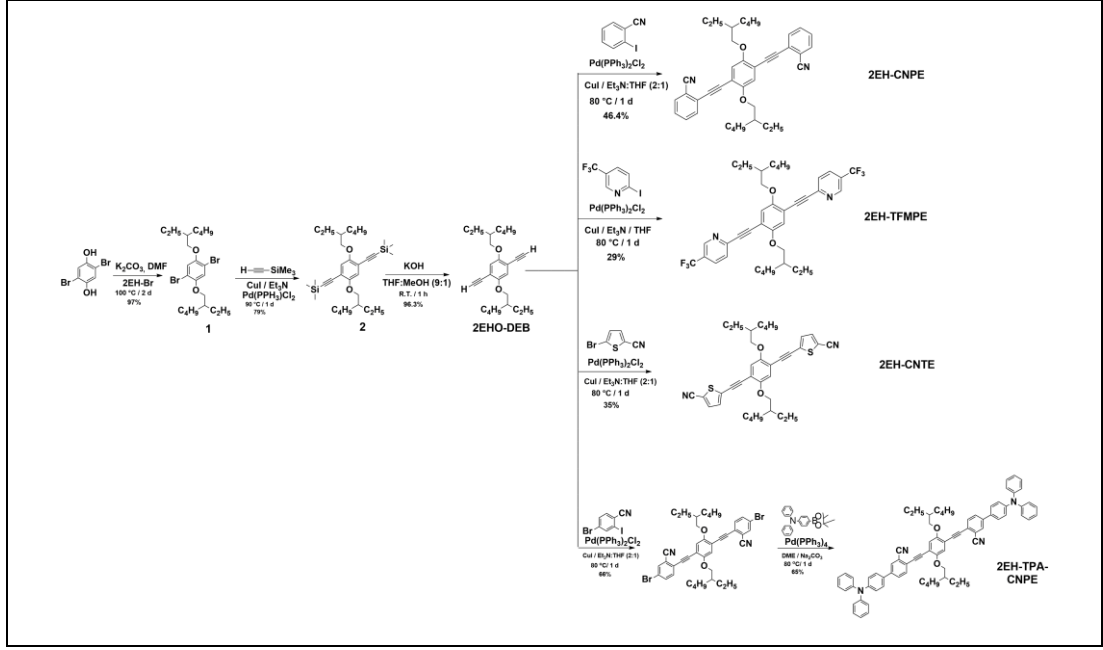
gerçekleştirmek esastır, bu da fosforlu malzemelerin kullanılmasıyla elde edilebilecek yüksek elektron-foton dönüşüm verimliliği anlamına gelir. Genel olarak, standart OLED'ler, yüksek akım yoğunluğu ile birlikte yüksek parlaklıkta kullanımda verimlilik ve kullanım ömründe önemli bir düşüş göstermektedir. MPE aygıtı olarak adlandırılan bir tür tandem OLED, parlaklıktan ödün vermeden aynı anda yüksek verimlilik ve uzun ömür sağlamak için önemli bir çözüm sunar. Bu etkileyici özellikler, OLED'lerin yapay bir aydınlatmanın yeni bir icadı olmasını sağlar.

Panasonic ve Toshiba'daki araştırmacılar, 2012 yılında 90 lmW^{-1} verimi ile 1000 cd m^{-2} beyaz OLED panellerini tanıttı. Benzer şekilde, Panasonic araştırmacıları ayrıca 1000 cdm^{-2} 'de son derece uzun ömürlü ve 100.000 saatin üzerinde bir tandem beyaz OLED geliştirdiler. Öte yandan, LG Chemical, 3000 cdm^{-2} daha yüksek parlaklıkta, 135 lmW^{-1} ve 40.000 saat kullanım ömrüne sahip 300 mm^2 boyutunda bir beyaz OLED panel geliştirdiğini duyurdu. şu anda, beyaz OLED panellerinin verimliliği, floresan tüplere kıyasla biraz geliştirilmiş performansta, 1000 cd m^{-2} 'de 90 lmW^{-1} 'e ulaşmıştır. Bu nedenle, gelişmiş performansla OLED üretmek için literatürde çok yer bulunmaktadır [2].

3. TEZ KAPSAMINDA YAPILAN ÇALIŞMALAR

Bu tez kapsamında sentezlenmiş olan yeni oligofenilasetilen tabanlı 4 adet küçük molekülün teorik olarak dizaynı, deneysel olarak sentezi, saflaştırılması, yapısal karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Küçük moleküller oldukça yüksek saflıkta ve 200-300 mg mertebesinde elde edilmiştir. Bu moleküller ince film halinde maksimum floresans verimi göstermeleri için özellikle donör-akseptör özellikteki oligofenilasetilen organik π -sistemine sahiptirler. Ayrıca sınırlı sayıda literatür bileşiği için katı halde yüksek floresans verimi ($\Phi_{\text{katı-hal}} > 0.7$) gösterilmiştir [9]–[11], [61].

2,2'-((2,5-bis((2-etilhekzil)oksi)-1,4-fenilen)bis(etin-2,1-diyil))dibenzonitril (**2EH-CNPE**), 6,6'-((2,5-bis((2-etilhekzil)oksi)-1,4-fenilen)bis(etin-2,1-diyil))bis(3-(triflorometil)piridin) (**2EH-TFMPE**), 5,5'-((2,5-bis((2-etilheksil)oksi)-1,4-fenilen)bis(etin-2,1-diyil))bis(tiyofen-2 -karbonitril) (**2EH-CNTE**) ve 4,4'-((2,5-bis((2-etilhekzil)oksi)-1,4-fenilen)bis(etin-2,1diyl))bis(4'-(difenilamino)-[1,1'-bifenil]-3-karbonitril) (**2EH-TPA-CNPE**) moleküllerinin sentezi Şekil 3.1'de detaylı bir şekilde gösterilmektedir. Bu moleküllerin Sci-Finder Database taraması yapılmış olup tamamen özgün yapılar oldukları sentezden önce teyit edilmiştir. Bu moleküllerin dizaynında molekülün merkezindeki fenil grubunda *para*-konumunda iki tane elektron donör özellikte dallanmış alkoksi ($-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$) grupları ve yan aromatik halkalarda elektron akseptör özelliği olan siyano ($-\text{CN}$), nitrojen ($-\text{N}=\text{N}$) ve triflorometil ($-\text{CF}_3$) fonksiyonel grupları kullanılmıştır. Yan aromatik halkalar ise sistematik bir şekilde benzen, tiyofen, pridin gibi heterosiklik halkalardan seçilmiştir. **2EH-TPA-CNPE** molekülünde boşluk iletimini artırmak ve aynı zamanda matriks işlevini de kazandırmak amacıyla trifenilamin grubu molekülün iki ucuna eklenmiştir. Merkezdeki fenil aromatik halkası üzerindeki dallanmış alkoksi ($-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$) grupları moleküllere gerekli çözünürlükleri sağlamak amacıyla konulmuştur ve sentezlenen moleküllerin genel organik çözücülerdeki (THF, Toluen, diklorometan, kloroform, vb)) çözünürlüklerinin oldukça yüksek (>50 mg/ml) olduğu görülmüştür. Bu da bu moleküllerin OLED fabrikasyonunda mürekkep püskürtme yöntemleri gibi solüsyon tabanlı yöntemlerle uyumlu olabileceğini göstermektedir.



Şekil 3.1: **2EH-CNPE**, **2EH-TFMPE**, **2EH-CNTE** ve **2EH-TPA-CNPE** moleküllerinin sentez şeması.

Floresans moleküllerin sentezinde ilk basamakta 2,5-dibromohidrokinon bileşiği bazık ortamda 2-etilhekzil bromid ile S_N2 yer değiştime tepkimesine girmekte ve sonucunda %94.3 verimle 1,4-bis((2-etilhekzil)oksi)-2,5-dietillbenzen sentezi (1) ürünü elde edilmektedir. Burada reaksiyonun herbir fenoksi grubundan olmak üzere iki kez gerçekleştiği göz önüne alındığında verimin oldukça iyi olduğu görülmektedir. İkinci basamakta, 1,4-bis((2-etilhekzil)oksi)-2,5-dibromo-dietillbenzen (1) bileşiği etiniltrimetilsilan ile $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ katalizörlüğünde Sonogashira kenetlenme tepkimesine girerek %79 verimle ((2,5-bis((2-etilhekzil)oksi)-1,4-fenilen)bis(etin-2,1-dil)) bis(trimetilsilan) (2) bileşiği elde edilmektedir. Daha sonra, 2 nolu bileşiğin THF:metanol ortamında KOH ile hidrolizi yapılarak 1,4-bis((2-etilhekzil)oksi)-2,5-dietinilbenzen (**2EH-DEB**) bileşiği %95 verimle elde edilmiştir. Bu bileşik üzerinde hem donör özellikte ve çözünürlüğü sağlayacak 2-etilhekziloksi- grupları bulundurmakta, hem de iki adet aktif asetilen grupları bulundurmaktadır. 3 nolu bileşik ortak başlangıç maddesi olarak kullanılarak **2EH-CNPE**, **2EH-TFMPE**, **2EH-CNTE** ve **2EH-TPA-CNPE** ana iskelet sentezleri Sonogashira Coupling metodu ile yapılmıştır. Bu sentezlerde 1,4-bis((2-etilhekzil)oksi)-2,5-dietinilbenzen (**2EH-DEB**) ortak başlangıç maddesi sırasıyla 2-iyodobenzonitril, 2-iodo-5-triflorometil-piridin, 5-bromotiyoferen-2-karbonitril ve 5-bromo-2-iyodobenzonitril ile reaksiyona

sokulmuştur. Bu reaksiyonlarda $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ katalizör olarak kullanılırken, CuI yardımcı reaktant ve Et_3N baz olarak kullanılmış ve saf ürünler %29-47 verimle elde edilmiştir. Elde edilen ara ürünler ve son ürünler kullanılan 2-etilhegzil alkil grubuna ve dolayısıyla iyi çözünürlüğüne bağlı olarak kolon kromatografisi tekniği ile saflaştırılmıştır. Saflaştırmalarda silikajel sabit faz olarak kullanılırken, hegzan, hegzan:etilasetat diklorometan ve diklorometan:hegzan çözücüleri eluent olarak kullanılmıştır. Ara ürünlerin ve son ürünlerin kimyasal yapıları ve yeterli saflıkta olup olmadıkları ^1H NMR, ^{13}C NMR ve erime noktası tayin yöntemleri kullanılarak anlaşılmıştır. OLED yapımında floresans madde olarak kullanılacak olan son ürünler **2EH-CNPE**, **2EH-TFMPE**, **2EH-CNTE** ve **2EH-TPA-CNPE** oldukça yüksek saflıklarda elde edilmiş olup, NMR spektrumlarında safsızlık görünmemektedir. Bu saflık derecesi, floresans malzemelerin OLED aygıtlarda yüksek verimlilikle fonksiyon göstermeleri için oldukça önemlidir.

Tez OLED uygulamalarına yönelik 3 çalışma üzerine kurgulanmıştır.

Birinci çalışmada ışık yayıcı tabaka olarak koyu mavi emisyon veren, çözeltiden işlenebilir **2EH-CNPE** molekülünün iyi OLED aygıt sonuçlarıyla ve literatürdeki eksiton mekanizmalarına olan katkısına [62], [63],

İkinci çalışmada ışık yayıcı tabaka olarak yeşil emisyon veren, çözeltiden işlenebilir **2EH-TPA-CNPE** molekülünün sentezi, iyi klasik-evrik- mürekkep püskürtmeli baskı OLED aygıt sonuçlarıyla ve literatürde nadir olarak bulunan yüksek enerjili eksiton mekanizmasının incelenmesi [63], [64],

Üçüncü çalışmada ise tez çalışması kapsamında sentezlenmiş ancak **2EH-CNPE** ve **2EH-TPA-CNPE** molekülleri kadar iyi OLED sonuçları vermeyen **2EH-TFMPE** ve **2EH-CNTE** moleküllerinin çalışmalarına yer verilmiş, tüm kısımlar detaylıca açıklanmıştır.

3.1. Malzemeler ve Yöntemler

Reaksiyonlarda, klasik Schlenk teknikleri kullanıldı ve aksi belirtilmediği sürece N_2 atmosferi altında gerçekleştirildi. Tüm reaktifler ticari olarak temin edildi ve aksi belirtilmedikçe saflaştırılmadan kullanıldı. $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ NMR karakterizasyonları Bruker 400 spektrometresi (^1H , 400 MHz; ^{13}C , 100 MHz) üzerinde gerçekleştirildi. Elemental analizler LecoTruspec Micro model aygıtta gerçekleştirildi. MALDI-TOF, Bruker

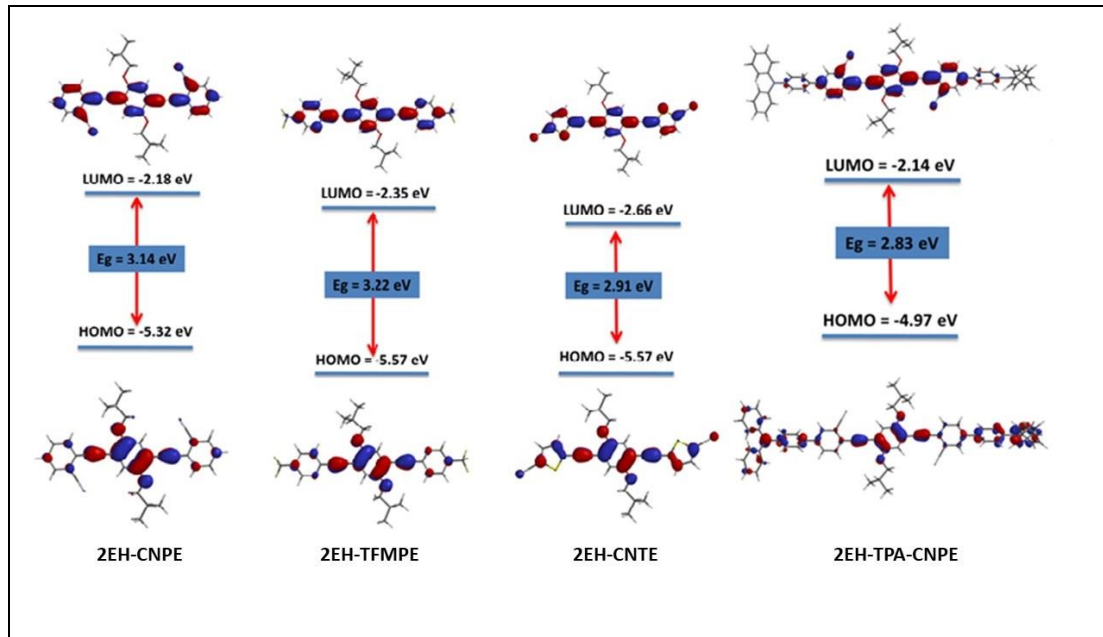
Microflex LT MALDI-TOF-MS Enstrümanında gerçekleştirildi. Termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ölçümleri, Mettler Toledo-TGA / STDA 851 ve Mettler Toledo-DSC 822 model aygıtlarda, azot altında 10°C/dk. UV-Vis absorpsiyonu ve fotoluminesans emisyon ölçümleri, sırasıyla Shimadzu, UV-1800 UV-Vis spektrofotometresi ve Fluoracle FS5 Spektroflorometre (Edinburgh Instruments) üzerinde kaydedildi. Fotoluminesans (PL) karakterizasyonu, Agilent-Cary Eclipse floresan spektrofotometre ile gerçekleştirildi. Zamanla ilişkili tek foton sayma ölçümleri, 375 nm darbeleri lazer diyodu ile donatılmış Pico Quant FluoTime 200 kullanılarak yapıldı. Çözelti ve katı haldeki PL kuantum verimleri, entegre küre yöntemi kullanılarak Hamamatsu mutlak PL Kuantum Verim Spektrometresi C11347 üzerinde ölçülmüştür ($\lambda_{exc} = 350$ nm). Elektrokimyasal ölçümler, C3 hücreli bir stand ile donatılmış Bioanalytical Systems Inc)'den (Lafayette, IN) BAS-Epsilon potansiyostat /galvanostat üzerinde gerçekleştirildi. Spin yörünge bağlantıları dışındaki teorik hesaplamalar, Gaussian 09 tarafından yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) ve zamana bağlı yoğunluk fonksiyonel teorisi (TDDFT) kullanılarak B3LYP / 6-311G ** düzeyinde gerçekleştirildi [65]. Singlet ve triplet durumlar arasındaki spin-yörünge kenetlenmeleri için, ADF2019 program paketinde uygulandığı gibi B3LYP/TZP teori seviyesine sahip sıfırıncı dereceli düzenli yaklaşım (ZORA) Hamiltonian'ın perturbatif yaklaşımı kullanıldı [66], [67].

3.2. Teorik Çalışmalar

Tez çalışmasında önerilen moleküllerin optoelektronik özelliklerini kullanılacak olan farklı donör ve akseptör grupları ve aromatik halka yapıları doğrudan etkileyeceği için öncelikli olarak sentezi çalışılan moleküllerin DFT-metodu ile B3LYP/6-31G** teori mertebesinde incelemeleri yapılmıştır. Bu noktada, özellikle moleküllerin en yüksek enerjili dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük enerjili boş moleküler orbital (LUMO) enerji seviyeleri, orbital dağılımları ve optik geçiş enerjileri incelenerek kırmızı, yeşil, mavi (RGB) renklerden hangi rengin elde edilmesi için görev yapabileceği tespit edilmiştir. Buna göre **2EH-CNPE**, **2EH-TFMPE**, **2EH-CNTE** ve **2EH-TPA-CNPE** olarak adlandırılan moleküllerin geniş bir HOMO-LUMO enerji aralığına (2.91 eV-3.22 eV; 2.83 eV-2.39 eV) sahip olduğu görülmüştür (Şekil 3.2). Bu enerji aralığının mavive yeşil ışık elde edilmesi için uygun olduğu

anlaşılmıştır. Ayrıca, moleküllerin oldukça düzlemsel yapıda oldukları ve LUMO orbital dağılımının bütün moleküle yayıldığı görülmüştür. Bu özellikler, moleküllerin elektriksel yük taşıyıcı özelliği için oldukça önemli olup, moleküllerin OLED katmanları içerisinde verimli bir şekilde çalışabileceğine işaret etmektedir. Bu moleküllerin floresans spektroskopisi karakterizasyonu sonucunda elde edilen sonuçlar buradaki teorik sonuçlarla karşılaştırılmış ve oldukça uyumlu olduğu gözlemlenmiştir.

Yapılan deneysel çalışmalar sonrasında üç molekülün de mavi dalga boylarında fotoluminesans özellik gösterdiği ve 438 nm (**2EH-CNPE**), 445 nm (**2EH-TFMPE**), 462 nm'de (**2EH-CNTE**) ışıdığı gözlemlenmiştir. Ayrıca, fotoluminesans kuantum verimleri de sırasıyla %14, %44, %23 olarak hesaplanmıştır. CIE koordinatlarına bakıldığında özellikle **2EH-CNPE** (0.1479, 0.0847) ve **2EH-TFMPE** (0.1460, 0.1035) mavi saflığı açısından daha ön plana çıkmaktadır. **2EH-TPA-CNPE** kodlu diğer molekülün ise yeşil dalga boyunda fotoluminesans özellik gösterdiği, 521 nm'de ışıdığı gözlemlenmiştir. Ayrıca, fotoluminesans kuantum verimi de %71 olarak hesaplanmıştır. CIE koordinatlarına bakıldığında **2EH-TPA-CNPE** molekülünün (0.28, 0.54) değerine sahip olduğu görülmektedir. Teori ve deneysel sonuçlar arasındaki uyum, aynı teori metodlarının ilerleyen aşamalarda yeni moleküllerin dizaynı için rahatlıkla kullanılabileceğini göstermektedir.



Şekil 3.2: DFT (B3LYP/6-31G**) hesaplamaları sonucunda elde edilmiş olan teorik HOMO/LUMO enerji seviyeleri, orbital dağılımları ve optik geçiş bant enerjileri.

3.3. Enkapsülasyon ve Aygıt Karakterizasyonu

Planlanan tüm katmanları tamamlanan aygıtın organik ve metal tabakalarının oksijen ve nem temasını en aza indirebilmek için, enkapsülasyon adımı yapılır. Organik tabakayı nem ve oksijenden izole edecek bir enkapsülasyon malzemesi ile korunması gerekmektedir. Bunun için genellikle ALD ile enkapsülasyon ve reçine ile enkapsülasyon yöntemleri kullanılmaktadır. OLED’ler için kullanılan bariyer filmlerin su buharı ve oksijen geçirgenlik hızı yaklaşık 10^{-6} gr.m²/gün civarındadır. Bu düzeyde düşük değerleri tespit edecek Kalsiyum testi geleneksel OLED’ler için kolay ve uygulanabilir bir metottur.

Bu tez çalışmasında epoksi reçine aygıtın yüzeyine damlatılır sonra cam ile kapatılır ve 200-600 nm dalga boyunda UV ışınları ile reçinenin 2 dakika boyunca kemikleşmesi sağlanır. Enkapsüle edilen aygıtlar, eldivenli kutudan çıkarılarak karakterizasyon için hazır hale getirilirler. Epoksi reçineleri polieterlerin önemli bir grubunu oluşturur. Epoksi reçinelerini %95’i bazık ortamda bisfenol A ve epiklorohidrin arasında gerçekleşen, yinelenen birimin (n) büyüklüğü ile polimerin özelliği belirlenen polieterlerdir. Epoksi reçineleri, UV ışık altında katyonik polimerizasyonla çarpaz bağlı polimerler elde edilen yüksek performanslı termoset esaslı polimerik malzemelerdir [68].

Enkapsülasyon işlemleri tamamlanan OLED’lerin parlaklık, akım verimi, akım yoğunluğu, EL, gerilim, iç kuantum/ dış kuantum verimi ve renk koordinatları gibi spesifik karakterizasyonları Hamamatsu PMA-12 C10027 Işık Karakterizasyon Sistemi (C9920-11) ve 2427-C 3A Keithley ile ölçülmüştür. Çalışma gerilimini belirlemek için genellikle 2-20 V arası gerilim uygulanarak akım yoğunluğu, akım verimi, EQE, IQE (iç kuantum/ dış kuantum verimi) ve lüminans değerleri karakterize edilir.

3.4. Birinci Çalışma: Çözültiden-İşlenebilir A- π -D- π -A Oligo(p-fenilenetilen) Küçük Molekül Tabanlı, Yüksek Verimli Koyu Mavi Elektrolüminesans

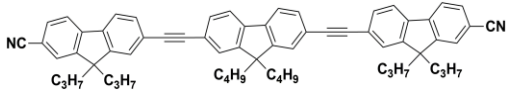
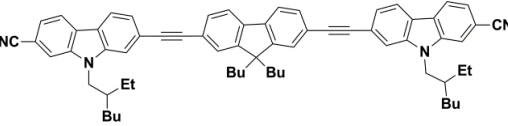
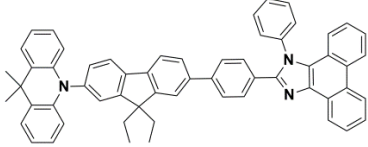
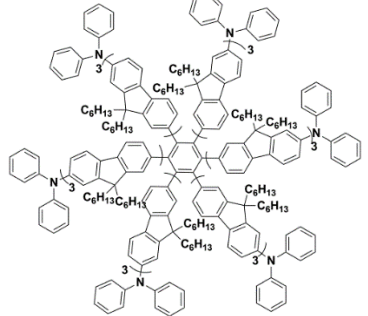
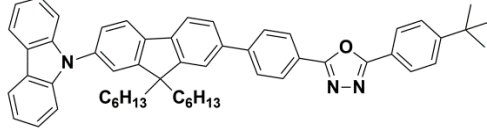
3.4.1. Yapılan Çalışmanın Literatürdeki Yeri

Koyu mavi elektrolüminesans (EL) özelliğe sahip, çözültiden işlenebilir floresan küçük moleküllerin gelişimi, yüksek çözünürlüklü tam renkli ekranlar ve katı hal aydınlatmaları için organik ışık yayan diyot (OLED) araştırmalarının ön saflarında yer almaktadır [69]–[72].

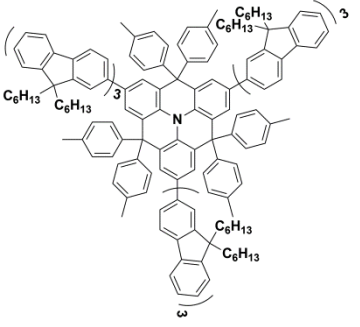
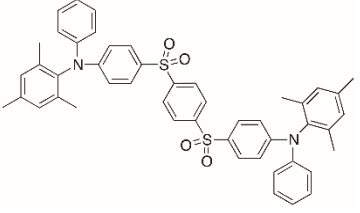
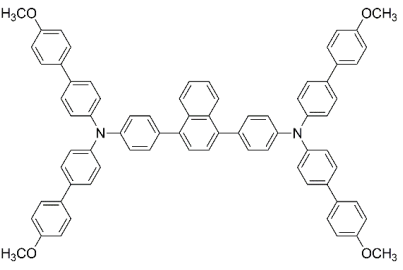
Yüksek verimli koyu mavi emisyonlu yeni moleküler sistemlerin tasarlanması ve sentezlenmesi, sadece renk gamını genişletmek ve tam renkli ekranlardaki güç tüketimini azaltmak için değil, diğer renk koordinatlarını ve ardışık enerji yoluyla beyaz ışık üretmede düşük enerjili emisyon kaynakları için de çok önemlidir [30], [73]. Polimer bazlı malzemeler ile karşılaştırıldığında, [74], [75] küçük molekül tipik olarak sentez/saflaştırma kolaylığı, ultra yüksek malzeme saflığı, iyi tanımlanmış kimyasal yapıya sahip monodispersite, ortak solventlerde iyi çözünürlük ve sentetik yönden yeniden üretilebilirlik açısından benzersiz faydalar sunar (minimum parti-parti değişimi) [76]–[83]. Bu avantajlar, floresan küçük molekülleri, özellikle mürekkep püskürtmeli baskı (temassız desenleme) gibi roll-to-roll prosesler yoluyla düşük maliyetli geniş alanlı ekran veya aydınlatma aygıtlarının imalatı için, çözelti ile işlenmiş OLED uygulamalarının geliştirilmesinde çok çekici bir ışık yayan malzeme sınıfı haline getirmiştir [84]–[90]. Otuz yıldan daha uzun süre önce ilk elektrolüminesanslı aygıtın floresan metal şelat kompleksi tris(8-hidroksikinolinato)alüminyum (Alq_3) kullanılarak gösterilmesinden bu yana, [91] yüksek performanslı değişik renk koordinatlarına sahip OLED'ler elde etmek için çok çeşitli moleküler π -yapıları geliştirilmiş ve çalışılmıştır [92]. Bununla birlikte, bunlar arasında koyu mavi ışık yayan küçük moleküller, renk saflığı, aygıt performansı ve çözelti-işlenebilirliği söz konusu olduğunda hala nadirdir. Çözültiden iyi işlenebilirlik, geniş optik bant aralığı (≥ 2.9 eV), Ulusal Televizyon Sistemi Komitesi (NTSC) tarafından tanımlanan Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) (x,y) (0.14, 0.08) koordinatları ile koyu mavi emisyonu gösteren, enerjisel /mekansal olarak uygun sınır moleküler orbitalleri ve iyi yük taşıma/elektrolüminesans gibi isterler yeni moleküler mimarilerin tasarımı için çok zorlayıcı olmaya devam etmektedir. Tüm bu özellikleri

tek bir moleküler sistemde gerçekleştirmek için rasyonel olarak tasarlanmış π yapıları gerekir. Bugüne kadar, fluoren,[93], [94] naftalen/antrasen, [95], [96] karbazol, [69], [97], [98] fenantroimidazol, [99] ve triarilamin [100] gibi kaynaşık/heterosiklik aromatik π -birimleri kullanan sınırlı sayıda moleküler sistem OLED'lerde koyu mavi emisyon sağlamak için aynı anda tüm bu özellikleri gerçekleştirmiştir. Bu yapılar arasında, yalnızca birkaçı %5'ten daha büyük maksimum dış kuantum verimi (EQE_{max} 's) gösterir [93], [100]–[102] (Tablo 3.1).

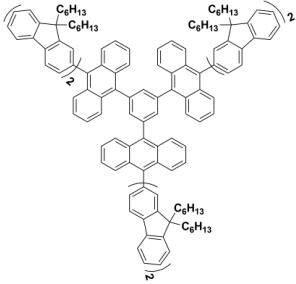
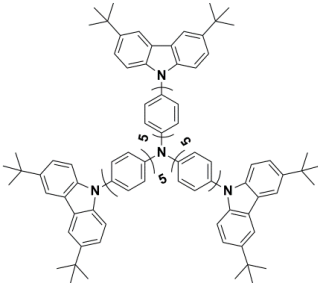
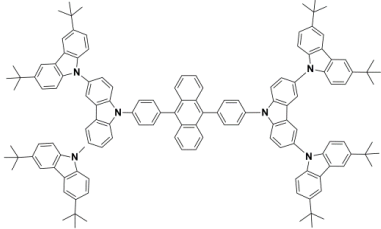
Tablo 3.1: Moleküler yapılar, fotofiziksel özellikler ve OLED aygıt yapıları ve daha önce bildirilen çözümle işlenebilen koyu mavi yayan floresan küçük moleküllerin performansları.

Moleküler Yapı	EQE_{max} (%)	CE_{max} (cd/A)	PLQY (%) solution	PLQY (%) solid state	CIE (x, y)	Aygıt Yapısı	Referans
	5.8	2.2	86	N.A.	0.156, 0.055	ITO/PEDOT:PSS/C BP:C3FLA- 2/TPBi/LiF/Al	Jou et al.[12]
	6.5	2.6	N.A.	91	0.16, 0.06	ITO/PEDOT:PSS/m CBP:JV55/TPBi/Li F/Al	Jou et al.[103]
	5.67	5.39	98	93	0.14, 0.10	ITO/PEDOT:PSS/A FpPPI/TPBi/LiF/Al	Reddy et al.[100]
	5.45	6.99	N.A.	77	0.154, 0.136	ITO/PEDOT:PSS/H FB-diF- Dpa/TPBi/LiF/Al	Liu et al.[104]
	1.25	0.47	N.A.	N.A.	0.156, 0.069	ITO/PEDOT:PSS/2/ Ca/Al	Fisher et al.[69]

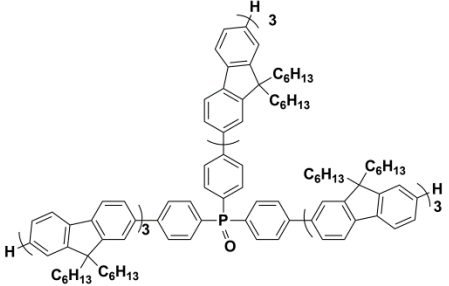
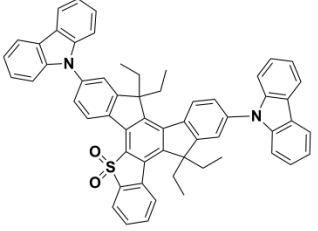
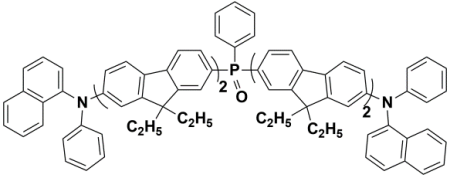
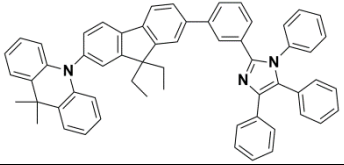
Tablo 3.1: Devam.

Moleküler Yapı	EQE_{max} (%)	CE_{max} (cd/A)	PLQY (%) solution	PLQY (%) solid state	CIE (x, y)	Aygıt Yapısı	Referans
	4.19	3.83	100	46	0.16, 0.09	ITO/PEDOT:PSS/T 3/TPBi/CsF/Al	Liu et al.[95]
 TADF-Emitter	8.5	5.6	79	80	0.16, 0.08	ITO/PEDOT:PSS/P YD2: 3b /TPBi/LiF/A l	Jürgensen et al.[105]
	N.A.	7.80	N.A.	31	0.166, 0.097	ITO/PEDOT:PSS/P VK: C3FLA-2 /TPBi/LiF/Al	Li et al.[96]

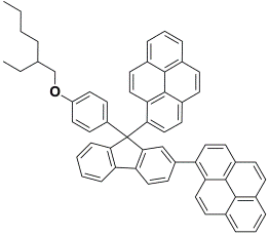
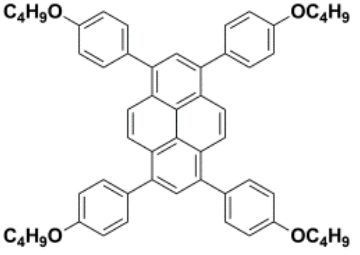
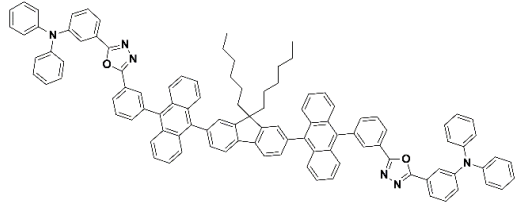
Tablo 3.1: Devam.

Moleküler Yapı	$E_{QE_{max}}$ (%)	CE_{max} (cd/A)	PLQY (%) solution	PLQY (%) solid state	CIE (x, y)	Aygit Yapısı	Referans
	N.A.	1.80	66	N.A.	0.149, 0.098	ITO/PEDOT:PSS/T 2/TPBi/LiF/Al	Huang et al.[97]
	2.30	2.48	N.A.	35.5	0.15, 0.09	ITO/PEDOT:PSS/5 PTCTA /TPBi/LiF/ Al	Yu et al.[106]
	2.81	3.03	N.A.	87	0.16, 0.10	ITO/PEDOT:PSS/P VK:OXD- 7: CAC /TPBi/Ca/Ag	Zhang et al.[107]

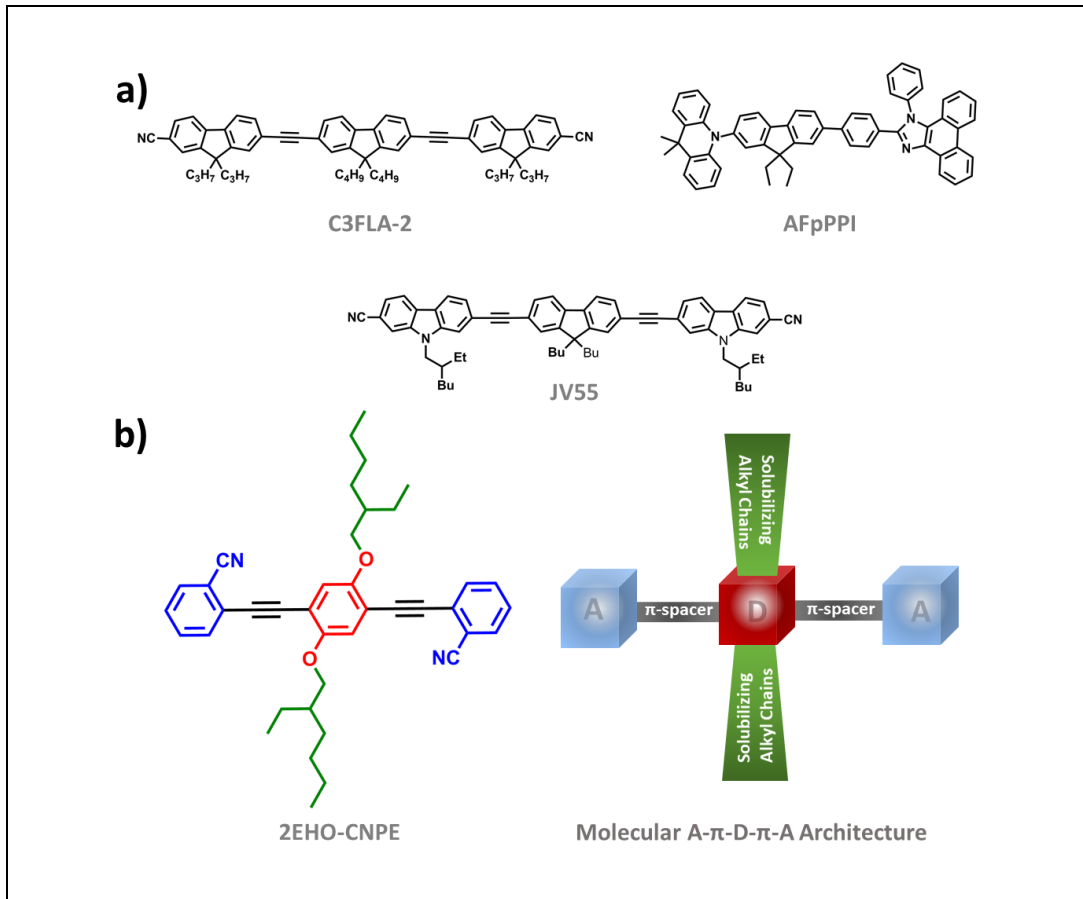
Tablo 3.1: Devam.

Moleküler Yapı	EQE_{max} (%)	CE_{max} (cd/A)	PLQY (%) solution	PLQY (%) solid state	CIE (x, y)	Aygit Yapısı	Referans
	3.39	1.88	N.A.	99	0.16, 0.09	ITO/PEDOT:PSS/ P PO- TF3 /TPBi/CsF/Al	Liu et al.[108]
	4.2	2.7	N.A.	25	0.17, 0.10	ITO/PEDOT:PSS/C BP: 2CzTrxSO2 /TP Bi/LiF/Al	Maciejczyk et al.[102]
	2.06	2.36	95	49	0.15, 0.11	ITO/PEDOT:PSS/ P O4 /TPBi/LiF/Al	Liu et al. [109]
	3.37	1.75	80	63	0.15, 0.05	ITO/PEDOT:PSS/ A FmTPI /TPBi/LiF/A 1	Reddy et al.[110]

Tablo 3.1: Devam.

Moleküler Yapı	EQE_{max} (%)	CE_{max} (cd/A)	PLQY (%) solution	PLQY (%) solid state	CIE (x, y)	Aygıt Yapısı	Referans
	N.A.	1.13	N.A.	N.A.	0.16, 0.10	ITO/PEDOT:PSS/PVK: 2PPPF /CsF/Al	Liu vd.[111]
	N.A.	2.56	N.A.	N.A.	0.15, 0.10	ITO/PEDOT:PSS/2/TPBi/Ca/Ag	Sonar et al.[112]
	N.A.	1.96	90	62	0.15, 0.13	ITO/PEDOT/1/TPBi/LiF/Al	Zhu et al.[113]

Metal d-orbitalleri ve molekül içi yük transfer geçişlerine [85], [104], [105], [114], [115] neden olan donör-akseptör konfigürasyonları ile ışımasız yolun varlığı gibi bazı içsel fotofiziksel sınırlamalara rağmen, fosforesan ve termal olarak aktive olmuş gecikmeli floresan (TADF) yayıcılar, rasyonel malzeme tasarımı üzerine koyu mavi OLED'lerde de büyük umut vaat ettiler [116]–[122]. Fakat bu bileşiklerin çoğu, fiziksel buhar biriktirme (termal buharlaştırma) yoluyla malzeme kaplanan ince filmlerine işlenmiştir. Son zamanlarda OLED'lerde $E_{QE_{max}}$ 'ın % 5-6'dan daha fazla olduğu, çözelti ile işlenmiş sülfon ve kararlı bir şekilde koyu mavi TADF yayıcı filmleri rapor edilmiştir [114], [123]. Bu nedenle, malzeme tasarım ve geliştirme bakış açısıyla bakıldığında, yeni π -mimarilere dayanan yüksek verimli koyu mavi floresanın gerçekleştirilmesi hem mevcut aygıt performanslarını ilerletmek hem de koyu mavi OLED'lerde malzeme özelliklerini çeşitlendirmek için çok önemlidir [93], [99], [101].



Şekil 3.3: a) $E_{QE_{max}} > \%5$, çözeltiden-işlenmiş OLED'lerde koyu mavi floresan küçük moleküllerin literatürdeki kimyasal yapıları, b) Bu çalışmada geliştirilen 2EHO-CNPE molekülünün kimyasal yapısı, ilgili donör (D), akseptör (A), bağlayıcı ve çözünme birimleri.

Bu amaçla, ümit verici fotofiziksel ve yük taşıma özelliklerine dikkat çeken daha önceki teorik ve deneysel çalışmalara rağmen, çubuk şeklindeki oligo(p-fenilenetilen)ler henüz koyu mavi ışık yayan OLED'lerde araştırılmamıştır [124]. Bir oligo(p-fenilenetilen) tabanlı ışık yayıcı katmanla üretilmiş OLED aygıtlarının sadece birkaç örneği vardır ve bunlar tipik olarak düşük maksimum EQE_{max} değerleri $\sim\%$ 0.5-2.4 ile yeşil/mavi spektral bölgede gözlenirler (Şekil 3.3) [125]–[127]. Spesifik olarak, bu π sistemleri donör (D) ve/veya akseptör (A) süstitüentler ile fonksiyonel hale getirildiğinde, yüksek çözelti/katı-hal kuantum verimi ile ayarlanabilir floresan emisyonu elde edebildiklerini önceki raporlar ortaya koymuştur [31],[32],[85]–[87]. Ümit verici optoelektronik/fotofiziksel özelliklere sahip daha önceki bulgular, çok yüksek verimli koyu mavi OLED'ler için yeni bir donör/akseptör fonksiyonelleştirilmiş oligo(p-fenilenetilen) molekülünü geliştirmemizi ve incelememizi sağlamıştır.

Bu çalışmada, yeni oligo(p-fenilenetilen)'nin 1,4-bis((2-siyanofenil)etinil)-2,5-bis(2-etilheksiloksi)benzen (**2EHO-CNPE**) molekülünün, moleküler tasarım, sentez ve tam karakterizasyonu gösterilmektedir (Şekil 3.11). Yeni moleküler omurga, etilenilen π -bağlayıcılar vasıtasıyla merkezi bir bis(2-etilheksiloksi)benzen donöre (D) bağlı 2-siyanofenil akseptör (A) uç birimlerini kullanan, A- π -D- π -A moleküler mimarisinde çubuk şeklinde bir π -konjuge sisteme sahiptir. Bileşiğin tek kristal yapısı, termal, fotofiziksel ve elektrokimyasal özellikler ve bunun yanında yeni molekülün elektrominesans aygıtları incelenmiştir.

Entegre küre metodu kullanılarak sırasıyla 0.90 ve 0.51 yüksek fotoluminesans kuantum verimleri (Φ_{PL}), kloroform çözeltisinde ve CBP molekülünün konak olarak kullanıldığı ince film verimleri ölçülmüştür.

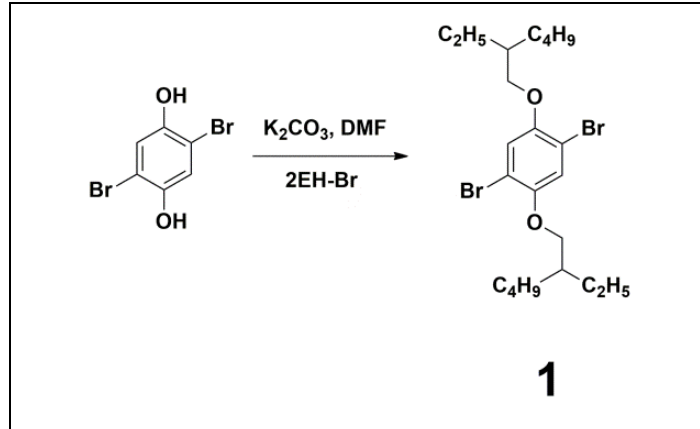
ITO/PEDOT:PSS/CBP:**2EHO-CNPE**/TPBI/Ca/Al aygıt mimarisine sahip çözeltiden işlenmiş OLED'ler, mükemmel koyu mavi elektrolüminesans (CIE (x, y) = (0,15, 0,09)), etkileyici dış kuantum verimi (EQE_{max}) $\%$ 7.06 ($EQE = 200 \text{ cd/m}^2$, $\%$ 6.30) ve maksimum akım verimi (CE_{max}) 5.91 cd/A ($CE = 5.34 \text{ cd/A}$, 200 cd/m^2) göstermiştir.

Bir oligo(p-fenilenetilen) türevinin ilk kez koyu mavi elektrominesansını göstermenin yanı sıra, burada gösterilen aygıt performansı, çözeltiden işlemeye tabi tutulmuş floresan molekülüne dayanan koyu mavi bir OLED için bugüne kadar elde edilen en yüksek performans değerleri arasındadır. TDDFT hesaplamaları, gözlenen

yüksek ışınlı eksiton veriminin ($\eta_r \sim 69\%$), ütriplet fazlar ile ilk singlet uyarılmış faz ($T_2/T_3 \rightarrow S_1$) arasındaki ters sistemler arası geçişinden (RISC) kaynaklandığını göstermektedir. Hepsi hibridize lokal ve uyarılmış durum (HLCT) özelliklerine sahiptir.

3.4.2. Sentez ve Yapısal Karakterizasyon

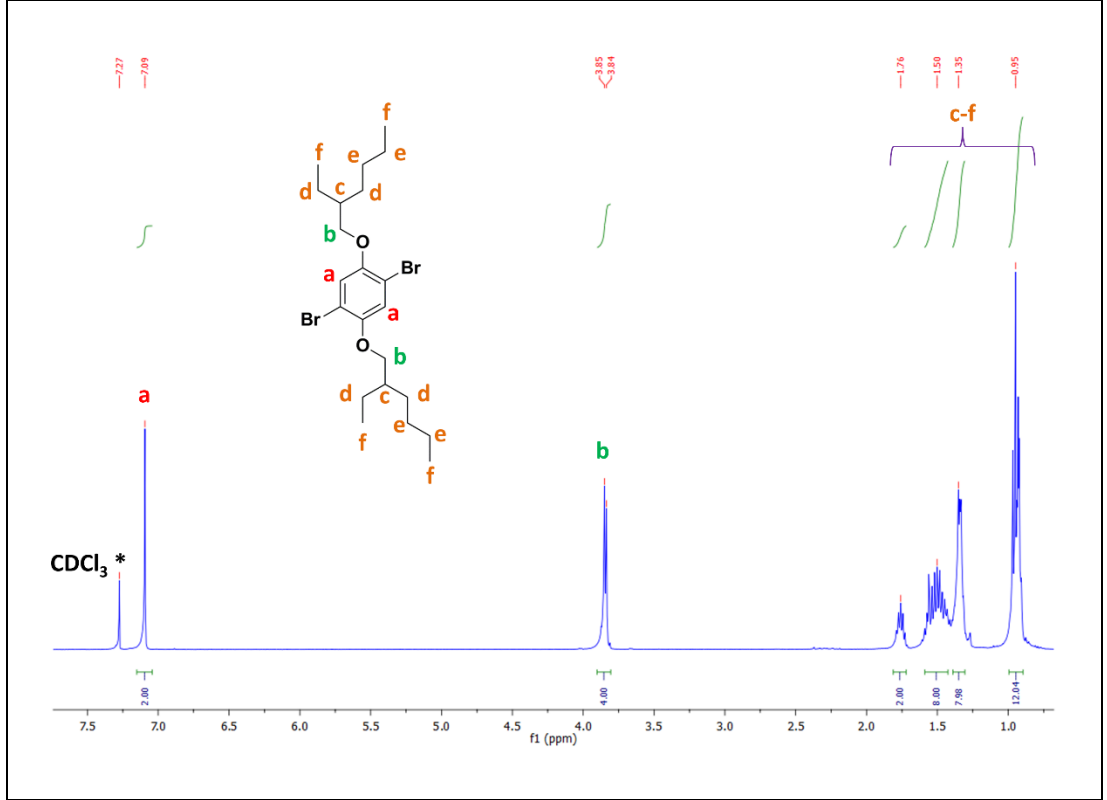
3.4.2.1. 1,4-dibromo-2,5-bis(2-etilheksiloksi)benzen (1) Sentezi



Şekil 3.4: 1,4-bis((2-etilhekzil)oksi)-2,5-dietinilbenzen (1) sentezi.

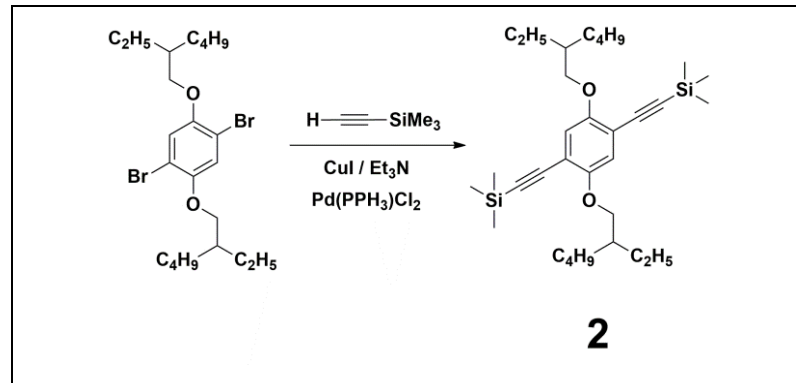
15 mL DMF içinde çözülmüş potasyum karbonat (1.545 g, 11.18 mmol) ve 2-etilheksilbromid (3.03 g, 15.69 mmol) karışımına, azot altında yavaş yavaş, 2,5-dibromohidrokinon (1.55 g, 5.78 mmol) ilave edildi. Nihai reaksiyon çözeltisi, 100 ° C'de 48 saat karıştırıldı. Karışım daha sonra oda sıcaklığına soğutuldu ve suyla söndüldü (quench edildi). Reaksiyon karışımı diklorometan ile ekstrakte edildi ve organik faz su ile yıkandı, Na₂SO₄ üzerinde kurutuldu, süzüldü ve ham ürün verecek şekilde kuruyana kadar buharlaştırıldı. Ham ürün silikajel ve hekzan kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Saf ürün renksiz yağ olarak elde edildi. (2.51 g, % 88 verim). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.09 (s, 2H), 3.84 (d, 4H, $J = 4.0$ Hz), 1.74-1.77 (m, 2H), 1.43-1.57 (m, 8H), 1.32-1.35 (m, 8H), 0.91-0.96 (m, 12H).

Bileşiğe ait ¹H-NMR spektrumu Şekil 3.5'te verilmiştir.



Şekil 3.5: Oda sıcaklığında CDCl_3 içerisinde bileşik 1'in ^1H NMR spektrumu.

3.4.2.2. 1,4-bis(etiniltrimetilsilan)-2,5-bis(2-etilheksiloksi)benzen (2) Sentezi

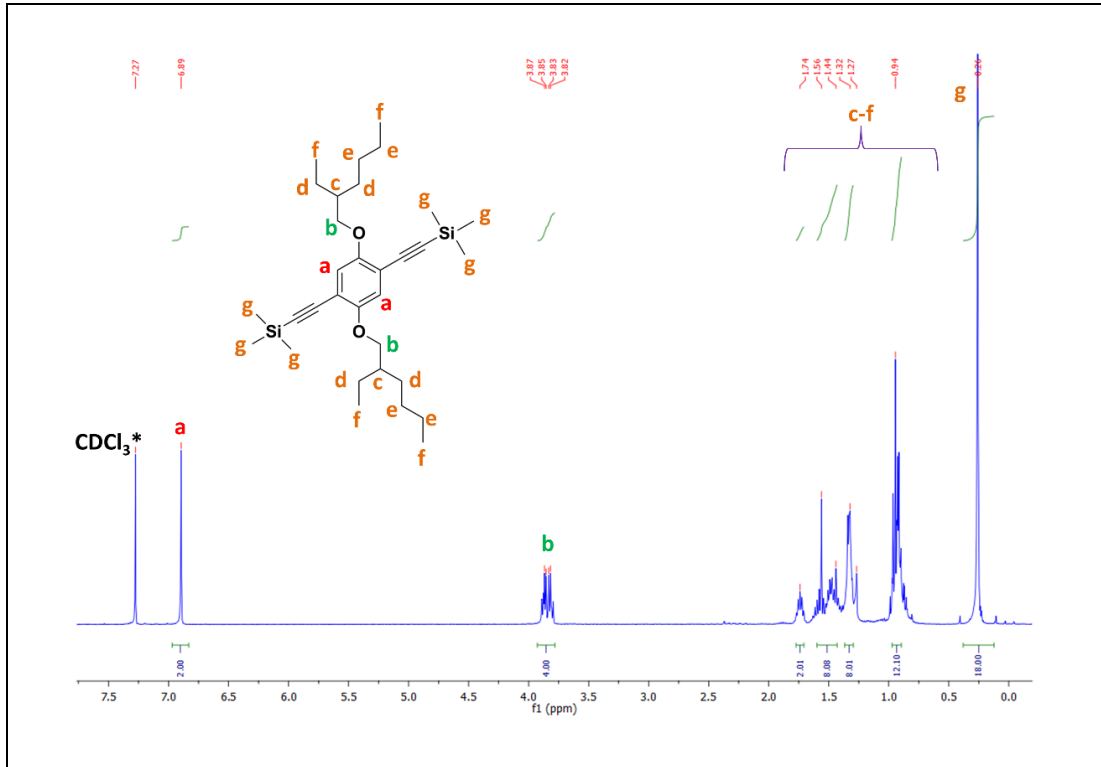


Şekil 3.6: (2,5-bis((2-etilhekzil)oksi)-1,4-fenilen)bis(etin-2,1-dil))bis(trimetilsilan) (2) sentezi.

1,4-dibromo-2,5-bis(2-etilheksiloksi) benzen (1) (2.5 g, 5.08 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (0.214 g, 0.305 mmol) ve CuI (0.049 g, 0.254 mmol) karışımı Et_3N 'de (50 mL) 10 dakika karıştırıldı. Etiniltrimetilsilan (1.247 g, 12.7 mmol) ilave edildi ve reaksiyon karışımı, azot altında 90°C 'de 48 saat karıştırıldı. Ardından, reaksiyon karışımı oda

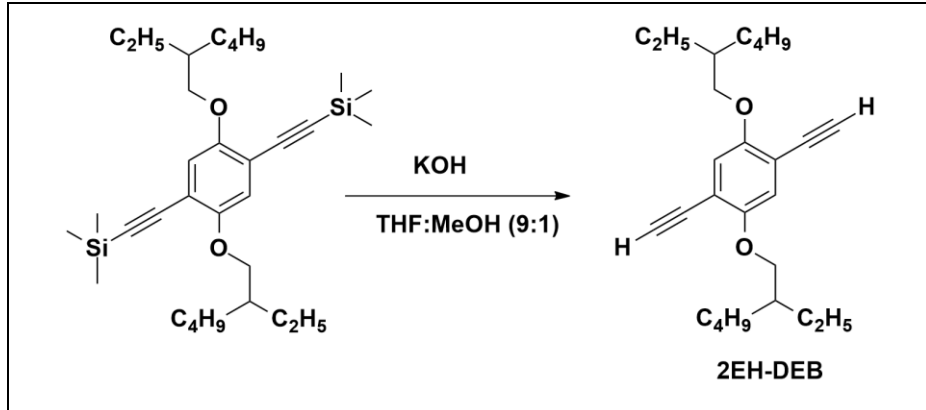
sıcaklığına soğutuldu ve süzüldü; filtre edilmiş sıvı kuruyana kadar buharlaştırılarak ham karışım elde edildi, sonra silika jel üzerinde heksan:etilasetat (30:1) kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırıldı ve sarı renkli yağ olarak 2 numaralı bileşik (1.56 g,% 58 verim) elde edildi.). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 6.89 (s, 2H), 3.82-3.87 (m, 4H), 1.72-1.75 (m, 2H), 1.44-1.58 (m, 8H), 1.32-1.34 (m, 8H), 0.91-0.96 (m, 12H), 0.26 (s, 18H).

Bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumu Şekil 3.7’de verilmiştir.



Şekil 3.7: Oda sıcaklığında CDCl_3 içerisinde bileşik 2'nin ^1H NMR spektrumu.

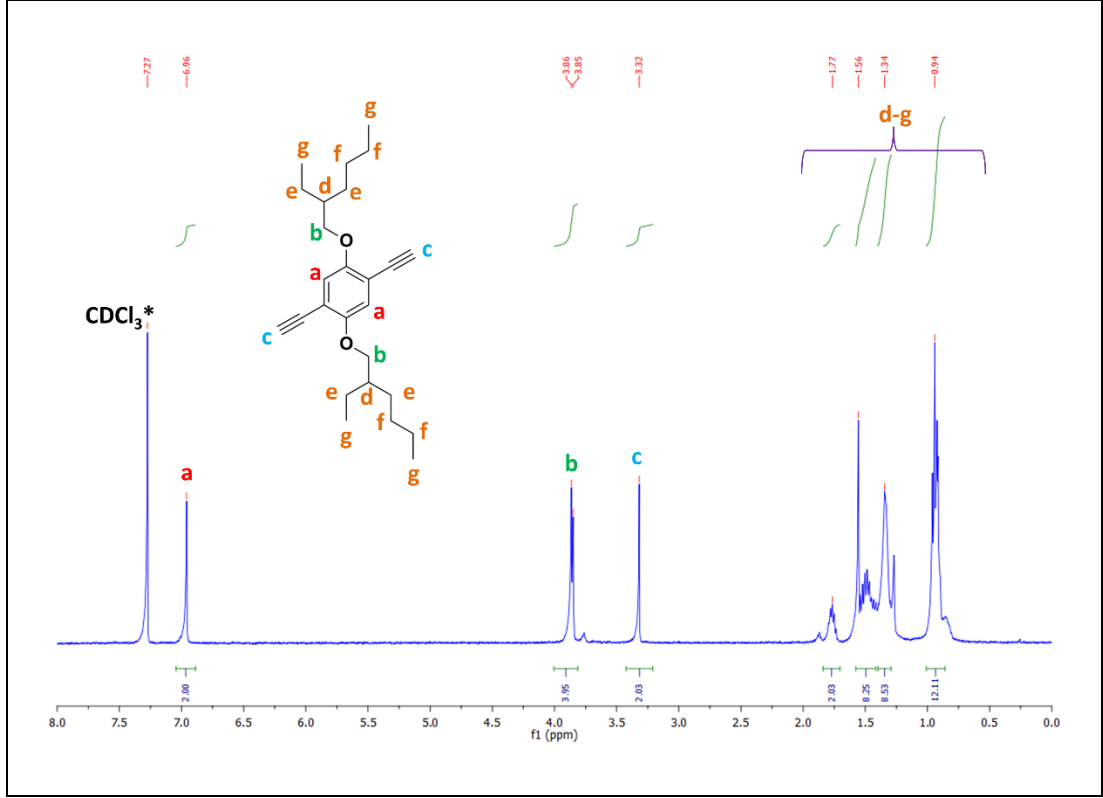
3.4.2.3. 1,4-bis(etinil)-2,5-bis(2-etilheksiloksi)benzen (2EH-DEB) Sentezi



Şekil. 3.8: 1,4-bis((2-etilheksil)oksi)-2,5-dietinilbenzen (**2EH-DEB**) sentezi.

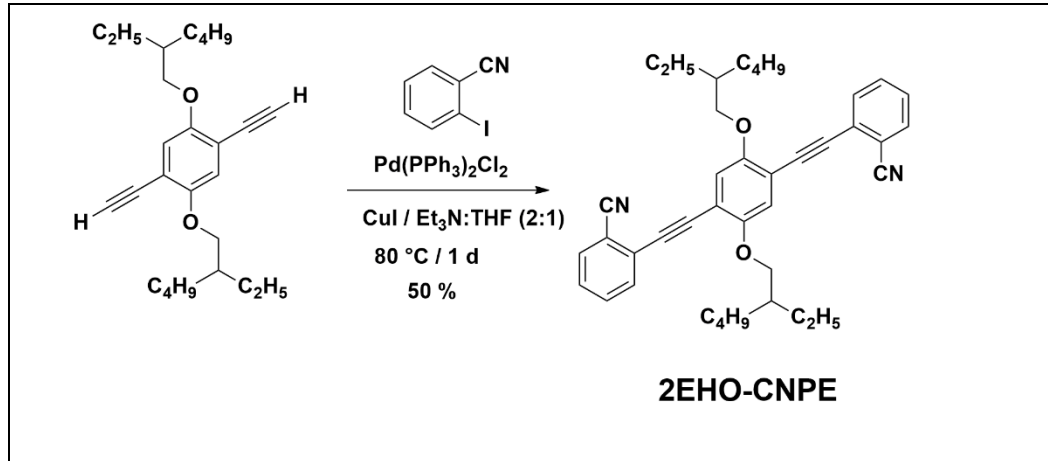
1,4-bis(etiniltrimetilsilan)-2,5-bis(2-etilheksiloksi)benzen (2) (1.56 g, 2.96 mmol) ve KOH (4.99 g, 88.95 mmol) reaktifleri THF:metanol (9:1) (150 mL) içerisinde oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Karışım suya boşaltıldı ve ürün diklorometan ile ekstrakte edildi. Organik faz Na_2SO_4 ile kurutuldu, filtre edildi ve uçuruldu. Saf ürün sarı katı-yağ olarak elde edildi. (1.07 g, % 94.5 verim). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 6.96 (s, 2H), 3.85 (d, 4H, $J = 4.0$ Hz), 3.32 (s, 2H), 1.75-1.78 (m, 2H), 1.46-1.57 (m, 8H), 1.27-1.34 (m, 8H), 0.91-0.96 (m, 12H).

Bileşiğe ait ^1H -NMR spektrumu Şekil 3.9 da verilmiştir.



Şekil 3.9: Oda sıcaklığında CDCl_3 içerisinde bileşik **2EH-DEB** 'in ^1H NMR spektrumu.

3.4.2.4. 1,4-bis((2-siyanofenil)etinil)-2,5-bis (2-etilheksiloksi)benzen (2EHO-CNPE) Sentezi

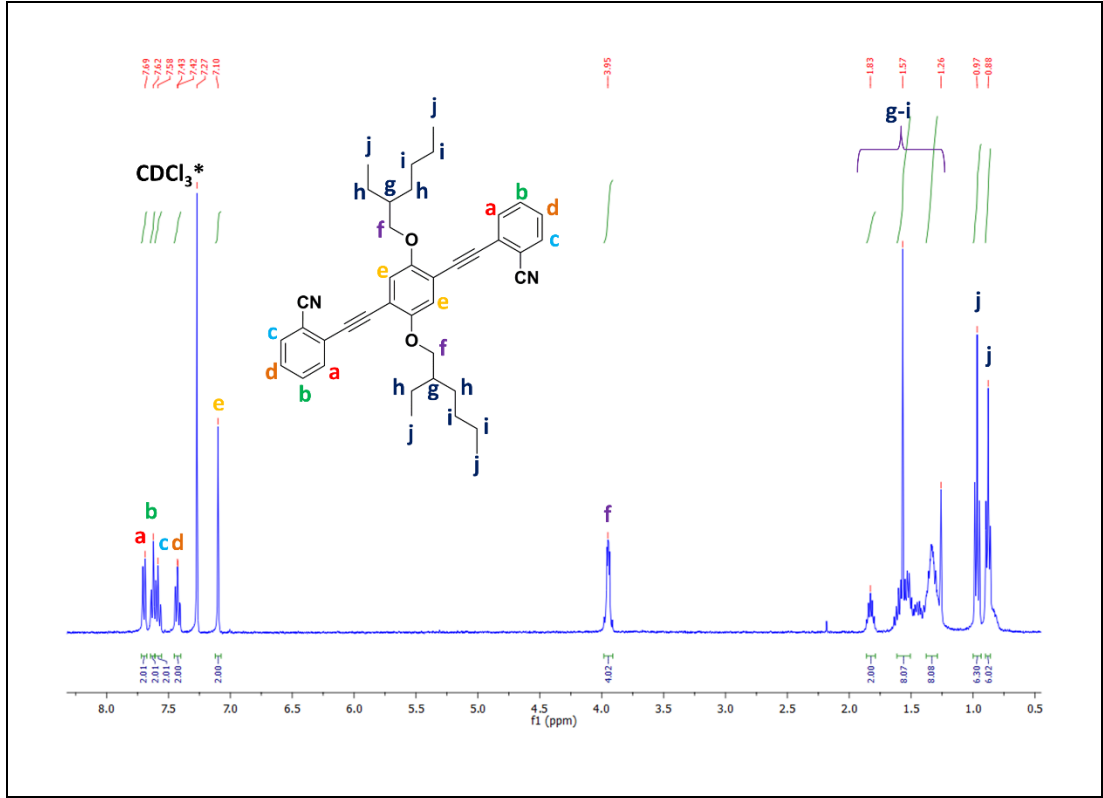


Şekil 3.10: 2,2'-((2,5-bis((2-etilhekzil)oksi)-1,4-fenilen)bis(etin-2,1-diyl))dibenzonitril (**2EH-CNPE**) sentezi.

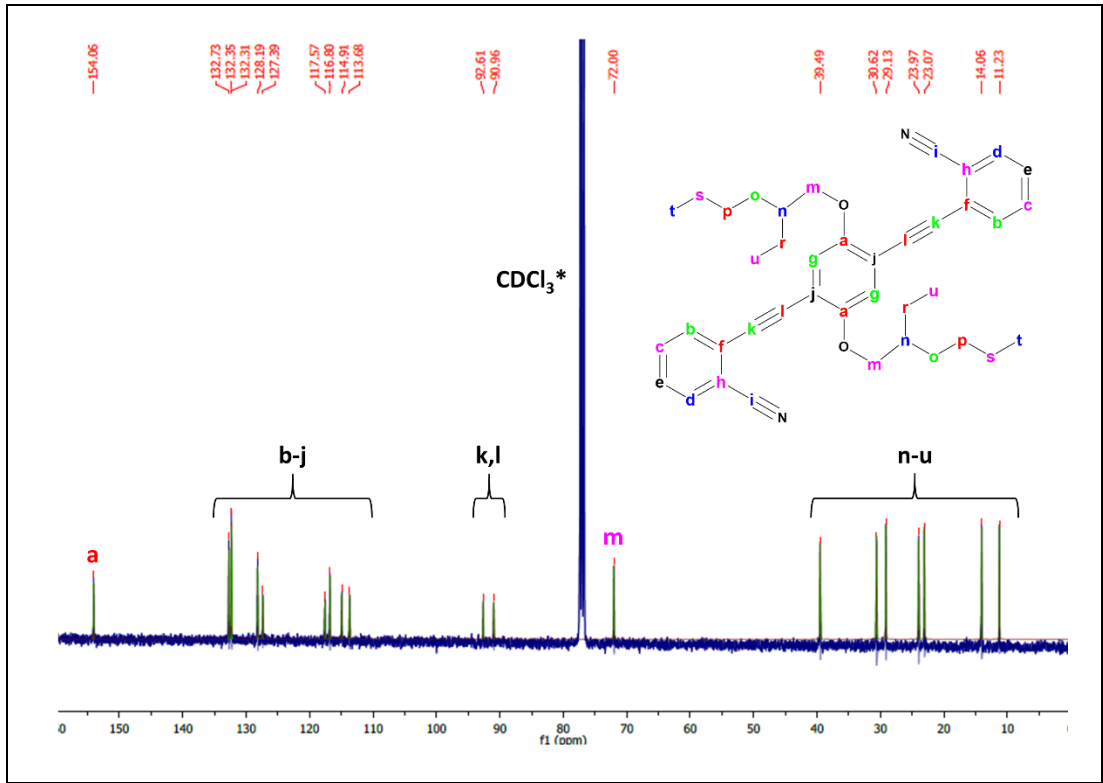
2-iyodobenzonitril (0.554 g, 2.42 mmol), CuI (0.009 g, 0.048 mmol ve $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (0.068 g 0.097 mmol) $\text{Et}_3\text{N}:\text{THF}$ (2:1) (30 mL) çözeltisi içerisinde 5 dakika karıştırıldı.

5 mL THF içerisinde çözülmüş 1,4-bis(etinil)-2,5-bis(2-etilheksiloksi)benzen (**2EH-DEB**) (0.37 g, 0.97 mmol) yavaşça eklenerek 80 °C 'de azot atmosferi altında 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu. İçerisindeki solvent tamamen uçuruldu ve ürün silikajel ve hekzan:etilasetat (3:1) karışımı kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Saf ürün **2EHO-CNPE** sarı katı olarak elde edildi. (0.283 g, % 50 verim). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7.69 (d, 2H, $J = 8.0$ Hz), 7.62 (d, 2H, $J = 8.0$ Hz), 7.56-7.60 (m, 2H), 7.40-7.45 (m, 2H), 7.10 (s, 2H), 3.94-3.96 (m, 4H), 1.82-1.85 (m, 2H), 1.54-1.57 (m, 8H), 1.32-1.37 (m, 8H), 0.97 (t, 6H, $J = 8.0$ Hz), 0.88 (t, 6H, $J = 8.0$ Hz). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 154.1, 132.7, 132.4, 132.3, 128.2, 127.4, 117.6, 116.8, 114.9, 113.7, 92.6, 91.0, 72.0, 39.5, 30.6, 29.1, 24.0, 23.1, 14.1, 11.2. e.n. = 116-117 °C) MS(MALDI-TOF) m/z (M^+): Hesaplanan $\text{C}_{40}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_2$: 584.34, bulunan: 584.951 $[\text{M}]^+$, 471.566 $[\text{M}-2\text{EH}]^+$, 359.359 $[\text{M}-2\times(2\text{EH})]^+$. Elementel analiz: Hesaplanan $\text{C}_{40}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_2$: C, 82.15; H, 7.58; N, 4.79; bulunan: C, 82.48; H, 7.73; N, 4.70.

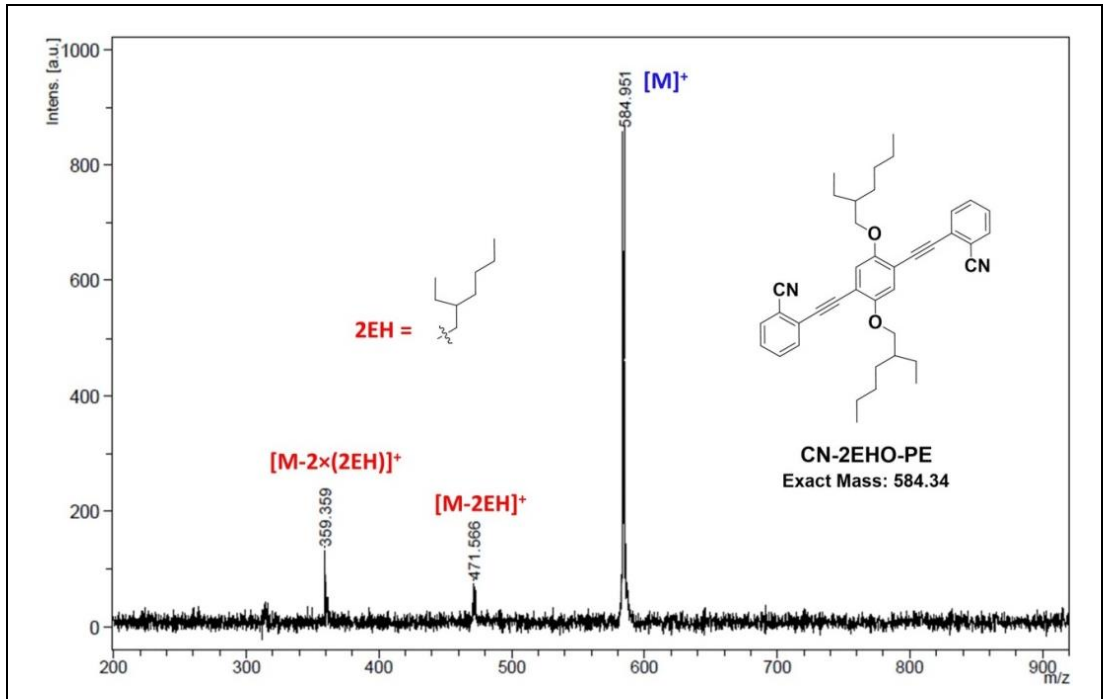
Bileşiğe ait ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve kütle spektrumları, sırasıyla Şekil 3.11, Şekil 3.12 ve Şekil 3.13'te verilmiştir.



Şekil 3.11: Oda sıcaklığında CDCl₃ çözeltisinde bileşik **2EHO-CNPE** 'in ^1H NMR spektrumu.



Şekil 3.12: Oda sıcaklığında CDCl₃ çözeltisinde bileşik **2EHO-CNPE** 'in ^{13}C NMR spektrumu.



Şekil 3.13: Pozitif iyon ve doğrusal modda **2EHO-CNPE** 'nin MALDI TOF-MS spektrumu.

3.4.3. Aygıt Yapımı ve Karakterizasyonu

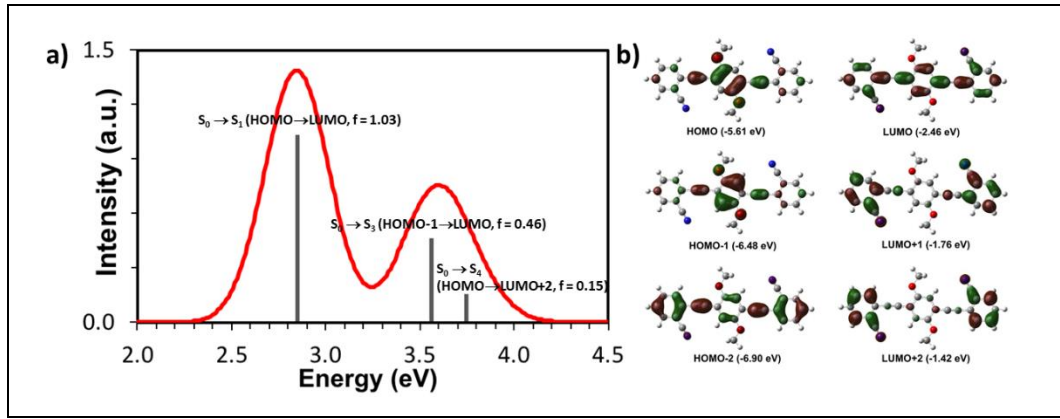
Işık yayan diyot aygıt yapısı ITO / PEDOT: PSS / CBP: 2EHO-CNPE / TPBI / Ca / Al'dir. Alt tabaka olarak $10 \Omega \cdot \text{kare}^{-1}$ tabaka direncine sahip paternli indiyum kalay oksit (ITO) kaplı (120 nm) cam (Kintec Company) kullanılmıştır. Substratlar, bir ultrasonik çözücü banyosunda deterjan PCC-54 çözeltisi (ağırlıkça %2 H₂O içinde dağıtılmış), distile su, aseton, etanol ve izopropanol ile temizlendi ve 5 dakika boyunca oksijen plazmaya maruz bırakıldı. Poli(3,4-etilendioksitiyofen):poli(stirensülfonat) (PEDOT: PSS, Heraeus Clevios GmbH), ITO-cam substratlar üzerinde boşluk enjeksiyon tabakası (60 nm) halinde döndürülerek kaplandı (60 sn 3000 rpm) ve 20 dakika boyunca 120 °C'de tavlandı. Daha sonra, ışık yayan katman 1 mL kloroform içerisinde 0.4 mg **2EHO-CNPE** ve 9.6 mg CBP (**2EHO-CNPE** mol fraksiyonu =% 3.4) çözeltisinden spiner üzerinde döndürülerek kaplandı (40 sn 800 rpm). Kalan çözücüyü uzaklaştırmak için 10 dakika 70°C'de tavlandı. Bu mol fraksiyonu, birkaç farklı oran denedikten sonra en iyi aygıt performansını elde etmek için optimum sayı olarak seçilmiştir. Işık yayan tabakanın kalınlığı 55 nm olarak ölçülmüştür. Eşdeğer aygıtlarda kloroform çözeltisi içerisinde **2EHO-CNPE** hazırlanmış (8.0 mg / mL) ve kalan çözeltiyi uzaklaştırmak için 70 ° C'de 10 dakika tavllanmış dönel kaplama yöntemiyle sadece **2EHO-CNPE** filminden (50 nm) oluşan ışık yayıcı tabaka oluşturulmuştur. Son olarak, 1,3,5-tris(fenil-2-benzimidazolil)benzen (TPBI, 40 nm) elektron taşıyan/boşluk-bloke eden bir tabaka ve kalsiyum (10 nm) ve alüminyumdan (100 nm) oluşan bir katot yüksek vakum altında (2×10^{-6} mBar) termal buharlaştırma yoluyla sırayla depolanır. Aktif OLED alanının boyutu, gölge maskeleri tarafından tanımlandığı gibi 9 mm²'dir. Aygıtların elektrolüminesans spektrumları ve akım yoğunluğu-voltaj-parlaklığı Hamamatsu PMA-12 C10027 Fotonik Çok Kanallı analiz aygıtı ve dijital multimetre (2427-C3A Keithley) ile ölçülmüştür. Tüm ölçümler oda sıcaklığında çevre koşullarında yapıldı. Organik tabakaların kalınlığını ölçmek için bir prob uç profili (KLA Tencor P-6) kullanıldı. Işık yayan tabaka CBP:2EHO-CNPE ince filmlili ITO/PEDOT:PSS üzerinde kaplanmış ince filmin yüzey morfolojisi, atomik kuvvet mikroskobu (FlexAFM-NanoSurf, Abdullah Gül Üniversitesi-Merkezi Araştırma Tesisi (AGU-CRF)) ile karakterize edildi.

3.4.4. Sonuçların Değerlendirilmesi

3.4.4.1. Moleküler Tasarım, Sentez ve Karakterizasyon

2EHO-CNPE'nin moleküler yapısı, uç fenil halkaları siyano (-CN) elektron akseptör substituentler ve merkezi fenil halkası 2-etilheksiloksi (-OCH₂CH(C₂H₅)C₄H₉) elektron donör substituentler ile işlevselleştirilir. Doğrudan D-A bağları oluşturmak yerine, etinilen bir A- π -D- π -A moleküler yapısında uygun bir π -konjugasyon bağlayıcı grup olarak kullanılır. Bu tasarım, geniş optik bant aralığı sağlamak, lokal (LE) ve yük transferi (CT) uyarımlı durumların oluşumunu yöneterek yüksek enerji spektral bölgesinde verimli floresans emisyonunu kolaylaştırmak için öngörülmüştür. Hibrit lokal ve yük aktarım uyarılmış durumu (HLCT) oluşturarak LE ve CT özelliklerinin eşzamanlı kullanımı, elektrolüminesans sırasında hem yüksek kuantum verimliliğine ($\Phi_{PL} \rightarrow 1.0$) hem de singlet eksiton üretiminin büyük bir kısmına (ışılma eksiton verimi (η_r) $\gg$ % 25) olanak sağlar [65], [131].

Ayrıca, aynı moleküler yapıdaki hem donör hem de akseptör π -yapılarının varlığı, OLED'ler de EL performansına katkı sağlamak için ambipolar yük taşıma (yani, elektronların ve boşlukların eşzamanlı iletimi) sağlayabilir [132]. Son olarak, 2-etilheksiloksi(-OCH₂CH(C₂H₅)C₄H₉) substitüenti verimli sentez/saflaştırma ve film üretimi için iyi çözünürlük sağlar. Merkezi birimde nispeten küçük boylu, moleküler boyutta kıvrangıç kuyruklu hacimli substituentlerin varlığı, katı halde istenmeyen π - π etkileşimlerini engellemesi beklenir. Aksi takdirde eksimer oluşumuna neden olabilir (emisyonunda kırmızıya kayma) ve ışımasız bozulma yollarını tetikleyebilir (düşük kuantum verimi). Sentezden önce **2EHO-CNPE** üzerinde yapılan kuantum mekanik modelleme (DFT, B3LYP/6-311G **), delokalize HOMO ve LUMO sınır moleküler orbitallerinin varlığını göstermektedir (Şekil 3.14). Spektrum, 0.2 eV tam genişlik-yarı-maksimum (FWHM) Gaussian dikey seviyelere genişleyen kullanılarak elde edildi.

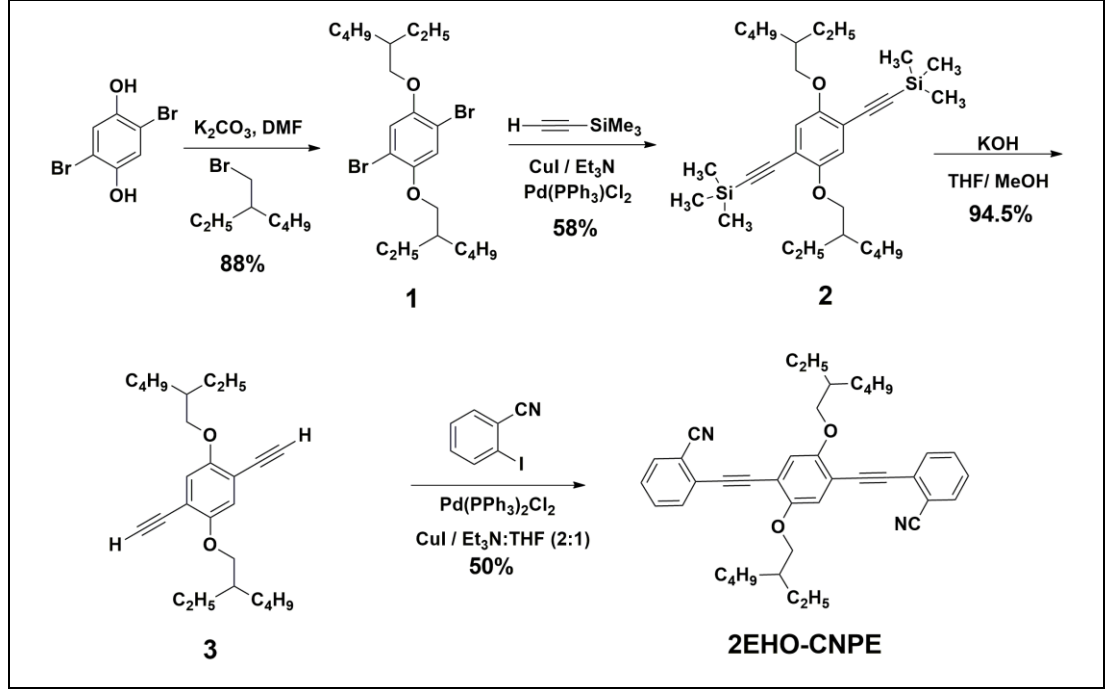


Şekil 3.14: a) **2EHO-CNPE**'nin hesaplanan UV-Vis absorpsiyon spektrumu. b) **2EHO-CNPE**'nin düşük uyarılmış durumlarında önemli ölçüde yer alan doğal oluşum (solda) ve sanal (sağ) moleküler orbitaller.

LUMO, tüm moleküler π -sistemi boyunca yer değiştirirken, HOMO, dialkiloksifenil ve etilenilen üniteleri üzerinde siyanofenil uç birimlerinden minimum katkı ile delokalize olma eğilimindedir. Bu nedenle, elektronik geçişler sırasında hem LE hem de CT özelliklerinin kullanılması muhtemeldir. Teorik HOMO ve LUMO enerjileri sırasıyla -5.61 eV ve -2.46 eV olarak hesaplandı ve hesaplanan soğurma spektrumları, $S_0 \rightarrow S_1$ (HOMO $\rightarrow$ LUMO; $f=1.03$) elektronik geçişinin 2.85 eV enerji değerinde gerçekleştiğini gösterir. (Şekil 3.14). Bu ilk teorik sonuçlar, tahmini olarak yeni molekülün elverişli emisyon özelliklerine sahip verimli bir koyu mavi elektrolüminesans verebileceğini ve klasik elektron/boşluk-enjeksiyon/taşıma tabakalarından yük enjeksiyon/taşıma yapabileceğini göstermektedir. Ayrıca, bu sonuçların deneysel gözlemlerle iyi bir uyum içinde bulunduğu gözlemlendi.

Şekil 3.15'de gösterildiği gibi, **2EHO-CNPE** sentezi, ardışık Sonogashira çapraz kenetlenme reaksiyonları ile gerçekleştirildi. 2,5-Dibromohidrokinon, %88 verimle **1** numaralı bileşiği verecek şekilde K_2CO_3 bazı varlığında DMF içindeki 2-etilheksilbromid ile reaksiyona sokuldu. Akabinde, **1** numaralı bileşik ile $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ katalizörü ve CuI/Et_3N kokatalizör/baz karışımı varlığında etiniltrimetilsilan ($HC \equiv C-SiMe_3$) ile çift Sonogashira çapraz kenetlenme reaksiyonu gerçekleşti. Daha sonra, **2** nolu bileşiğin THF:metanol karışımı ortamında KOH ile hidrolizi yapılarak 1,4-bis((2-etilhekzil)oksi)-2,5-dietinilbenzen (**2EH-DEB**) bileşiği %94.5 verimle elde edilmiştir. Son Sonogashira çapraz kenetlenme adımında **2EH-DEB** bileşik, akseptör 2-iyodobenzonitril ile $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ katalizörü ve CuI/Et_3N kokatalizör/baz karışımı varlığında bir seri reaksiyona sokuldu. Kromatografik saflaştırma işleminden sonra

%50 verimle nihai ürün elde edildi. Ara bileşiklerin ve son küçük molekülün iyi tanımlanmış yapıları ve kimyasal saflıkları, $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ NMR spektroskopileri, MALDI-TOF kütle spektrometresi ve element analizi gibi karakterizasyon teknikleri ile doğrulanmıştır.



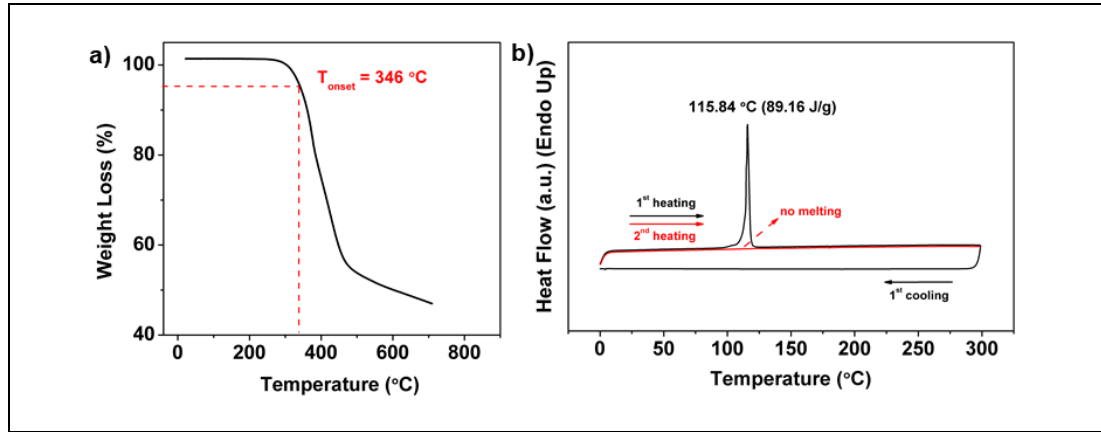
Şekil 3.15: Koyu mavi ışık yayıcı molekül 1,4-bis((2-siyanofenil)etinil)-2,5-bis (2-metilheksiloksi)benzen (**2EHO-CNPE**) sentezi.

3.4.4.2. Termal özellikleri

2EHO-CNPE için, termogravimetrik analiz 346°C 'lik (Şekil 3.16.a) ısı ayrışmanın başlangıç sıcaklığı (%5 ağırlık kaybına karşılık gelir) ile yüksek termal kararlılık göstermiştir. **2EHO-CNPE**'nin termal geçişleri, herhangi bir kristalleşme noktası olmadan 115.84°C 'de keskin bir endotermik tepe noktası ($+89.16\text{ J/g}$ entalpi) gösteren diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) ölçümleriyle (Şekil 3.16.b) çalışıldı. Endotermik pik, bir kristal-izotropik-sıvı geçişine işaret eder, çünkü geleneksel erime noktası aparatı ile ölçülen erime sıcaklığı ($T_{e,n.} = 116\text{-}117^\circ\text{C}$) ile uyumludur. Soğutma sırasında ekzotermik pikin olmaması, **2EHO-CNPE** izotropik sıvısının, kristalli bir faza tekrar kristalleşmediğini, daha çok amorf bir katı oluşturduğunu gösterir. Bu, ısıtılmış soğutulmuş katı üzerinde gerçekleştirilen art arda ısıtma deneyi ile teyit edildi; tekrar erime tepe noktası gözlenmedi. Merkezi benzen halkasında iki tane kuyruklu 2-

etilheksiloksi sübstitüentleri oldukça esnek olmasına rağmen, yüksek termal stabilite ve **2EHO-CNPE**'nin makul derecede iyi erime sıcaklığı, çubuk şekilli akseptor- π -donor- π -akseptor moleküler yapısının π - sertliğine bağlanabilir.

Termal özellikleri ile birlikte yaygın organik çözücülerde gözlenen iyi çözünürlük, **2EHO-CNPE** tabanlı çözeltiden-işlenmiş OLED aygıtlarının, tipik olarak 80 °C'nin altındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilen gerekli ısı işlem ile üretilmesine olanak sağlar.



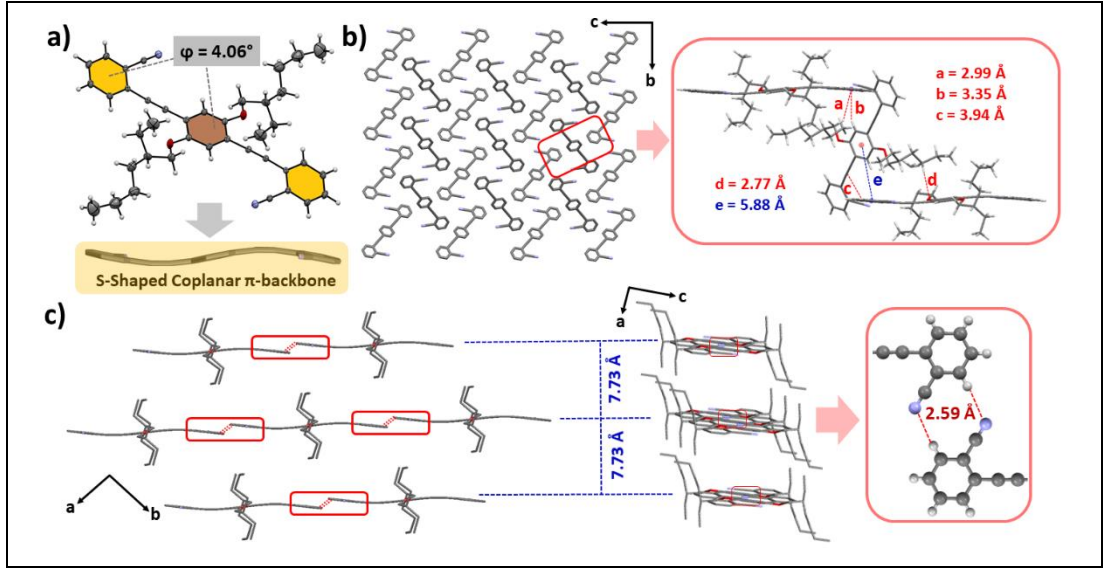
Şekil 3.16: a) Termogravimetrik analiz (TGA) ve b) N₂ altında 10°C/dk sıcaklık rampasında **2EHO-CNPE**'nin diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ölçüm eğrileri.

3.4.4.3. Tek Kristalli Yapı ve Moleküller Arası Etkileşimler

2EHO-CNPE'nin katı hal özellikleri, foto/elektrolüminesans malzemelerin yapı-özellik ilişkilerine ilişkin moleküler yapı, paketlenme ve moleküller arası etkileşimler hakkında daha fazla bilgi edinmek için tek kristalli X-ışını analizi ile incelenmiştir. X ışını kırınımı için uygun berrak sarı renkli iğne **2EHO-CNPE** kristalleri, kloroform/heksan karışımının yavaşça buharlaştırılmasıyla (1:1) elde edildi. Molekül, bir balıksırtı deseninde (Şekil 3.17.b) C2 /c uzay grubunda (monoklinik) kristalleşen bir S-şekilli neredeyse eşdüzlemli π -konjuge moleküler çerçeveyi (Şekil 3.17.a) benimser. Moleküler yapıda, siyanofenil uç birimlerinin, moleküler bir inversiyon merkezi sağlayan birbirlerine göre antiparalel bir düzenleme kullandıkları bulunmuştur ve siyanofenil uç birimleri ile merkezi dialkiloksifenil ünitesi arasında 4.06°'lik küçük bir dihedral açı ölçülmüştür. Bu, daha önce bildirilmiş olan işlevselleştirilmiş fenilenetilenlerin [9], [133] eş düzlemsel konformasyonları ile iyi

bir şekilde eşleşir ve π -konjugasyonunun, bütün moleküler sistem üzerinde uzanabileceğini gösterir. Komşu 2EHO-CNPE moleküllerinin siyanofenil uç birimleri arasında güçlü moleküller arası "C-H... N (2.59 Å)" hidrojen bağı etkileşimleri vardır (Şekil 3.17.c). Her bir molekülün, her iki siyanofenil uç biriminin dört hidrojen bağı etkileşimi içinde yer aldığı, bu da tek boyutlu bir kaydırılmış istiflenmiş π -ağın uzamasına yardımcı olduğu bulunmuştur. Bu etkileşimlere dahil olan elektropozitif hidrojenlerin (H3), her ucunda hidrojen bağı dimerlerin oluşumunu sağlayan, elektron çekici siyano sübstitüentlerine orto pozisyonlarında olduğuna dikkat edin (Şekil 3.17.c).

Moleküler yapıda eş düzlemsel ve tek boyutlu π -ağının uzamasına rağmen, merkezi benzen halkası üzerinde esnek -OCH₂CH(C₂H₅)C₄H₉ zincirlerinin varlığı, etkili eş yüzölçümü π - π etkileşimlerinin önlendiğini gösterir (merkez-merkez mesafesi = 7,73 Å). Bu, verimli koyu mavi emisyon için π - π etkileşimlerini önlemek için orijinal tasarım gerekçelerimizi destekler. Öte yandan, balıksırtı benzeri oryantasyonda (Şekil 3.17.B) komşu eğik moleküller için dialkiloksibenzen ve siyanofenil halkaları arasında 5.88 Å'lık centroid-centroid mesafeleri ölçülmüştür (Şekil 3.17.b). Bu etkili bir π - π etkileşimi için çok büyük olarak kabul edilir. Bu düzenlemede, siyanofenil halkaları ve merkezi dialkiloksifenil halkasının alifatik/aromatik hidrojenleri arasında 2.99 / 3.35 Å 'lık mesafelerle "C-H ... π " etkileşimleri de tanımlanmıştır (Şekil 3.17.b). En kısa "C-H ... π " etkileşimi, heksil zincirinin (H20) alifatik hidrojenleri (H₂O) ile siyanofenil ve dialkiloksibenzen halkalarında mesafe 2.68 Å ve 2.77 Å arasında gözlemlendi. Öte yandan, siyanofenil aromatik hidrojenler ve etilenilen birimleri arasında nispeten daha zayıf "C-H ... π " (3.94 Å) etkileşimleri bulunmuştur. Tüm bu etkileşimlerin, sınırlı π etkileşimleri olan ve belirli π - π etkileşimleri olmayan bir balıksırtı deseni oluşturmak için 2EHO-CNPE'nin katı halli istiflenmesinde kilit rol oynadığı bulunmuştur. "C-H ... π " etkileşimleriyle benzer balıksırtı kristal salmastraları, daha önce alkiloksi ile sübstitüe edilmiş benzer büyüklükte fenilenetilenlenlerde gözlemlendi [9]. 2EHO-CNPE molekülü için kristal veriler ve artırılan parametreler Tablo 3.2.'de detaylandırılmıştır.



Şekil 3.17: a) ORTEP, **2EHO-CNPE** (%20 olasılık seviyesi) için moleküler yapının, karşılıklı gelen burulma açılarını ve π -omurga koparitesini gösteren çizimi. b) “CH $\cdots$ π ” etkileşimlerini ($a = 2.99/b = 3.35 \text{ \AA}/c = 3.94 \text{ \AA}/d = 2.77 \text{ \AA}$) ve centroid-centroid'i gösteren kristalografik a eksenini boyunca bakılan balık sırtı düzenlemelerinin perspektif görüntüleri, uzaklık ($e = 5.88 \text{ \AA}$). Esnek alkil yan zincirleri netlik için ihmal edilmiştir. c) Katmanlar içindeki güçlü moleküller arası “-CH $\cdots$ N” ($2.59 \text{ \AA}$) hidrojen bağlanma etkileşimlerini ve büyük katman içi centroid-centroid mesafelerini ($7.73 \text{ \AA}$) gösteren katmanlı ağı perspektif görünümü.

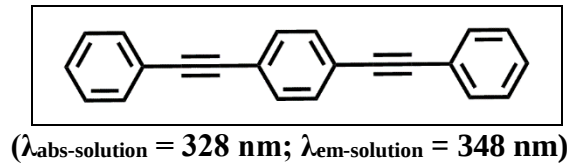
Tablo 3.2: 2EHO-CNPE için kristal veri ve arıtılan parametreler.

	2EHO-CNPE
CCDC	1913378
Empirical Formula	C40H44N2O2
Formula weight (g. mol ⁻¹)	584.77
Temperature (K)	172.99
Wavelength (Å)	0.71073
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	9.8605(8)
<i>b</i> (Å)	11.7357(10)
<i>c</i> (Å)	14.9221(12)
α (°)	90
β (°)	92.649(5)
γ (°)	90
Crystal size (mm)	0.13 x 0.17 x 0.38
<i>V</i> (Å ³)	1724.9(2)
<i>Z</i>	2
ρ_{calcd} (g. cm ⁻³)	1.126
μ (mm ⁻¹)	0.069
<i>F</i> (000)	628.0
θ range for data collection (°)	3.09 to 25.02
<i>h</i> / <i>k</i> / <i>l</i>	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Reflections collected	11829
Independent reflections	3012 [<i>R</i> _{int} = 0.0546]
Data/restraints/parameters	3012/164/267
Goodness-of-fit on <i>F</i> ² (S)	1.033
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0693, <i>wR</i> ₂ = 0.1716
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.1326, <i>wR</i> ₂ = 0.2066
Largest diff. peak and boşluk (e.Å ⁻³)	0.27/-0.19

3.4.4.4. Fotofiziksel ve Elektrokimyasal Özellikler

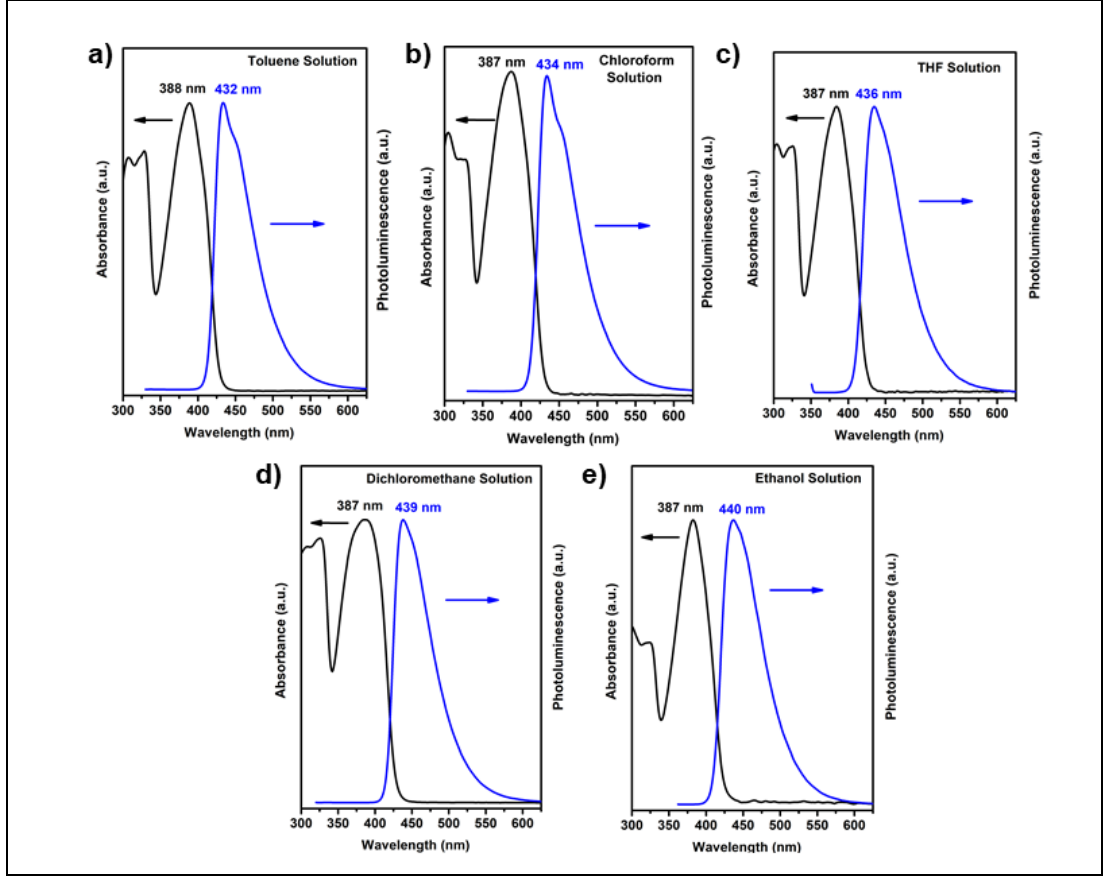
2EHO-CNPE'nin optik absorpsiyon ve floresans özellikleri, hem kloroform çözeltisinde (1.0x10⁻⁵ M) hem de ince filmler olarak UV-Vis absorpsiyonu ve fotoluminesans spektroskopileri ile değerlendirildi (Şekil 3.20). Solüsyonda, absorpsiyon maksimum (λ_{maks}), siyano-/alkiloksi ile fonksiyonelleştirilmiş oligo (p-fenilenetilen) omurgasının π - π * (*S*₀ → *S*₁) geçişine karşılık gelen 387 nm'de gözlenir.

Floresans spektrumuna karşılık gelen, maksimum 434 nm'de keskin bir emisyon tepe noktası ve 52 nm'de tam genişlik yarı maksimumu (FWHM) nispeten dar bir alan gösterir. CIE'ye göre (0.15, 0.09) renk koordinatları ölçülür ve bu da koyu mavi spektral bölgeye karşılık gelir. Entegre küre (integrating sphere) metodu kullanılarak kloroform çözeltisinde 0.90'lık yüksek fotoluminesans kuantum verimi (Φ_{PL}) belirlendi. İşlevselleştirilmemiş ana oligo(p-fenilenetilen) π -sisteminin (Şekil 3.18) optik absorpsiyon/floresan spektrumlarının daha önce UV spektral bölgesinde ($\lambda_{abs} = 328$ nm; $\lambda_{em} = 348$ nm) olduğu bildirildi [10], [11], [129].



Şekil 3.18: İşlevselleştirilmemiş ana oligo-p-fenilenetilenilen π -sisteminin kimyasal yapısı ve absorpsiyon / emisyon maksimumları.

Bu nedenle, **2EHO-CNPE** için gözlenen koyu mavi floresan, şüphesiz oligo(p-fenilenetilen) π -sistemi üzerinde rasyonel donör (2EHO-) /akseptör (-CN) işlevselleşmesinin sonucudur. Optik bant aralığı, teorik S_0 ile mükemmel bir şekilde korelasyon gösteren düşük enerjili absorpsiyon ($\lambda_{abs(0-0)}$) ve yüksek enerjili emisyon ($\lambda_{em(0-0)}$) spektral bant kenarlarının kesişiminden 2,98 eV olarak hesaplanır ve bu sonuç TDDFT hesaplaması ile tahmin edilen $S_0 \rightarrow S_1$ elektronik geçişi (2.85 eV) ile uyumludur. Şekil 3.19'da gösterildiği gibi, çözücü polaritesinin artması üzerine (toluen ($\epsilon = 2.38$) $\rightarrow$ kloroform ($\epsilon = 4.81$) $\rightarrow$ THF ($\epsilon = 7.52$) $\rightarrow$ diklorometan ($\epsilon = 9.08$) $\rightarrow$ etanol ($\epsilon = 24.6$)), [134],[135] absorpsiyon spektrumları çok az değişse de emisyon spektrumları hafif bant genişlemesi ($\Delta\lambda_{FWHM} \sim 5$ nm) ve vibronik yapının kaybolması ile birlikte pozitif solvatokromik ($\lambda_{em} = 432$ nm (toluen) $\rightarrow$ 440 nm (etanol)) özellik sergiler.



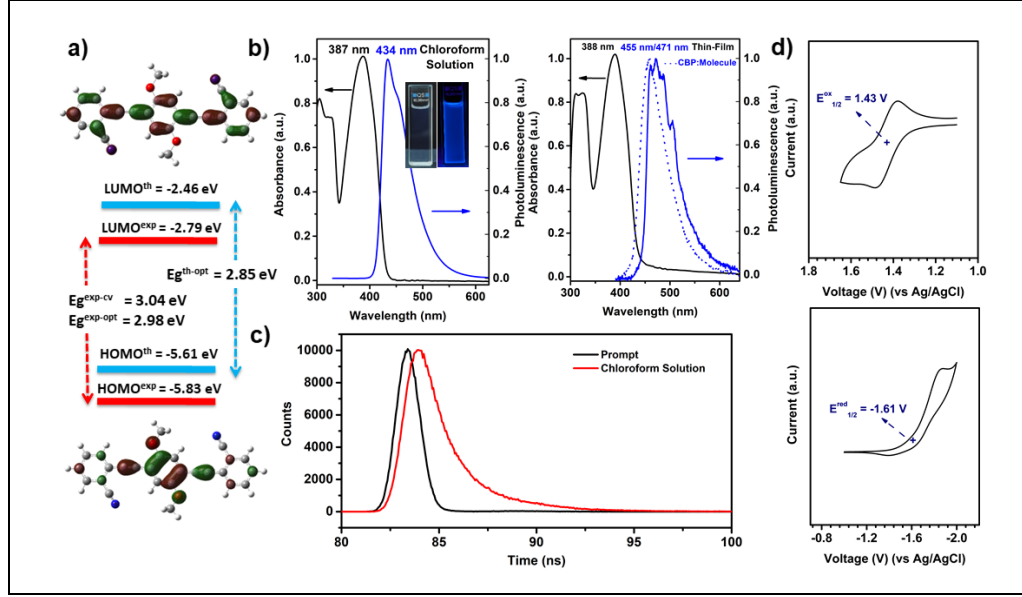
Şekil 3.19: Farklı dielektrik sabitleri (ϵ)/polariteyle çeşitli çözücülerde kaydedilen **2EHO-CNPE** (1.0×10^{-5} M) molekülünün optik absorpsiyon ve emisyon spektrumları (toluene a) ($\epsilon = 2.38$) $\rightarrow$ chloroform b) ($\epsilon = 4.81$) $\rightarrow$ THF c) ($\epsilon = 7.52$) $\rightarrow$ dichloromethane d) ($\epsilon = 9.08$) $\rightarrow$ ethanol e) ($\epsilon = 24.6$)).

Bu yük transfer (CT) kısmından ışınlımlı lokal uyarılmış (LE) duruma bazı katkıların olduğunu gösterir. Uyarılmış durum özellikleri, 430 nm'de ($\lambda_{exc} = 390$ nm) geçici fotoluminesans sönümlenme profili çalışılarak araştırıldı ve sonuç olarak 2.32 ns'lik kısa bir ömür ile tek bir üstel azalma gösterirken, gecikmiş bileşen gözlenmedi. Tüm bu bulgular göz önüne alındığında (yani yüksek kuantum verimi, gecikmiş bileşen içermeyen bir ömür süresi bozulma profili ve floresansta pozitif solvakromatizm), emisyonun hibridize lokal yük transfer (HLCT) karakterine sahip olan S_1 durumunun derhal bozunmasından kaynaklandığı görülmektedir. Bu HLCT durum oluşumu hesaplanan doğal geçiş yörüngelerine (NTO'lar) ve uyarılmış durum özelliklerine (altta) iyi uyum sağlar. Açıkça bu, dialkiloksibenzen (D) ve siyanofenil (A) arasında etinilen boşluk-aralayıcıları kullanılarak oluşturulan mevcut moleküler tasarımıımızdan kaynaklanmaktadır. Ön sınır orbitallerini oluşturan üniteler, kontrollü

mekansal ayrıştırma ile moleküler sistemde (büyük geçiş momenti) örtüşürler [13], [65], [131], [132], [134], [136], [137].

Ek olarak, yeni molekülün eş düzlemli yapısının, floresan kuantum verimini bozabilecek intra-moleküler bükümler yoluyla saf yük transfer durumlarının oluşmasından kaçınması çok muhtemeldir. Elektrominesansta $T_{(n>1)} \rightarrow S_1$ ters ara sistemler arası geçişleri (RISC'ler) kullanarak, HLCT uyarılmış durumlarının oluşumu, yüksek floresan kuantum verimi ($\Phi_{PL} \rightarrow 1$) ve büyük ışınlı eksiton verimi ($\eta_r > 25\%$) kombinasyonunu sağlayabilen donör-akseptör floresan küçük moleküllerin tasarımı için önemli bir yaklaşım olarak gösterilmiştir [65], [131].

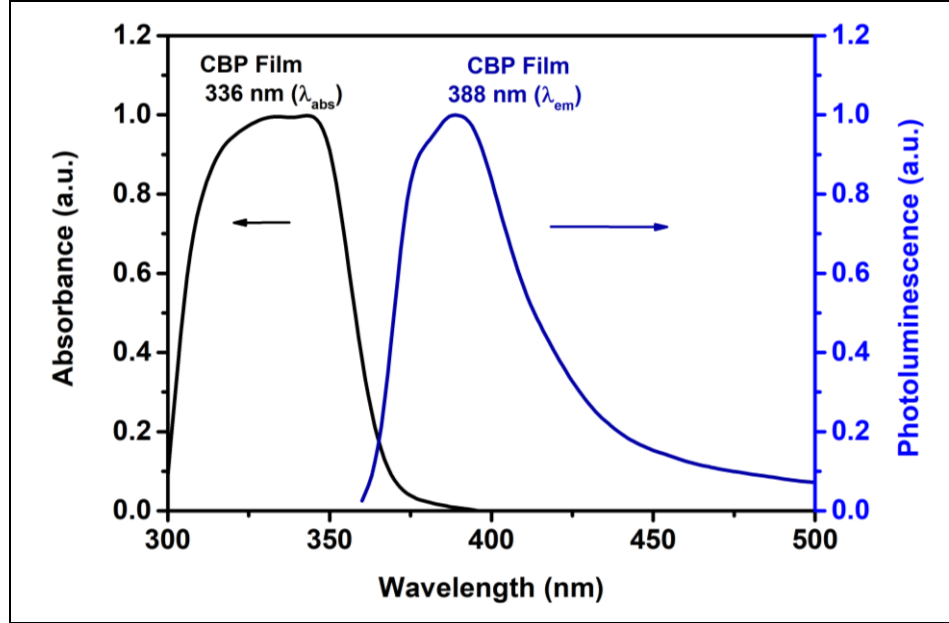
Seyreltilmiş çözeltilerden katı duruma (düzgün ince film) geçmek, absorpsiyon profilinde önemsiz bir değişiklik gösterse de saf **2EHO-CNPE** filminin emisyon profili bir spektral genişleme ($\Delta\lambda_{FWHM} \sim 15-20$ nm) ve vibronik yapı oluşumu (Şekil 3.20.B) ile birlikte ~ 37 nm ($\lambda_{em} = 434 \rightarrow 471$ nm) gözle görülür bir kırmızıya kayma göstermiştir. Katı halde güçlü π - π etkileşimlerinin olmamasına rağmen, bu orta dereceli spektral kayma muhtemelen tek kristalde tanımlandığı gibi moleküller arası “CH $\cdots$ π ” etkileşimleri yoluyla zayıf bağlı eksimer (enerjisel olarak stabilize edilmiş S_1) oluşumunu gösterir.



Şekil 3.20: a) Teorik olarak hesaplanmış (mavi) ve deneysel olarak tahmin edilmiş (kırmızı) **2EHO-CNPE** HOMO / LUMO enerji seviyelerini ve bunların topografik gösterimlerini (B3LYP / 6-311G ** teori seviyesi) gösteren enerji diyagramı. b) **2EHO-CNPE**'nin kloroformda (1.0×10^{-5} M) ve dönel kaplama yöntemiyle cam üzerine kaplanmış, düzgün ve CBP katkılı (ağırlıkça %4.0 **2EHO-CNPE**) ince filmin optik absorpsiyon (siyah çizgi) ve fotoluminesans (mavi çizgi) spektrumları. c) Geçici fotoluminesans bozunma profili, 390 nm'de uyarılmış kloroform içerisinde **2EHO-CNPE** çözeltisi (10^{-5} M) için 430 nm olarak ölçülmüştür. d) 100 mV /s'lik bir tarama hızında 0.1 M TBAPF₆ / CHCl₃ çözeltisine karşı Ag / AgCl (3.0 M NaCl) 'deki oksidasyon ve redüksiyon tepelerini gösteren **2EHO-CNPE**'nin siklik voltamogramları.

2EHO-CNPE'nin absorpsiyon profilinin çözeltiden katı duruma geçerken aynı kalması, moleküller arası etkileşimlerin varlığının **2EHO-CNPE**'nin temel durumunu (S_0) etkilemediğine dikkat çeker. İnce film fazındaki katı-hal fotoluminesans kuantum verimi (Φ_{PL}), entegre küre yöntemi kullanılarak 0.41 olarak belirlenmiştir. Kırmızıya kaymış emisyon spektrumunun bir sonucu olarak, düzgün ince film emisyonu için CIE renk koordinatının koyu mavi bölgeden saptığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte, **2EHO-CNPE** (ağırlıkça %4.0) 4,4'-Bis(N-karbazolil)-1,1'-bifenil (CBP) (ağırlıkça %96) konak içerisine doplandığı zaman, kuantum veriminin ($\Phi_{PL} = 0.51$) artmasıyla tekrar koyu mavi emisyon veren saf ince film ile kıyaslandığında, fotoluminesans profilinin maviye kaydığı gözlemlendi ($\lambda_{em} = 471 \rightarrow 455$ nm). Konak malzeme CBP'nin emisyon zirvesinin olmaması (Şekil 3.21, $\lambda_{em} \sim 388$ nm, $\lambda_{exc} = 355$ nm) host-guest (konak-konuk) enerji ya da yük transfer işlemlerinin çok verimli olduğunu gösterir. CBP konağın emisyon bandı ile **2EHO-CNPE** konukunun absorpsiyon bandı arasında

güçlü bir spektral örtüşme olduğu için, **2EHO-CNPE** molekülleri üzerinde yayılan eksitonu sınırlamak için enerji aktarım yolunun mevcut **CBP:2EHO-CNPE** konak:konuk (host:guest) sisteminde gerçekleşmesi çok muhtemeldir.



Şekil 3.21: Cam üzerinde spin kaplı CBP ince filmin optik absorpsiyonu (siyah çizgi) ve fotoluminesans (mavi çizgiler) spektrumları. Bütün bu filmler için uyarma dalga boyları, CBP filminin güçlü emilim gösterdiği 355 nm'dir.

Orjinal moleküler tasarım yaklaşımımız yakın π - π yığınları ortadan kaldırmada çok etkili olmasına rağmen, diğer tiplerin katı hal etkileşimlerinin (C-H $\cdots$ N/ π) koyu mavi spektral bölgeden emisyonun biraz sapmasına neden olduğu dikkat çekicidir. Bu nedenle, elektrominesans aygıtlarda agregasyon-etkili emisyon özelliklerinden tamamen kaçınmak için **2EHO-CNPE** tabanlı ışık yayan tabaka, uygun bir konak ile (yani CBP) ile imal edilir.

2EHO-CNPE'nin sınır moleküler orbital enerjileri ve elektrokimyasal özellikleri, çözelti içinde siklik voltametri ile karakterize edildi. Şekil 3.20.D'de gösterildiği gibi, mevcut molekülün bipolar enjeksiyon özelliklerini (*p*-/*n*-doping) belirten, ışık yayan tabakada hem boşluk hem de elektron taşınmasını kolaylaştıran sırasıyla 1.43 ve -1.61 V (vs Ag/AgCl), net (yarı) tersinir oksidasyon ve redüksiyon tepe noktaları gözlemlendi.

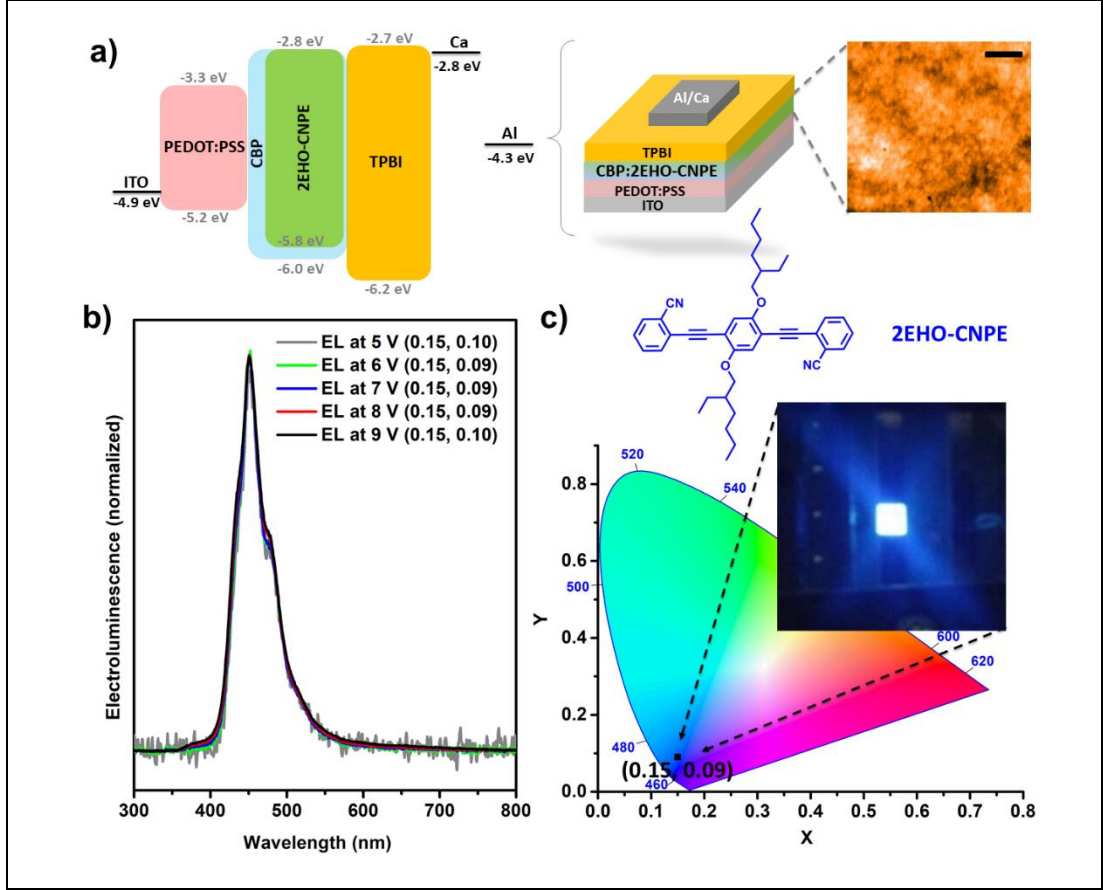
HOMO ve LUMO enerji seviyelerinin sırasıyla -5,83 eV ve -2,79 eV olduğu tahmin edilmektedir, bu da optik bant aralığı ve teorik HOMO-LUMO enerji boşluğu ile iyi eşleşen 3,04 eV'lik elektrokimyasal bant aralığını vermektedir. Daha önce

raporlanan çeşitli mavi ışık yayan küçük moleküllerle karşılaştırıldığında, [30], [100], [132], [138] nispeten stabilize edilmiş **2EHO-CNPE** molekülünün LUMO seviyesi, elektron çeken -CN gruplarının ve sp-hibritleşmiş karbonlara sahip asetilen birimlerinin varlığına atfedilebilir. LUMO seviyesi, TPBI (LUMO = -2,7 eV) gibi elektron taşıma katmanlarından elektron enjeksiyonu ve ışık yayıcı katman içinde elektron taşınması için uygun olmalıdır. Hem HOMO hem de LUMO'nun, bipolar yük taşıma özellikleri için avantajlı olduğu ve tüm moleküler omurga üzerinde eşit bir şekilde delokalize olduğu bulunmuştur.

3.4.4.5. Elektrolüminesans Özellikleri

Yüksek verimli koyu-mavi floresan emisyonuna ve yaygın organik çözücülerde iyi çözünürlüğüne dayanarak, **2EHO-CNPE**'nin elektrolüminesans özelliği, nispeten basit OLED aygıtlarının ITO/PEDOT:PSS(60 nm)/CBP:**2EHO-CNPE**(55 nm)/TPBI(40 nm)/Ca(10 nm)/Al (100 nm), aygıt mimarisine sahip olarak üretilmesiyle incelenmiştir. Buradaki ışık yayıcı tabaka (CBP:**2EHO-CNPE**), **2EHO-CNPE** (ağırlık olarak %4.0) ve CBP (ağırlık olarak %96.0) 'nin kloroform çözeltisinin dönel kaplama yöntemiyle film haline getirilmesi ile hazırlanır. Şekil 3.22.a'da gösterildiği gibi PEDOT:PSS boşluk-enjeksiyon tabakası görevi görürken, Ca ve TPBI, **2EHO-CNPE**'ninkine göre enerjilerine dayanarak sırasıyla elektron enjeksiyon ve elektron transfer tabakaları olarak kullanılır. CBP, **2EHO-CNPE**'nin düzgün ince film floresan spektrumunda ortaya çıkan istenmeyen moleküller arası etkileşimleri en aza indirmesi beklenen, iyi boşluk taşıma özelliklerine ve eşleşen sınır orbital enerjilerine sahip olan konak malzeme olarak kullanılır (Şekil 3.22.b).

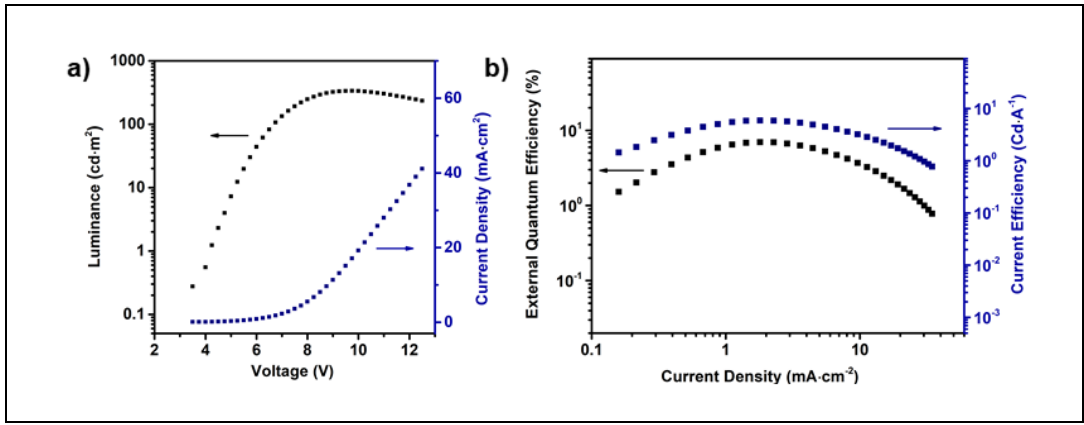
ITO/PEDOT:PSS(60 nm) üzerinde dönel kaplamalı ışık yayan CBP:**2EHO-CNPE** filminin atomik kuvvet mikroskopisi (AFM) ile karakterizasyonu, yüksek derecede birbirine bağlanmış nano-boyutlu (~ 50-100 nm) ile sürekli bir film morfolojisi oluşumunu, granüler alanlar ve oda ortalama kare (RMS) pürüzlülüğü 0.29-0.35 nm olan pürüzsüz bir organik yüzeyi gösterir (Şekil 3.22.a).



Şekil 3.22: a) Şematik enerji-seviye diyagramı ve **2EHO-CNPE**-tabanlı koyu mavi ışık yayıcı OLED için aygıt mimarisi (ITO/PEDOT:PSS(60 nm)/CBP:**2EHO-CNPE**(55 nm)/TPBI(40 nm)/Ca(10 nm)/Al(100 nm)) ve spin kaplı CBP:**2EHO-CNPE**'nin ITO / PEDOT: PSS (60 nm) üzerinde **2EHO-CNPE** (ağırlıkça% 4) film (~ 55 nm) AFM görüntüsü. b) EL spektrumu ve farklı voltajlarda çalıştırılan OLED aygıtlarına karşılık gelen CIE koordinatları. c) Aygıtın çalışması sırasında koyu mavi ışık yayan OLED aygıtının optik görüntüsü, **2EHO-CNPE**'nin kimyasal yapısı ve 200 Cd/m² de koyu mavi emisyon (x, y) koordinatlarını gösteren CIE 1931 kromatiklik şeması.

Şekil 3.22.b ve 3.22.c'de gösterildiği gibi, aygıt 452 nm'de (200 cd/m²'de) bulunan mükemmel koyu mavi CIE koordinatına (0.15, 0.09) karşılık gelen maksimum pike sahip bir emisyon gösterir. OLED aygıtının elektrolüminesans spektrumu, elektrolüminesans ve fotoluminesans veren eksimerlerin esasen aynı olduğunu ve eksipleks/eksimer oluşumunun etkin bir şekilde önlendiğini gösteren emisyon tabakası CBP:**2EHO-CNPE** (ağırlıkça %4) filminin fotoluminesans spektrumları ile aynıdır. Şekil 3.21'de gösterildiği gibi, saf CBP'nin spin kaplı ince filmleri için PL spektrumu, 430 nm'de başlayan bir başlangıç ile sadece 388 nm'de bir emisyon piki gösterdi. Bu sonuç, 452 nm'de gözlenen elektrominesans pikinin, CBP

konağının hiçbir katkısı olmayan, emisyon katmanındaki sadece **2EHO-CNPE** üzerinde sınırlı olan eksitonlardan kaynaklandığını göstermiştir. Bu, elverişli sınır orbital enerjisinin bir sonucu olarak elektrominesans prosesi süresince CBP konak matrisinden ışık yayıcı **2EHO-CNPE** moleküler sistemine yüksek elverişli yük/enerji transfer işlemlerinin varlığını gösterir (Şekil 3.22.a). Şekil 3.22.b'de gösterildiği gibi, elektrominesans profilleri 4V ile 9 V arasındaki çeşitli sürüş gerilimlerinde aynı kalır ve karşılık gelen CIE koordinatlarında hemen hemen hiçbir değişiklik olmaz. Bu, mevcut OLED aygıtı için voltajdan bağımsız, oldukça kararlı, koyu mavi elektrominesans davranışı gösterir.



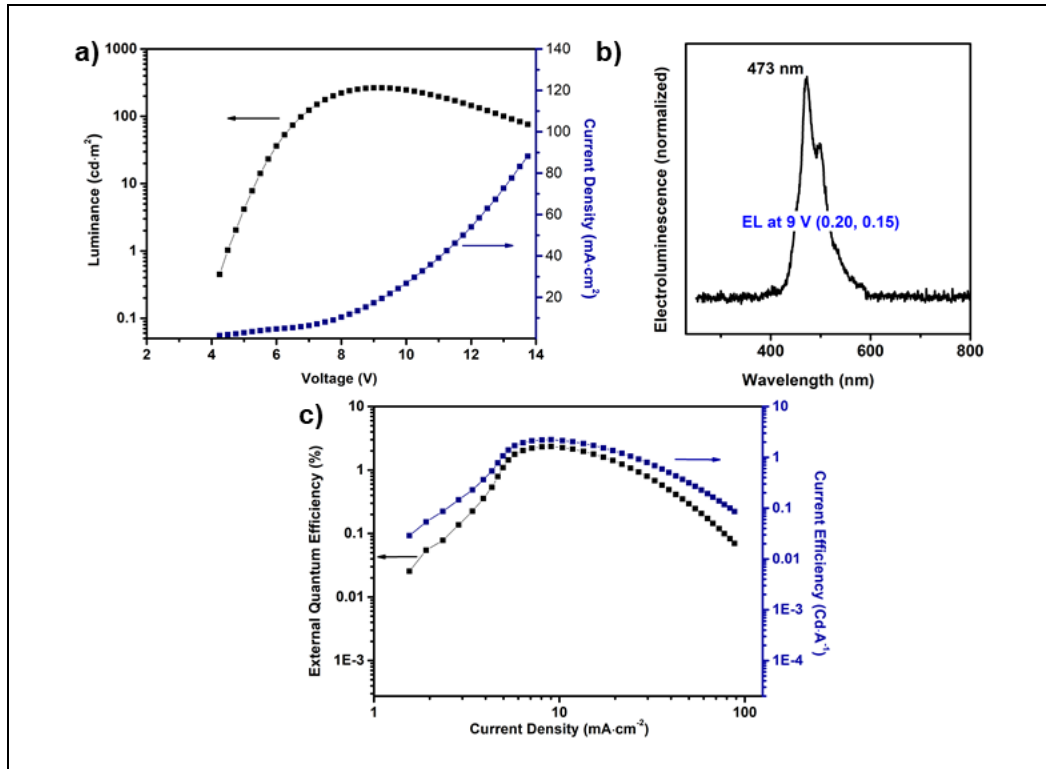
Şekil 3.23: **2EHO-CNPE** tabanlı OLED aygıtı (ITO/PEDOT:PSS(60 nm)/CBP:**2EHO-CNPE**(55 nm)/TPBI(40 nm)/Ca(10 nm)/Al(100 nm)) için a) Parlaklık-voltaj ve akım yoğunluğu-voltaj ve b) Akım verimliliği-akım yoğunluğu ve dış kuantum verimliliği-akım yoğunluğu özellikleri.

OLED aygıtları, ışık yayıcı küçük molekülün bant boşluğu kadar düşük olan 4.1 V'luk bir voltajda açılır (1 Cd·m⁻²) (Şekil 3.23.a).

2EHO-CNPE tabanlı OLED aygıtı için maksimum %7.06 (EQE = %6.30, 200 cd/m²'de) dış kuantum verimi (EQE_{max}) ve 5.91 cd/A (CE = 5.34 cd/A, 200 cd/m²) maksimum akım verimi (CE_{max}) kaydedilmiştir. Bu sonuçlar, çözeltiden-işlenmiş floresan küçük molekül tabanlı koyu mavi bir OLED için bugüne kadar bildirilen en yüksek performanslardan biridir. Ayrıca, bildiğimiz kadarıyla, ilk defa bir oligo(p-fenilenetilenilen) ışık yayıcı kullanılarak koyu mavi bir OLED aygıt raporlandı. Öte yandan, **2EHO-CNPE**'nin elektrominesans özelliklerini daha iyi anlamak için, ITO/PEDOT:PSS(60 nm)/**2EHO-CNPE**(50 nm)/TPBI(40 nm)/Ca(10 nm)/Al(100 nm) aygıt mimarisine sahip içerisindeki ışık yayıcı tabaka dönel kaplama ile hazırlanan saf **2EHO-CNPE** filminden oluşan eşdeğer OLED aygıtları üretildi. Düzgün

film olarak katı hal fotoluminesans spektrumundan beklendiği gibi, bu aygıtın elektrominesans profili, ~ 473 nm'de maksimum pike sahip bir kırmızıya kayan emisyon ve koyu mavi olmayan (0.20, 0.15) bir CIE koordinatına sahiptir (Şekil 3.24). Ayrıca, bu aygıtın optoelektronik performansının CBP konak ile üretilenlere göre çok daha düşük ($EQE_{max} = \%2.36$ (200 cd/m^2 'de) ve $CE_{max} = 2.23$ cd/A (200 cd/m^2 'de) olduğu bulundu. Muhtemelen bu durum, dış etkenlerin ışık yayıcı tabaka içinde daha etkili bir şekilde tutulması, daha dengeli taşıyıcı enjeksiyon/taşıma ve uygun bir konak malzemesi kullanıldığında istenmeyen moleküler agregasyonun ortadan kaldırılmasından kaynaklanmaktadır.

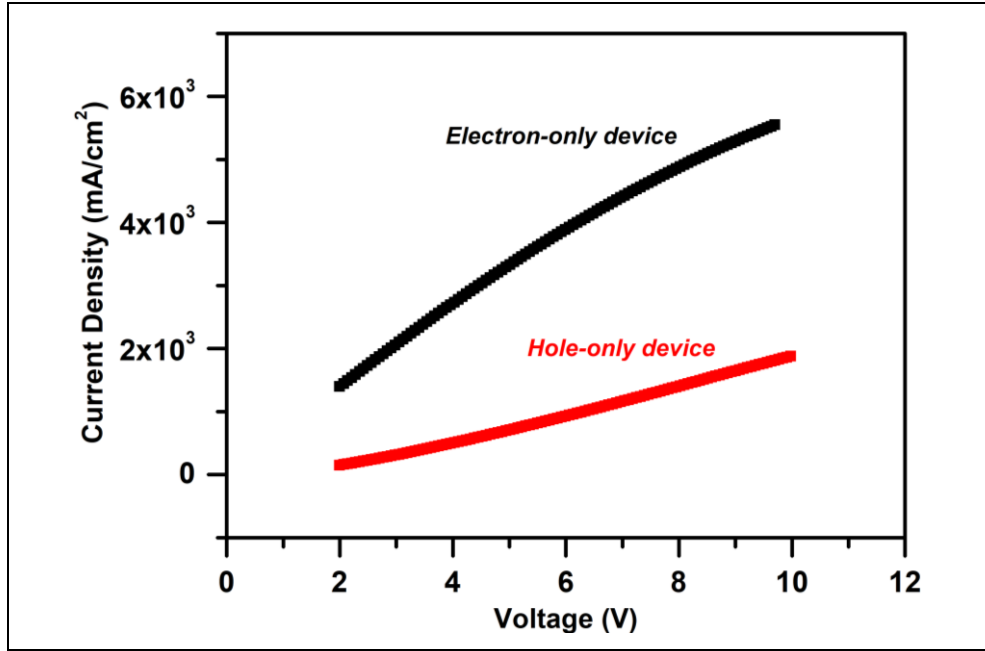
Bu sonuçlar, uygun moleküler orbital enerjili çözültüden-işlenebilir konakların koyu mavi renk saflığı ve **2EHO-CNPE**'nin yüksek elektrolüminesans performansı için önemli olduğunu ve farklı çözültüden-işlenebilir konak malzemeler kullanılarak daha da iyileştirmeler yapılabileceğini açıkça göstermektedir.



Şekil 3.24: Düzgün **2EHO-CNPE** ışık yayan filmin (ITO/PEDOT:PSS(60 nm)/**2EHO-CNPE**(50 nm)/TPBI(40 nm)/Ca(10 nm)/Al(100 nm)) OLED aygıtı için a) Parlaklık/akım yoğunluğu-voltaj özellikleri, b) Elektrominesans spektrumları ve c) akım verimlilik/dış kuantum verimliliği-akım yoğunluğu özellikleri.

Bu yeni floresan molekülün yük taşıma özellikleri, ITO/Al(100 nm)/**2EHO-CNPE**(50 nm)/Ca(10 nm)/Al(100 nm) ve ITO/PEDOT:PSS(60 nm)/**2EHO-CNPE**(50

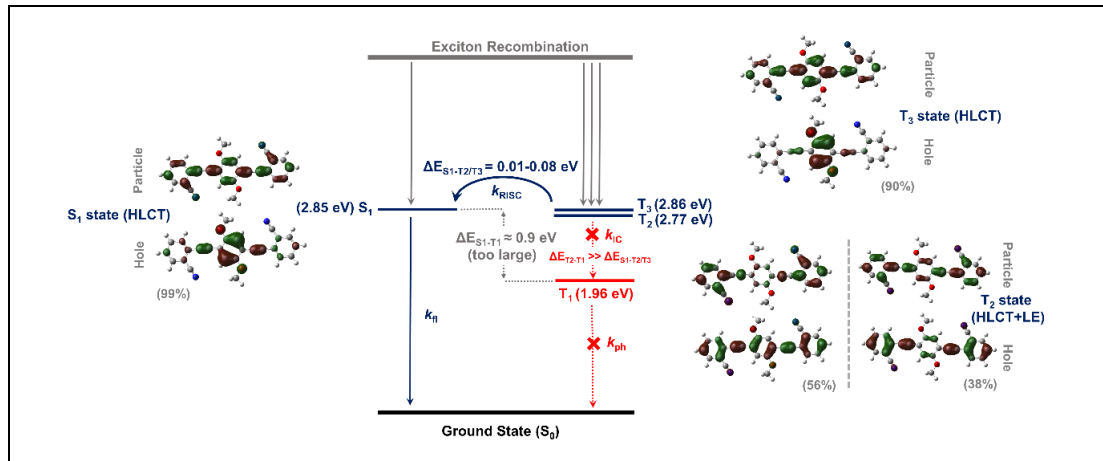
nm)/V₂O₅(10 nm)/Al(100 nm), konfigürasyonuna sahip sadece elektron ve sadece boşluk içeren aygıtlar imal edilerek incelenmiştir. Elektron ve boşluk mobiliteleri, akım yoğunluğu voltajı (J-V) özelliklerine göre sırasıyla $1.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ve $7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, olarak hesaplandı (Şekil 3.25). **2EHO-CNPE**, oldukça dengeli elektron ve boşluk taşımalarıyla ambipolarite sergilemesine rağmen, biraz daha iyi elektron taşıma kabiliyeti, moleküler π -omurga boyunca nispeten elektron eksikliği olan etinilen ve siyano parçalarının varlığını yansıtabilir, bu da oldukça delokalize bir LUMO verir. Mevcut **2EHO-CNPE**-tabanlı elektrolüminesans için gözlenen EQE_{max}, OLED'lerdeki floresan yayıcılar için, ışık çıkış artırıcı bir yapı ($\eta_{\text{out}} \sim 0.2$) ve yatay moleküler hizalamanın olmadığını varsayan [139], tipik olarak % 5'inin teorik sınırından ($\text{EQE} = \gamma \times \Phi_{\text{PL}} \times \eta_{\text{r}} \times \eta_{\text{out}}$) [103] daha yüksektir.



Şekil 3.25: **2EHO-CNPE** aygıtlarının sadece elektronlu (ITO/Al (100 nm)/**2EHO-CNPE** (50 nm)/Ca (10 nm)/Al (100 nm)) ve sadece boşluklu (ITO/PEDOT:PSS(60 nm)/**2EHO-CNPE**(50 nm)/V₂O₅(10 nm)/Al(100 nm)) akım yoğunluğu voltajı (JV) grafikleri.

Bu nedenle, çalışmamızda kullanılan mevcut moleküler tasarımın, ışık yayıcı katmanda büyük oranda ışımalı singlet eksiton oluşumunu destekleyebileceği ve ışınlı eksiton veriminin (η_{r}) %69 olduğu tahmin edilmektedir, ($\Phi_{\text{PL}}(\text{CBP:2EHO-CNPE}) = 0.51$ ve $\gamma = 1$ kullanarak) spin istatistiklerine bağlı olarak %25 tekli dallanma oranını aşıyor. İlk önce, tipik olarak fosforesan moleküller için gözlemlenen $T_1 \rightarrow S_0$

dönüşümünün, ağır atom eksikliğinden (zayıf spin-yörünge birleşmesi) dolayı bu yeni molekülde etkisiz olduğu varsayılmalıdır. Aynı zamanda, ışımalı singlet eksiton geliştirmesinin, geçici PL profilinde gecikmeli bir floresan gözlemlenmediğinden, termal olarak aktive olmuş gecikmeli floresandan (TADF) veya triplet-triplet sönmülemenden (TTA) kaynaklanma olasılığı düşüktür. Moleküler π -omurga, tamamen ayrı sınır yörüngelerini ayırmak için bükülmüş bir yapıya sahip değildir, S_1 - T_1 enerji boşluğunun büyük olacağı tahmin edilmektedir (Şekil 3.26) ve elektrolüminesans yoğunluğu, akım yoğunluğu ile doğrusal bir ilişki gösterir [105], [131]. Bu nedenle, gözlemlenen yüksek η_r , yüksek triplet uyarılmış durumlardan, ilk önce uyarılmamış duruma ($T_{(n>1)} \rightarrow S_1$) TADF dışı donör-akseptör moleküller için daha önce gözlemlendiği gibi yüksek enerjili eksiton yoluyla [140], [141] tersine sistemler arası geçişin sonucu (RISC) olabilir.



Şekil 3.26: **2EHO-CNPE** için enerji seviyeleri ve doğal geçiş yörüngeleri (NTO'lar), S_0 geometrisinde TDDFT ile hesaplanan uyarılmış durumları ve önerilen eksiton bozunma prosesleri (k_{RISC} : ters sistemler arası geçiş hızı, k_{IC} : iç dönüşüm oranı; LE: yerel uyarılmış durum, HLCT: hibritleştirilmiş lokal ve yük aktarma uyarılmış durum). Her boşluk-parçacık çiftinin ağırlıkları parantez içinde verilmiştir.

2EHO-CNPE'nin fotofiziksel özelliklerini ve elektrominesansta yüksek ışımlı eksiton oranını anlamak için uyarılmış hal enerjileri, osilatör kuvvetleri, konfigürasyonları ve karşılık gelen doğal geçiş yörüngeleri (NTO'lar) TDDFT (B3LYP / 6-311G **) ile hesaplandı. (Şekil 3.26 ve Tablo 3.3). S_1 ve T_1 durumları arasında hesaplanan enerji boşluğunun **2EHO-CNPE** için verimsiz bir TADF prosesi olduğuna işaret eden oldukça büyük ($\Delta E_{S_1-T_1} = 0.89$ eV) olduğu bulunmuştur [105],

[115]. Bununla birlikte, T_2 ve T_3 yüksek triplet uyarılmış durumun enerjilerinin S_1 durumununkine oldukça benzer olduğu bulundu ($\Delta E_{S_1-T_3} = 0.01$ eV ve $\Delta E_{S_1-T_2} = 0.08$ eV), RISC yoluyla $T_2 \rightarrow S_1$ ve $T_3 \rightarrow S_1$ yüksek enerjili eksiton prosesleri enerjisel olarak etkinleştirebilir. Öte yandan, T_2 ve T_1 durumları arasındaki enerji boşluğunun, 0.81 eV kadar büyük olduğu, bunun enerji boşluğu kanununa göre, $T_{2/3} \rightarrow S_1$ RISC oranı ($k_{RISC} \gg k_{IC}$) [140], [142] ile kıyaslandığında çok daha düşük $T_2 \rightarrow T_1$ iç dönüşüm oranına (IC) işaret eder.

NTO analizinden açıkça görüldüğü gibi (Şekil 3.26), S_1 , T_2 ve T_3 durumlarının her biri için en az bir NTO dalga fonksiyonu moleküler omurga üzerinde tam bir delokalizasyon gösterirken, karşıt NTO dalga fonksiyonu mekansal bir ayrım sergiler. Bu üç uyarılmış durumun tümü için HLCT biçiminde CT ve LE özelliklerinin bir arada bulunduğunu gösteren, mekânsal ayrılma (CT) ve orbital örtüşmesinin (LE) iyi bir dengesini gösterir. Uyarılmış durumdaki CT karakterinin varlığı, özellikle triplet eksitonların singlet eksitonlara dönüştürülmesinde anahtardır. Sadece T_2 durumunda, %38 ağırlıkla saf bir LE karakteri vardır. Özellikle, T_3 uyarılmış durumunun konfigürasyonunun, bu durumlar arasında çok etkili bir RISC kanalı sağlaması beklenen enerji olarak eşleştirilen S_1 durumuna oldukça benzer olduğu bulunmuştur [140], [141], [143].

Bu yüksek triplet uyarılmış durumların lüminesans sürecine katkısı da karşılaştırmalı (oksijen-azot atmosferi) fotoluminesans kuantum verimliliği (Φ_{PL}) ölçümlerinde gözlenmiştir. Ortam koşulları altında kaydedilenlerle karşılaştırıldığında, azotla yıkanan kloroform çözeltisi ($\Phi_{PL} = 0.90 \rightarrow 0.95$), saf ($\Phi_{PL} = 0.41 \rightarrow 0.51$) ve katkılı (ağırlıkça % 4:96 **2EHO-CNPE**:CBP) ($\Phi_{PL} = 0.51 \rightarrow 0.58$) filmlerin entegre küre yöntemi kullanarak azot atmosferi altındaki kuantum verimlerinin arttığı kaydedilmiştir. Başka bir deyişle, Φ_{PL} 'lerin azot atmosferinden çevre koşullarına doğru azalması, fotoluminesans prosesi süresince popülasyonun yüksek triplet uyarılmış durumların, ortam koşulları altında ölçüldüğünde, üçlü oksijen ile söndürüldüğünü göstermektedir [105], [144].

Yukarıda belirtilen fotofiziksel gözlemlerle birlikte bu teorik sonuçlar açıkça HLCT uyarılmış durumlar ($T_{2/3} \rightarrow S_1$) arasındaki etkin yüksek enerjili-eksiton RISC proseslerinin triplet ve singlet eksitonların ($\eta_r \sim \% 69 \gg 25\%$) elektrolüminesans sırasında aynı anda toplanmasında önemli bir rol oynadığını açıkça göstermektedir. Bu tür "yüksek enerjili eksiton" prosesi son zamanlarda Y. Ma ve arkadaşlarının birkaç

nanosaniye içinde hızlı bir işlem olduğu doğrulanan fenantroimidazol, fenilkarbazol ve antrasen birimlerinden oluşan saf mavi bir molekül için incelenmiştir [145].

2EHO-CNPE'nin RISC kanalları üzerinde triplet durumda hassaslaştırma ve nanosaniye geçici absorpsiyon spektroskopisi ile ilgili çalışmaları, koyu mavi elektrolüminesans için ışınımlı singlet eksiton geliştirme mekanizması hakkında ek bilgiler sağlamada gelecekteki araştırmalara konu olacaktır.

Tablo 3.3: Hesaplanan enerjiler, osilatör kuvvetleri, konfigürasyonları ve **2EHO-CNPE**'nin singlet ve triplet uyarılmış durumları için ağırlıklar.

Uyarılmış Hal	Enerji (eV)	Osilatör Kuvveti (A.u.)	Kanonik MO Bazında Uyarılmış Hallerin Konfigürasyonu	Ağırlık
T ₁	1.96	0.00	HOMO→LUMO	0.89
			HOMO-1→LUMO+1	0.03
T ₂	2.77	0.00	HOMO→LUMO+1	0.40
			HOMO-2→LUMO	0.36
			HOMO-1→LUMO+1	0.06
S ₁	2.85	1.03	HOMO→LUMO	0.98
T ₃	2.86	0.00	HOMO-1→LUMO	0.81
			HOMO-1→LUMO+1	0.04
			HOMO-2→LUMO+1	0.04
T ₄	3.37	0.00	HOMO-2→LUMO+1	0.46
			HOMO-1→LUMO+1	0.12
			HOMO-2→LUMO	0.08
S ₂	3.44	0.00	HOMO→LUMO+1	0.98
S ₃	3.56	0.46	HOMO-1→LUMO	0.94
S ₄	3.75	0.15	HOMO→LUMO+2	0.94

3.5. İkinci Çalışma: Oligo(p-fenilenetilen) Esaslı, Çözelti ile İşlenmiş Katkısız Yeşil Elektrominesans için Hibridize Lokal ve Yük Transferi Uyarılmış Durumu

3.5.1. Yapılan Çalışmanın Literatürdeki Yeri

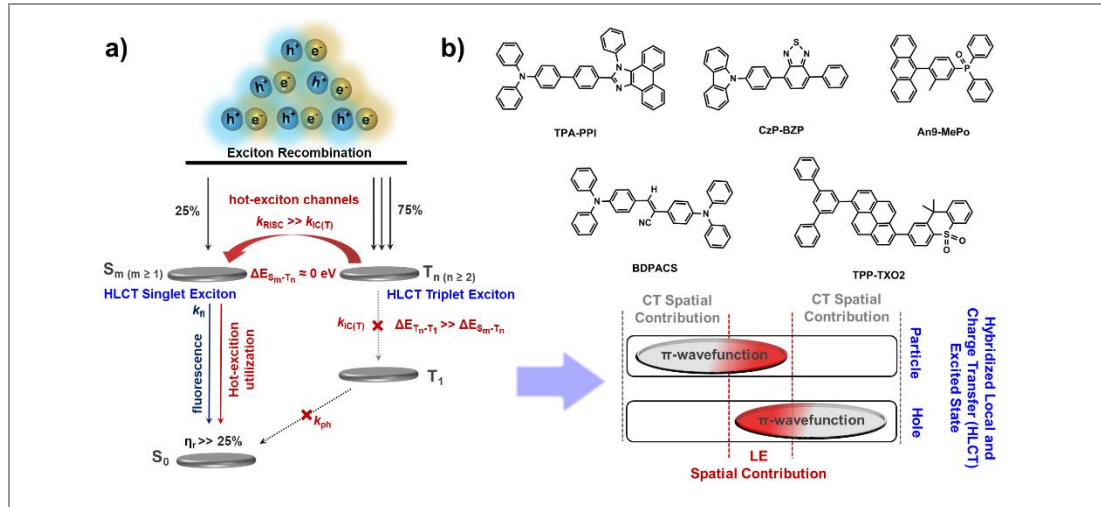
Düz panel ekranlar ve katı hal aydınlatmaları için organik ışık yayan diyot (OLED) uygulamaları yeni nesil optoelektronikte kullanılmak üzere nadir-metal içermeyen emisyonlu malzemelerin geliştirilmesi, tüm içsel avantajları (iyi tanımlanmış moleküler malzemelerin yapısı, yüksek saflıkta, pahalı metalsiz, düşük

maliyetli, iyi çözünürlük ve sentetik tekrarlanabilirlik) sunan floresan küçük moleküllere odaklanmıştır [84], [146], [147].

Özellikle, uygun moleküler boyutlara ve çözelti reolojik özelliklerine sahip floresan küçük moleküller, gelecekte basılı görüntüleme teknolojileri için çok önemli olan pikseli emisyonlu katmanlara basılabilir [148]. Bununla birlikte, elektrikle üretilen eksitonlar spin istatistikleri ve spin-izinli elektronik geçişler ile kontrol edildiğinden [149] klasik floresan küçük moleküller elektrolüminesans sırasında genellikle sınırlı ışıma eksiton veriminden ($\eta_r\text{-max} = \% 25$) sorun yaşamaktadır. Bu da onların inorganik ve fosforlu muadillerine göre daha az tercih edilmesinde etkindir [150]. Bir molekülün sadece singlet uyarılmış fazı, singlet temel fazına ışımsal olarak bozunabileceğinden, tripletten-singlete uyarılmış faz dönüşümleri yoluyla singlet uyarılmış faz popülasyonunu artırabilecek uygun şekilde tasarlanmış orjinal moleküler π -sistemler geliştirmek özellikle çok önemlidir [146]. Bu, son yıllarda yüksek ışıma eksiton verimleri ($\eta_r \gg \% 25$) elde etmek için cezbedici bir yol haline gelmiştir. Bu bağlamda, triplet-triplet sönmüleme (TTA) ve termal aktif gecikmeli floresans (TADF) yaklaşımlarında çok ilerleme kaydedilmiştir [144], [151]. Bu sistemlerde TTA, iki T_1 triplet eksitonunun füzyonu yoluyla bir ekstra singlet eksitonu üretir. Bu nedenle içsel olarak $\eta_{r\text{-max}} \% 62.5$ ile sınırlanırken [152] TADF, T_1 triplet eksitonlarının termal enerji destekli ters sistemler arası geçişine (RISC) dayanmaktadır. Enerjik olarak yakın (tipik olarak $\sim 0.1\text{-}0.3$ eV içinde) S_1 eksitonlar $\sim \% 80\text{-}90$ 'dan fazla çok yüksek $\eta_{r\text{-max}}$ verir [153]. Her iki mekanizma da floresan OLED'lerde genel elektrolüminesans performansını artırsa da, nispeten uzun ömürlü T_1 eksitonlarının birikmesi, istenmeyen triplet-triplet sönmüleme ve singlet-triplet sönmülemeler nedeniyle yüksek akım yoğunluklarında ciddi verimlilik düşüşüne neden olabilir [154], [155]. Fotokimyada Kasha'nın klasik kuralı [142] için bir istisna olan üst uyarılmış fazlardaki ($T_n (n > 1) \rightarrow S_m (m \geq 1)$) yüksek enerjili eksiton RISC kanallarının aktivasyonu, son zamanlarda etkili bir üçüncü yaklaşım olarak açıklanmıştır (Şekil 3.27.a).

TTA ve TADF'den farklı olarak, yüksek dereceli T_n 'den S_m 'e meydana gelen RISC hızlı bir süreçtir (birkaç nanosaniye) [145] ve T_1 durumuna kadar olan iç dönüşümlerle rekabet edebilir. Bu, nispeten uzun ömürlü T_1 eksitonlarının birikmesini önleyerek TTA ve TADF mekanizmaları üzerinden elektrolüminesansta büyük bir avantaj sağlar [156]. Enerji boşluğu kanunu açısından, yüksek enerjili eksiton

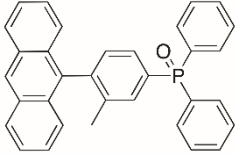
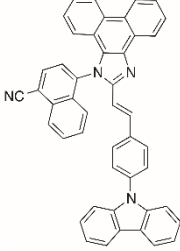
kanallarının hızlı RISC oranı ile çalışması için, yüksek dereceli triplet fazının enerjisi, karşılık gelen singlet uyarılmış fazının enerjisine yakın ve düşük dereceli iç dönüşümler ($\Delta E_{S_m-T_n} \ll \Delta E_{T_n-T_1}$ için $k_{RISC} \gg k_{IC(T)}$) tripleti devre dışı bırakmak için T_1 'den uzak olmalıdır. Yüksek enerjili eksiton kanallarında yer alan triplet ve singlet uyarılmış fazlar için, doğal geçiş orbitallerinin (NTO'lar) konfigürasyonları benzer olmalı ve hem yerel olarak uyarılmış (LE) hem de yük transferi (CT) özelliklerine, yani hibridize yerel ve yük transferi (HLCT) uyarılmış faza sahip olmalıdır (Şekil 3.27.A) [6], [154], [157]–[159]. HLCT uyarılmış bir fazda, LE karakteri büyük dalga fonksiyonu çakışmasından kaynaklanan yüksek verimli floresan emisyonu (büyük geçiş moment) sağlarken, CT karakteri uzaysal olarak ayrılmış eksitonların bağlanma enerjilerini azaltır, böylece küçük enerjisel bölünme (yarı-dejenere singlet ve triplet eksitonlar) ve triplet-singlet eksitonik geçişleri kolaylaştırır [160]–[163]. Her iki özelliğin tekli HLCT uyarılmış faz formunda birleştirilmesi, yüksek singlet eksiton üretimi ($\eta_r \gg \% 25$) ile oldukça iyi emisyonlu floresan moleküller geliştirmenin anahtarıdır [132].



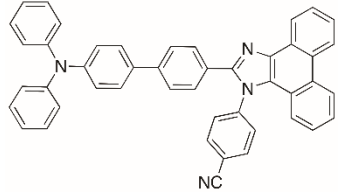
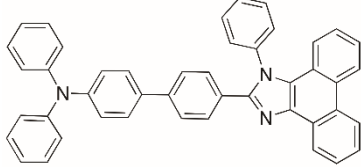
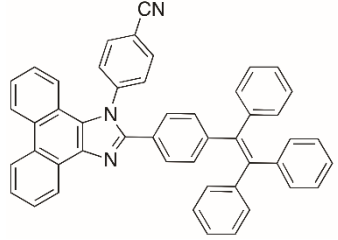
Son on yılda, OLED aygıtlarında HLCT ve yüksek enerjili eksiton

özelliklerine sahip bir dizi molekül Ma ve ark. tarafından yapılan ilk raporun (Şekil 3.27.b'de TPA-PPI) ardından geliştirilmiştir (tüm liste için Tablo 3.4) [6], [154], [157]–[159]. Genel moleküler tasarım stratejisi, etkin yük taşıma, ışıma için kontrollü sınır yörünge dalga fonksiyonu ayrımı (CT karakteri) elektronik geçiş ve geniş singlet eksiton üretimi ile uzatılmış π -delokalizasyon (LE karakteri) sağlamak için donör (D) ve akseptör (A) kısımları ile π -sistemlerin oluşturulmasını içerir. Bu amaçla donör yapılar olarak trifenilamin, [3], [4], [157], [160] karbazol, [6] antrasen, [154] fenotiazin, [140] tetrafeniletan, [5] ve piren [24] gibi π -elektron bakımından zengin moleküller kullanılırken, fenantro[9,10-d]imidazol, [24],[26] nafto[2,3-c][1,2,5]tiadiazol, [160] trifenilfosfin oksit, [154] benzotiadiazol, [6], [164] ve tioksantin-S,S-dioksit [159] gibi π -elektron eksikliği olan yapılar akseptör birimler olarak kullanılmıştır (Şekil 3.27.b ve Tablo 3.4).

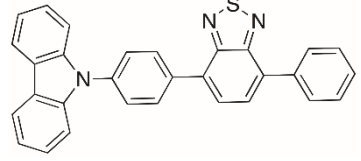
Tablo 3.4: Daha önce raporlanan floresan küçük moleküllerin moleküler yapıları, fotofiziksel özellikleri (PLQY (çözelti /katı hal)) ve OLED aygıt yapıları ve performansları (EQE_{max} , CE_{max} , CIE (x, y) ve ışıma eksiton verimi (η_r (%))) yüksek enerjili eksiton mekanizmalarını kullanan yapılar.

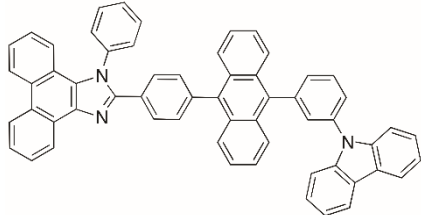
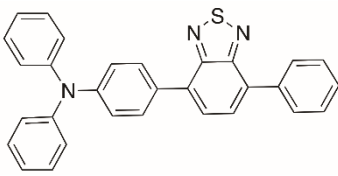
Moleküler Yapı	EQE_{max} (%) (η_r (%))	CE_{max} (cd/A)	PLQY (%) çözelti	PLQY (%) Katı faz	CIE (x,y)	Aygıt Yapısı	Notlar	Referans
	7.03 (72)	24.21	89	49	(0.26, 0.62)	ITO/MoO ₃ /NPB/ An-9- MePo:C545T/TP Bi/LiF/Al	Katkılı aygıt, Yeşil emisyon, Vakumla biriktirilmiş ışık yayan tabakA)	Yu et al.[154]
	3.15 (32.14)	2.56	52	49	(0.15, 0.07)	ITO/ NPB/SPNCN-Cz /TPBi/LiF/Al	Katkısız aygıt, Koyu mavi emisyon, Vakumla biriktirilmiş ışık yayan tabakA)	Jayabharat hi et al.[4]

Tablo 3.4: Devam.

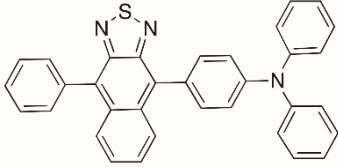
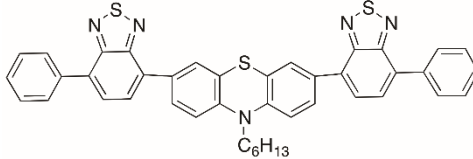
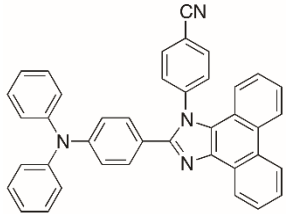
	7.8 (97)	10.5	79	40	(0.16, 0.16)	ITO/ PEDOT:PSS/NPB /TCTA/TBPMCN /TPBi/LiF/Al	Katkısız aygıt, Mavi emisyon, Vakumla biriktirilmiş ışık yayan tabaka	Zhang et al.[3]
	5.02 (-)	5.66	90	90	(0.15, 0.11)	ITO/MoO ₃ /NPB/T CTA/TPA-PPI /TPBi/LiF/Al	Katkısız aygıt, Koyu mavi emisyon, Vakumla biriktirilmiş ışık yayan tabaka	Li et al.[157]
	7.16 (48.1)	18.46	50	59.5	(0.21 1, 0.402)	ITO/HATCN /TAPC /TCTA/ppCTPI /TmPyPB/LiF/Al	Katkısız aygıt, Mavi emisyon, Vakumla biriktirilmiş ışık yayan tabaka	Zhang et al.[5]

Tablo 3.4: Devam.

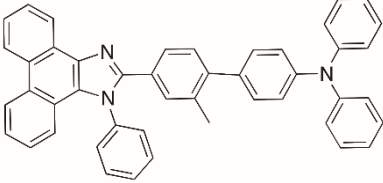
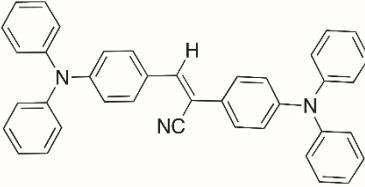
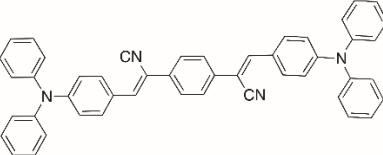
	6.95 (48)	23.99	59.9	75	(0.34, 0.60)	ITO/ PEDOT:PSS/NPB /TCTA/CzP-BZP /TPBi/LiF/Al	Katkısız aygıt , Yeşil emisyon, Vakumla biriktirilmiş ışık yayan tabaka	Wang et al.[6]
---	--------------	-------	------	----	-----------------	--	---	-------------------

	10.5 (-)	12.37	76	48	(0.15, 0.13)	ITO/ PEDOT:PSS/TCT A/PAC /TPBi/LiF/Al	Katkısız aygıt, Mavi emisyon, Vakumla biriktirilmiş ışık yayan tabaka	Xu et al.[145]
	3.8 (42)	8.84	-	45	(0.55, 0.45)	ITO/ PEDOT:PSS/NPB /TCTA/TPA-BZP /TPBi/LiF/Al	Katkısız aygıt, Turuncu emisyon, Vakumla biriktirilmiş ışık yayan tabaka	Li et al.[132]

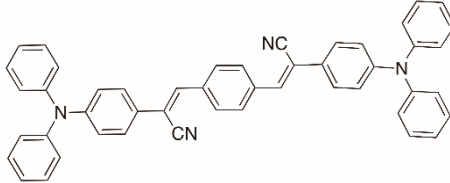
Tablo 3.4: Devam.

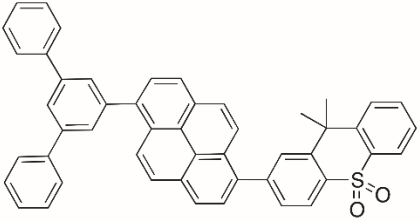
	2.8 (93)	1.3	-	-	(0.67, 0.32)	ITO/MoO ₃ /NPB/T CTA/TPA-NZP /TPBi/LiF/Al	Katkısız aygıt, Koyu kırmızı emiyon, Vakumla biriktirilmiş ışık yayan tabaka	Li et al.[160]
	1.54 (48)	-	-	-	(0.69, 0.30)	ITO/ PEDOT:PSS/NPB /TCTA/PTZ-BZP /TPBi/LiF/Al	Katkısız aygıt, Koyu kırmızı emiyon, Vakumla biriktirilmiş ışık yayan tabaka)	Yao et al.[164]
	2.18 (85)	2.69	10	13	(0.15, 0.18)	ITO/ PEDOT:PSS/NPB / TPMCN/TPBi/Li F/Al	Katkısız aygıt, mavi emiyon, Vakumla biriktirilmiş ışık yayan tabaka)	Zhang et al.[165]

Tablo 3.4: Devam.

	3.89 (46.3)	2.11	100	42	(0.15, 0.05)	ITO/MoO ₃ /NPB/T CTA/mpT/TPBi/Li F/Al	Katkısız aygıt, Koyu mavi emiyon, Vakumla biriktirilmiş ışık yayan tabakA)	Li et al.[166]
	6.80 (75.6)	19.58	90	28.1	-	ITO/NPB/MADN: BDPACS/Bphen/ Liq/Al	Katkılı aygıt, yeşil emiyon, Vakumla biriktirilmiş ışık yayan tabakA)	Yuan et al.[158]
	2.0 (-)	6.8	1.6	12.9	(0.36 5, 0.602)	ITO/HATCN/NP B/MADN:α-CN- APV/TPBi/LiF/Al	Katkılı aygıt, yeşil emiyon, Vakumla biriktirilmiş ışık yayan tabakA)	Li et al.[167]

Tablo 3.4: Devam.

	5.3 (-)	14.6	86.9	53.9	(0.49 5,0.4 99)	ITO/HATCN/NP B/MADN:β-CN- APV/TPBi/LiF/Al	Katkılı aygıt, sarı emiyon, Vakumla biriktirilmiş ışık yayan tabakA)	Li et al.[167]
---	------------	------	------	------	-----------------------	---	--	-------------------

	10.5 (-)	11.1	51	39	(0.15 2,0.0 65)	ITO/HATCN/HA TCN:TAPC/TPP- TXO ₂ /26DCzPPy: TPP-TXO ₂ /LiF/Al	Katkılı aygıt (çift emisyon tabakA), Koyu mavi emisyon, Vakumla biriktirilmiş ışık yayan tabakA)	Fu et al.[159]
---	-------------	------	----	----	-----------------------	--	---	-------------------

Bu HLCT moleküllerinde, LE ve CT'nin hibridizasyonu, D-A halka içi bükümleri ve moleküller arası π -konjügasyon uzunluğunu ayarlama [132], [154] D ve A üniteleri arasında π bağlayıcı, [168] D ve A birimlerinin elektronik gücünün değiştirilmesi bir dizi tasarım yaklaşımı kullanılarak tasarlanır [4], [6] .

Bu amaçla, OLED'lerde son zamanlarda D-A ile fonksiyonelleştirilmiş oligo(p-fenilenetilen) π -çerçevesinin, yüksek ışınım eksiton verimleri ($\eta_r \sim 70 \gg 25$) için HLCT uyarılmış fazları ve yüksek enerjili eksiton kanalları oluşturmak için ideal bir elektronik yapı ve optik özellikler sunduğunu ilk kez raporladık [169].

Bu çalışmada çözültüden işlenmiş koyu mavi (CIE(x,y)=0.15,0.09) 1,4-bis((2-siyanofenil)etinin)-2,5-bis(2-etilheksiloksi)benzen (**2EHO-CNPE**, Şekil 3.15) molekülü için $\sim 7\%$ yüksek dış kuantum verimi (EQE) elde edilmiştir. Etinilen ($C\equiv C-$) π -bağlayıcılar bu π -sistemde D ve A birimleri arasında HLCT uyarılmış durum özellikleri ve çok etkili yüksek enerjili eksiton kanalları ($T_3/T_2 \rightarrow S_1$) ($\Delta E_{T_3/T_2-S_1} = 0.01-0.08$ eV $\ll \Delta E_{T_2-T_1} = 0.81$ eV) vermek için kritik bir rol oynamıştır.

Bu umut verici sonuçlardan ilham alarak, daha düşük enerji bölgelerinde (bu çalışmada yeşil) renk koordinatlarının gerçekleştirilmesi ve yüksek enerjili eksiton kanallarının/HLCT karakteristiklerinin oluşumunun aydınlatılması amacıyla daha fazla oligo(p-fenilenetilen) π -sistemlerini görmeyi öngörüyoruz. Yüksek performanslı ekran ve aydınlatma uygulamaları için geniş bir renk gamına sahip verimli floresan moleküller tasarlamakla ilgili olarak, özellikle yüksek enerjili eksiton mekanizmasına sahip moleküllerin çoğunluğunun yüksek enerjili (koyu mavi/mavi) emisyon π -sistemleri (Tablo 3.4) genişletilmiş HLCT'lerin kütüphanesini incelemek ve genişletmek hala çok acil çalışılması gereken konulardandır. Yüksek enerjili koyu mavi renkten daha düşük enerjili emisyon sistemlerine geçmek, π -elektronik durumların enerjisel ayrımları ve HLCT özellikleri büyük ölçüde değiştirebilir [154], [170].

Burada, yeni çubuk-şekilli oligo(p-fenilenetilen) molekülünün 1,4-bis((4'-difenilamino-3-siyano-[1,1'-bifenil])-4-il)etinin)-2,5-bis(2-etilheksiloksi)benzen (**2EHO-TPA-CNPE**, Şekil 3.33) tasarımını, sentezini ve tam karakterizasyonunu raporladık. Bu yeni moleküler π -sisteminde, difenilamino uç birimleri (D') ve etinilen/fenilen π -bağlayıcıları (π/π') ile genişletilmiş bir D'- π' -A- π -D- π -A- π' -D' moleküler mimarisi yüksek verimli yeşil lüminesans elde etmek için kullanılmıştır. Yeni molekülün termal, fotofiziksel, elektrokimyasal ve elektrolüminesans aygıt özellikleri ayrıntılı olarak incelenmiştir.

0.95 ve 0.45'lik yüksek fotolüminesans kuantum verimleri (Φ_{PL} 'ler), entegre-küre yöntemi kullanılarak sırasıyla çözeltide ve spin kaplı düzgün ince film olarak ölçüldü (λ_{fl}^{max} at 518-519 nm). Yeni molekül için çözücü bağımlı fotolüminesans çalışması, uyarılmış durum enerjilerinde ($(\Delta\lambda_{fl}^{max} = +130 \text{ nm})$) ve polarite artışı karakteristiklerinde ($LE \rightarrow HLCT \rightarrow CT$) önemli değişiklikler gösteren güçlü bir solvatokromik davranış ortaya koydu.

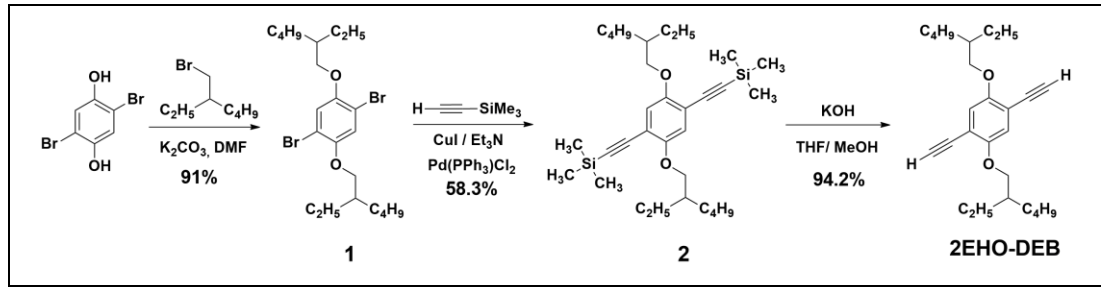
Benzer polarite etkisi, katı hal solvasyon etkisinin emisyon profilini ve ışımalı eksiton verimini ayarlayan OLED'lerde emisyon ince filmin elektrolüminesansında da görülmüştür. Katkılı (katkısız) emisyon ince filmlerin, HLCT karakteristiklerini kolaylaştırmak için orta polarite ortamında olması gerektiği bulunmuştur. Yüksek verimli ($\eta_r = \% 50 \gg \% 25$) yeşil ışık yayan OLED'ler, maksimum akım verimliliği (CE_{max}) 12.0 cd/A, maksimum güç verimliliği (PE_{max}) 5.4 lm/W ve maksimum dış kuantum verimliliği (EQE_{max}) % 4.5 gösteren spin kaplı katkısız ışık yayıcı 2EHO-TPA-CNPE ince film kullanılarak geleneksel bir aygıt mimarisinde üretildi. Katkısız OLED'in emisyon profili, gece görüş görüntüleme sistemleri (NVIS) ile uyumlu Green A bölgesine karşılık gelen (0.10, 0.55) CIE 1976 (u'v ') renklilik koordinatına sahiptir. Katkısız OLED'e ek olarak, bu yeni molekülün CBP konak matrisine katkılanması ile geliştirilmiş OLED EQE_{max} % 5.5'lik bir sonuçla gök mavisi emisyonu gösterdi ($\eta_r = \% 59 \gg \% 25$).

Endüstriyel düzeyde **2EHO-TPA-CNPE** tabanlı OLED aygıtları, ışık yayıcı tabakanın mürekkep püskürtmeli baskı ve evrik mimari ile sırasıyla 2,4 cd/A ve 6,1 cd/A kaydadeğer bir aygıt performansı gösterdi.

TDDFT hesaplamaları, gözlenen yüksek ışımalı eksiton veriminin, enerjisel/uzaysal olarak uygun HLCT uyarılmış fazları ($T_{2/3} \rightarrow S_1$) arasında olan çok etkili RISC işlemlerinden kaynaklandığını ortaya koymaktadır. Yüksek dereceli (R)ISC'lere bağlı olarak ns ölçeğinde gecikmeli bir floresans ($\sim 10 \text{ ns}$), hızlı floresan bozunumunu ($\sim 1 \text{ ns}$) takiben PL bozunma profilinde doğrulandı.

Bildiğimiz kadarıyla, tasarlanan bu yapı, yüksek dereceli RISC ile ilişkili gecikmeli floresansın, triplet duyarlılaştırıcı kullanmadan doğrudan bir PL bozunma profilinin gözlemlendiği, yüksek enerjili eksiton gösteren literatürde yer alan ender örneklerden biridir.

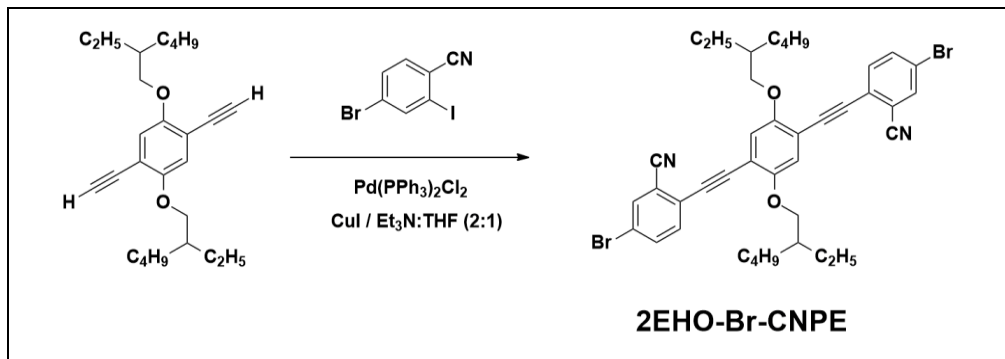
3.5.2. Sentez ve Yapısal Karakterizasyon



Şekil 3.28: 2EHO-DEB sentezi.

Birinci çalışmada sentez detayları verilen 2EHO-DEB molekülüne kadar olan kısım aynı şekilde sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Detaylara birinci çalışmada yer verildiğinden burada tekrar ele alınmayacaktır. 2EHO-DEB molekülünden sonraki sentezler ilgili başlıklar altında açıklanmış ve karakterize edilmiştir.

3.5.2.1. 1,4-Bis((4-bromo-2-siyanofenil)etinin)-2,5-bis(2-etilhekziloksi) benzen (2EHO-Br-CNPE) Sentezi

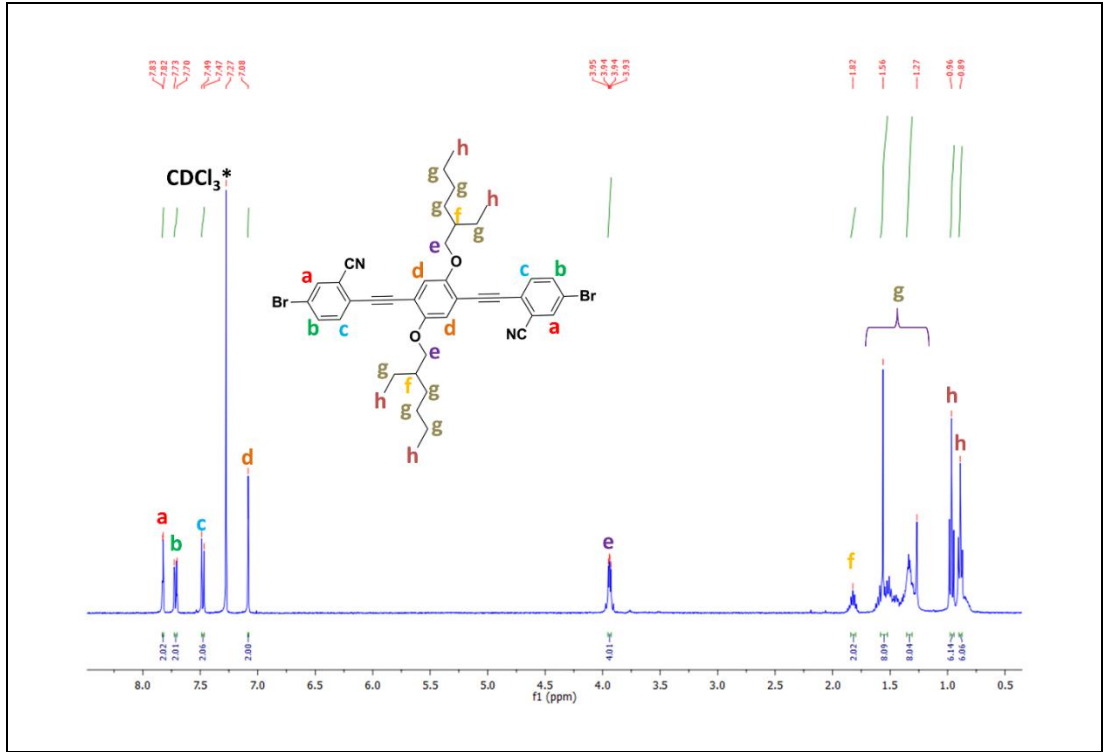


Şekil 3.29: 1,4-Bis((4-bromo-2-siyanofenil)etinin)-2,5-bis(2-etilhekziloksi) benzen (2EHO-Br-CNPE) sentezi.

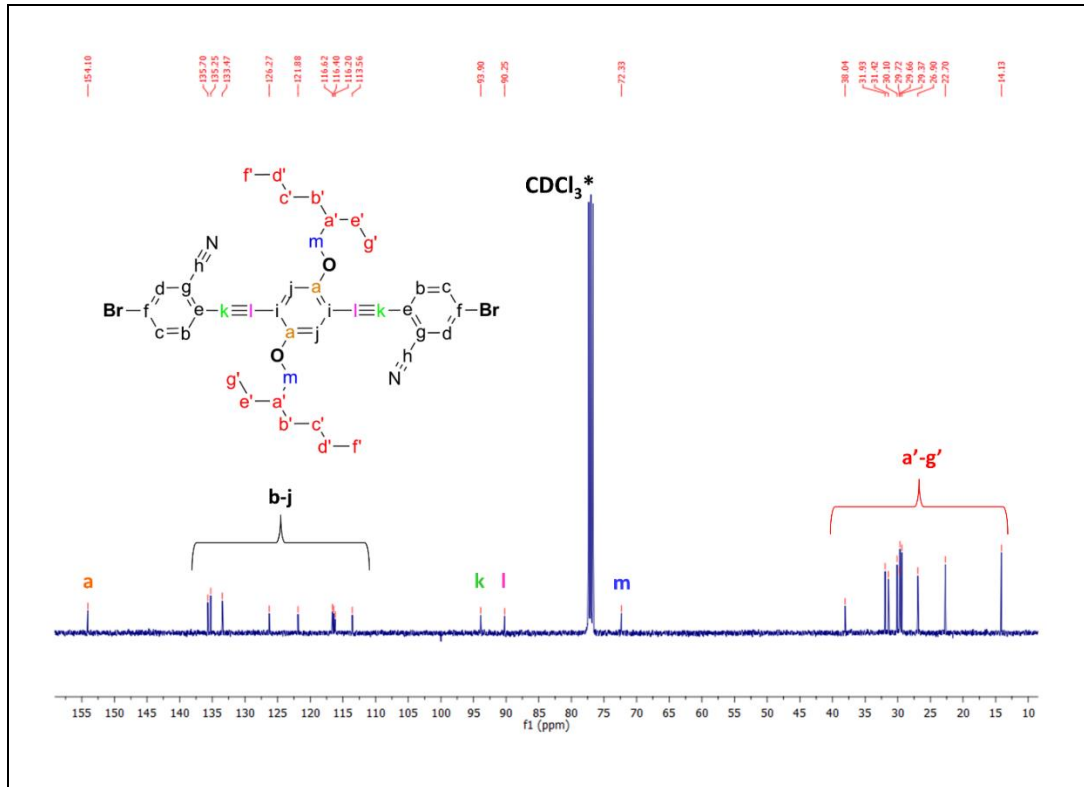
$Et_3N:THF (2:1)$ (15 mL) içerisindeki 5-Bromo-2-iodobenzonitril (0.507 g, 1.646 mmol), CuI (0.007 g, 0.036 mmol) ve $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (0.048 g 0.068 mmol) reaktifleri 5 dakika karıştırıldı. Akabinde 3 mL THF içerisinde 1,4-bis (etinin)-2,5-bis(2-etilheksiloksi)benzen (2EHO-DEB) (0.263 g, 0.687 mmol) ilave edildi ve nihai reaksiyon karışımı, 24 saat azot altında $80\text{ }^{\circ}C$ 'de ısıtıldı. Çözelti, oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve kuruyana kadar buharlaştırılarak ham bir bileşik elde edildi. Ham ürün daha sonra saf açık sarı bir katı (0.362 g, %71 verim) halinde 2EHO-Br-CNPE verecek şekilde diklorometan:n-heksan (3: 2) çözücü karışımı kullanılarak silikajel

üzerinde kolon kromatografisiyle saflaştırıldı. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7.82 (d, 2H, $J = 4.0$ Hz), 7.72 (d, 1H, $J = 4.0$ Hz), 7.70 (d, 1H, $J = 4.0$ Hz), 7.49 (s, 1H), 7.47 (s, 1H), 7.08 (s, 2H), 3.93-3.95 (m, 4H), 1.79-1.85 (m, 2H), 1.54-1.59 (m, 8H), 1.27-1.37 (m, 8H), 0.95 (t, 6H, $J = 12.0$ Hz), 0.87 (t, 6H, $J = 16.0$ Hz). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 154.1, 135.7, 135.3, 133.5, 126.3, 121.9, 116.6, 116.4, 116.2, 113.6, 93.9, 90.3, 72.3, 38.0, 31.9, 30.1, 29.7, 26.9, 22.7, 14.1. $T_{\text{e.n.}} = 68-69^\circ\text{C}$) MS(MALDI-TOF) m/z (M^+): hesaplanan $\text{C}_{40}\text{H}_{42}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2$: 740.16, bulunan: 515.987 for $[\text{M}-2\times(2\text{EH})]^+$, 438.772 for $[\text{M}-2\times(2\text{EH})-\text{Br}]^+$. Anal. hesaplanan $\text{C}_{40}\text{H}_{42}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2$: C, 64.70; H, 5.70; N, 3.77; bulunan: C, 64.38; H, 5.99; N, 3.44.

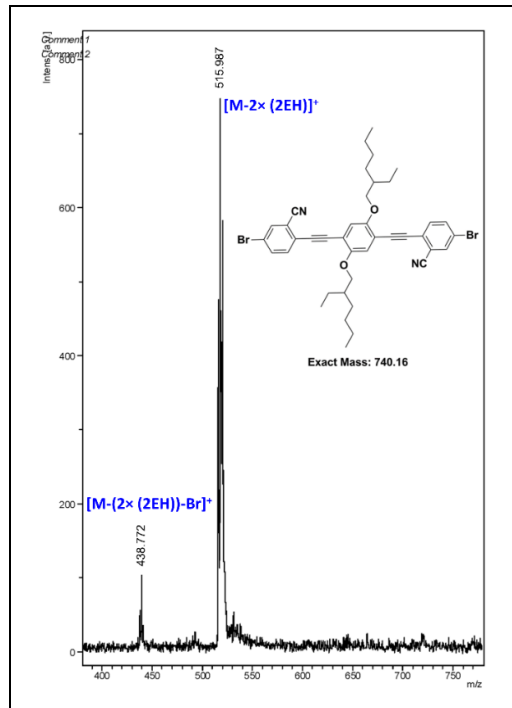
Bileşiği ait spektrumlar Şekil 3.30, Şekil 3.31 ve Şekil 3.32’de verilmiştir.



Şekil 3.30: Oda sıcaklığında CDCl_3 içerisinde **2EHO-Br-CNPE**'nin ^1H NMR spektrumu.

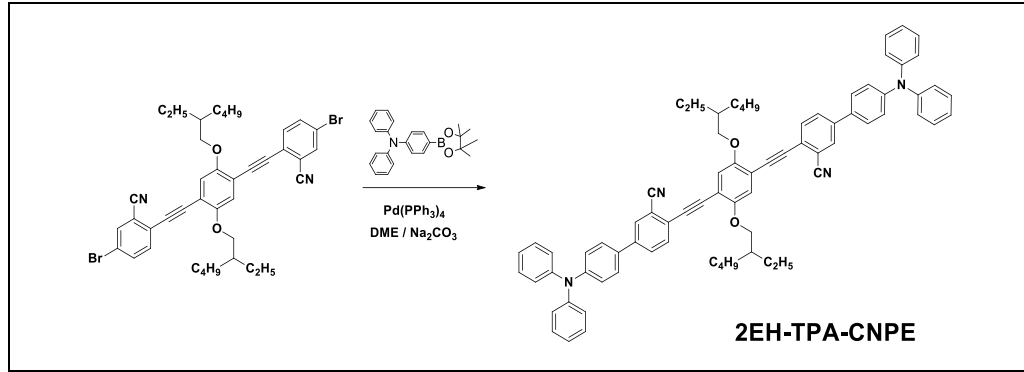


Şekil 3.31: Oda sıcaklığında CDCl_3 içerisinde **2EHO-Br-CNPE**'nin ^{13}C NMR spektrumu.



Şekil 3.32: Pozitif iyon ve doğrusal modda **2EHO-Br-CNPE**'nin MALDI TOF-MS spektrumu.

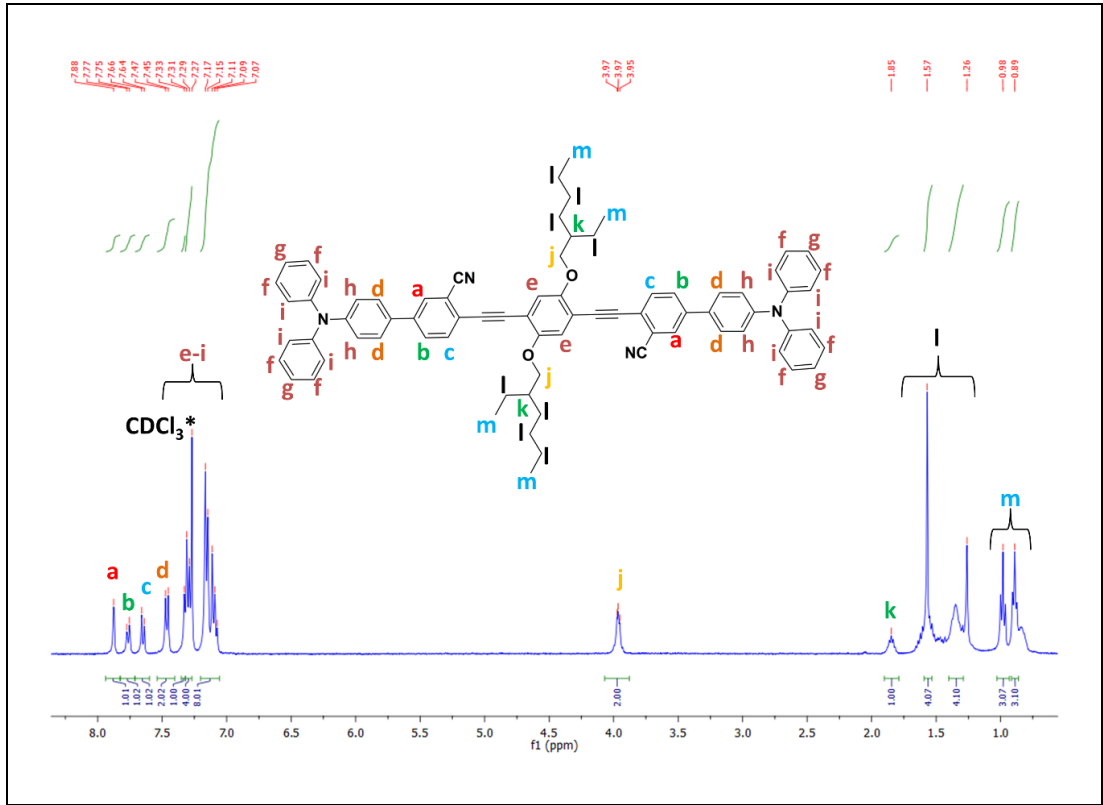
3.5.2.2. 1,4-bis((4'-difenilamino-3-siyano-[1,1'-bifenil]-4-il)etininl)-2,5-bis(2-etilhekziloksi)benzen (2EHO-TPA-CNPE) Sentezi



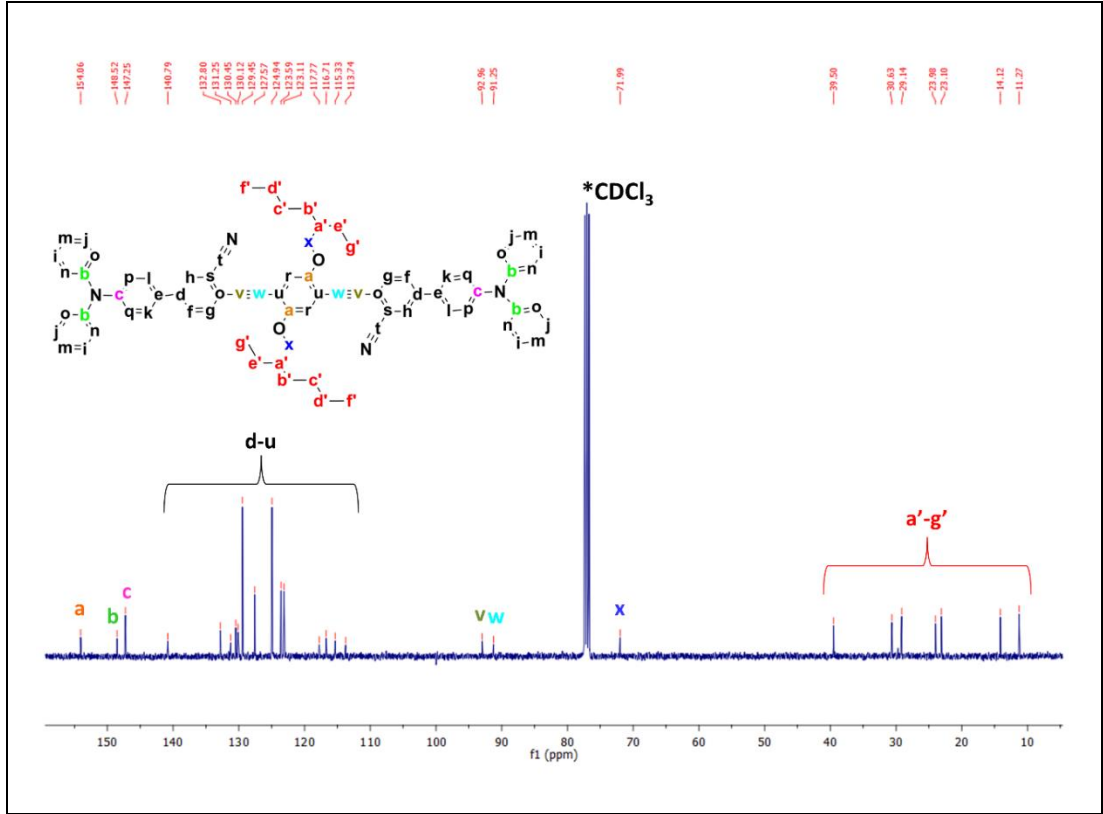
Şekil 3.33:1,4-bis((4'-difenilamino-3-siyano-[1,1'-bifenil]-4-il)etininl)-2,5-bis(2-etilhekziloksi)benzen (**2EH-TPA-CNPE**) sentezi.

1,4-Bis((4-bromo-2-siyanofenil)etininl)-2,5-bis(2-etilheksiloksi)benzene (**2EHO-Br-CNPE**) (0.315 g, 0.424 mmol) ve 4-(difenilamino)fenilboronik asit pinakol ester (0.347 g, 0.935 mmol) 20 mL dimetoksietan (DME) içerisinde oda sıcaklığında 5 dakika karıştırıldı. Akabinde 5 mL su içerisinde, Pd(PPh₃)₄ (0.024 g 0.021 mmol) ve Na₂CO₃ (0.395 g 3.73 mmol) ilave edildi ve nihai karışım, 80 °C' de azot altında 24 saat ısıtıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım, oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve suyla quench edildi, sonlandırıldı. Reaksiyon karışımı daha sonra kloroform ile ekstraksiyon işlemine tabi tutuldu ve organik faz, suyla yıkandı, Na₂SO₄ üzerinde kurutuldu, süzüldü ve ham bir ürün verecek şekilde kuruyana kadar buharlaştırıldı. Ham ürün daha sonra saf sarı bir katı (0.295 g, % 65 verim) halinde **2EHO-TPA-CNPE** molekülünü verecek şekilde diklorometan:n-heksan (3:1) çözücü karışımı kullanılarak silikajel üzerinde kolon kromatografisiyle saflaştırıldı. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.88 (s, 2H), 7.75 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz), 7.64 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz), 7.45 (d, 4H, *J* = 8.0 Hz), 7.33 (s, 2H), 7.29 (d, 8H, *J* = 8.0 Hz), 7.07-7.17 (m, 16H), 3.95 (t, 4H, *J* = 8.0 Hz), 1.83-1.86 (m, 2H), 1.54-1.59 (m, 8H), 1.26-1.35 (m, 8H), 0.96 (t, 6H, *J* = 16.0 Hz), 0.87 (t, 6H, *J* = 16.0 Hz). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 154.1, 148.5, 147.3, 140.8, 132.8, 131.3, 130.5, 130.1, 129.5, 127.6, 124.9, 123.6, 123.1, 117.8, 116.7, 115.3, 113.7, 93.0, 91.3, 72.0, 39.5, 30.6, 29.1, 24.0, 23.1, 14.1, 11.3. T_{e.n.} = 193-194 °C) MS(MALDI-TOF) *m/z* (M⁺): hesaplanan. C₇₆H₇₀N₄O₂: 1070.55, bulunan: 1071.698 for [M+H]⁺. Anal. hesaplanan C₇₆H₇₀N₄O₂: C, 85.20; H, 6.59; N, 5.23; bulunan: C, 85.37; H, 6.39; N, 5.41.

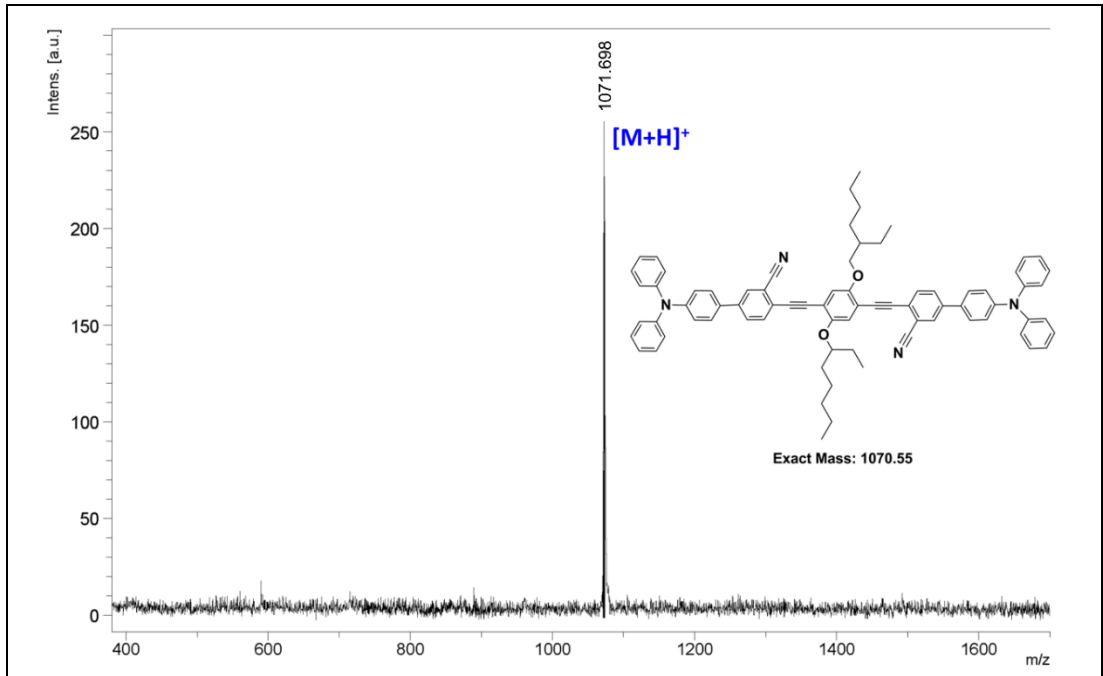
Bileşiği ait spektrumlar Şekil 3.34, Şekil 3.35 ve Şekil 3.36'da verilmiştir.



Şekil 3.34: Oda sıcaklığında CDCl_3 içerisinde **2EHO-TPA-CNPE**'nin ^1H NMR spektrumu.



Şekil 3.35: Oda sıcaklığında CDCl_3 içerisinde **2EHO-TPA-CNPE**'nin ^{13}C NMR spektrumu.



Şekil 3.36: Pozitif iyon ve doğrusal modda **2EHO-TPA-CNPE**'nin MALDI TOF-MS spektrumu.

3.5.3. Aygıt Yapımı ve Karakterizasyonu

Bu çalışmada incelenen yeşil ışık yayan diyot aygıtlarında klasik OLED için ITO/PEDOT:PSS(60 nm)/**2EHO-TPA-CNPE** (55 nm)/TPBI(40 nm)/LiF(0.8 nm)/Al(100 nm) ve evrik OLED yapısı için ITO/TNC(50 nm)/**2EHO-TPA-CNPE** (55 nm)/TPD(50 nm)/V₂O₅(15 nm)/Al(100 nm) mimarileri kullanılarak aygıtlar yapıldı. İlk olarak, patenli indiyum kalay oksit (ITO) ($10 \Omega \text{ square}^{-1}$, 120 nm, Kintec Company) substratları, bir ultrasonik çözücü banyosunda destile su ve sırasıyla aseton-etanol-izopropanol ile temizlendi ve daha sonra 5 dakika boyunca oksijen plazma işlemine maruz bırakıldı. Klasik aygıt için poli(3,4-etilendioksitofen):poli(stirensülfonat) (PEDOT: PSS, Heraeus Clevios GmbH), boşluk enjeksiyon katmanı (60 nm) olarak temizlendi ve ITO cam substratlar üzerinde spinner ile döndürülerek kaplandı (60 saniye boyunca 3000 rpm). 120 °C'de 20 dakika tavlandı. 10 mg katı **2EHO-TPA-CNPE** molekülü 1 mL kloroform içerisinde çözüldü ve filtreden (0.20 µm, Millipore, PTFE) süzüldü. Akabinde **2EHO-TPA-CNPE** çözeltisi, PEDOT:PSS üzerinde 1500 rpm (40 s) hızında spin edildi ve yeşil ışık yayıcı tabakadan (55 nm) kalan çözücüyü uzaklaştırmak için aygıt 10 dakika boyunca 85 °C'de tavlandı. Mürekkep püskürtmeli yöntemle elde edilen aygıtlar için, o-ksilen:fenoksi toluen çözücü karışımı (% 50:50 h/h) içinde hazırlanan mürekkep formülasyonundan (1 mg / ml) **2EHO-TPA-CNPE** ince film (50 nm) elde edilmiştir. Daha sonra, elektron taşıma/boşluk engelleyici 1,3,5-tris(fenil-2-benzimidazolil)benzen (TPBI) katmanı, 2×10^{-6} Pa basınçta termal buharlaştırma ile kaplandı. TPBI tabakasının kalınlığı 40 nm'dir. Son olarak, LiF (0.8 nm) ve alüminyumdan (100 nm) oluşan bir katot, sırasıyla yüksek vakum altında (2×10^{-6} PA) termal buharlaştırma yoluyla kaplandı. Evrik OLED için ZnO:PEI:TPBI üçlü nano kompozit (TNC) literatürde belirtildiği gibi hazırlanmıştır [171]. TNC çözeltisi, temizlenmiş ITO cam substratlar üzerinde 2500 rpm'de 30 saniye boyunca spin edilerek kaplandı ve elektron enjekte eden tabakayı (50 nm) vermek üzere 120 dakika boyunca 120 ° C'de ortam havasında tavlandı. TNC katmanı üzerine **2EHO-TPA-CNPE** çözeltisi, (1500 rpm 40 s) spin edilerek kaplandı ve 80 ° C'de 10 dakika tavlandı.

Daha sonra, TPD (N, N'-Bis (3-metilfenil)-N, N'-difenilbenzidin) (50 nm), 2×10^{-6} Pa basınçta boşluk transfer katmanı olarak termal buharlaştırma yöntemiyle kaplandı. V₂O₅ (15 nm) ve alüminyum (100 nm) sırasıyla katot ve boşluk enjekte eden katmanlar halinde buharlaştırıldı. Aktif OLED alanının boyutu 9 mm²'dir. Aygıtların

elektrolüminesans spektrumları ve akım yoğunluğu-voltaj-parlaklığı Hamamatsu PMA-12 C10027 Fotonik Çok Kanallı analizör ile ölçüldü. Organik tabakaların kalınlıkları bir stylus profiler (KLA Tencor P-6) ile ölçüldü. ITO/PEDOT:PSS üzerine kaplanmış emisyonlu **2EHO-TPA-CNPE** ince film spin kaplamanın yüzey morfolojisi, atomik kuvvet mikroskopisi (FlexAFM-NanoSurf, Abdullah Gül Üniversitesi-Merkezi Araştırma Tesisi (AGU-CRF)) ile karakterize edildi.

3.5.4. Sonuçların Değerlendirilmesi

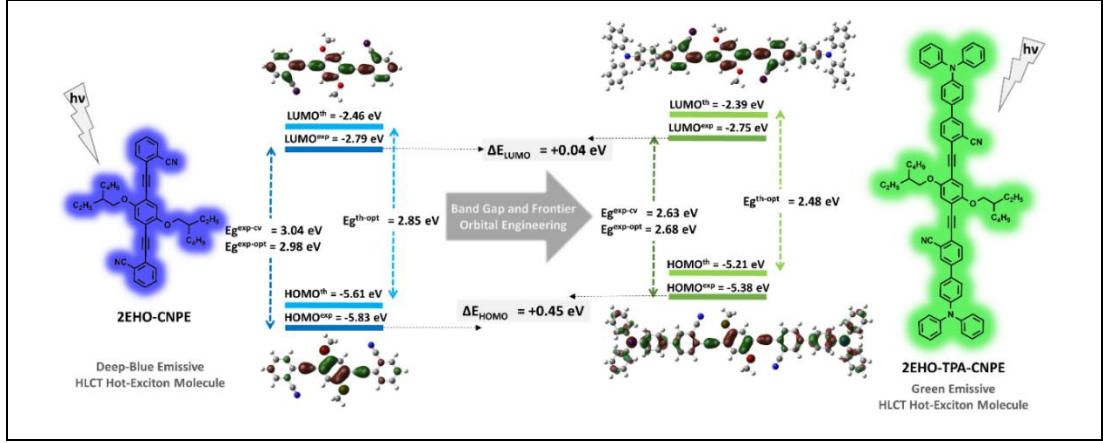
3.5.4.1. Moleküler Tasarım, Sentez ve Karakterizasyon

2EHO-TPA-CNPE'nin difenilamino uç birimleri (D') ve etinilen /fenilen π -bağlayıcıları (π / π') ile D'- π' -A- π -D- π -A- π' -D' moleküler mimarisi, yeşil emisyon için genişletilmiş bir π -sistemi verecek, emisyon tabakanın boşluk enjeksiyonunu/taşıma özelliklerini kolaylaştıracak [172] ve deposit edilen filmlerin termal /morfolojik stabilitesini geliştireceği düşünülmektedir.

Moleküler uç ve kıvrılgıç kuyruklu süstitüentlerde yüksek oranda bükülmüş aril süstitüentlerinin bulunması, çok iyi çözünürlük sağlaması ve katı halde istenmeyen agregasyon ve moleküller arası etkileşimleri engellemesi beklenir (azaltılmış eksimer oluşumu/ışınmasız bozunma) bu da, katkısız emisyon tabakanın (yani konuk matrisin) solüsyon bazlı üretimini mümkün kılabilir [173] .

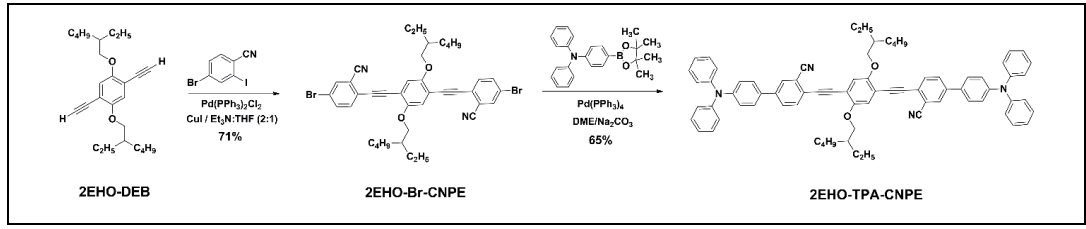
İyi çözünürlük ve yeterli moleküler boyut (1071.39 amu) (yani potansiyel olarak iyi çözelti reolojisi) düşünüldüğünde, yeni molekül tabanlı ışık yayan bir katmanın üretilmesi mürekkep püskürtmeli baskı gibi baskı teknikleri kullanılarak elde edilebilir. Optik bant aralığını kontrol etmek ve HLCT uyarılmış fazlarında LE karakteri oluşumunu ayarlayarak verimli floresan emisyonunu kolaylaştırmak için D ve A birimleri arasında etinilen ve fenilen π -bağlayıcıları kullanılır.

İlk tasarımıımızdan farklı olarak, [169] yeni moleküldeki ek π -elektronca zengin D uç birimlerinin varlığı, HLCT uyarılmış durumlarında CT karakteristiklerini artırma olasılığı çok yüksektir. Son olarak, aynı moleküler omurgada donör ve akseptör π -birimlerinin bir arada bulunması, organik ince filmlerde etkili elektrolüminesans için çok önemli olan ambipolar yük aktarımına izin verebilir [13].

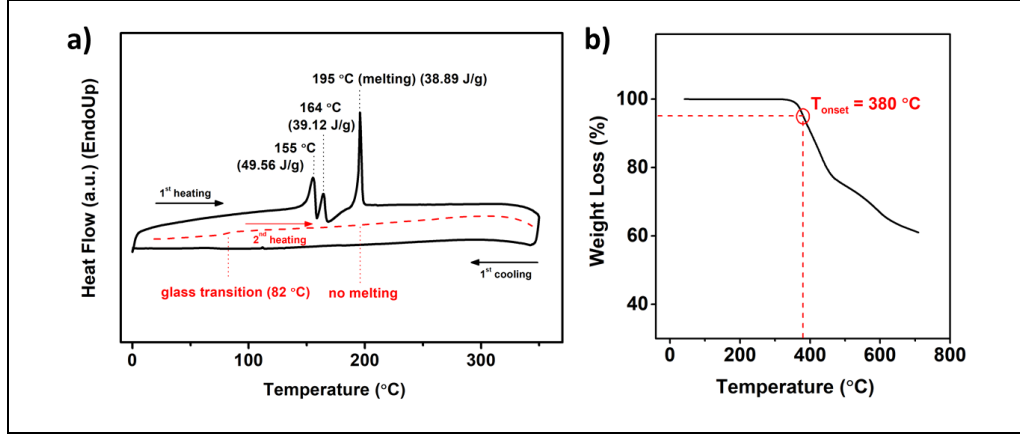


Şekil 3.37: Daha önceki çalışmamızda geliştirilen koyu mavi ışık yayan molekül **2EHO-TPA-CNPE**'nin kimyasal yapıları ve bu çalışmada geliştirilen yeşil ışık yayan molekül **2EHO-TPA-CNPE** ve teorik olarak hesaplanmış (açık renkler) ve deneysel varsayım enerji diyagramları (koyu renkler) HOMO / LUMO enerji seviyeleri, sınır yörünge topografileri ve optik / elektrokimyasal / teorik bant boşlukları.

Kuantum mekanik modelleme (DFT, B3LYP / 6-311G **), yeni molekülün teorik HOMO ve LUMO enerjilerinin sırasıyla -5.21 eV ve -2.39 eV olduğunu, bu da koyu mavi ışık yayan **2EHO-TPA-CNPE** ile karşılaştırıldığında çok benzer bir LUMO ve önemli ölçüde artmış bir HOMO ($\Delta E_{\text{HOMO}} = +0.45$ eV) değerleri olduğunu gösterir (Şekil 3.37). Hesaplanan absorpsiyon spektrumu, $S_0 \rightarrow S_1$ (HOMO $\rightarrow$ LUMO; $f = 2.32$) elektronik geçişin, yeşil moleküler emisyon üretme olasılığı çok yüksek olan 2.48 eV'de (~ 500 nm) meydana geldiğini göstermektedir (Şekil 3.37). Yeni molekülün HOMO'sunun, yeni ışık yayan ince filmde boşluk enjeksiyonuna/transferine fayda sağlaması beklenen difenilamino uç biriminin güçlü donör etkisi gösterdiği ve tüm moleküler π sistemi boyunca delokalize olduğu bulunmuştur. Öte yandan LUMO, merkezi A- π -D- π -A kısmında delokalize olma eğilimindedir ve **2EHO-CNPE** ile neredeyse aynı olan bir LUMO topografisi verir. Bu sonuç, **2EHO-CNPE**'den **2EHO-TPA-CNPE**'ye giden LUMO enerji seviyesindeki minimum değişikliği açıklamakta ve sonuçta yeni ışık yayan ince filmde iyi bir elektron enjeksiyon/transfer karakterini muhafaza etmesi beklenmektedir. Yeni molekülün sınır yörünge topografyalarına dayanarak, elektronik geçişler sırasında hem LE hem de CT özelliklerinin kullanılacağını ve bunun da uygun emisyon özelliklerine sahip verimli yeşil elektrominesans üretebileceğini öngermek oldukça doğru bir yaklaşımdır. Bu ilk teorik sonuçların deneysel karakterizasyonlarla iyi bir uyum içinde olduğu bulunmuştur.



3.5.4.2. Termal Özellikler



Şekil 3.39: **2EHO-TPA-CNPE**' nin diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) ölçüm eğrileri a) ve b) N₂ altında 10 °C/dk sıcaklık rampasında termogravimetrik analiz (TGA) eğrisi.

Yeni molekülün termal özellikleri termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) ile incelenmiştir (Şekil 3.39). 380 °C'lik termoliz başlangıç sıcaklığı (T_{onset} %5 ağırlık kaybı) yeni molekül için mükemmel bir termal stabilite gösterir.

Koyu mavi ışık yayan **2EHO-CNPE** (T_{onset} =346 °C) molekülü ile karşılaştırıldığında, [169] **2EHO-TPA-CNPE**'nin termolize karşı artan termal stabilitesi ($\Delta T_{onset} = +34$ °C) moleküler omurgada ek aril birimlerine uçlardaki difenilamino kısımlarının eklenmesinin sonucudur.

Kromatografiden sonra çözücünün uzaklaştırılması akabinde kristalleştirilen **2EHO-TPA-CNPE** katısının DSC karakterizasyonu, 195 °C'de (38.89 J/g entalpisi), katının erime noktasına (T_{e.m.} = 193-194 °C) karşılık gelen keskin bir endotermik pik gösterir. İzotropik geçişten önce, 155 °C (49.56 J/g entalpisi) ve 164 °C'deki (39.12 J/g entalpisi) iki endotermik tepe noktası gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar bu molekül için ~ 150 °C'den yüksek sıcaklıklarda mezofaz (lar)ın varlığını gösterir [176].

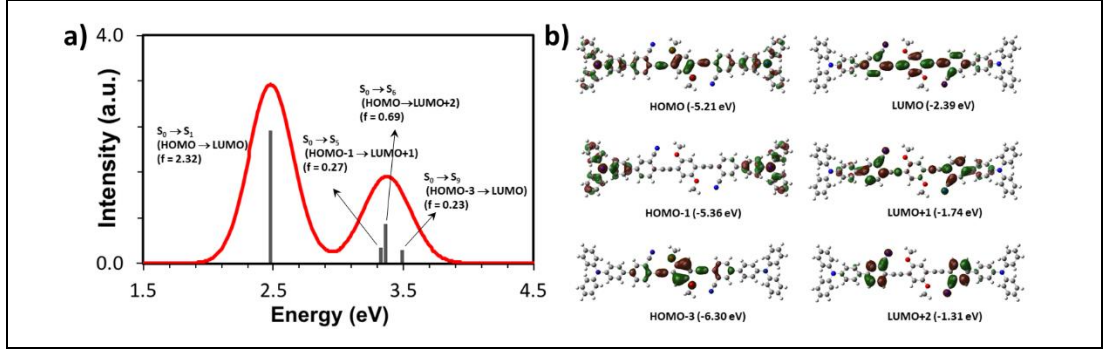
2EHO-TPA-CNPE'nin izotropik sıvı fazının, soğutma üzerine tamamen amorf bir faza dönüştüğü bulunmuştur, çünkü kristalizasyon zirvesi gözlenmemiştir ve ardışık ısıtma döngüsü, 82 °C 'de erime olmadan sadece bir cam geçişi (T_g) verir. **2EHO-TPA-CNPE** katının amorf morfolojisi, daha önce bildirilmiş arilamin uç birimleri ile sonlandırılmış ışık yayan ve boşluk taşıyan küçük moleküllerinki ile tutarlıdır. [172], [177], [178]

2EHO-TPA-CNPE molekülünün çok daha yüksek erime sıcaklığı ($\Delta T_{e.n.} \sim 80$ °C) koyu mavi emisyonlu **2EHO-CNPE** molekülünün erime sıcaklığı ($T_{e.n.} = 116-117$ °C) ile karşılaştırıldığında, donör-akseptör özelliklerinin artması ile genişletilmiş moleküler π -omurganın sonucu olduğu kanısına varılabilir.

3.5.4.3. Fotofiziksel/Elektrokimyasal Özellikler ve Solvatokromik Etkiler

Yeni molekülün fotofiziksel özellikleri, farklı polaritelerle (1×10^{-5} M, heksan $\rightarrow$ asetonitril) farklı çözeltilerde optik absorpsiyon, kararlı durum fotolüminesans ve geçici fotolüminesans spektroskopileri ve ince filmler olarak incelenmiştir. Şekil 3.44.A'da gösterildiği gibi, **2EHO-TPA-CNPE**, moleküler omurganın π - π^* ($S_0 \rightarrow S_1$) geçişine karşılık gelen diklorometan çözeltisinde 417 nm'de bir maksimum absorpsiyon (λ_{abs}^{max}) gösterdi. Diklorometan çözeltisindeki ilgili fotolüminesans spektrumu, 519 nm'de maksimum pik (λ_{fl}^{max}) ile yeşil bir floresan emisyonu gösterir. Entegre küre yöntemi kullanılarak ölçülen fotolüminesans kuantum veriminin çok yüksek olduğu bulunmuştur ($\Phi_{PL} = 0.95$).

Bu, minimal ısıya kaybı olmayan moleküler omurga üzerinde çok etkili bir ışımalı $S_1 \rightarrow S_0$ elektronik geçişi gösterir. Düşük enerjili absorpsiyon (λ_{abs}^{0-0}) ve yüksek enerjili floresan (λ_{fl}^{0-0}) spektral bant kenarlarının kesişiminden, optik bant aralığı 2.68 eV olarak ölçülür, bu sonuç TDDFT hesaplamaları $S_0 \rightarrow S_1$ elektronik geçişiyle (2.48 eV, HOMO $\rightarrow$ LUMO ($f = 2.32$), Şekil 3.40) tutarlıdır. Spektrum, 0.2 eV tam genişlik-yarı-maksimum (FWHM) Gaussian'ın dikey seviyelere genişlemesi kullanılarak elde edildi.



Şekil 3.40: a) **2EHO-TPA-CNPE** için hesaplanan UV-Vis optik absorptans spektrumu. b) Düşük dereceli uyarılmış fazda önemli ölçüde rol oynayan doğal oluşum (sol) ve sanal (sağ) moleküler orbitallerin **2EHO-TPA-CNPE** fazları.

Yeni molekül için hem absorpsiyon hem de floresan piklerinin yanı sıra optik bant boşluğunun koyu mavi emisyonlu **2EHO-CNPE**'ye göre daha düşük enerjilere ($\Delta(\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}) = +30 \text{ nm}$, $\Delta(\lambda_{\text{fl}}^{\text{max}}) = +85 \text{ nm}$, $\Delta E_g = -0.3 \text{ eV}$) önemli ölçüde kaydığı bulunmuştur [169]. Bu spektral değişiklikler açık bir şekilde yeni molekülün π -konjugasyonunun ve omurganın artan donör-akseptör yapısının bir sonucudur.

Solüsyondan katı duruma geçildiğinde, büyük olasılıkla katı halde oluşan moleküller arası π -düzlemselleşmeden kaynaklanan, kırmızıya kayan bir absorpsiyon ($\Delta\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}} = +19 \text{ nm}$) profili elde edildi (Şekil 3.44.a).

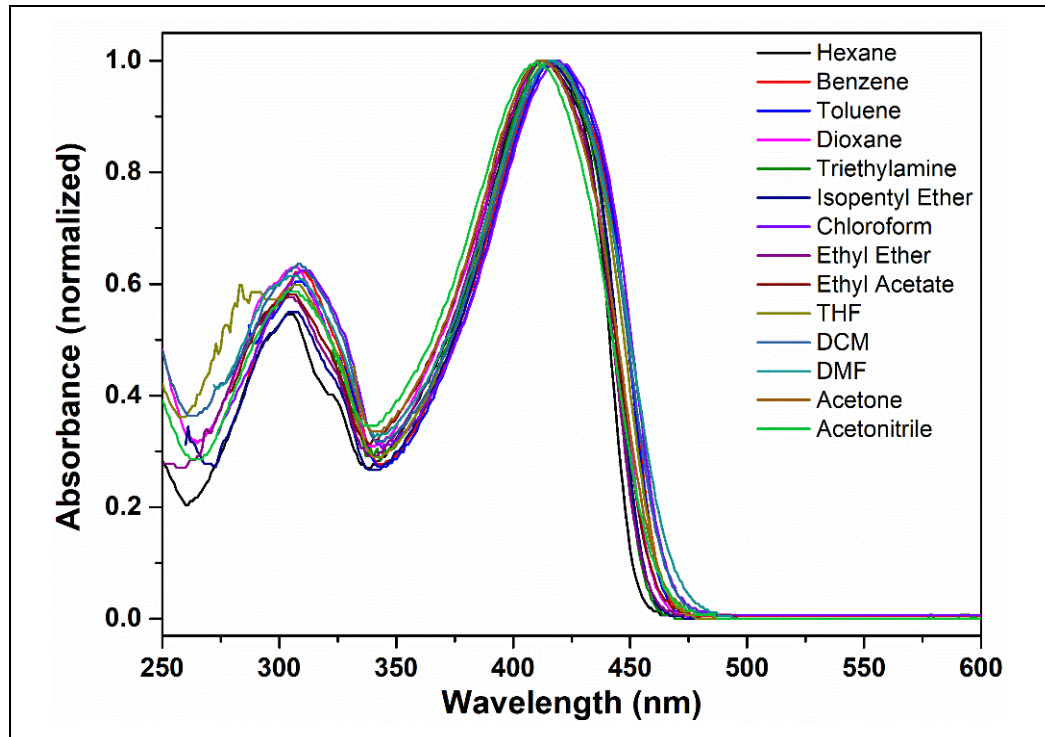
2EHO-TPA-CNPE'nin katı hal (spinner ile kaplanmış düzgün ince film) floresan spektrumu $\lambda_{\text{fl}}^{\text{max}}$ 518 nm'de diklorometan çözeltisindekinden neredeyse hiçbir değişiklik göstermedi. Bu, katı halde oluşan moleküller arası etkileşimlerin, yeni molekülün eksitonik özelliklerini ve moleküllerin kendisi tarafından katı halde oluşturduğu polariteyi (katı hal solvasyon etkisi) [158], [179], [180] orta polarite çözücü diklorometandakine benzer şekilde değiştirmediğini gösterir.

İnce film floresan emisyonu, uygun bir tam genişlik yarı maksimum (FWHM $\sim 70 \text{ nm}$) gösteren yeşil spektral bölgede kaldığından, istenen yeşil emisyonlu OLED'ler, bir konak matrikse ihtiyaç duyulmadan imal edilebilir. İnce film fotoluminesans kuantum verimi, entegre küre yöntemi kullanılarak 0.45 olarak ölçüldü.

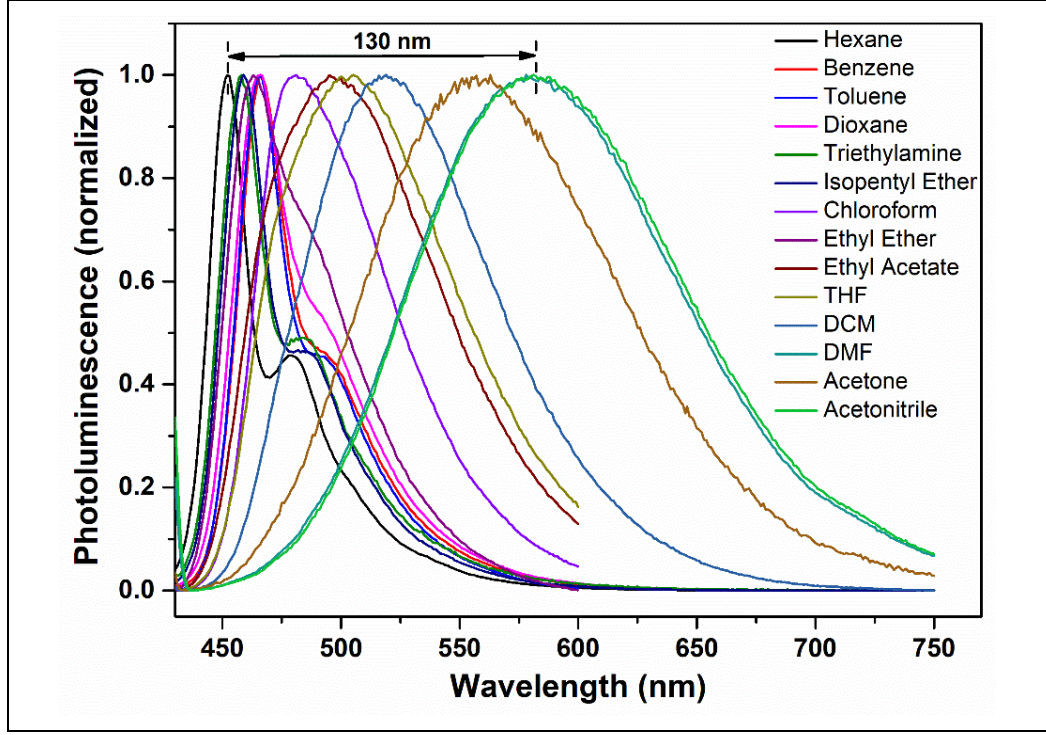
Elektrokimyasal karakterizasyon, sırasıyla +0.98 V ve -1.65 V'de (Ag/AgCl'ye karşı) aynı sıklık voltametri taramasında berrak (yarı) geri dönüşümlü oksidasyon ve indirgenme piklerinin birlikte varlığını ortaya çıkarır (Şekil 3.44.b). Bu, potansiyel olarak ışık yayan tabakada etkili boşluk ve elektron enjeksiyonu/taşımasına izin

verecek olan yeni emisyon molekülün bipolar yük taşıma doğasını yansıtır. LUMO ve HOMO enerjilerinin sırasıyla -2.75 eV ve -5.38 eV olduğu tahmin edilmektedir. Optik ve teorik bant aralığı değerleri ile uyumlu olarak, elektrokimyasal bant aralığı (E_g^{CV}) 2.63 eV olarak ölçüldü. Koyu mavi emisyonlu **2EHO-CNPE** molekülü ile karşılaştırıldığında, yeni molekülün LUMO'sunun hemen hemen aynı kaldığı ($\Delta E_{LUMO} = +0.04$ eV) HOMO'sunun önemli ölçüde arttığı ($\Delta E_{HOMO} = +0.45$ eV), DFT sonuçları ($\Delta E_{LUMO}^{th}/\Delta E_{HOMO}^{th} = +0.07/+0.40$ eV) ve ilgili yörünge topografileriyle çok uyumlu olduğu gözlenmiştir (Şekil 3.40).

Uyarılmış faz karakteristiklerini araştırmak için, **2EHO-TPA-CNPE**'nin optik absorpsiyon ve fotolüminesans spektrumları, geniş kapsamlı yönelim polarizasyonlarına sahip on dört farklı solventte ($f(\epsilon, n)$) incelenmiştir. Şekil 3.41, 3.42 ve 3.44.c'de gösterildiği gibi, artan çözücü polaritesi (hekzan ($f(\epsilon, n) = 0.001$) → asetonitril ($f(\epsilon, n) = 0.305$)) üzerinde, absorpsiyon profilleri hemen hemen aynı kalsa da, fotolüminesans spektrumları 130 nm'ye kadar aşırı büyük batokromik kayma sergiler. Verilerin tamamı Tablo 3.5'te gösterilmektedir.



Şekil 3.41: Artan polariteler ile (hekzan → asetonitril) farklı çözücülerde **2EHO-TPA-CNPE**'nin solvatokromik optik absorpsiyon spektrumları.



Şekil 3.42: Artan polariteleri ile (heksan→asetonitril) farklı çözücülerde **2EHO-TPA-CNPE**'nin solvatokromik fotoluminesans spektrumları.

Tablo 3.5: Artan polariteleri ile (heksan→asetonitril) farklı solventlerde **2EHO-TPA-CNPE** için Solvatokromik optik absorpsiyon/fotoluminesans pik pozisyonları (λ_{abs}^{max} ve λ_{fl}^{max}) ve Stokes kaymaları ($\nu_{abs} - \nu_{fl}$) ve çözücü yönelimli polarizasyon değerleri ($f(\epsilon, n)$).

Solvent	$f(\epsilon, n)$	λ_{abs}^{max} (nm)	λ_{fl}^{max} (nm)	$\nu_{abs} - \nu_{fl}$ (cm ⁻¹)
Hekzan	0.001	413	452	2089.19
Benzen	0.0026	417	466	2521.59
Toluen	0.014	419	466	2407.12
Dioksan	0.0214	413	466	2753.85
Trietilamin	0.048	415	458	2262.33
Isopentil Eter	0.0747	416	459	2251.97
Kloroform	0.148	412	481	3481.82
Etil Eter	0.167	414	463	2556.32
Etil Asetat	0.200	413	495	4011.06
THF	0.210	416	502	4118.14
DCM	0.217	417	519	4713.0
DMF	0.276	417	577	6649.8
Aseton	0.284	412	557	6318.52
Asetonitril	0.305	410	582	7208.11

Bu açıkça göstermektedir ki, **2EHO-TPA-CNPE**'nin temel hali (S_0) herhangi bir CT karakterine sahip olmasa da ışımalı uyarılmış durumunun (S_1) geniş uyarılmış durum dipol momentini ile önemli molekül içi CT karakterine sahip olduğudur.

İlginç bir şekilde, yüksek polarite bölgesindeki (481 nm (kloroform) → 582 nm (asetonitril), $\Delta f(\epsilon, n) = 0.15$) spektral kırmızıya kaymaların, düşük polarite bölgesindeki kaymalardan (452 nm (heksan) → 481 nm (kloroform), $\Delta f(\epsilon, n) = 0.15$) daha belirgin olduğu bulunmuştur. Bu açıkça **2EHO-TPA-CNPE** π -sistemi için düşük ve yüksek çözücü polarite bölgelerinde iki farklı uyarılmış durum davranışı olduğunu göstermektedir. S_1 durumunun uyarılmış faz dipol momentini (μ_e) Lippert-Mataga grafiğinin eğiminden (Stokes kaymaları ($\nu_{abs} - \nu_{fl}$), $f(\epsilon, n)$ 'ya göre) ve DFT hesaplanmış

temel hal dipol momentini kullanılarak tahmin edilebilir (Şekil 3.44, EK B).

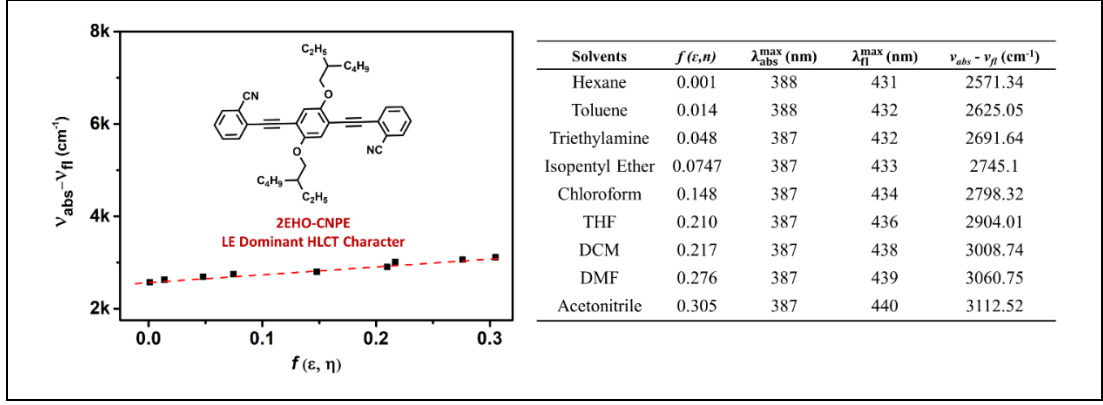
Şekil 3.44.d'de gösterildiği gibi, iki farklı eksitonik karakter veren düşük ve yüksek çözücü polarite bölgelerinde iki kesitli doğrusal bağlantı parçaları elde edilmiştir. Fit edilmiş çizgi eğimlerine dayanarak, S₁'in düşük polarite bölgesinde LE-baskın eksitonik karakter ve yüksek polarite bölgesinde CT baskın eksitonik karakter gösterdiği açıktır. LE-baskın uyarılmış durum karakteri, bu bölgedeki fotoluminesans spektrumlarının titreşimsel ince yapısında belirgindir. Emisyon tepe aralıkları, aromatik C = C bağı gerilmelerinin titreşim frekanslarına karşılık gelen 0.17-0.20 eV ($\sim 1400-1600 \text{ cm}^{-1}$) olarak bulunmuştur [181], [182].

Yüksek polarite bölgesine giderken, floresan spektrumunun vibronik yapısı tamamen kaybolur ve uyarılmış durumda CT karakter baskınlığını yansıtan önemli emisyon bandı genişlemesi gözlenir. FWHM asetronitril içinde $\sim 135 \text{ nm}$ olurken, hekzan içinde $\sim 35-40 \text{ nm}$ kadar dar olduğu tahmin edilmektedir. Bu güçlü CT karakterinin bir sonucu olarak, çözelti fotoluminesans kuantum verimi, yüksek polariteli asetronitrilde, entegre küre yöntemi kullanılarak 0.15 kadar düşük bir değer olarak ölçüldü. Yüksek polarite bölgesindeki eğrinin eğimi çok büyük (eğim $\approx 29,700$ ve $R^2 = 0,97$) ve μ_e 35.3 D olarak bulundu.

Önemli ölçüde **2EHO-TPA-CNPE**'nin büyük μ_e değerinin, literatürde tahmin edilen en yüksek uyarılmış durum dipol momentlerinden biri olduğunu ve yüksek polarite bölgesinde çok güçlü bir CT karakterini ifade etmektedir [3], [4], [164], [183].

2EHO-TPA-CNPE için gözlemlenen solvatokromik davranış, uyarılmış durumda hem LE hem de CT özelliklerinin varlığını ortaya çıkarır, bu da düşük ve yüksek polariteli bölgelerde eşdeğer olmayan hibritleşme eğilimi gösterir. Bununla birlikte, bir HLCT uyarılmış durum karakteri oluşturmak için LE ve CT'nin (yarı) eşdeğer hibridizasyonunun, orta polarite ortamında ($f = 0.15-0.20$) meydana gelmesi muhtemeldir (Şekil 3.44.d, yeşil gölgeli alan).

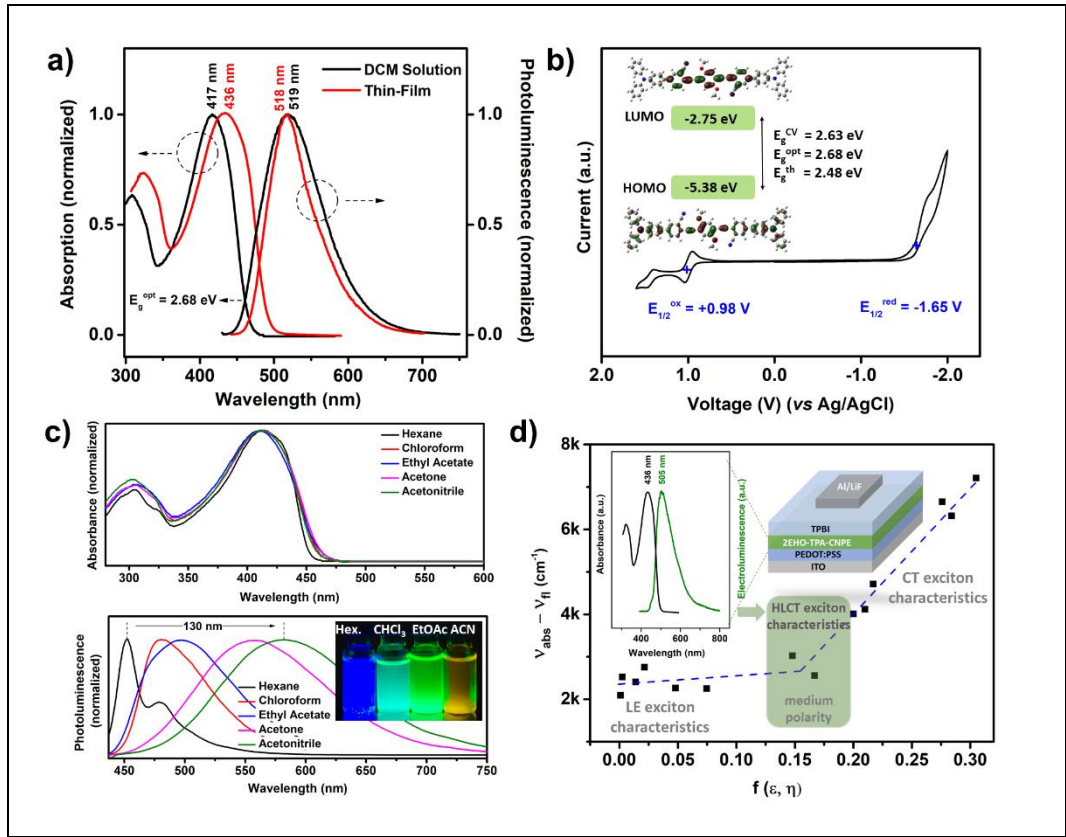
Bu solvatokromik davranış, daha önce geliştirilen koyu mavi emisyonlu molekülümüzle karşılaştırıldığında, **2EHO-CNPE**'nin μ_e değerinin hem düşük hem de yüksek polariteli çözücülerde fark edilmeyecek şekilde tek bir 8,4 D ($R^2 = 0.96$) μ değeri verdiği bulunmuştur. (Şekil 3.43).



Şekil 3.43: Fit edilmiş lineer korelasyonu ($\nu_{abs}-\nu_{fl}$ vs. $f(\epsilon, n)$) ve artan polarite (heksan → asetronitril) ile farklı çözücülerdeki optik absorpsiyon/fotoluminesans verilerini gösteren solvatokromik Lippert-Mataga modeli (pik konumları (λ_{abs}^{max} and λ_{fl}^{max}), Stokes kaymaları ($\nu_{abs}-\nu_{fl}$), ve çözücü yönelimli polarizasyon değerleri ($f(\epsilon, n)$)).

Düzgün lineerlik **2EHO-CNPE**'nin HLCT uyarılmış durumunda yeterince hibridize edilmiş (güçlü merkezler arası kenetlenme) LE ve CT bileşenlerini destekleyen tüm solvent polarite bölgesi boyunca korunur. **2EHO-CNPE** molekülü ile karşılaştırıldığında, yeni molekülün uyarılmış durumunda gözlenen çok daha güçlü CT davranışı, şüphesiz ek difenilamino uç birimleri ile uzatılmış π -konjugasyonunun sonucudur.

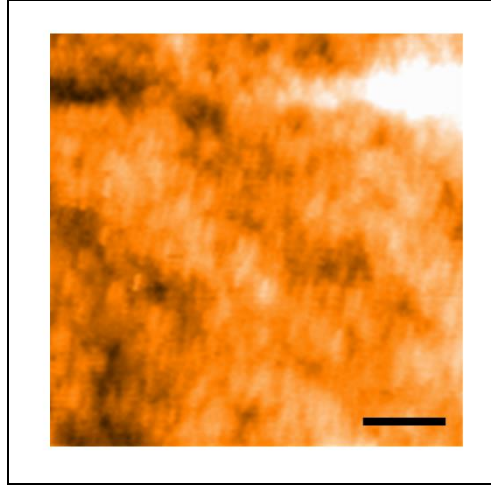
İlginç bir şekilde, OLED'deki **2EHO-TPA-CNPE** bazlı ince film için elektrolüminesans profili, Lippert-Mataga grafiğinde HLCT bölgesinde orta çözücü polariteye karşılık gelen λ_{el}^{max} 505 nm'de (Şekil 3.44.d-iç kısım) gözlenmektedir. Bu, düzgün ince filmde moleküller tarafından oluşturulan polar ortamın (katı hal solvasyon etkisi) [158], [179], [180] uyarılmış durumda HLCT karakterini kolaylaştırabildiğini ve elektrolüminesans sırasında aynı zamanda verimli ışımaya emisyonu ve triplet-singlet eksitonik geçiş özellikleri kullanmak için oldukça faydalı olduğunun göstergesidir.



Şekil 3.44: a) Diklorometanda (1.0×10^{-5} M) ve cam üzerinde spin kaplı düzgün ince film olarak **2EHO-TPA-CNPE**'nin optik absorpsiyon ve fotolüminesans spektrumları. b) 100 mV /s tarama hızında Ag/AgCl'ye (3.0 M NaCl) karşı 0.1 M TBAPF₆/CH₂Cl₂ çözeltisinde oksidasyon ve indirgenme tepe noktaları gösteren **2EHO-TPA-CNPE**'nin siklik voltammogramı. Ek, deneysel HOMO/LUMO enerji seviyelerini, sınır yörünge topografilerini ve optik/ elektrokimyasal/teorik bant boşluklarını gösterir. c) Polaritesi artmış farklı çözücülerde (heksan→asetonitril) **2EHO-TPA-CNPE**'nin solvatokromik optik absorpsiyon ve fotolüminesans spektrumları. Ek, optik uyarma altında farklı çözücülerdeki **2EHO-TPA-CNPE**'nin optik görüntüleri. d) Solvatokromik Lippert-Mataga modelini gösteren bağlanmış lineer korelasyonu ($\nu_{abs} - \nu_{fl}$ vs. $f(\epsilon, n)$) ve LE-baskın, CT-baskın ve HLCT eksitonik bölgeleri. Ek, **2EHO-TPA-CNPE** tabanlı yeşil emisyonlu OLED aygıtı için aygıt mimarisi ve katı hal absorbans/ elektrolüminesans profilleri.

3.5.4.4. Elektrominesans Özellikleri ve Klasik/ Evrik / Basılı Organik Işık Yayan Diyotlar

Organik çözücülerdeki iyi çözünürlüğü, son derece uygun fotofiziksel ve sınır orbital (yani dalga fonksiyonu topografileri ve enerjileri) özellikleri ve iyi termal özelliklerine dayanarak, **2EHO-TPA-CNPE** molekülü çözeltiden işlenmiş çok katmanlı elektrolüminesans aygıtlar için umut verici bir adaydır.



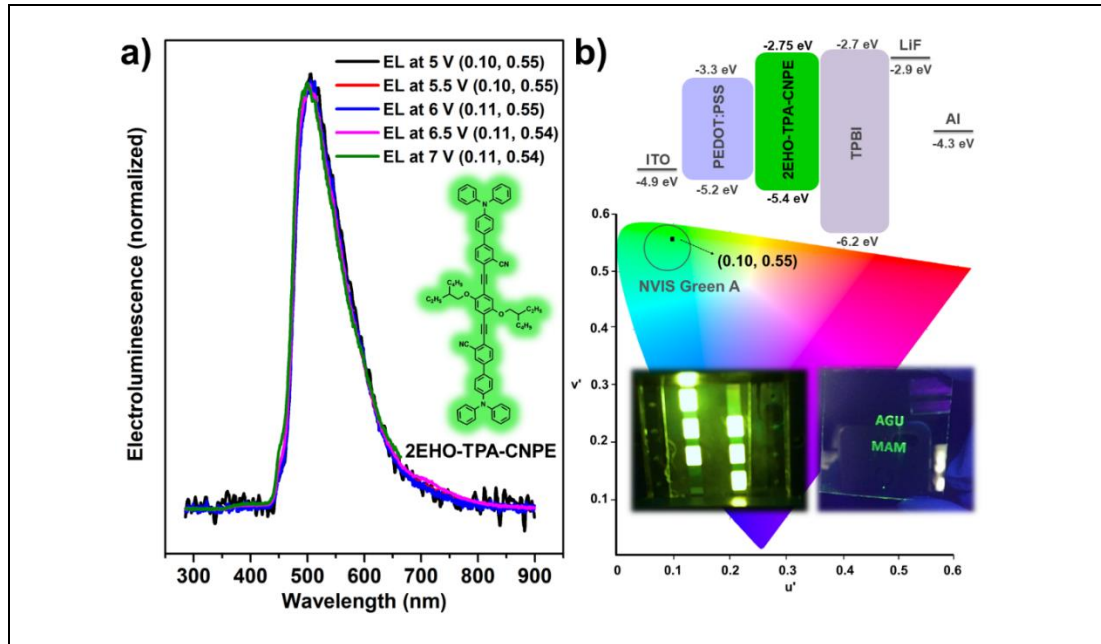
Şekil 3.45: ITO/PEDOT:PSS(60 nm) üzerinde spinner ile kaplanmış **2EHO-TPA-CNPE** ince filmin (55 nm) atomik kuvvet mikroskopisi (AFM) görüntüsü.

Bu aygıtın enerji seviyesi diyagramı, PEDOT:PSS ve LiF'nin sırasıyla bir boşluk ve elektron enjekte eden tabaka olarak işlev gördüğü Şekil 3.46.b'de gösterilmektedir. TPBI elektron taşıma ve boşluk engelleyici tabaka olarak kullanılır.

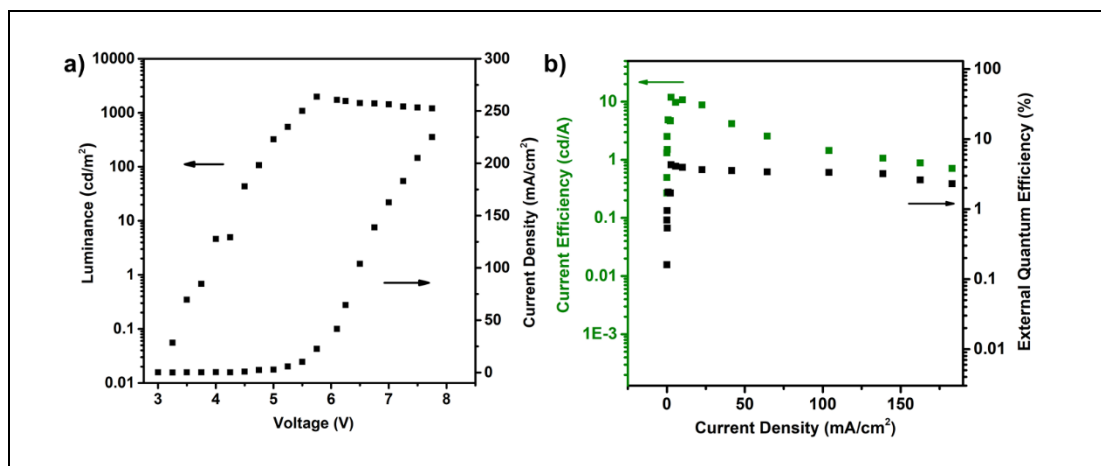
Şekil 3.47.a'da gösterildiği gibi, aygıt 3.5 V (V_{on} , 1 cd/m²) voltajda açılır. Işık yayan tabakanın bant aralığı değeri ve 505 nm'de (at 200 cd/m²) gözlenen maksimum pik ile güçlü elektrolüminesans, yeşil emisyonu karşılık gelen CIE 1976 (u',v') renklilik koordinatı (0.10, 0.55) değerleri gözlenmiştir (Şekil 3.46). Yeni molekülün elektrolüminesans profili, katı hal fotolüminesansıyla çakışır, bu da elektrik sapması altında oluşan ışıma eksitonlarının moleküler S₁ durumunda olduğunu ve eksimer oluşumunun etkili bir şekilde önlendiğini gösterir. Şekil 3.46.b'de gösterildiği gibi, yeni molekülün (u',v') renklilik koordinatının, gece görüş görüntüleme sistemlerinde (NVIS) Green A bölgesinde bulunması, yeni molekülün NVIS uyumlu ekranlarda, özellikle askeri ve ticari aviyoniklerde kullanım için büyük umut vaad ettiğini göstermektedir [184], [185].

Şekil 3.47'de gösterildiği gibi, **2EHO-TPA-CNPE** tabanlı OLED aygıtı, 12.0 cd/A maksimum akım verimliliği (CE_{max}), 5.4 lm/W maksimum güç verimliliği (PE_{max}) ve % 4.5 maksimum dış kuantum verimliliği (EQE_{max}) ile iyi performans göstermiştir (tüm değerler ~320 cd/m²). Aygıt, ~1000 cd/m²'lik yüksek parlaklık değeri altında (0.11, 0.55) renklilik koordinatını ve $CE = 10.8$ cd/A, $PE = 4.3$ lm/W, ve $EQE = \% 4.0$ elektrolüminesans performansını sürdürür. Ölçülen Φ_{PL} -düzgün-film değeri 0.45 ve EQE_{max} değeri % 4.5 (varsayım $\eta_{out} \sim 0.2$ ve $\gamma \sim 1$) olması, yeni molekül için, ışıma eksiton veriminin ($\eta_r = EQE/(\gamma \times \Phi_{PL} \times \eta_{out})$) ~% 50 kadar çıkabileceğini

göstermektedir.

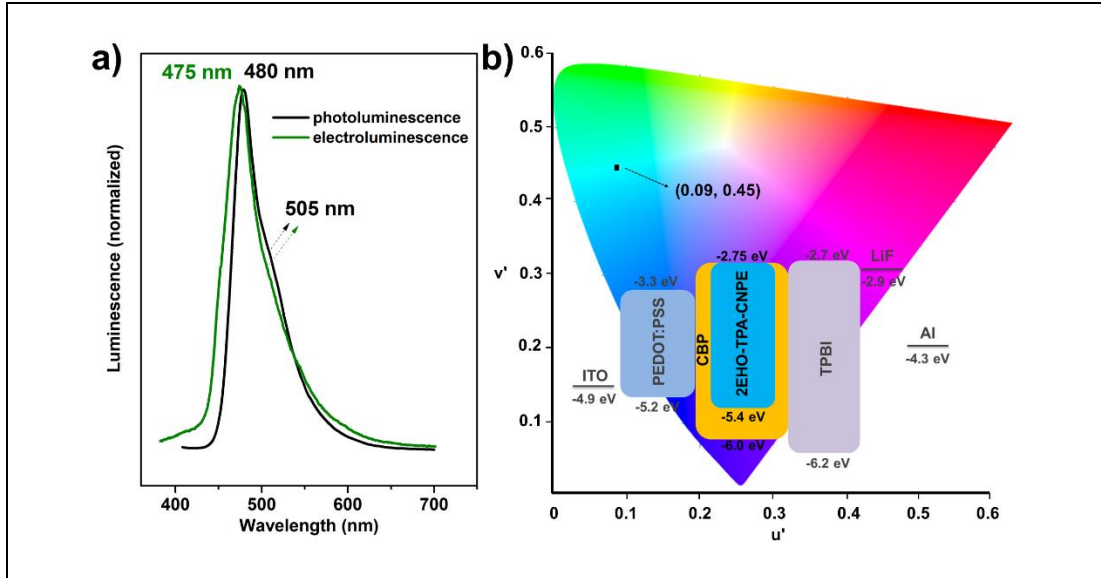


Şekil 3.46: a) **2EHO-TPA-CNPE** tabanlı yeşil ışık yayan geleneksel OLED aygıtı mimarisinde (ITO/PEDOT:PSS(60 nm)/**2EHO-TPA-CNPE**(55 nm)/TPBI(40 nm)/LiF(0.8 nm)/Al(100 nm)) farklı voltajlarda çalıştırılan EL spektrumları. Ek, **2EHO-TPA-CNPE**'nin kimyasal yapısı. b) Enerji seviyesi diyagramı ve NVIS Green A bölgesini ve 200 cd/m² yeşil ışık yayan OLED aygıtının (u',v') koordinatlarını gösteren CIE 1976 (u',v') renklilik diyagramı. Ekler, aygıt çalışması sırasında OLED'lerin ve mürekkep püskürtmeli baskılı floresan **2EHO-TPA-CNPE** ince filmlere dayanan UV ışık aydınlatması altındaki harflerin (bir cam alt tabaka üzerinde) optik görüntüleri.



Şekil 3.47: **2EHO-TPA-CNPE** tabanlı (ITO/PEDOT:PSS(60 nm)/**2EHO-TPA-CNPE**(55 nm)/TPBI(40 nm)/LiF(0.8 nm)/Al(100 nm)) OLED aygıtı için parlaklık-gerilim-akım yoğunluğu a) ve akım verimliliği-akım yoğunluğu-dış kuantum verimi b) grafikleri.

Çözücü polaritesine bağlı olarak uyarılmış durum enerjisini/dipolünü yoğun bir şekilde ayarlayan yeni molekülün fotolüminesansında böyle güçlü bir solvatokromik davranış görüldüğü için, OLED aygıtlarının elektrolüminesans özelliklerinde benzer bir katı hal solvasyon etkisinin gözlenip gözlemlenemeyeceği konusu araştırıldı. Bu amaçla, **2EHO-TPA-CNPE** tabanlı CBP katkılı ışık yayan tabaka (ITO/PEDOT:PSS(60 nm)/CBP:**2EHO-TPA-CNPE**(60 nm)/TPBI(40 nm)/LiF(0.8 nm)/Al(100 nm)) aynı aygıt mimarisiyle üretildi. Işık yayan tabaka, **2EHO-TPA-CNPE** (ağırlıkça %4.0) ve 4,4'-Bis(N-karbazolil)-1,1'-bifenil (CBP) (ağırlıkça % 96.0) konak matrisi kloroform çözeltisi içerisinde spin kaplama yöntemiyle film yüzeyine kaplandı. CBP konağı iyi yük taşıma özellikleri ve uygun sınır yörünge enerjilerine dayanılarak kullanılmıştır (Şekil 3.48.b).



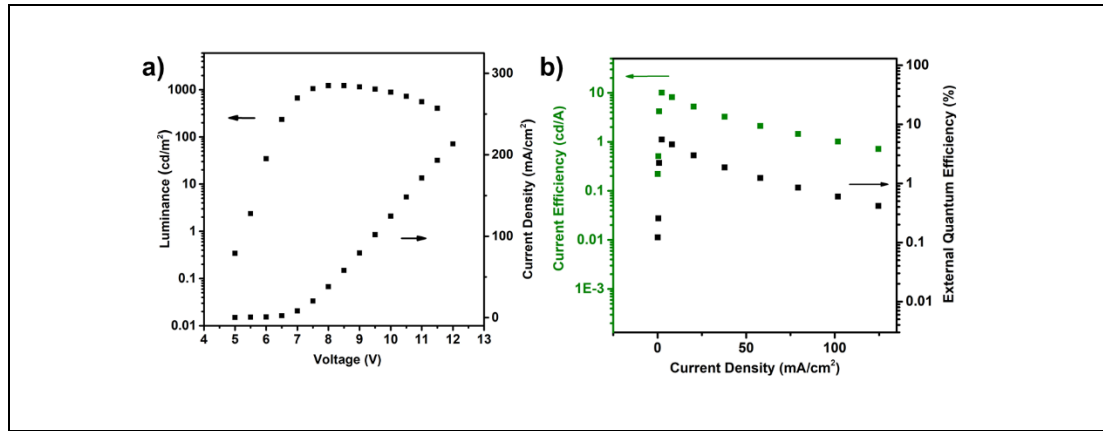
Şekil 3.48: a) İlgili OLED aygıtının (ITO/PEDOT:PSS(60 nm)/CBP:**2EHO-TPA-CNPE**(60 nm)/TPBI(40 nm)/LiF(0.8 nm)/Al(100 nm)) spinner ile kaplı katkılı (ağırlıkça % 4.0 **2EHO-TPA-CNPE**) CBP ince film ve elektrolüminesans spektrumları ve (200 cd/m²'de) fotolüminesans spektrumları. b) Enerji seviyesi diyagramı ve gök mavisi ışık yayan katkılı OLED aygıtının 200 cd/m²'de (u',v') koordinatlarını gösteren CIE 1976 (u',v') renklilik diyagramı.

Ayrıca, her **2EHO-TPA-CNPE** emisyon molekülün, güçlü donör-akseptör yapısı (yüksek polarite) ile benzer moleküllere komşu olduğu düzgün ince filmin aksine, katkılı ince filmdeki her bir emisyon molekülü, nispeten daha az polar CBP konak molekülleri ile çevrilidir [186]. Bu katkılı CBP:**2EHO-TPA-CNPE** ince filminin elektrolüminesans profilinin, maksimum piki 475 nm'de (200 cd/m²'de) ve

(u',v') renklilik koordinatıyla (0.09, 0.45) gök mavisi emisyonu gösterdiği bulunmuştur (Şekil 3.48). Bu nedenle, komşu moleküllerin polaritesi azaldıkça **2EHO-TPA-CNPE**'nin elektrolüminesansının maviye kayması ışımalı S_1 durumunun dengesizleşmesini gösterir.

Bu, gözlemlenen fotolüminesans solvatokromik davranış ve λ_{el}^{max} (505 nm $\rightarrow$ 475 nm) değişimi HLCT eksitonik bölgesindeki $f(\epsilon, n) = 0.21 \rightarrow 0.15$ polarite değişimine karşılık gelen sonuçlar ile yakın bir uyum içindedir (Şekil 3.44.d). Gerçektende, EL spektrumu yakından incelendiğinde ~505 nm'de hala bir omuz olduğu gözlemlenir, ki buda kendiliğinden agrege olmuş **2EHO-TPA-CNPE** moleküllerinin katkılı ince filmdeki kalıntıdan kaynaklanıyor olabilir.

Katkılı aygıt, iyileştirilmiş % 5.5'lik EQE_{max} değeri ile 10.1 cd/A CE_{max} ve 4 lm/W PE_{max} (250 cd/m²'deki tüm değerler) sonuçlarını göstermiştir, bu sonuçlar da $\eta_r = \% 59$ 'a karşılık gelir ($\Phi_{PL-doped\ film\ in\ CBP} = 0.47$) (Şekil 3.49). Katkılı **CBP:2EHO-TPA-CNPE** ince filmin η_r değeri, katkısız **2EHO-TPA-CNPE** ince filminkinden ~%9 daha yüksektir.



Şekil 3.49: Katkılı OLED aygıtı (ITO/PEDOT:PSS(60 nm)/**CBP:2EHO-TPA-CNPE**(60 nm)/TPBI(40 nm)/LiF(0.8 nm)/Al(100 nm)) mimarisi için parlaklık-voltaj-akım yoğunluğu a) ve akım verimliliği-akım yoğunluğu-dış kuantum verimliliği b) grafikleri.

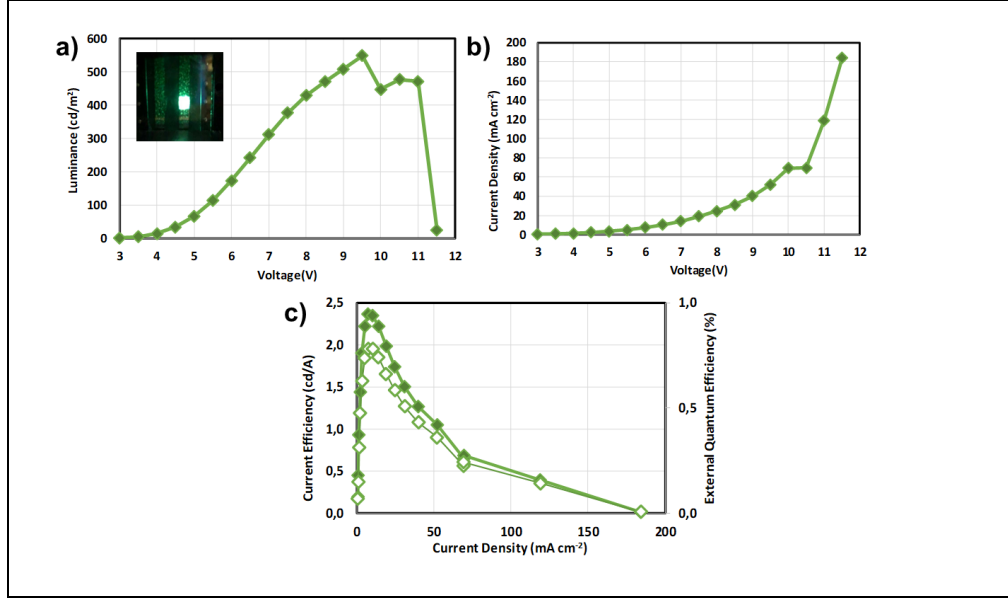
Böylece, katı hal solvasyon etkisinin sadece eksiton enerji seviyesini değiştirmekle kalmayıp, aynı zamanda ışınma eksitonu oluşturma işleminin verimini de etkilediği açıkça ortaya konmaktadır [187]. Konak matris polaritesinin moleküler elektrolüminesans sırasında RISC verimliliği üzerine benzer etkileri önceki çalışmalarda gözlemlenmiştir [158], [188], [189]. Bu nedenle, **2EHO-TPA-CNPE** molekülü için katı hal solvasyon etkisinin, çeşitli optoelektronik uygulamalarda

eksitonik durumlarının (LE'ye karşı HLCT'ye karşı CT) kapsamını genişletmek için farklı konak matrisleri kullanılarak ince bir şekilde ayarlanması muhtemel bir yaklaşımdır.

Organik optoelektroniklerde yeni molekülün endüstriyel ilişki düzeyini daha fazla araştırmak için, ışık yayan tabakanın mürekkep püskürtmeli baskısı ve evrik bir mimariyle elde edilmesiyle de OLED aygıtları üretildi. Bu aygıtlar tam olarak optimize edilmemelerine ve klasik spin kaplı aygıtlardan biraz daha düşük performans göstermelerine rağmen, **2EHO-TPA-CNPE**'nin potansiyel olarak önemli üretim avantajları sunabileceğini göstermek açısından oldukça önemlidir.

OLED malzemelerin mürekkep püskürtmeli baskı ile yüksek hassasiyetle biriktirilmesi, malzeme israfını ve işlem karmaşıklığını (daha az sayıda üretim /litografik adım) önemli ölçüde azaltabileceğinden, bu aygıtlar uygun maliyetli esnek ekranlar yapmak için büyük teknolojik öneme sahiptir [60]. Bununla birlikte, OLED malzemelerinin klorsuz yazdırılabilir mürekkepler halinde formülasyonu kolay değildir; verimli bir elektrominesans ince film elde etmek için uygun baskı ve film kurutma işlemlerinde moleküler ağırlık/boyut, çözünürlük, çözücü kaynama noktası, viskozite ve yüzey gerilimi arasında hassas bir denge gereklidir [190].

Başlangıçta, floresan **2EHO-TPA-CNPE** bazlı ince filmde oluşan harfler mürekkep püskürtmeli baskı (PIXDRO LP50) (Şekil 3.46.b) ile bir cam substrat üzerine püskürtüldü. Bu işlemde, yeni molekülün inkjet formülasyonu, o-ksilen:3-fenoksitoluen (hacimce %50:50) (viskozite = 22 °C'de 2.1 mPa·s) içinde 1 mg/ml konsantrasyonda hazırlandı. Klorsuz yüksek kaynama noktalı ve düşük kaynama noktalı çözücü karışımı, etkili bir baskı işlemi ve herhangi bir halka oluşumunun önlenmesi için ön damla döküm deneylerine dayanılarak seçilmiştir [191]. 14 V'luk bir voltajda ve 5 µs darbe genişliğinde KM512 baskı kafası kullanılarak uygun damlacık üretimi gerçekleştirildi. OLED aygıtları, geleneksel bir aygıt mimarisine karşılık gelen (ITO/PEDOT: PSS (60 nm)/**2EHO-TPA-CNPE** (50 nm/mürekkep püskürtmeli baskılı)/TPBI (40 nm) / LiF (0.8 nm)/Al (100 nm)), mimarisi ile ışık yayan tabakanın katkısız ince bir film olarak mürekkep püskürtmeli baskısı sonucu elde edilmiştir. Optimize edilmemiş ink-jet baskılı aygıtın maksimum akım verimliliği 2.4 cd/A (250 cd/m²'de) ve maksimum parlaklık ($L_{max} = 550 \text{ cd/m}^2$ ((u',v') = (0.16, 0.55))'dir (Şekil 3.50).



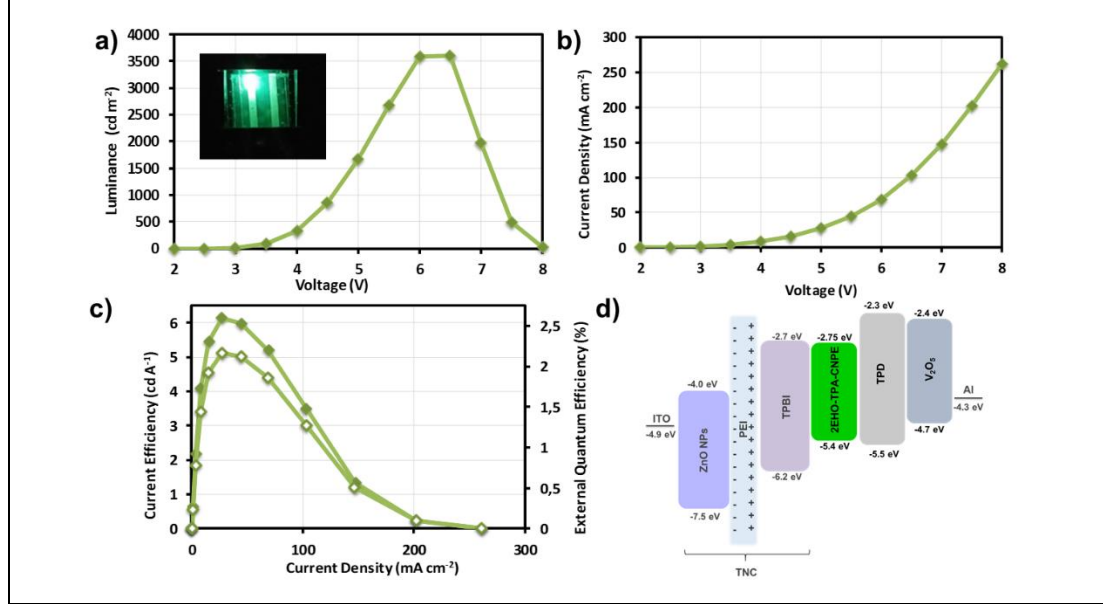
Şekil 3.50: Mürekkep püskürtmeli baskılı OLED aygıtı ((ITO/PEDOT:PSS(60 nm)/**2EHO-TPA-CNPE**(50 nm/ink-jet baskılı)/TPBI(40 nm)/LiF(0.8 nm)/Al(100 nm) için Parlaklık-voltaj a), akım yoğunluk-voltaj b), ve akım verimliliği (kapalı semboller)- akım yoğunluğu -dış kuantum verimliliği (açık semboller, c)).

Elde edilen sonuçlar, **2EHO-TPA-CNPE** molekülünün mürekkep püskürtmeli baskılı ekran teknolojilerinin geliştirilmesi için umut verici bir malzeme haline getiren uygun moleküler özelliklere (yapısal boyut/çözünürlük ve foto-/elektro-lüminesans) sahip olduğunu göstermektedir.

Öte yandan, yeni molekül ile ITO/TNC(50 nm)/**2EHO-TPA-CNPE**(55 nm)/TPD(50 nm)/V₂O₅(15 nm)/Al(100 nm) evrik OLED mimarisi de incelenmiştir. Alt katot elektrotlu evrik OLED'ler, n-kanal TFT arka panelinin drain elektroduna kolayca entegre edilebildiği için geniş alanlı aktif matris ekranların seri üretimi için oldukça tercih edilen yapılardandır [192]. Ayrıca suya/oksijene duyarlı elektron enjekte eden katmanın ışık yayan organik katmanın altında kalmasından ve PEDOT:PSS yerine metal oksitlerin kullanılmasından kaynaklanan daha yüksek kararlılıklara sahiptirler [192]–[194]. Evrik OLED'lerin performansında elektron enjekte eden katman, kritik bir rol oynadığı için, üçlü nano-kompozit (TNC) çinko oksit/polietilenimin/1,3,5-tris(N-fenilbenzimidazol-2-il)benzen (ZnO:PEI: TPBI) elektron enjekte etme /taşıma ve boşluk engelleme özelliklerini bir araya getirerek kullanılmıştır [171].

Bu evrik yapıda, Al (anot) ve ITO (katot) elektrot olarak kullanılırken, N, N'-Bis(3-metilfenil)-N,N'-difenilbenzidin (TPD) ve V₂O₅ sırasıyla boşluk taşıma/elektron engelleme ve boşluk enjeksiyon katmanları olarak kullanılırlar. Işık

yayan **2EHO-TPA-CNPE** bazlı ince film, döndürerek kaplama yoluyla yüzeye kaplandı. Evrik OLED, CE_{max} değeri 6.1 cd/A (1250 cd/m²'de) ve L_{max} değeri 3600 cd/m² ((u',v') = (0.18, 0.55)) dataları ile iyi bir performans göstermiştir (Şekil 3.51).



Şekil 3.51: Parlaklık-voltaj a), akım yoğunluğu-voltaj b) ve akım verimliliği (kapalı semboller)-akım yoğunluğu-dış kuantum verimliliği (açık semboller) c) grafikleri ve enerji seviyesi diyagramı d) evrik OLED aygıtı için ITO/TNC(50 nm)/**2EHO-TPA-CNPE**(55 nm)/TPD(50 nm)/V₂O₅(15 nm)/Al(100 nm)).

Yeni moleküler π -sisteminin fotofiziksel özellikleri, ayrıca TDDFT hesaplamaları (B3LYP/6-311G** level of theory) ve zamana bağlı ve karşılaştırmalı (ortam-azot atmosferi) fotoluminesans spektroskopileri incelenmiştir. Şekil 3.52'de RISC, sistemler arası geçişi, IC, iç dönüşümü ve EL, elektrominesansı ifade etmektedir. Şekil 3.52.b'de 375 nm'de uyarılma üzerine heksan (10⁻⁵ M) içinde **2EHO-TPA-CNPE** çözeltisi için 469 nm'de ve hızlı (PF) ve gecikmeli floresanslara (DF) karşılık gelen ömürlerde ölçülerek geçici floresans bozuma profili elde edilmiştir. Ekte, aynı çözelti ortam atmosferine maruz kaldığında PL yoğunluğundaki kademeli düşüşü gösterir. Şekil 3.52.c'de ise her boşluk-parçacık çiftinin katsayıları parantez içinde verilmiştir.

yakın uyarılmış fazlar S_1 , T_2 ve T_3 moleküler π -omurga boyunca uzaysal ayırma (CT) ve orbital örtüşme (LE) arasında iyi bir denge sergiler.

Tablo 3.6: **2EHO-TPA-CNPE**'nin singlet/triplet uyarılmış fazları için hesaplanan enerjiler, osilatör güçleri, önemli konfigürasyonlar ve ağırlıklar.

Uyarılmış Faz	Enerji (eV)	Osilatör Gücü (A.u.)	Doğal MO Bazında Uyarılmış Durumların Konfigürasyonu	Ağırlık
T_1	1.84	0.00	HOMO→LUMO	0.67
			HOMO-2→ LUMO	0.21
T_2	2.36	0.00	HOMO-1→ LUMO	0.49
			HOMO→ LUMO+1	0.28
			HOMO-4→ LUMO	0.10
S_1	2.48	2.32	HOMO→LUMO	0.96
T_3	2.52	0.00	HOMO-2→ LUMO	0.56
			HOMO-1→ LUMO+1	0.12
			HOMO→LUMO	0.11
S_2	2.74	0.00	HOMO-1→ LUMO	0.98
T_4	2.80	0.00	HOMO-1→ LUMO	0.35
			HOMO→ LUMO+1	0.27
			HOMO-2→ LUMO+1	0.16
T_5	2.88	0.00	HOMO-3→ LUMO+1	0.72
S_3	2.88	0.03	HOMO-2→ LUMO	0.96
S_4	3.15	0.00	HOMO→ LUMO+1	0.94
S_5	3.32	0.27	HOMO-1→ LUMO+1	0.92

Uyarılmış durumlarda LE ve CT karakteristiklerinin (HLCT davranışı) bir arada bulunması, elektrolüminesans sırasında triplet-singlet eksitonik dönüşümlerin ve $S_1 \rightarrow S_0$ ışımalı geçişinin eş zamanlı olarak gerçekleştirilmesi için çok önemlidir.

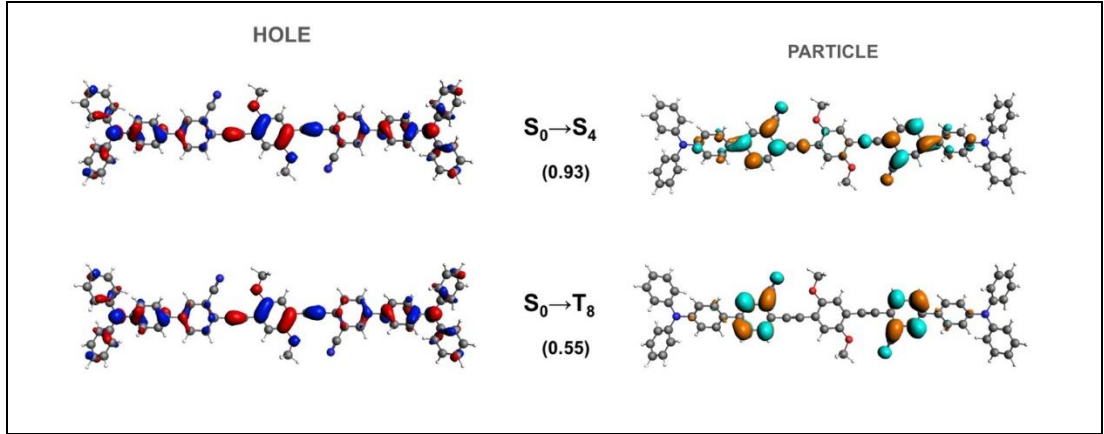
Bununla birlikte, **2EHO-CNPE** molekülü ile karşılaştırıldığında, yeni molekülün CT karakterinin daha belirgin olduğu gözlenmiştir. NTO analizi, NTO boşluğu için difenilamino donör uç birimlerinden (D') önemli dalga fonksiyonu katkıları gösterirken, partikül NTO'ların sadece merkezi kısımda (A- π -D- π -A) delokalize olduğu bulunmuştur. Yeni moleküldeki uyarılmış fazların artan CT özellikleri, gözlemlenen güçlü PL solvatokromik davranışla iyi bir uyum gösterir. Genişletilmiş π -konjugasyonun bir sonucu olarak, aynı çokluğun uyarılmış fazları arasındaki enerjik ayrımlar **2EHO-TPA-CNPE**'de daha küçük hale gelir.

Enerji boşluğu yasasına göre, büyük bir $\Delta E_{T_2-T_1}$ 'e sahip olmak, istenmeyen $T_2 \rightarrow T_1$ iç dönüşümü ($k_{RISC} \gg k_{IC}$) en aza indirerek, etkin yüksek enerjili eksiton kanal oluşumunda oldukça önemlidir [142], [164]. Yeni molekülde, $\Delta E_{S_1-T_2/T_3}$ **2EHO-CNPE**'dekine çok benzese de T_2 ve T_1 uyarılmış fazlar arasındaki enerji farkının **2EHO-CNPE**'ninkinden ($\Delta E_{T_1-T_2} = 0.53 \text{ eV} < 0.81 \text{ eV}$), daha düşük olduğu bulunmuştur. Bu da gözlenen düşük ışıma eksiton verimini kısmen açıklar ($\eta_r = \%70 \rightarrow \%50-59$). Bu noktada, yüksek enerjili eksiton RISC'lerin kısa π -konjuge sistemlerde daha verimli olacağına inanıyoruz, çünkü istenmeyen triplet ($T_2 \rightarrow T_1$) iç dönüşümü önlemek için genellikle daha geniş T_1-T_2 ayırma yönelinmektedir. Gerçekten de bu düşünce ile uyumlu olarak, literatürde raporlanan en yüksek performanslı yüksek enerjili eksiton molekülleri tipik olarak geniş bant aralığı (koyu)-mavi emisyonlu π -sistemleridir [3], [165], [169]. Ayrıca, $T_{2/3} \rightarrow S_1$ 'in yüksek enerjili eksiton kanallarının yeni molekülde yer almasının çok elverişli olduğunu gözlemlendi. Bu fazların tüm uyarılmış fazlar arasında nispeten daha yüksek popülasyon yoğunluklarına sahip olması beklendiğinden, daha yüksek enerji seviyeli yüksek enerjili eksiton kanalları ($T_m (m \geq 4) \rightarrow S_n (n \geq 2)$) ışımalı singlet eksiton oluşumunda hariç tutulamadı [196], [197]. Aslında, spin-yörünge kenetlenmeleri ile yaptığımız hesaplamalar, enerjileri eşleştğinde bu yüksek dereceli uyarılmış fazlar arasında triplet-singlet dönüşümlerinin uygun olabileceğini göstermektedir (Tablo 3.7 ve Şekil 3.53). Tablo 3.7'de yer alan tüm hesaplamalar, perturbatif spin-yörünge birleştirme şeması ve B3LYP/TZP teori seviyesi ile ZORA Hamiltonian kullanılarak yapıldı.

Tablo 3.7: $[\text{cm}^{-1}/\text{eV}]^2$ 'de tablolanmış **2EHO-TPA-CNPE**'nin singlet ve triplet fazları arasındaki bağlantı için öngörülen matris elemanları ($\lambda = \left[\frac{\langle \Psi_S | \mathcal{H}_{SO} | \Psi_T \rangle}{\Delta E_{ST}} \right]^2$).

	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₅	T ₆	T ₇	T ₈	T ₉	T ₁₀
S ₁	0.00	0.01	0.14	0.61	0.01	0.00	0.27	0.01	0.09	0.02
S ₂	0.03	0.00	0.10	0.01	1.48	0.14	0.00	0.03	0.03	0.71
S ₃	0.00	0.06	0.00	1.20	0.35	0.00	0.26	0.00	0.20	0.02
S ₄	0.01	0.00	0.00	0.00	0.45	13.32	0.11	37.39	0.86	18.87
S ₅	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00	0.01	1.70	0.01	0.46	1.83
S ₆	0.00	0.02	0.00	0.04	0.00	0.02	0.72	0.01	0.53	0.21
S ₇	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.04	0.00	0.05	0.04	12.74
S ₈	0.01	0.00	0.05	0.00	0.05	0.34	0.06	0.23	0.00	9.22
S ₉	0.00	0.05	0.00	0.09	0.00	0.00	0.03	0.00	0.03	0.04
S ₁₀	0.01	0.01	0.12	0.00	0.15	1.24	0.52	1.51	0.00	0.02

Şekil 3.53'de RISC işlemi için Tablo 3.7'de gösterilen en büyük spin-yörünge kolaylaştırılmış kenetlenmeyi gösteren S₄ ve T₈ fazlarının doğal geçiş orbitalleri gösterilmektedir. Bu durumlar için boşluk dalgası fonksiyonu çok benzerken parçacık dalgası fonksiyonları singlet'ten triplet durumuna 90° dönüş gösterir, bu da büyük bir spin-yörünge kenetlenme oluşması beklenmektedir.



Şekil 3.53: S₄ ve T₈ fazlarının doğal geçiş orbitalleri.

Yeni molekülün uyarılmış faz karakteristikleri ayrıca zamana bağlı fotolüminesans bozunma ölçümleri ve karşılaştırmalı (ortam-azot atmosferi) fotolüminesans spektroskopisi ile incelenmiştir. Apolar heksan çözeltisindeki yeni molekülün PL bozunma profili, zamanla ilişkili tek foton sayma yöntemiyle azot atmosferi altında maksimum floresansta ($\lambda_{\text{exc}} = 375 \text{ nm}$ ve 200 ps darbe genişliği) kaydedildi. Şekil

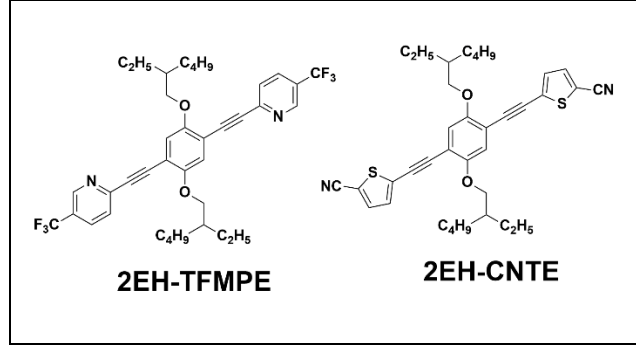
3.52.b'de gösterildiği gibi, ilk önce 1.16 ns (~% 90 katkı) ömrü olan hızlı bir bozunma ve daha sonra 9.14 ns (~% 10 katkı) nispeten uzun ömürlü gecikmeli bir bileşen gösteren çift üstel bozunma profili elde edilmiştir. Beklendiği gibi, mikrosaniye (μ s) zaman ölçeğinde TADF mekanizması tabanlı floresan gecikmelerinin gözlenmediği dikkate alınmalıdır. Hızlı bozunma, foto-uyarılmış S_1 fazlarından kaynaklanan doğrudan $S_1 \rightarrow S_0$ yani elektronik geçiş (floresan) olarak tanımlanır. Daha uzun ömürlü bileşen, enerjisel olarak eşleşen S_1 ve T_2/T_3 fazları arasında (R)ISC'lerde meydana gelen gecikmiş $S_1 \rightarrow S_0$ floresansa bağlanabilir. Çünkü bu gecikmiş bileşenin PL spektrumu hızlı floresansın spektrumu ile aynıdır.

Bildiğimiz kadarıyla bu sonuçlar, yüksek enerjili eksiton literatüründe yüksek enerjili RISC ile ilişkili gecikmeli floresansın, triplet bir duyarlılaştırıcı kullanmadan doğrudan bir PL bozunma profilinde gözlemlendiğine dair çok az örnekten biridir. Ma ve ark. son zamanlarda bir triplet duyarlılık tekniği kullanılarak yüksek enerjili RISC süreçleri (~ 14-20 ns) için benzer ömür ölçekleri bildirmiştir [145]. Azotla yıkanmış çözelti, ortam atmosferine maruz kaldığında PL yoğunluğunda kademeli bir azalma gözlemlendi (Şekil 3.52.B-ek), bu ayrıca yüksek dereceli triplet durum(lar)ın lüminesans işlemi sırasında doldurulduğunu ve ortam atmosferine maruz kaldığında triplet oksijen ile bir şekilde söndürüldüğünü doğrular [105], [144], [198].

3.6. Üçüncü Çalışma: Mavi ve Yeşil Elektrolüminesanslı Moleküller

3.6.1. Yapılan Çalışmanın Literatürdeki Yeri

Bu çalışmada **2EH-TFMPE** ve **2EH-CNTE** moleküllerinin sentezi, tüm yapı karakterizasyonu ve OLED aygıtları yapılmış ve farklı oranlarda katkı kullanılarak OLED aygıt üzerindeki etkileri gözlemlenmiştir. Her iki molekülün de sonuçları detaylı bir şekilde açıklanmıştır. Birinci ve ikinci çalışmada yer alan **2EH-CNPE** ve **2EH-TPA-CNPE** molekülleri (sırasıyla Şekil 3.10 ve Şekil 3.33), özgün yapıları, mükemmel OLED performansları, nadir olarak raporlanmış mekanizmalarıyla OLED camiasında hatırısayılır dergilerde yerlerini almışlardır [62]–[64].



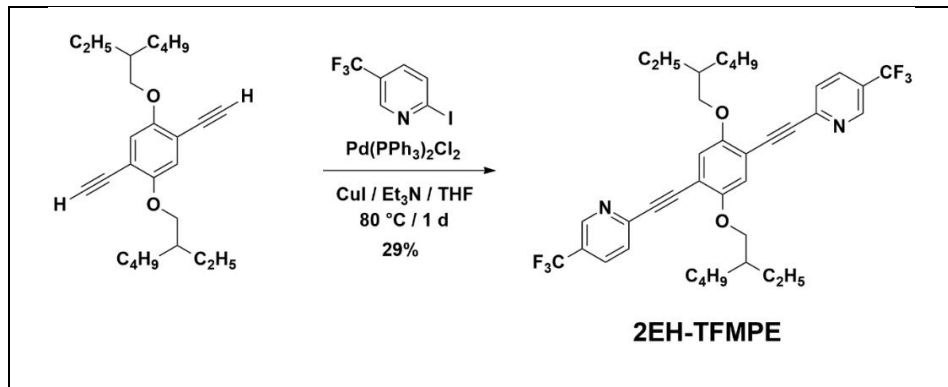
Şekil 3.54: **2EH-TFMPE** ve **2EH-CNTE** moleküllerinin yapısı.

Bu üçüncü çalışmada yer alan **2EH-TFMPE** ve **2EH-CNTE** moleküllerinin OLED sonuçları **2EH-CNPE** ve **2EH-TPA-CNPE** molekülleri ile kıyaslandığında daha düşük sonuçlar elde edilmiştir ve bu özgün moleküller ile ilgili yayın çalışması en kısa sürede yapılacaktır.

3.6.2. Sentez ve Yapısal Karakterizasyon

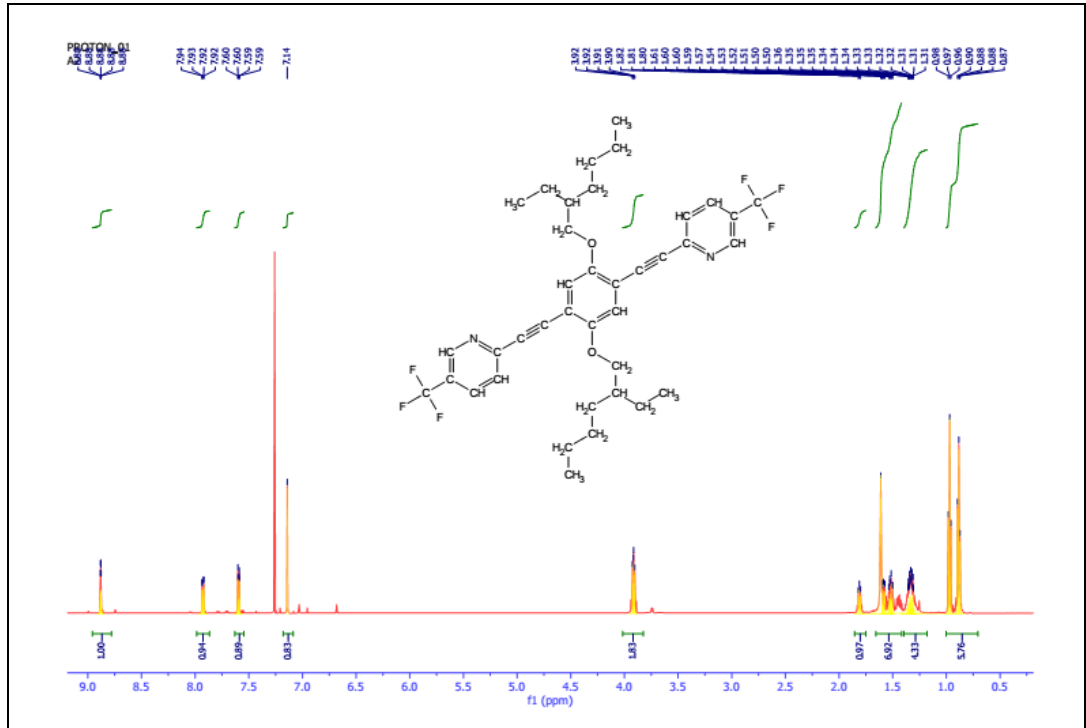
Birinci çalışmada sentez detayları verilen **2EHO-DEB** molekülüne kadar olan kısım aynı şekilde sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Detaylara birinci çalışmada yer verildiğinden burada tekrar ele alınmayacaktır. **2EHO-DEB** molekülünden sonraki sentezler ilgili başlıklar altında açıklanmış ve karakterize edilmiştir.

3.6.2.1. 6,6'-((2,5-bis((2-etilhekzil)oksi)-1,4-fenilen)bis(etin-2,1-diyil))bis(3-(triflorometil)piridin) (**2EH-TFMPE**) Sentezi

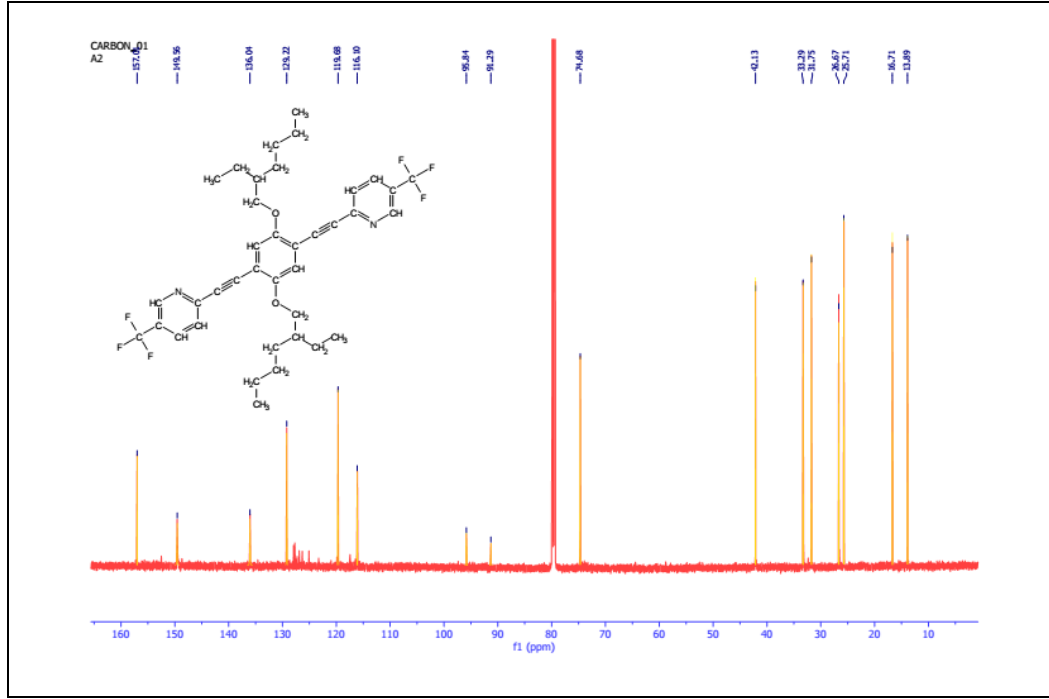


Şekil 3.55: 6,6'-((2,5-bis((2-etilhekzil)oksi)-1,4-fenilen)bis(etin-2,1-diyil))bis(3-(triflorometil)piridin) (**2EH-TFMPE**) sentezi.

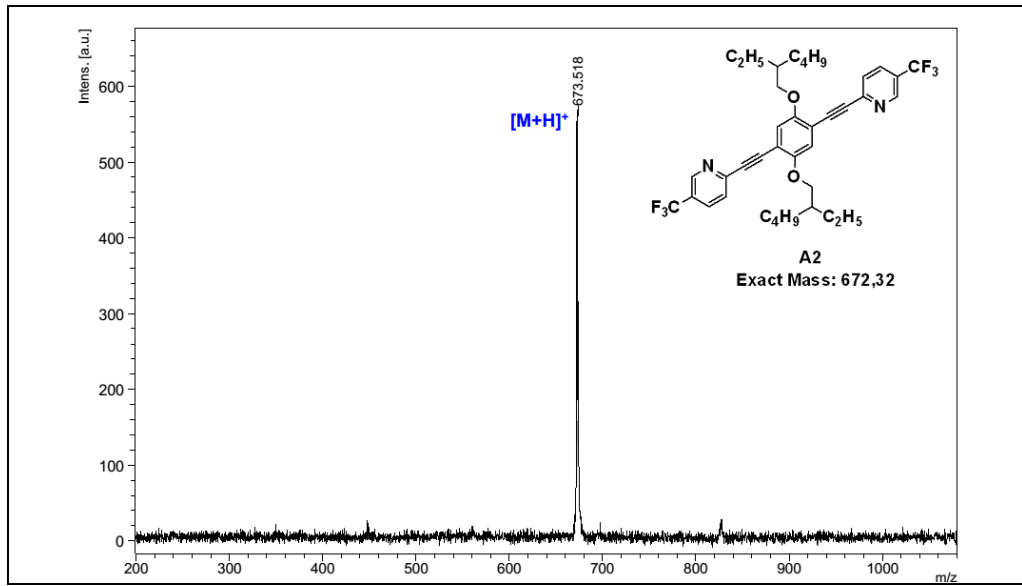
2-iodo-5-triflorometil-piridin (0.446 g, 1.63 mmol), CuI(0.0062g, 0.033 mmol) ve Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0.046 g 0.065 mmol) Et₃N:THF (2:1) (12 mL) çözeltisi içerisinde 5 dakika karıştırıldı. 3 mL THF içerisinde çözülmüş 1,4-bis((2-etilhekzil)oksi)-2,5-dietinilbenzen (0.25 g, 0.653 mmol) yavaşça eklenerek 80 °C ‘de 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu. İçerisindeki solvent tamamen uçuruldu ve ürün silikajel ve diklorometan kullanılarak flaş kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Saf ürün sarı katı olarak elde edildi. (0.125 g, verim % 29). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.90 (2H, s), 7.93 (2H, dd, J= 4Hz), 7.60 (2H, d, J= 8Hz), 7.15 (2H, s), 3.93 (4H, m), 1.83 (2H, m), 1.47 (16H, m), 0.98 (6H, t, H=12Hz), 0.89 (6H, t, H=12Hz). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃):δ 154.4, 147.0, 146.9, 146.9, 133.4, 133.3, 126.5, 117.0, 113.5, 93.2, 88.6, 72.1, 39.5, 30.6, 29.1, 24.0, 23.1, 14.0, 11.2. Erime Noktası= 131-132 °C) Elementel Analiz; Hesaplanan: C₃₈H₄₂F₆N₂O₂; C, 67.84; H, 6.29; N, 4.16; bulunan: C, 67.35; H, 6.39; N, 4.14. MS(MALDI-TOF) m/z (M⁺): hesaplanan. C₃₈H₄₂F₆N₂O₂: 672,32, bulunan: 673,15 [M+H]⁺. Bileşiğe ait ¹H NMR, ¹³C NMR ve MALDI-TOF spektrumları sırasıyla Şekil 3.56, Şekil 3.57 ve Şekil 3.58’de verilmiştir.



Şekil 3.56: Oda sıcaklığında CDCl₃ içerisinde **2EH-TFMPE** ‘nin ¹H NMR spektrumu.

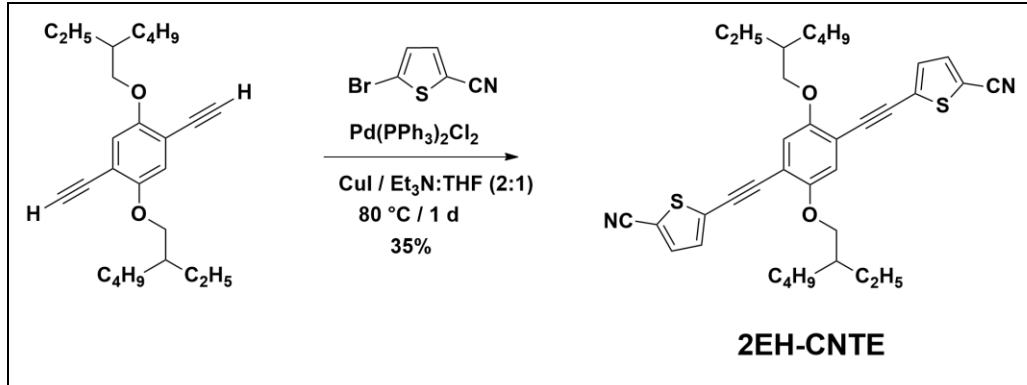


Şekil 3.57: Oda sıcaklığında CDCl_3 içerisinde **2EH-TFMPE** 'nin ^{13}C NMR spektrumu.



Şekil 3.58: Pozitif iyon ve doğrusal modda **2EH-TFMPE** 'nin MALDI TOF-MS spektrumu.

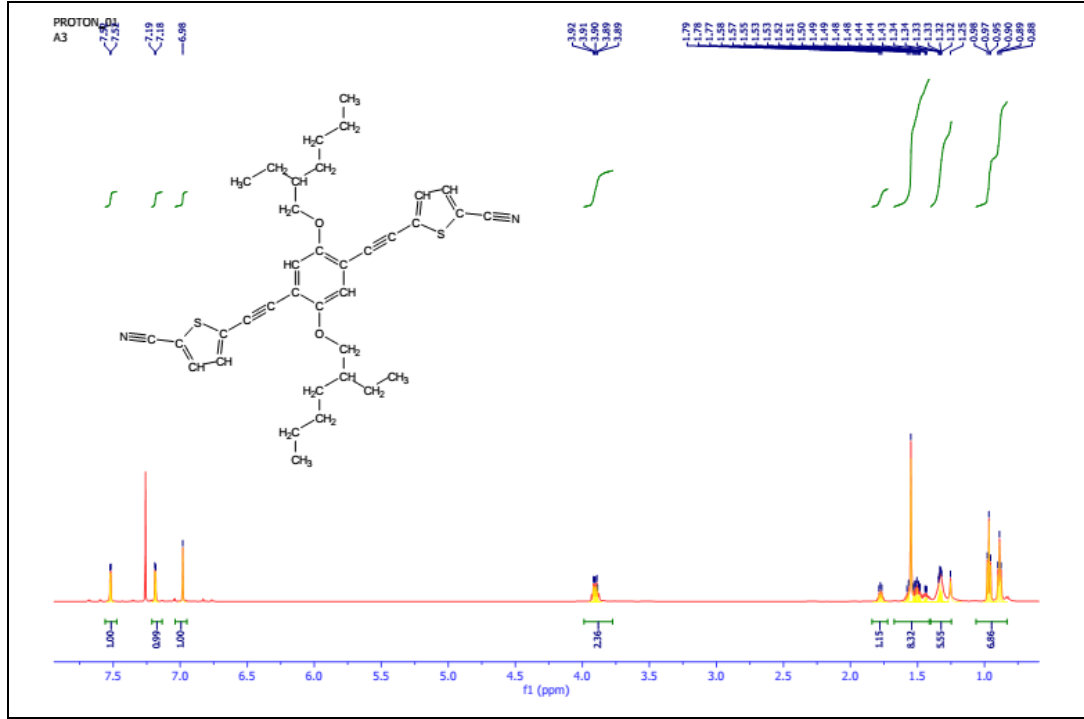
3.6.2.2. 5,5'-((2,5-bis((2-etilheksil)oksi)-1,4-fenilen)bis(etin-2,1-diyil))bis(tiyofen-2-karbonitril) (2EH-CNTE) Sentezi



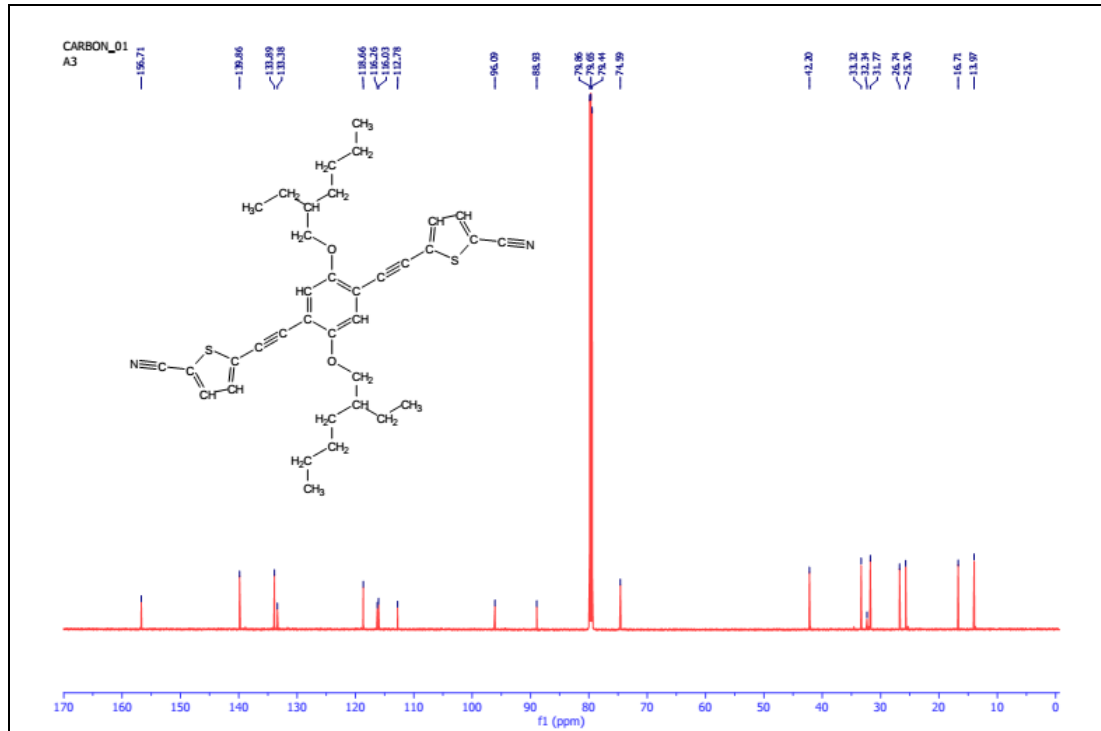
Şekil 3.59: 5,5'-((2,5-bis((2-etilheksil)oksi)-1,4-fenilen)bis(etin-2,1-diyil))bis(tiyofen-2-karbonitril) (2EH-CNTE) sentezi.

5-bromotiyofen-2-karbonitril (0.326 g, 1.73 mmol), CuI(0.0066g, 0.035 mmol) ve Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0.048 g 0.069 mmol) Et₃N:THF (2:1) (15 mL) içerisinde dakika karıştırıldı. 4 mL THF içerisinde çözülmüş 1,4-bis((2-etilhekzil)oksi)-2,5-dietinilbenzen (0.265 g, 0.692 mmol) yavaşça eklenerek 80 °C 'de 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu. İçerisindeki solvent tamamen uçuruldu ve ürün silikajel ve diklorometan:hekzan (7:1) karışımı kullanılarak flaş kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Saf ürün sarı katı olarak elde edildi. (0.145 g, verim % 35). ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 7.53 (2H, d, J= 4Hz), 7.20 (2H, d, J= 4Hz), 7.00 (2H, s), 7, 3.92 (4H, m), 1.79 (2H, m), 1.47 (16H, m), 0.98 (6H, t, H=16Hz), 0.89 (6H, t, H=16Hz). ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃):δ 154.1, 137.2, 131.2, 130.7, 116.1, 113.6, 113.4, 110.2, 93.5, 86.3, 72.0, 39.6, 30.7, 29.1, 24.1, 23.0, 14.1, 11.3. Erime Noktası = 115-116 °C) Elementel Analiz; C₃₆H₄₀N₂O₂S₂; C, 72.45; H, 6.76; N, 4.69; S, 10.74; bulunan: C, 73.58; H, 7.20; N, 4.48 S, 9.68. MS(MALDI-TOF) m/z (M⁺): hesaplanan. C₃₆H₄₀N₂O₂S₂: 596,25, bulunan: 595,75 [M-H]⁺, 483,67 [M-2EH]⁺, 371,32 [M-2×(2EH)]⁺.

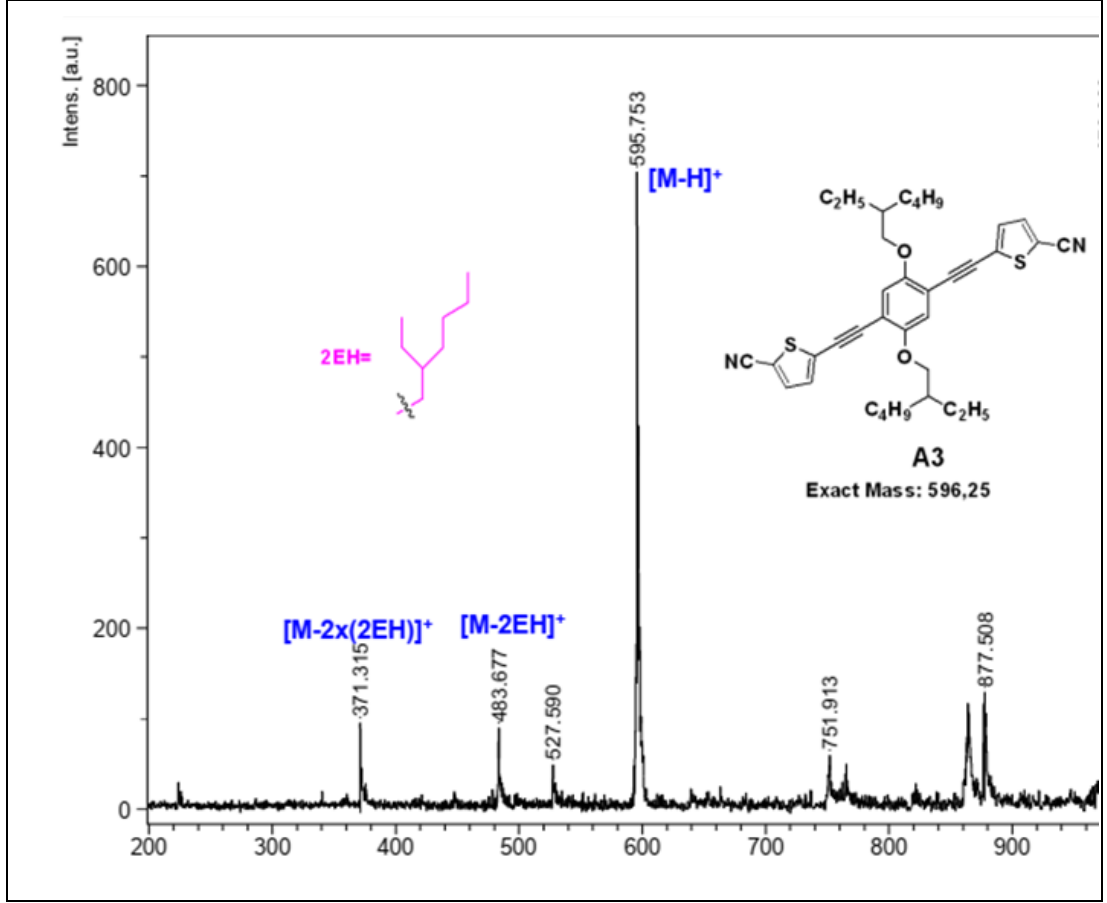
Bileşiğe ait ¹H NMR, ¹³C NMR ve MALDI-TOF spektrumları sırasıyla Şekil 3.60, Şekil 3.61 ve Şekil 3.62'de verilmiştir.



Şekil 3.60: Oda sıcaklığında CDCl_3 içerisinde **2EH-CNTE** 'nin ^1H NMR spektrumu.



Şekil 3.61: Oda sıcaklığında CDCl_3 içerisinde **2EH-CNTE** 'nin ^{13}C NMR spektrumu.



Şekil 3.62: Pozitif iyon ve doğrusal modda **2EH-CNTE** 'nin MALDI TOF-MS spektrumu.

3.6.3. Aygıt Yapımı ve Karakterizasyonu

Klasik-OLED konfigrasyonunda aygıt fabrikasyon ve test çalışmaları aşağıdaki yönteme uygun olarak yapılmıştır. Aygıtların hepsinde Kintec Company marka önceden modellenmiş kalınlığı 120 nm, elektriksel direnç 10 Ω /sq, optik geçirgenliği %89 ve sıcaklık dayanımı 450 °C olan 1x1 inç kare büyüklüğündeki cam alttaşlar kullanılmıştır. ITO (İndiyum kalay oksit) kaplı 1x1 inç kare büyüklüğündeki cam alttaşlar ultrasonik banyoda sırasıyla deterjanlı su (PCC-54 solüsyon, 2 % H₂O), saf su, aseton, etanol ve isopropanol ile 10 dakikalık süreler ile yıkandı. Daha sonra, alttaşlar nitrojen (N₂) gazı ile kurutulup ozonda 5 dakika bekletildi. Sulu PEDOT:PSS (poli-etilendioksitiyofen:poli-stirensülfonat, Heraeus Clevios GmbH) 0.45 μ m PVDF filtre ile filtrelendi ve atmosfer ortamında dönel kaplama yöntemiyle kaplandı. Bu işlemin ardından filmin yüzeyinin homojen ve pürüzsüz hale gelmesi için yaklaşık 120°C'de 20 dakika ısıtım işlemi uygulanmıştır. Isıtım işlemi katmanının direnci, yüzey

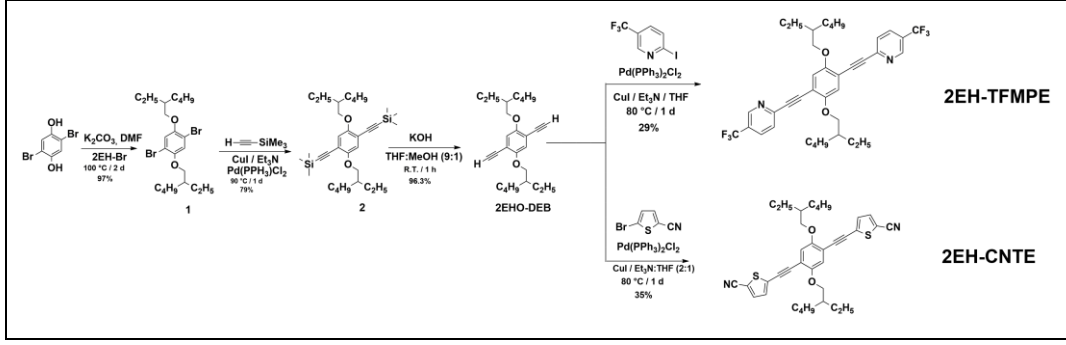
pürüzlülüğü ve omik kontak yani, aygıt performansı açısından oldukça önemlidir. Daha sonra ışık yayan organik katmanın önceden belirlenen optimum şartlarda kaplanması, ince filmin oksijen ve nemden etkilenmesini engellemek amacıyla eldivenli kutu içerisinde azot gazı ortamında yapılmıştır. Kalınlık optimizasyonları yapılan **2EH-TFMPE** ve **2EH-CNTE** moleküllerinin kloroform içerisinde çözeltileri hazırlanmıştır. CBP (4,4'-bis(N-carbazolyl)-1,10-biphenyl, Aldrich) konak malzemesine doplanmış veya doplanmadan saf olarak küçük moleküller 0.2 µm PTFE filtresi ile süzölmüştür. Işık yayan katmanın da kaplanmasının ardından, filmin yapısının daha düzgün hale gelmesi ve organik katman içinde kalan çözücünün buharlaşması için uygun tavlama sıcaklıklarında 10 dakika boyunca tavlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Işık yayıcı tabaka üzerine iyi bir ETL olan TPBI (1,3,5-tris(phenyl-2-benzimidazolyl)benzene, Lumtec) küçük molekülü 2×10^{-6} mbar vakum altında yaklaşık 320°C'de 1.0 kÅ/s hızında kaplanmıştır. Katot malzemesi olarak 10 nm Ca ve 100 nm Al termal olarak buharlaştırılmıştır. Metal kaplama için mekanik ve turbo moleküler pompa içeren bir vakum sistemi kullanılmıştır. Termal buharlaştırma yönteminde film kalınlığı ve kaplama hızı sistemin içinde yer alan kuvars kristal sensörü ile belirlenmiştir. Yapımı tamamlanan aygıtın, metal ve organik katmanlarının oksijenden ve nemden etkilenmesini mümkün olduğunca en aza indirebilmek için, üretilen aygıtın enkapsülasyonu epoksi reçine ile yapılmıştır. Epoksi reçine yüzeye damlatılıp, 200-600 nm dalga boyunda UV ışık altında 2 dakika süresince kürlenmiştir. Enkapsüle edilen aygıtlar, eldivenli kutudan çıkarılarak karakteristik ölçümler için hazır hale getirilmiştir.

OLED'lerin EL, parlıltı, EQE, akım verimi, akım yoğunluğu–gerilim ilişkisi ve renk koordinatları Hamamatsu PMA-12 C10027 Işık Karakterizasyon Sistemi (C9920-11) ve 2427-C 3A Keithley ile ölçölmüştür. Kullanılan aktif alan 9 mm²'dir.

3.6.4. Sonuçların Değerlendirilmesi

3.6.4.1. Moleküler Tasarım, Sentez ve Karakterizasyon

Sentezlenen monomer ve nihai ürün olan küçük moleküllerin ¹H/¹³C NMR, MALDI-TOF, elementel analiz ve erime noktası gibi spesifik karakterizasyonları yapılmış ve yapılar doğrulanmıştır.



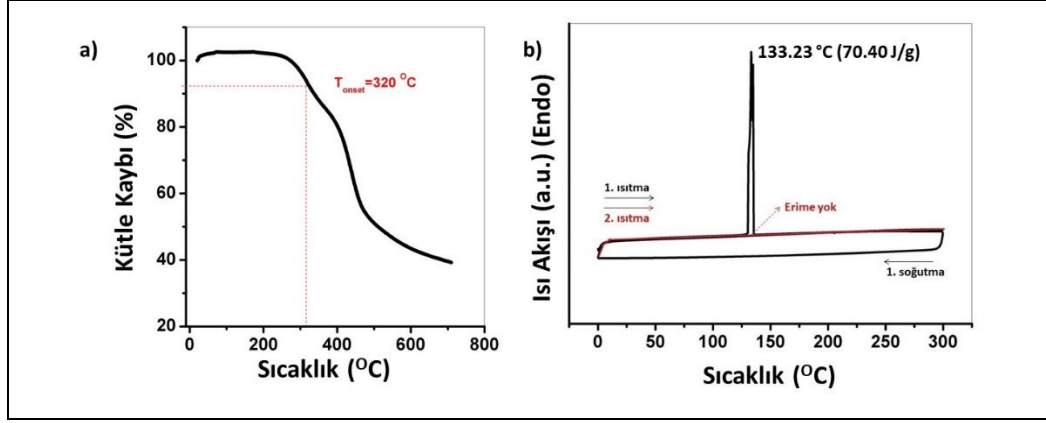
Şekil 3.63: **2EH-TFMPE** ve **2EH-CNTE** moleküllerinin sentez şeması.

Floresans moleküllerin sentezinde ilk basamakta 2,5-dibromohidrokinon bileşiği bazık ortamda 2-etilhegzil bromid ile S_N2 yer değiştime tepkimesine girmekte ve sonucunda %94.3 verimle 1,4-bis((2-etilhegzil)oksi)-2,5-dietilbenzen sentezi (1) ürünü elde edilmektedir. Burada reaksiyonun her bir fenoksi grubundan olmak üzere iki kez gerçekleştiği göz önüne alındığında verimin oldukça iyi olduğu görülmektedir. İkinci basamakta, 1,4-bis((2-etilhegzil)oksi)-2,5-dietilbenzen (1) bileşiği etiniltrimetilsilan ile $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ katalizörlüğünde Sonogashira Coupling tepkimesine girerek %79 verimle ((2,5-bis((2-etilhegzil)oksi)-1,4-fenilen)bis(etin-2,1-dil)) bis(trimetilsilan) (2) bileşiği elde edilmektedir. Daha sonra, 2 nolu bileşiğin THF:metanol ortamında KOH ile hidrolizi yapılarak 1,4-bis((2-etilhegzil)oksi)-2,5-dietinilbenzen (**2EHO-DEB**) bileşiği %95 verimle elde edilmiştir. Bu bileşik üzerinde hem donör özellikte ve çözünürlüğü sağlayacak 2-etilhegziloksi- grupları bulundurmakta, hem de iki adet aktif asetilen grupları bulundurmaktadır. **2EHO-DEB** molekülü ortak başlangıç maddesi olarak kullanılarak **2EH-TFMPE** ve **2EH-CNTE** ana iskelet sentezleri Sonogashira Coupling metodu ile yapılmıştır. Bu sentezlerde 1,4-bis((2-etilhegzil)oksi)-2,5-dietinilbenzen (**2EHO-DEB**) ortak başlangıç maddesi sırasıyla 2-iodo-5-triflorometil-piridin ve 5-bromotiyofen-2-karbonitril ile reaksiyona sokulmuştur. Bu reaksiyonlarda $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ katalizör olarak kullanılırken, CuI yardımcı reaktant ve Et_3N baz olarak kullanılmış ve saf ürünler %29-47 verimle elde edilmiştir. Elde edilen ara ürünler ve son ürünler kullanılan 2-etilhegzil alkil grubuna ve dolayısıyla iyi çözünürlüğüne bağlı olarak kolon kromatografisi tekniği ile saflaştırılmıştır. Saflaştırmalarda silikajel sabit faz olarak kullanılırken, hegzan, hegzan:etilasetat diklorometan ve diklorometan:hegzan çözücüler eluent olarak kullanılmıştır. Ara ürünlerin ve son ürünlerin kimyasal yapıları ve yeterli saflıkta olup olmadıkları ^1H NMR, ^{13}C NMR ve erime noktası tayin yöntemleri kullanılarak

anlaşılmıştır. NMR sonuçlarından OLED yapımında floresans madde olarak kullanılacak olan son ürünler **2EH-TFMPE** ve **2EH-CNTE** oldukça yüksek saflıklarda elde edilmiş olup, NMR spektrumlarında safsızlık görünmemektedir. Ayrıca bu moleküllerin MALDI-TOF ve elementel analiz sonuçları da yapıyı doğrulamaktadır. Bu saflık derecesi, floresans malzemelerin OLED aygıtlarda yüksek verimlilikle fonksiyon göstermeleri için oldukça önemlidir.

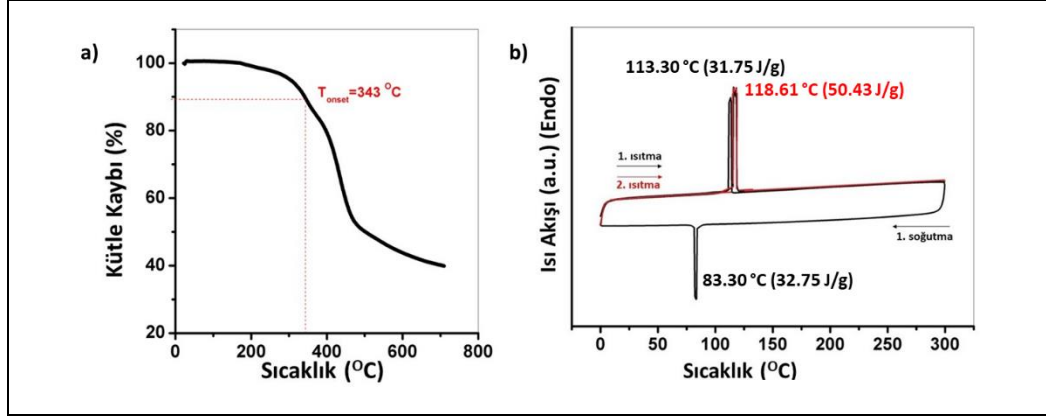
3.6.4.2. Termal Özellikleri

2EH-TFMPE için, termo-gravimetrik analiz 320°C'lik (Şekil 3.64.a) ısı ayrışmanın başlangıç sıcaklığı (%5 ağırlık kaybına karşılık gelir) ile yüksek termal kararlılık göstermiştir. **2EH-TFMPE** molekülünün termal geçişleri, herhangi bir kristalleşme noktası olmadan 133,23 °C'de keskin bir endotermik tepe noktası (+70.40 J/g entalpi) gösteren diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) ölçümleriyle (Şekil 3.64.b) çalışıldı. Endotermik pik, bir kristal-izotropik-sıvı geçişine işaret eder, çünkü geleneksel erime noktası aparatı ile ölçülen erime sıcaklığı ($T_{e.n.} = 131-132$ °C) ile uyumludur. Soğutma sırasında ekzotermik pikin olmaması, **2EH-TFMPE** izotropik sıvısının, kristalli bir faza tekrar kristalleşmediğini, daha çok amorf bir katı oluşturduğunu gösterir. Bu, ısıtılmış soğutulmuş katı üzerinde gerçekleştirilen art arda ısıtma deneyi ile teyit edildi; tekrar erime tepe noktası gözlenmedi. Merkezi benzen halkasında iki tane kuyruklu 2-etilheksiloksi sübstitüentleri oldukça esnek olmasına rağmen, yüksek termal stabilite ve **2EH-TFMPE** molekülünün makul derecede iyi erime sıcaklığı, çubuk şekilli akseptor- π -donor- π -akseptor moleküler yapısının π -sertliğine bağlanabilir. Termal özellikleri ile birlikte yaygın organik çözücülerde gözlenen iyi çözünürlük, **2EH-TFMPE** tabanlı çözeltiden-işlenmiş OLED aygıtlarının, tipik olarak 100 °C'nin altındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilen gerekli ısı işlem ile üretilmesine olanak sağlamaktadır.



Şekil 3.64: a) Termogravimetrik analiz (TGA) ve b) N_2 altında $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ sıcaklık rampasında **2EH-TFMPE** molekülünün diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ölçüm eğrileri.

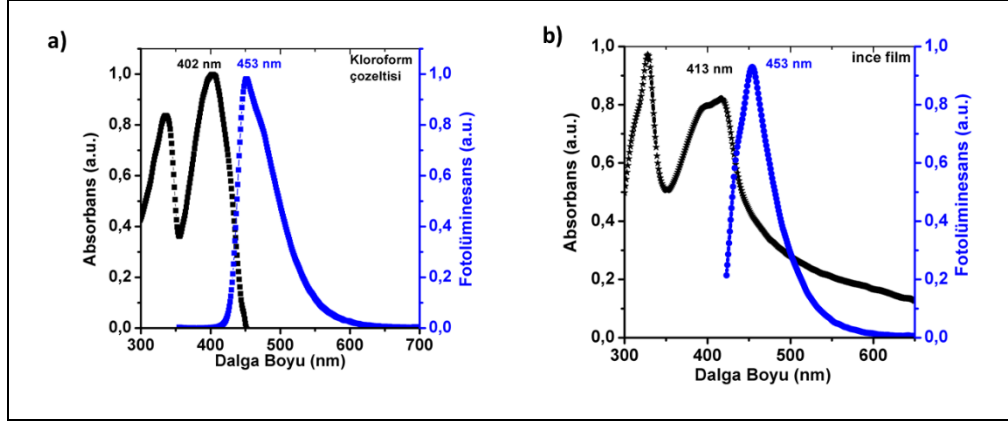
2EH-CNTE molekülü için ise, termo-gravimetrik analiz 343°C 'lik (Şekil 3.65.a) ısıl ayrışmanın başlangıç sıcaklığı (%10 ağırlık kaybına karşılık gelir) ile yüksek termal kararlılık göstermiştir. **2EH-CNTE** molekülünün termal geçişlerinde, kristalleşme noktası gözlenmiştir. İlk ve ikinci ısıtmada $113,30^\circ\text{C}$ ve $118,61^\circ\text{C}$ de endotermik tepe noktaları (sırasıyla $+31,75\text{ J/g}$ ve $+50,43\text{ J/g}$ entalpi) gösteren diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) ölçümleriyle (Şekil 3.65.b) çalışıldı. Endotermik pik, bir kristal-izotropik-sıvı geçişine işaret eder, çünkü geleneksel erime noktası aparatı ile ölçülen erime sıcaklığı ($T_{e,n} = 115\text{-}116^\circ\text{C}$) ile uyumludur. Soğutma sırasında ekzotermik pikin gözlenmesi **2EH-CNTE** izotropik sıvısının, kristalli bir faza tekrar kristalleştiğini gösterir. Bu, ısıtılmış soğutulmuş katı üzerinde gerçekleştirilen art arda ısıtma deneyi ile teyit edildi; tekrar erime tepe noktası gözlemlendi. Merkezi benzen halkasında iki tane kuyruklu 2-etilheksiloksi sübstitüentleri oldukça esnek olmasına rağmen, yüksek termal stabilite ve **2EH-CNTE** molekülünün makul derecede iyi erime sıcaklığı, çubuk şekilli akseptor- π -donor- π -akseptor moleküler yapısının π - sertliğine bağlanabilir. Termal özellikleri ile birlikte yaygın organik çözücülerde gözlenen iyi çözünürlük, **2EH-CNTE** tabanlı çözeltiden-işlenmiş OLED aygıtlarının, tipik olarak 80°C 'nin altındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilen gerekli ısıl işlem ile üretilmesine olanak sağlamaktadır [176].



Şekil 3.65: a) Termogravimetrik analiz (TGA) ve b) N_2 altında 10 °C/dk sıcaklık rampasında **2EH-CNTE** molekülünün diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ölçüm eğrileri.

3.6.4.3. Fotofiziksel Özellikleri

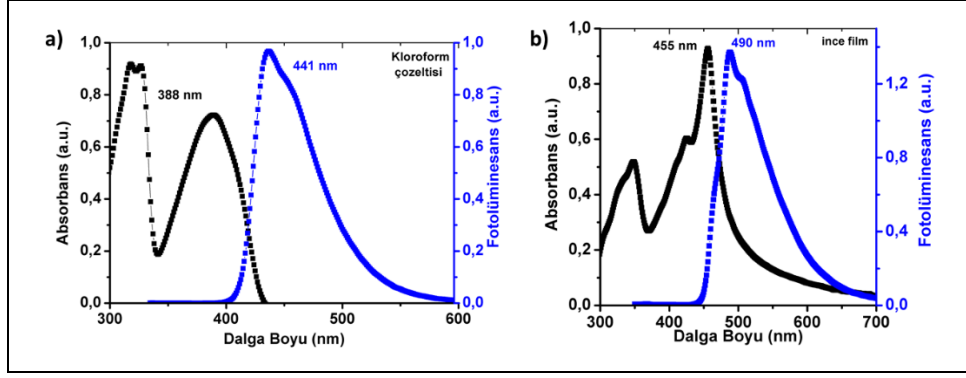
2EH-TFMPE ve **2EH-CNTE** moleküllerinin optik absorpsiyon ve floresans özellikleri, hem kloroform çözeltisinde (1.0×10^{-5} M) hem de ince filmler olarak UV-Vis absorpsiyonu ve fotoluminesans spektroskopileri ile değerlendirildi (Şekil 3.66 ve 3.67). **2EH-TFMPE** molekülü için, solüsyonda, absorpsiyon maksimum (λ_{maks}), siyano-/alkiloksi ile fonksiyonelleştirilmiş oligo(p-fenilenetilen) omurgasının $\pi-\pi^*$ ($S_0 \rightarrow S_1$) geçişine karşılık gelen 402 nm'de gözlenir. Floresans spektrumuna karşılık gelen, maksimum 453 nm'de keskin bir emisyon tepe noktası ve 57 nm'de tam genişlik yarı maksimumu (FWHM) nispeten dar bir alan gösterir. CIE'ye göre (0.15, 0.09) renk koordinatları ölçülür ve bu da koyu mavi spektral bölgeye karşılık gelir. Entegre küre (integrating sphere) metodu kullanılarak kloroform çözeltisinde 0.83'lük yüksek fotoluminesans kuantum verimi (Φ_{PL}) belirlendi. Optik bant aralığı, teorik S_0 ile mükemmel bir şekilde korelasyon gösteren düşük enerjili absorpsiyon ($\lambda_{abs(0-0)}$) ve yüksek enerjili emisyon ($\lambda_{em(0-0)}$) spektral bant kenarlarının kesişiminden 2,83 eV olarak hesaplandı.



Şekil 3.66: a) **2EH-TFMPE** molekülünün kloroformda (1.0×10^{-5} M) ve b) dönel kaplama yöntemiyle cam üzerine kaplanmış, ince filmin optik absorpsiyon (siyah çizgi) ve fotoluminesans (mavi çizgi) spektrumları.

Seyreltilmiş çözeltilerden katı duruma (düzgün ince film) geçmek, absorpsiyon profilinde önemsiz bir değişiklik gösterse de saf **2EH-TFMPE** filminin emisyon profilinde bir kayma gözlenmemiştir. **2EH-TFMPE** molekülünün absorpsiyon ve emisyon profilinin çözeltilerden katı duruma geçerken aynı kalması, moleküller arası etkileşimlerin varlığının **2EH-TFMPE** molekülünün temel durumunu (S_0) etkilemediğine dikkat çeker. İnce film fazındaki katı-hal fotoluminesans kuantum verimi (Φ_{PL}), entegre küre yöntemi kullanılarak 0,76 olarak belirlenmiştir.

2EH-CNTE molekülü için, çözeltilerde absorpsiyon maksimum (λ_{maks}), siyano-/alkiloksi ile fonksiyonelleştirilmiş oligo (p-fenilenetilen) omurgasının $\pi-\pi^*$ ($S_0 \rightarrow S_1$) geçişine karşılık gelen 388 nm'de gözlenir. Floresans spektrumuna karşılık gelen, maksimum 441 nm'de emisyon tepe noktası ve 59 nm'de tam genişlik yarı maksimumu (FWHM) nispeten dar bir alan gösterir. CIE'ye göre (0.149, 0.152) renk koordinatları ölçülür ve bu da mavi spektral bölgeye karşılık gelir. Entegre küre (integrating sphere) metodu kullanılarak kloroform çözeltilisinde 0.31'lik fotoluminesans kuantum verimi (Φ_{PL}) belirlendi. Optik bant aralığı, teorik S_0 ile mükemmel bir şekilde korelasyon gösteren düşük enerjili absorpsiyon ($\lambda_{abs(0-0)}$) ve yüksek enerjili emisyon ($\lambda_{em(0-0)}$) spektral bant kenarlarının kesişiminden 2,94 eV olarak hesaplandı.



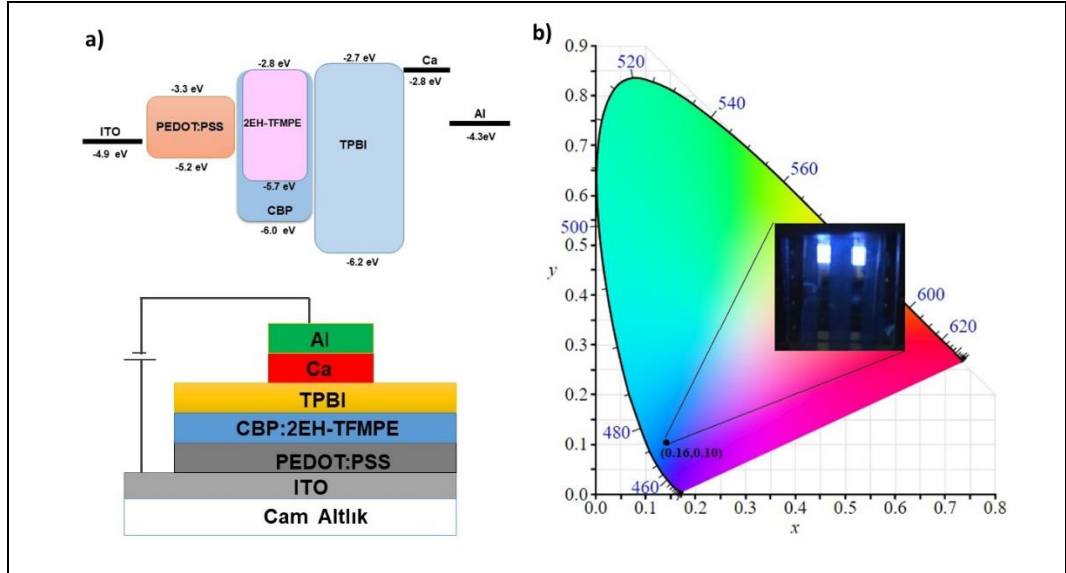
Şekil 3.67: a) **2EH-CNTE** molekülünün kloroformda (1.0×10^{-5} M) ve b) dönel kaplama yöntemiyle cam üzerine kaplanmış, ince filmin optik absorpsiyon (siyah çizgi) ve fotoluminesans (mavi çizgi) spektrumları.

Seyreltilmiş çözeltilerden katı duruma (düzgün ince film) geçmek, absorpsiyon profilinde ~ 67 nm değişiklik gösterirken, saf **2EH-CNTE** filminin emisyon profili bir spektral genişleme ($\Delta\lambda_{FWHM} \sim 72$ nm) ve vibronik yapı oluşumu (Şekil 3.67.b) ile birlikte ~ 49 nm ($\lambda_{em} = 441 \rightarrow 490$ nm) gözle görülür bir kırmızı kayma göstermiştir. İnce film fazındaki katı-hal fotoluminesans kuantum verimi (Φ_{PL}), entegre küre yöntemi kullanılarak 0,34 olarak belirlenmiştir. Kırmızıya kaymış emisyon spektrumunun bir sonucu olarak, düzgün ince film emisyonu için CIE renk koordinatının mavi bölgeden saptığı (0.268, 0.523) tespit edilmiştir.

3.6.4.4. Elektrolüminesans Özellikleri

Mavi ve yeşil floresan emisyonuna ve yaygın organik çözücülerde iyi çözünürlüğüne dayanarak, **2EH-TFMPE** ve **2EH-CNTE** moleküllerinin elektrolüminesans özelliği, nispeten basit OLED aygıtlarının ITO/PEDOT:PSS(60 nm)/CBP:**2EH-TFMPE**(55 nm) ve **CBP:2EH-CNTE** (55 nm)/ TPBI(40 nm)/Ca (10 nm)/Al (100 nm) aygıt mimarisine sahip olarak üretilmesiyle incelenmiştir. Buradaki ışık yayıcı tabaka CBP:**2EH-TFMPE** katmanında, **2EH-TFMPE**, ağırlık olarak %4.0 ve CBP ağırlık olarak %96.0 iken CBP:**2EH-CNTE** katmanında maksimum sonuçlar elde ettiğimiz değerleri, diğer molekül için **2EH-CNTE** ağırlık olarak % 2.0 ve CBP ağırlık olarak % 98.0 lik oranlarda kloroform içinde hazırlanan çözelti karışımının dönel kaplama yöntemiyle film haline getirilmesiyle gözlemledik. Şekil 3.68.a'da gösterildiği gibi, PEDOT:PSS boşluk-enjeksiyon tabakası görevi görürken, Ca ve TPBI, **2EH-TFMPE** ve **2EH-CNTE** moleküllerinin enerjilerine dayanarak sırasıyla elektron-enjeksiyon ve elektron-transfer tabakaları olarak kullanılır. CBP, **2EH-**

TFMPE ve **2EH-CNTE** moleküllerinin düzgün ince film floresan spektrumunda ortaya çıkan istenmeyen moleküller arası etkileşimleri en aza indirmesi beklenen, iyi boşluk taşıma özelliklerine ve eşleşen sınır orbital enerjilerine sahip olan konak malzeme olarak kullanılır.



Şekil 3.68: a) Şematik enerji-seviye diyagramı ve **2EH-TFMPE**-tabanlı mavi ışık yayıcı OLED için aygıt mimarisi (ITO/PEDOT:PSS(60 nm)/CBP:**2EH-TFMPE**(55 nm)/TPBI(40 nm)/Ca(10 nm)/Al(100 nm)) b) Aygıtın çalışması sırasında mavi ışık yayan OLED aygıtının optik görüntüsü ve 273 Cd/m² de mavi emisyon (x, y) koordinatlarını gösteren CIE 1931 kromatiklik şeması.

2EH-TFMPE molekülü için, uygun sınır orbital enerjilerine sahip olan konak CBP molekülü ve kütlece %2, 4 ve 6 oranlarında 2EH-TFMPE molekülü 1 mL kloroform çözeltisi ile hazırlanmış ve OLED aygıtları optimize edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.8’de detaylandırılmıştır. Bu sonuçlara göre **2EH-TFMPE** molekülü için akım ve güç verimliliği (CE ve PE) ve dış kuantum verimi (EQE) açısından en iyi sonuçları kütlece %4:%96, **2EH-TFMPE**:CBP oranlarının verdiği gözlenmiştir. CIE renk koordinatlarının (0.16, 0.10) koyu mavi bölgede olduğu gözlenmiştir (Şekil 3.68.b). CIE koordinatlarının CBP molekülü olmadan kırmızıya kaydığı (0.33, 0.66) gözlenmektedir.

Tablo 3.8: **2EH-TFMPE** molekülünün optimize edilmiş aygıt sonuçları.

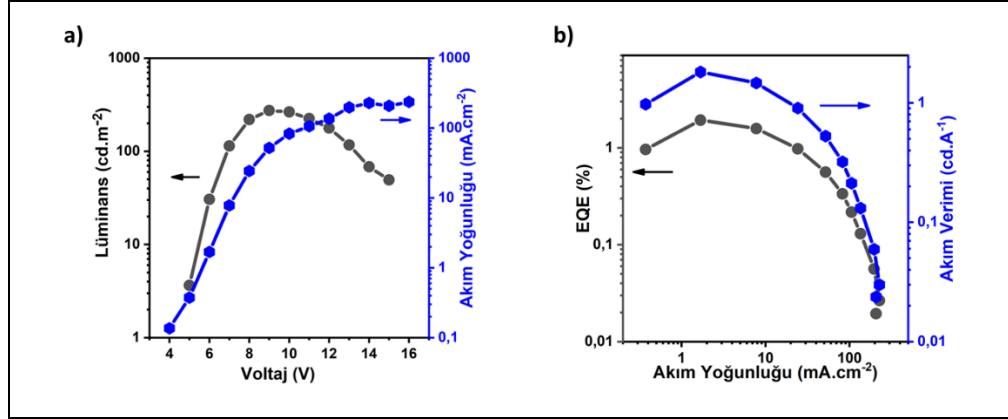
Aygıt	Konak	Katkı [wt%]	Maksimum lüminesans [cd m^{-2}]	CE [cdA^{-1}]	PE [lmW^{-1}]	EQE [%]	CIE _{xy} koordinatları	λ_{max} [nm]
I	-	100	1.73	0.23	0.08	0.03	0.33, 0.66	510
II	CBP	2	252	1.63	0.66	1.66	0.16, 0.11	462
III	CBP	4	273	1.81	0.94	3.64	0.16, 0.10	462
VI	CBP	6	328	0.54	0.19	0.58	0.16, 0.11	462

Şekil 3.68.b'de gösterildiği gibi, aygıt 462 nm'de (273 cd/m^2 'de) bulunan mavi CIE koordinatına (0.16, 0.10) karşılık gelen maksimum pike sahip bir emisyon gösterir. OLED aygıtları, ışık yayıcı küçük molekülün bant boşluğu kadar düşük olan 4.0 V'luk bir voltajda açılır ($1 \text{ Cd}\cdot\text{m}^{-2}$) (Şekil 3.69.a).

2EH-TFMPE tabanlı OLED aygıtı için maksimum %3,64 dış kuantum verimi (EQE_{max}) ve 1.81 cd/A maksimum akım verimi (CE_{max}) kaydedilmiştir. Bu sonuçlar, çözeltiden-işlenmiş floresan küçük molekül tabanlı mavi bir OLED için oldukça iyi sonuçlardır [169]. Öte yandan, **2EH-TFMPE**'nin elektrominesans özelliklerini daha iyi anlamak için, ITO/PEDOT:PSS(60 nm)/**2EHO-CNPE**(50 nm)/TPBI(40 nm)/Ca(10 nm)/Al(100 nm) ve (ITO/PEDOT:PSS(60 nm)/CBP:2EH-TFMPE (55 nm)/TPBI(40 nm)/Ca(10 nm)/Al(100 nm)) aygıt mimarisine sahip içerisindeki ışık yayıcı tabaka dönel kaplama ile hazırlanan saf **2EHO-CNPE** filminden oluşan Tablo 3.8'de belirtilmiş miktarlarda katkılanarak eşdeğer OLED aygıtları üretildi. Düzgün film olarak katı hal fotoluminesans spektrumundan beklendiği gibi, bu aygıtın elektrominesans profili, $\sim 510 \text{ nm}$ 'de maksimum pike sahip bir kırmızı kaydırılmış emisyon ve mavi olmayan (0.33, 0.66) bir CIE koordinatına sahiptir (Tablo 3.8). Ayrıca, bu aygıtın optoelektronik performansının CBP konak ile üretilenlere göre çok daha düşük ($\text{EQE}_{\text{max}} = 0,03$ ve $\text{CE}_{\text{max}} = 0.23 \text{ cd/A}$ olduğu bulundu).

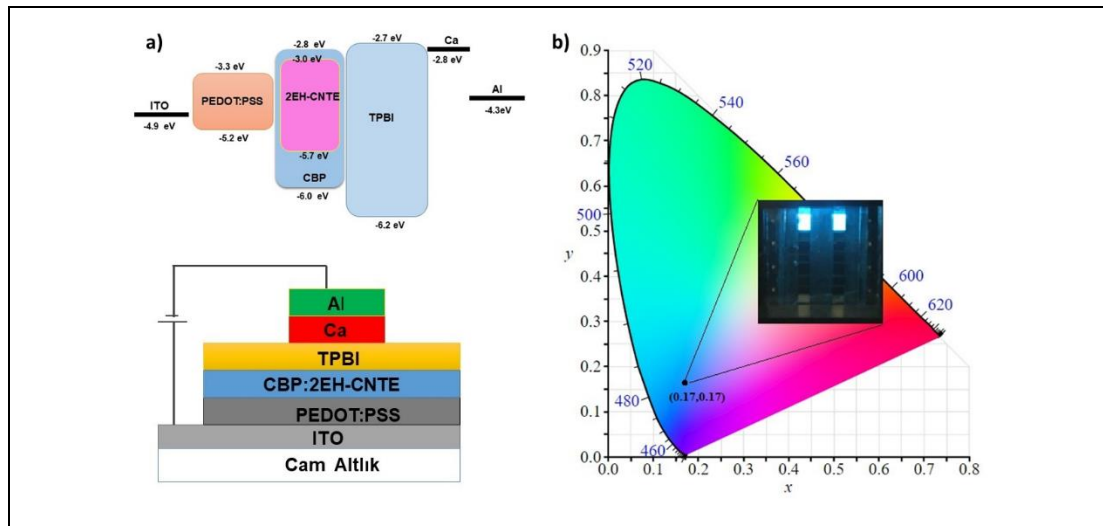
Muhtemelen bu durum, dış etkenlerin ışık yayıcı tabaka içinde daha etkili bir şekilde tutulması, daha dengeli taşıyıcı enjeksiyon/taşıma ve uygun bir konak malzemesi kullanıldığında istenmeyen moleküler agregasyonun ortadan kaldırılmasından kaynaklanmaktadır [103]. Bu sonuçlar, uygun moleküler orbital enerjili çözeltiden-işlenebilir konakların mavi renk saflığı ve **2EH-TFMPE** 'nin yüksek elektrolüminesans performansı için önemli olduğunu ve farklı çözelti-işlenebilir konak malzemeler kullanılarak daha da iyileştirmeler yapılabileceğini açıkça göstermektedir.

Ayrıca laboratuvar ortam koşulları altında, **2EH-TFMPE** isimli maddenin kloroform çözeltisinde $\Phi_{PL} = 0.83$, saf film $\Phi_{PL} = 0.76$ ve katı halde $\Phi_{PL} = 0.71$ kuantum verilerinin olduğu entegre küre yöntemi kullanılarak kaydedilmiştir.



Şekil 3.69: **2EH-TFMPE** tabanlı OLED aygıtı (ITO/PEDOT:PSS(60nm)/CBP:2EH-TFMPE(55 nm)/TPBI(40 nm)/Ca(10 nm)/Al(100 nm)) için a) Parlaklık-voltaj ve akım yoğunluğu-voltaj ve b) Akım verimliliği-akım yoğunluğu ve dış kuantum verimliliği-akım yoğunluğu özellikleri.

2EH-CNTE molekülü için, Şekil 3.70.b'de gösterildiği gibi, aygıt 477 nm'de (715 cd/m²'de) bulunan mavi CIE koordinatına (0.17, 0.17) karşılık gelen maksimum pike sahip bir emisyon gösterir.



Şekil 3.70: a) Şematik enerji-seviye diyagramı ve **2EH-CNTE**-tabanlı mavi ışık yayıcı OLED için aygıt mimarisi (ITO/PEDOT:PSS(60 nm)/CBP:2EH-CNTE(55 nm)/TPBI(40 nm)/Ca(10 nm)/Al(100 nm)) b) Aygıtın çalışması sırasında mavi ışık yayan OLED aygıtının optik görüntüsü ve 715 Cd/m² de mavi emisyon (x, y) koordinatlarını gösteren CIE 1931 kromatiklik şeması.

2EH-CNTE molekülü, uygun sınır orbital enerjilerine sahip olan konak CBP molekülü ve kütlece %2, 4, 6 ve 100 oranlarında **2EH-CNTE** molekülü 1 mL kloroform çözeltisi ile hazırlanmış ve OLED aygıtları optimize edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.9'da detaylandırılmıştır. Bu sonuçlara göre **2EH-CNTE** molekülü için parlaklık, akım ve güç verimliliği (CE ve PE) ve dış kuantum verimi (EQE) açısından en iyi sonuçları kütlece %2:%98 **2EH-CNTE**:CBP oranlarının verdiği gözlenmiştir. CIE renk koordinatlarının (0.17, 0.17) açık mavi bölgede olduğu belirlenmiştir (Şekil 3.70.b). CIE koordinatlarının CBP molekülü olmadan batokromik bir kayma göstererek yeşil bölgeye kaydığı (0.23, 0.40) gözlenmektedir.

Tablo 3.9: **2EH-CNTE** molekülünün optimize edilmiş aygıt sonuçları.

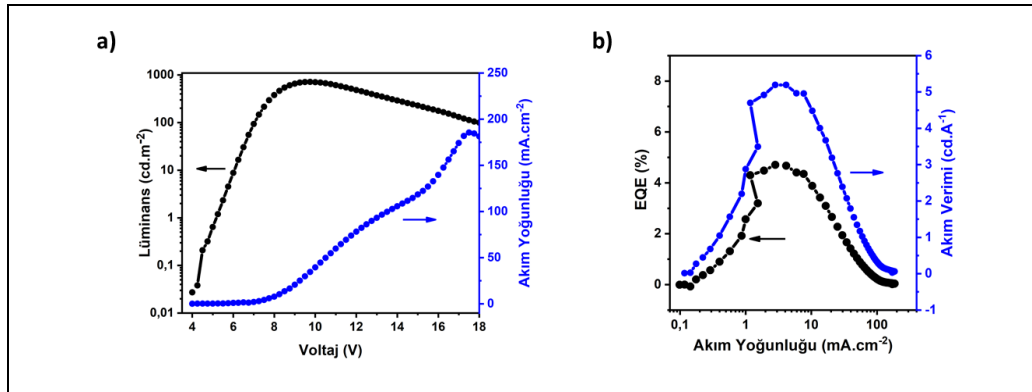
Aygıt	Konak	Katkı [wt%]	Maksimum lüminesans [cd m^{-2}]	CE [cd A^{-1}]	PE [lm W^{-1}]	EQE [%]	CIE _{xy} koordinatları	λ_{max} [nm]
I	-	100	180	0.93	0.32	0.38	0.23, 0.40	485
II	CBP	2	715	5.19	2.25	4.7	0.17, 0.17	477
III	CBP	4	562	1.39	0.6	1.1	0.16, 0.16	463
VI	CBP	6	638	1.06	0.37	0.73	0.18, 0.19	480

OLED aygıtları, ışık yayıcı küçük molekülün bant boşluğu kadar düşük olan 4.0 V'luk bir voltajda açılır ($1 \text{ Cd} \cdot \text{m}^{-2}$) (Şekil 3.71.a). **2EH-CNTE** tabanlı OLED aygıtı için maksimum % 4,70 dış kuantum verimi (EQE_{max}) ve 5.19 cd/A maksimum akım verimi (CE_{max}) kaydedilmiştir. Bu sonuçlar, çözeltiden-işlenmiş floresan küçük molekül tabanlı mavi OLED için oldukça iyi sonuçlardır. Öte yandan, **2EH-CNTE**'nin elektrominesans özelliklerini daha iyi anlamak için, ITO/PEDOT:PSS(60 nm)/ **2EH-CNTE** (50 nm)/TPBI(40 nm)/Ca(10 nm)/Al(100 nm) ve (ITO/PEDOT:PSS(60 nm)/CBP:**2EH-CNTE** (55 nm)/TPBI(40 nm)/Ca(10 nm)/Al(100 nm)) aygıt mimarisine sahip içerisindeki ışık yayıcı tabaka dönel kaplama ile hazırlanan saf **2EH-CNTE** filminden oluşan detayları Tablo 3.9'da belirtilmiş miktarlarda katkılanarak eşdeğer OLED aygıtları üretildi.

Düzgün film olarak katı hal fotoluminesans spektrumundan beklendiği gibi, bu aygıtın elektrominesans profili, ~ 485 nm'de maksimum pike sahip bir kırmızı kaydırılmış emisyon ve mavi olmayan (0.33, 0.66) bir CIE koordinatına sahiptir (Tablo 3.9). Ayrıca, bu aygıtın optoelektronik performansının CBP konak ile üretilenlere göre çok daha düşük (EQE_{max} = %0.38 ve CE_{max} = 0.93 cd/A olduğu bulundu.

Muhtemelen bu durum, dış etkenlerin ışık yayıcı tabaka içinde daha etkili bir şekilde tutulması, daha dengeli taşıyıcı enjeksiyon/taşıma ve uygun bir konak malzemesi kullanıldığında istenmeyen moleküler agregasyonun ortadan kaldırılmasından kaynaklanmaktadır [103]. Bu sonuçlar, uygun moleküler orbital enerjili çözeltiden-işlenebilir konakların renk saflığı ve **2EH-CNTE**'nin yüksek elektrolüminesans performansı için önemli olduğunu ve farklı çözeltiden-işlenebilir konak malzemeler kullanılarak daha da iyileştirmeler yapılabileceğini açıkça göstermektedir.

Ayrıca laboratuvar ortam koşulları altında, **2EH-CNTE** molekülünün kloroform çözeltisinde $\Phi_{PL} = 0.31$, saf film $\Phi_{PL} = 0.34$ ve katı halde $\Phi_{PL} = 0.43$ kuantum verilerinin olduğu entegre küre yöntemi kullanarak kaydedilmiştir.



Şekil 3.71: **2EH-CNTE** tabanlı OLED aygıtı (ITO/PEDOT:PSS(60 nm)/CBP: **2EH-CNTE** (55 nm)/TPBI(40 nm)/Ca(10 nm)/Al(100 nm)) için a) Parlaklık-voltaj ve akım yoğunluğu-voltajı ve b) Akım verimliliği-akım yoğunluğu ve dış kuantum verimliliği-akım yoğunluğu özellikleri.

4. SONUÇLAR VE YORUMLAR

Bu tez çalışmasında moleküler mühendisliğin bir parçası olarak oligofenilasetilen tabanlı **2EH-CNPE**, **2EH-TFMPE**, **2EH-CNTE** ve **2EH-TPA-CNPE** yeni, özgün OLED malzemeleri tasarlandı, sentezlendi, tüm karakterizasyonları çeşitli spektroskopik yöntemler kullanılarak aydınlatıldı ve oldukça iyi verimlerde OLED aygıtları üretildi.

Birinci ve ikinci çalışmada yer alan **2EH-CNPE** ve **2EH-TPA-CNPE** moleküllerinin literatürle kıyaslandığında oldukça iyi OLED sonuçları onların literatüre kazandırılmasında bir adım öne çıkmalarını sağlamıştır [62]–[64]. Bu 2 molekülün detaylı çalışılması sonucunda emisyon mekanizmaları incelenmiş ve literatürde oldukça nadir bulunan yüksek enerjili (hot) eksiton konusunda yayınlanmış sayılı makalelerden birisi ve bu konuda ülkemizde yapılmış ilk tez olarak bilim dünyasındaki yerini almıştır.

Birinci çalışmada, yeni, yüksek oranda çözünür A- π -D- π -A-tipi oligo(p-fenilenetilen) tabanlı koyu mavi ışık yayıcı, 1,4-bis((2-siyanofenil)etinil)-2,5-bis(2-etilheksiloksi)benzen (**2EHO-CNPE**) bileşiği tasarlanmış ve sentezlenmiştir. Yeni molekülün elde edilen tek kristalinden yapısı, termal, fotofiziksel ve elektrokimyasal özellikleri detaylı olarak incelenmiştir. Yüksek fotoluminesans kuantum verimleri (Φ_{PL} 'ler) 0,90 ve 0,51 sırasıyla kloroform çözeltisinde ve CBP konakta ince film olarak ölçülmüştür. Moleküller arası “C-H $\cdots$ π ” ve “C-H... N” hidrojen bağlanma etkileşimlerinin π - π istiflemesi oluşturmada tek kristal yapıda moleküler paketlenmeyi kontrol ettiği bulundu. OLED'ler, % 7.06 etkileyici bir maksimum dış kuantum verimi (EQE_{max}) ($EQE = 6.30\%$ at 200 cd/m^2) ile mükemmel koyu mavi elektrolüminesans ($CIE(x,y) = (0.15, 0.09)$) ve 5.91 cd/A maksimum akım verimi ($CE = 200 \text{ cd / m}^2$ 'de 5.34 cd/A) göstermiştir. Deneysel sonuçlar teorik hesaplamalar ile mükemmel bir şekilde uyumludur ve TDDFT hesaplamaları, gözlenen yüksek ışınlı eksiton veriminin ($\eta_r \sim 69\%$), yüksek dayanaklı triplet fazdan ilk singlet faza kadar ters sistemler arası geçiş (RISC) işlemlerinden kaynaklandığını göstermiştir ($T_2/T_3 \rightarrow S_1$) ve tümü HLCT özelliklerine sahiptir. Bir oligo(p-fenilenetilen) türevinin ilk kez koyu mavi emisyonunu göstermenin yanı sıra, burada gösterilen elektrominesans performansı, içinde salınan katmanın çözeltiden-işlenebilen koyu mavi bir OLED aygıtı için bugüne kadar elde edilen en yüksek performanslı OLEDler arasındadır. Burada sunulan bulgular, uygun donör/akseptör işlevselliklerine sahip oligo(p-

fenilenetilen)lerin, yüksek performanslı koyu mavi OLED'lerin geliştirilmesinde belirgin bir rol oynayabileceğini açıkça göstermektedir. Ayrıca, oligo(p-fenilenetilen), işlevselleştirmeler için mevcut çeşitli pozisyonlara sahip kapsamlı bir π -çerçevesi sunduğundan, burada gösterilen umut verici sonuçlar, OLED'ler için gelecekteki moleküler tasarım çabalarını uyarabilir. Burada sunulan tasarım gerekçeleri, elektrolüminesansta yüksek ışınlı eksiton verimleriyle ($>> \% 25$) floresan oligo(p-fenilenetilen)lerin geliştirilmesi için yeni yollar açabilir.

İkinci çalışmada, yüksek oranda çözünür çubuk şekilli yeni bir oligo(p-fenilenetilen) molekülü, 1,4-bis((4'-difenilamino-3-siyano-[1,1'-bifenil]-4-il)etinin)-2,5-bis(2-etilheksiloksi)benzen (**2EHO-TPA-CNPE**) tasarlanmış, sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Termal, fotofiziksel, elektrokimyasal ve elektrolüminesans özellikleri ayrıntılı olarak incelenmiştir. 0.95 (çözelti) ve 0.45 (düzgün ince film) yüksek fotolüminesans kuantum verimlilikleri (Φ_{PL} 'ler) ve elektrolüminesans $\eta_r = \% 50-59$ yüksek ($>> \% 25$) ışıma eksiton verimi sağlayan yeni molekül ile yüksek verimli yeşil lüminesans elde edilmiştir. Uyarılmış faz enerjilerinde ($\Delta\lambda_{fl}^{max} = +130$ nm) ve polarite artışı üzerine karakteristiklerde ($LE \rightarrow HLCT \rightarrow CT$) önemli değişiklikler görüldüğü gibi fotolüminesansta güçlü bir solvatokromik davranış gözlenmiştir. OLED'lerde ışık yayan ince filmin elektrolüminesansının, emisyon profilini ve ışıma eksiton verimini ayarlayan çevre moleküllerin polaritesi (katı hal solvasyon etkisi) olduğu bulunmuştur.

Yeni molekülün (katkısız) katkılı ince filmleri, uyarılmış fazda HLCT karakterini kolaylaştırır, bu da TDDFT hesaplamaları ile desteklenen elektrolüminesansta hem ışıma $S_1 \rightarrow S_0$ emisyonunu hem de triplet-singlet eksitonik geçişleri ($T_{2/3} \rightarrow S_1$) gerçekleştirmek için çok önemlidir. Dönel kaplama yöntemiyle kaplanmış katkısız **2EHO-TPA-CNPE** ince film kullanılan geleneksel OLED, 12.0 cd/A maksimum akım verimliliği (CE_{max}), 5.4 lm/W maksimum güç verimliliği (PE_{max}) ve maksimum dış kuantum verimliliği (EQE_{max}) $\% 4,5$ ile gece görüş görüntüleme sistemlerinde (NVIS) Green A bölgesinde emisyon profili göstermiştir. CBP konak matrisinde yeni molekülün katkısıyla üretilen OLED'ler, $\% 5.5$ 'lik artırılmış EQE_{max} ile gök mavisi emisyonu göstermiştir. Endüstriyel manada üretilen OLED aygıtları, emisyon tabakanın mürekkep püskürtmeli baskısı ve evrik bir mimari ile sırasıyla 2,4 cd/A ve 6,1 cd/A maksimum akım verimliliği değerleri ile oldukça dikkat çekici aygıt performansı göstermişlerdir. Yüksek dereceli (R)ISC'lere bağlı olarak ns ölçeğinde gecikmeli bir floresans (~ 10 ns), hızlı floresan bozunumunu (~ 1 ns) takiben PL

bozunma profilinde doğrulanmıştır. Bildiğimiz kadarıyla, bu sonuç, yüksek enerjili eksiton literatüründe, yüksek dereceli RISC ile ilişkili gecikmeli floresansın, triplet duyarlılaştırıcı kullanmadan doğrudan bir PL bozunma profilinin gözlemlenebileceği az sayıda örneklerden biridir.

Bu çalışmada sunulan bulgular, uygun işlevselliklere ve substituentlere sahip oligo(p-fenilenetilen) π -çerçevesinin, geniş renk gamına sahip, yüksek verimli, çözelti ile işlenmiş OLED aygıtları için önemli bir moleküler aile olabileceğini göstermektedir. Özellikle, yeni molekülün baskı teknikleriyle print edilebilir olması çok önemlidir. Bu yeni sonuçlarla, oligo(p-fenilenetilen)'ler için önemli yapı-fotofiziksel özellik-elektrolüminesans ilişkileri, gelecekteki yüksek enerjili eksiton malzeme tasarımlarına öncülük etmede çok daha sağlam bir temel üzerine kurulmuştur. Bununla birlikte, yeni tasarlanmış bir molekülün elektronik yapısının, mümkün olan en yüksek ışınım eksiton verimini gerçekleştirmek için uyarılmış faz enerjisel ayrılması ve dalga fonksiyonu özellikleri açısından dikkatle ayarlanması gerektiği konusu en elzem durumlardandır. Yeni molekülün, hem çözelti hem de katı halde orta polarite ile ayarlanabilen çok çeşitli eksitonik özellikler ($LE \rightarrow HLCT \rightarrow CT$) göstermesi, optoelektronik ve moleküler algılama uygulamaları için yeni fırsatlar açabilir.

Üçüncü çalışmada da oligofenilasetilen organik π -sistemine sahip yan gruplarda sırasıyla trifloro-metil pridin ve tiyofen karbonitril grupları içeren özgün yapıda **2EH-TFMPE** ve **2EH-CNTE** molekülleri tasarlanmış, sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Bu yeni moleküllerin yapı, termal, fotofiziksel ve elektrokimyasal özellikleri detaylı olarak incelenmiştir. Her iki molekülde de konak:konuk (host:guest) mekanizması kullanılarak, daha etkin ve verimli OLED sonuçları elde edilmiştir. CBP molekülü ile oldukça uyumlu olan sınır molekül orbital enerjileri, saf moleküllerden daha iyi aygıt sonuçları elde etmemizin nedenlerini göstermektedir. Laboratuvar ortam koşulları altında, **2EH-TFMPE** molekülünün kloroform içinde $\Phi_{PL} = 0.83$, saf film $\Phi_{PL} = 0.76$ ve katı halde $\Phi_{PL} = 0.71$ kuantum verilerinin olduğu entegre küre yöntemi kullanarak kaydedilmiştir. Bu OLED'ler, % 3.64 etkileyici bir maksimum dış kuantum verimi (EQE_{max}) ile koyu mavi elektrolüminesans ($CIE(x,y) = (0.16, 0.10)$) ve 1.81 cd/A maksimum akım verimi (CE) gösterdi. **2EH-CNTE** molekülünde ise entegre küre yöntemi kullanılarak kloroform çözeltisinde $\Phi_{PL} = 0.31$, saf film $\Phi_{PL} = 0.34$ ve katı halde $\Phi_{PL} = 0.43$ kuantum verimleri elde edilmiştir. **2EH-CNTE** tabanlı OLED aygıtı için maksimum %4.70 dış kuantum verimi (EQE_{max}) ve

5.19 cd/A maksimum akım verimi (CE_{max}) kaydedilmiştir. Bir oligo(p-fenilenetilen) türevinin mavi/yeşil emisyonunu göstermenin yanı sıra, burada gösterilen elektrominesans performansı, içinde salınan katmanın çözültiden-işlenebilen koyu mavi bir OLED aygıtı için bugüne kadar elde edilen en yüksek performanslı OLEDler arasındadır.

Yapılan her üç çalışmanın sonucunda elde edilen bulgular, uygun donör/akseptör işlevselliklerine sahip yeni oligo(p-fenilenetilen)lerin, yüksek performanslı çözültiden işlenebilir OLED'lerin geliştirilmesinde belirgin bir rol oynayabileceğini açıkça göstermektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Karzazi Y., (2014), "Organic Light Emitting Diodes: Devices and applications", 5 (1), 1–12.
- [2] Kumar S. A., Shankar J. S., Periyasamy B. K., Nayak S. K., (2019), "Device engineering aspects of Organic Light- Emitting Diodes (OLEDs) ", Polymer-Plastics Technology and Materials, 00 (00), 1–28.
- [3] Zhang S., Yao L., Peng Q., Li W., Pan Y., Xiao R., Gao Y., Gu C., Wang Z., Lu P., Li F., Su S., Yang B., Ma Y., (2015), "Achieving a Significantly Increased Efficiency in Nondoped Pure Blue Fluorescent OLED: A Quasi-Equivalent Hybridized Excited State", Advanced Functional Materials, 25 (11), 1755–1762.
- [4] Jayabharathi J., Panimozhi S., Thanikachalam V., (2018), "Hot exciton transition for organic light-emitting diodes: tailoring excited-state properties and electroluminescence performances of donor-spacer-acceptor molecules", RSC Advances, 8 (65), 37324–37338.
- [5] Zhang H., Zeng J., Luo W., Wu H., Zeng C., Zhang K., Feng W., Wang Z., Zhao Z., Tang B. Z., (2019), "Synergistic tuning of the optical and electrical performance of AIEgens with a hybridized local and charge-transfer excited state", Journal of Materials Chemistry C, 7 (21), 6359–6368.
- [6] Wang C., Li X., Pan Y., Zhang S., Yao L., Bai Q., Li W., Lu P., Yang B., Su S., Ma Y., (2016), "Highly Efficient Nondoped Green Organic Light-Emitting Diodes with Combination of High Photoluminescence and High Exciton Utilization", ACS Applied Materials and Interfaces, 8 (5), 3041–3049.
- [7] Zissis G., (2014), 2014 Status Report on Organic Light Emitting Diodes (OLED). 2014.
- [8] Web 1, (2020), https://www.oled-info.com/oled-market-reports.utm_source=email-blast&utm_medium=email&utm_campaign=oled-emailblast-oct-2019, (Accessed 29/02/2020).
- [9] Ochi T., Yamaguchi Y., Wakamiya T., Matsubara Y., Yoshida Z. I., (2008), "Block modification of rod-shaped conjugated carbon frameworks with donor and acceptor groups toward highly fluorescent molecules: Synthesis and emission characteristics", Organic and Biomolecular Chemistry, 6 (7), 1222–1231.
- [10] Yamaguchi Y., Matsubara Y., Ochi T., Wakamiya T., Yoshida Z. I., (2008), "How the π conjugation length affects the fluorescence emission efficiency", Journal of the American Chemical Society, 130 (42), 13867–13869.
- [11] Yamaguchi Y., Ochi T., Miyamura S., Tanaka T., Kobayashi S., Wakamiya T.,

- Matsubara Y., Yoshida Z., (2006), "Rigid Molecular Architectures That Comprise a 1,3,5-Trisubstituted Benzene Core and Three Oligoaryleneethynylene Arms: Light-Emitting Characteristics and π Conjugation between the Arms", 4504–4505.
- [12] Jou J., Kumar S., Fang P., Venkateswararao A., Thomas K. R. J., Shyue J.-J., Wang Y.-C., Li T.-H., Yu H.-H., (2015), "Highly efficient ultra-deep blue organic light-emitting diodes with a wet- and dry-process feasible cyanofluorene acetylene based emitter", *Journal of Materials Chemistry C*, 3 (10), 2182–2194.
- [13] Zhen C.-G., Chen Z.-K., Liu Q.-D., Dai Y.-F., Shin R. Y. C., Chang S.-Y., Kieffer J., (2009), "Fluorene-Based Oligomers for Highly Efficient and Stable Organic Blue-Light-Emitting Diodes", *Advanced Materials*, 21 (23), 2425–2429.
- [14] Pu Y. J., Satake R., Koyama Y., Otomo T., Hayashi R., Haruta N., Katagiri H., Otsuki D., Kim D., Sato T., (2019), "Absence of delayed fluorescence and triplet-triplet annihilation in organic light emitting diodes with spatially orthogonal bianthracenes", *Journal of Materials Chemistry C*, 7 (9), 2541–2547.
- [15] Gao C. H., Shi X. B., Zhou D. Y., Zhang L., Wang Z. K., Liao L. S., (2013), "Highly efficient white organic light-emitting diodes with controllable excitons behavior by a mixed interlayer between fluorescence blue and phosphorescence yellow-emitting layers", *International Journal of Photoenergy*, 2013 (2), 2420-2440.
- [16] Chen Y., Lei Z., Zhang X., Chu S., Xu W., Liu B., Ou C., Xie L., Fan Q., Lai W. Y., Huang W., (2016), "Efficient blue organic light-emitting devices based on solution-processed starburst macromolecular electron injection layer", *Journal of Luminescence*, 170 (10), 50–55.
- [17] Peng C., Liu S., Fu X., Pan Z., Chen Y., So F., (2016), "Corrugated Organic Light Emitting Diodes Using Low T", 1–8.
- [18] Saleh M., Park Y., Baumgarten M., Kim J., Mu K., (2009), "Conjugated Triphenylene Polymers for Blue OLED Devices a", 1279–1283.
- [19] Chen Y., Ho S., (2019), "Review of recent progress in multilayer solution-processed organic light-emitting diodes " *Journal of Photonics for Energy*, (5), 1-17.
- [20] Zhao D., Qin Z., Huang J., Yu J., (2017), "Progress on material , structure and function for tandem organic light- emitting diodes", *Organic Electronics*, 51, 220–242.
- [21] Jou J., Kumar S., Agrawal A., Li T., (2015), "Approaches for fabricating high efficiency organic light emitting diodes", 2974–3002.
- [22] Jiang H., (2010), "Organic Ambipolar Conjugated Molecules for Electronics :

- [23] Shi J., Xu L., Chen C., Lv X., Ding Q., Li W., Xue S., Yang W., (2019), "Efficient and color-purity blue electroluminescence by manipulating the coupling forms of D–A hybrids with phenothiazine as the strong donor", *Dyes and Pigments*, 160 (2018), 962–970.
- [24] Deng X., (2011), "Light-Emitting Devices with Conjugated Polymers", (5), 1575–1594.
- [25] Bradsley N., (2010), "Developments in organic displays", 1th Edition, Intertech.
- [26] Lee S., Yang Y., Jung Y., (2016), "Soft Matter Influence of side chains on the self-alignment capability of electroluminescent polyfluorenes ", *Soft Matter*, 12 (5), 1983–1988.
- [27] Guo D., Sun Z., Wang S., Bai X., Xu L., Yang Q., Xin Y., Zheng R., Ma D., Zhao X., Wang C., (2017), "RSC Advances Synthesis and optical and electrochemical memory", *RSC Advances*, (7), 10323–10332.
- [28] Liu J., Min C., Zhou Q., Cheng Y., Wang L., Ma D., Jing X., Liu J., Min C., Zhou Q., Cheng Y., Wang L., Ma D., (2006), "Blue light-emitting polymer with polyfluorene as the host and highly fluorescent 4- dimethylamino-1 , 8-naphthalimide as the dopant in the sidechain", *Applied Physics Letters* (90), 141909 .
- [29] Hu L., Yang Y., Xu J., Liang J., Guo T., Zhang B., Yang W., Cao Y., (2016), "Blue light-emitting polymers containing fluorene-based benzothiophene-S,S-dioxide derivatives", *Journal of Materials Chemistry C*, 4 (10), 1305–1312.
- [30] Yang X., Xu X., Zhou G., (2015), "Recent advances of the emitters for high performance deep-blue organic light-emitting diodes", *Journal of Materials Chemistry C*, 3 (5), 913–944.
- [31] Vedin J., (2016), "Utilizing an efficient color-conversion layer for realization of a white light-emitting electrochemical cell", Master's Thesis in Engineering Physics, Umea Universtet.
- [32] Freng J. B., (1980), "The Route from Organic Materials Synthesis to High Performance Processable Electro-optical Devices", 88-106.
- [33] Han C. W., Han M. Y., Joung S. R., Park J. S., Jung Y. K., Lee J. M., Choi H. S., Cho G. J., Kim D. H., Yee M. K., Kim H. G., Choi H. C., Oh C. H., Kang I. B., (2017), "3 stack-3 color white OLEDs for 4K premium OLED TV", *Digest of Technical Papers - SID International Symposium*, 48 (1), 1–4.
- [34] Park M. J., Son Y. H., Kim G. H., Lampande R., Bae H. W., Pode R., Lee Y. K., Song W. J., Kwon J. H., (2015), "Device performances of third order micro-cavity green top-emitting organic light emitting diodes", *Organic Electronics*, 26, 458–463.

- [35] Komoda T., Tsuji H., Ito N., Nishimori T., Ide N., (2010), "66.4: Invited paper: High-quality white OLEDs and resource saving fabrication processes for lighting application", 48th Annual SID Symposium, Seminar, and Exhibition 2010, Display Week 2010, 2, 993–996.
- [36] Levermore P. A., Adamovich V., Rajan K., Yeager W., Lin C., Xia S., Kottas G. S., Weaver M. S., Kwong R., Ma R., Hack M., Brown J. J., (2010), "52.4: Highly efficient phosphorescent OLED lighting panels for solid state lighting", 48th Annual SID Symposium, Seminar, and Exhibition 2010, Display Week 2010, 2 (c), 786–789.
- [37] Hisahiro Sasabe Junji Kido, (2019), " Review of Molecular Engineering for Horizontal Molecular Orientation", Account / Review for Materials Innovation, 92, 716-728.
- [38] Salehi A., Fu X., Shin D. H., So F., (2019), "Recent Advances in OLED Optical Design", Advanced Functional Materials, 29 (15), 1–21.
- [39] Ashok Kumar S., Shankar J. S., K Periyasamy B., Nayak S. K., (2019), "Device engineering aspects of Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs)", Polymer-Plastics Technology and Materials, 58 (15), 1597–1624.
- [40] Lee I., Kim G. W., Yang M., Kim T., (2016), "Simultaneously Enhancing the Cohesion and Electrical Conductivity of PEDOT:PSS Conductive Polymer Films using DMSO Additives", ACS Appl. Mater. Interfaces, 2016 (8), 302–310
- [41] Lee C., Kang D. J., Kang H., Kim T., Park J., Lee J., Yoo S., Kim B. J., (2014), "Simultaneously Enhancing Light Extraction and Device Stability of Organic Light-Emitting Diodes using a Corrugated Polymer Nanosphere Templated PEDOT : PSS Layer", ACS Appl. Mater. Interfaces 2016 (8), 1–6.
- [42] Kim T., Suh M., Kwon S. J., Lee T. H., Kim J. E., Lee Y. J., Kim J. H., Hong P. M., Suh K. S., (2009), "from Poly (ionic liquid) for the Use as Hole-Injecting Material in Organic Light-Emitting Diodes", 1477–1482.
- [43] Yang Z., Mao Z., Xie Z., Zhang Y., Liu S., Zhao J., Zhao J., (2017), "Chem Soc Rev Recent advances in organic thermally activated", Chemical Society Reviews, 46, 915–1016.
- [44] Sekine C., Tsubata Y., Yamada T., Kitano M., "Recent progress of high performance polymer OLED and OPV materials for organic printed electronics", 034203.
- [45] Chen F., (2009), "Charge injection and transport", Organic Electronics Lab, 2005, National Chiao Tung University.
- [46] Salehi A., Fu X., Shin D., So F., (2019), "Recent Advances in OLED Optical Design", 1808803, 1–21.

- [47] Zou S.-J., Shen Y., Xie F., Chen J.-D., Li Y., Tang J., (2020), "Recent Advances in Organic Light-Emitting Diodes: Toward Smart Lighting and Displays", *Materials Chemistry Frontiers*.
- [48] Gaspar D., Polikarpov E., (2015), "OLED Fundamentals", 5th Edition, CRC Press Taylor & Francis Group.
- [49] Jose S. Re- S., (1985), "Polarons , Bipolarons , and Solitons in Conducting Polymers", 309–315.
- [50] Rohloff R., Kotadiya N. B., Crăciun N. I., Blom P. W. M., Wetzelaer G. A. H., (2017), "Electron and hole transport in the organic small molecule α -NPD", *Applied Physics Letters*, 110 (7), 073301.
- [51] Articles R., (2012), "Determination of carrier mobility in disordered organics from current- voltage characteristics", 033508 (2009), 10–13.
- [52] Chu T. Y. Song O. K., (2007), "Hole mobility of N, N' -bis(naphthalen-1-yl)-N, N' -bis(phenyl) benzidine investigated by using space-charge-limited currents", *Applied Physics Letters*, 90 (20), 1–4.
- [53] Tanaka D., Sasabe H., Li Y.-J., Su S.-J., Takeda T., Kido J., (2007), "Ultra High Efficiency Green Organic Light-Emitting Devices", *Japanese Journal of Applied Physics*, 46 (1), L10–L12.
- [54] Schneider T., Limberg F., Yao K., Armin A., Jürgensen N., Czolk J., Ebenhoch B., Friederich P., Wenzel W., Behrends J., Krüger H., Colsmann A., (2017), "p-Doping of polystyrene polymers with attached functional side-groups from solution", *Journal of Materials Chemistry C*, 5 (3), 770–776.
- [55] Reddy S. S., Sree V. G., Park H. Y., Maheshwaran A., Song M., Jin S. H., (2017), "A rational design strategy for an extremely deep-blue fluorescent emitter with a small CIE y value for solution processable, high efficiency, organic light-emitting diodes", *Dyes and Pigments*, 145, 63–71.
- [56] Coropceanu V., Demetrio A., Filho S., Olivier Y., Silbey R., Bre J., (2007), "Charge Transport in Organic Semiconductors", 926–952.
- [57] Tiwari S., (2017), "Charge mobility measurement techniques in organic semiconductors", (January 2009).
- [58] Karzazi Y., (2014), "Organic light emitting diodes: Devices and applications", *Journal of Materials and Environmental Science*, 5 (1), 1–12.
- [59] Lu B., Riede M., Leo K., (2013), Doping of organic semiconductors, 43 (1). 2013.
- [60] Tekin E., Smith P. J., Schubert U. S., (2008), "Inkjet printing as a deposition and patterning tool for polymers and inorganic particles", *Soft Matter*, 4 (4),

- [61] Zhu X., Shao B., Vanden Bout D. A., Plunkett K. N., (2016), "Directing the Conformation of Oligo(phenylenevinylene) Polychromophores with Rigid, Nonconjugatable Morphons", *Macromolecules*, 49 (10), 3838–3844.
- [62] Usta H., Alimli D., Ozdemir R., Dabak S., Zorlu Y., Alkan F., Tekin E., Can A., (2019), "Highly Efficient Deep-Blue Electroluminescence Based on a Solution-Processable A- π -D- π -A Oligo(p-phenyleneethynylene) Small Molecule", *ACS Applied Materials and Interfaces*, 11 (47), 44474–44486.
- [63] Usta H., Alimli D., Dabak S., Tekin E., (2019), "Organik Işık-Yayan Diyot Uygulamalarında Kullanılmaya Uygun olan Siyano ile Türevlendirilmiş Oligofenilasetilen Temelli Floresan Küçük Moleküller ve OLED Uygulamalarında Kullanımı" World Intellectual Property Organization: WIPO-PCT, 2019, Başvuru No: PCT/IB2019/054513.
- [64] Usta H., Alimli D., Ozdemir R., Tekin E., Alkan F., Kacar R., Altas A. G., Dabak S., Gurek A. G., Mutlugun E., Yazici A. F., Can A., (2020), "A Hybridized Local and Charge Transfer Excited State for Solution-Processed Non-doped Green Electroluminescence Based on Oligo(p-phenyleneethynylene)", *Journal of Materials Chemistry C*, 2020 (8), 8047-8060.
- [65] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria M., A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson H., Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng J. L., Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida T., Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta F., Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov R., Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar J., Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken C., Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi C., Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth P., Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman J. V., Ortiz, J. Cioslowski D. J. F., (2010), "Gaussian 09, Revision C.01", Gaussian, Inc., Wallingford CT.
- [66] Web 2 (2019), "ADF Manual 2019.3—ADF 2019.3 documentation". <https://www.scm.com/doc/ADF/index.html>, (Accessed 16/05/2020).
- [67] Te Velde G., Bickelhaupt F. M., Baerends E. J., Fonseca Guerra C., van Gisbergen S. J. A., Snijders J. G., Ziegler T., (2001), "Chemistry with ADF", *Journal of Computational Chemistry*, 22 (9), 931–967.
- [68] Web 3, (2020), "Epoksi Reçinelerin Fotopolimerizasyon ile Kurlenmesi ve Kompozitlerde Kullanımı - Turkchem". <http://www.turkchem.net/epoksi-recinelerin-fotopolimerizasyon-ile-kurlenmesi-ve-kompozitlerde-kullanimi.html>, (Accessed 01/04/2020).

- [69] Fisher A. L., Linton K. E., Kamtekar K. T., Pearson C., Bryce M. R., Petty M. C., (2011), "Efficient Deep-Blue Electroluminescence from an Ambipolar Fluorescent Emitter in a Single-Active-Layer Device", *Chemistry of Materials*, 23 (23), 1640–1642.
- [70] Zheng C. J., Wang J., Ye J., Lo M. F., Liu X. K., Fung M. K., Zhang X. H., Lee C. S., (2013), "Novel efficient blue fluorophors with small singlet-triplet splitting: Hosts for highly efficient fluorescence and phosphorescence hybrid WOLEDs with simplified structure", *Advanced Materials*, 25 (15), 2205–2211.
- [71] Wang D., Wu Z., Zhang X., Jiao B., Liang S., Wang D., (2010), "Solution-processed organic films of multiple small-molecules and white light-emitting diodes", *Organic Electronics*, 11 (4), 641–648.
- [72] Zhang C., Chen P., Hu W., (2016), "Organic Light-Emitting Transistors: Materials, Device Configurations, and Operations", *Small*, 12 (10), 1252–1294.
- [73] Sun Y., Giebink N. C., Kanno H., Ma B., Thompson M. E., Forrest S. R., (2006), "Management of singlet and triplet excitons for efficient white organic light-emitting devices", 440 (04).
- [74] Lee D. H., Yang D., Kim D. Y., Baeg K. J., (2018), "Controlled ambipolar charge transport of polymer semiconductors by viologen-doping for complementary-like electronic circuits", *Organic Electronics*, 59 (04), 224–229.
- [75] Usta H, Alimli D., Manuscript A., (2018), " A Hybridized Local and Charge Transfer Excited State for Solution-Processed Non- doped Green Electroluminescence Based on Oligo(p-phenyleneethynylene)" *Materials Chemistry C*,. 2018, 2-37.
- [76] Mercier L. G., Furukawa S., Piers W. E., Wakamiya A., Yamaguchi S., Parvez M., Harrington R. W., Clegg W., (2011), "Design , Synthesis , and Characterization of Functionalized Silepins : High Quantum Yield Blue Emitters", 1719–1729.
- [77] Walker B. B., Tamayo A. B., Dang X., Zalar P., Seo H., Garcia A., Tantiwivat M., Nguyen T., (2009), "Nanoscale Phase Separation and High Photovoltaic Efficiency in Solution-Processed , Small-Molecule Bulk Heterojunction Solar Cells", 93106, 3063–3069.
- [78] Yilmaz M., Ozdemir M., Erdogan H., Tamer U., Sen U., (2015), "Micro- / Nanostructured Highly Crystalline Organic Semiconductor Films for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Applications", 5669–5676.
- [79] Demirel G., Usta H., Yilmaz M., Celik M., Alidagi H. A., Buyukserin F., (2018), "Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS): An adventure from plasmonic metals to organic semiconductors as SERS platforms", *Journal of Materials Chemistry C*, 6 (20), 5314–5335.

- [80] Ozdemir R., Choi D., Ozdemir M., Kwon G., Kim H., Sen U., Kim C., Usta H., (2017), "Ultralow bandgap molecular semiconductors for ambient-stable and solution-processable ambipolar organic field-effect transistors and inverters", *Journal of Materials Chemistry C*, 5 (9), 2368–2379.
- [81] Harris L. A. Wilson R. H., (1978), "Semiconductors for Photoelectrolysis", *Annual Review of Materials Science*, 8 (1), 99–134.
- [82] Zhang L., Colella N. S., Cherniawski B. P., Mannsfeld S. C. B., Briseno A. L., (2014), "Oligothiophene semiconductors: Synthesis, characterization, and applications for organic devices", *ACS Applied Materials and Interfaces*, 6 (8), 5327–5343.
- [83] Lee S., (2018), "Highly p -extended small molecules with bis (alkylthio) methylene side chains for organic field-effect transistors ", *Journal of Material Chemistry C*, 7604–7611.
- [84] Ozdemir R., Park S., Deneme İ., Park Y., Zorlu Y., Alidagi H. A., Harmandar K., Kim C., Usta H., (2018), "Triisopropylsilylethynyl-substituted indenofluorenes: Carbonyl: versus dicyanovinylene functionalization in one-dimensional molecular crystals and solution-processed n-channel OFETs", *Organic Chemistry Frontiers*, 5 (20), 2912–2924.
- [85] Jhulki S., Mishra A. K., Ghosh A., Chow T. J., Moorthy J. N., (2016), "Deep blue-emissive bifunctional (hole-transporting + emissive) materials with CIE: Y ~ 0.06 based on a 'U'-shaped phenanthrene scaffold for application in organic light-emitting diodes", *Journal of Materials Chemistry C*, 4 (39), 9310–9315.
- [86] Shan T., Liu Y., Tang X., Bai Q., Gao Y., Gao Z., Li J., Deng J., Yang B., Lu P., Ma Y., (2016), "Highly Efficient Deep Blue Organic Light-Emitting Diodes Based on Imidazole: Significantly Enhanced Performance by Effective Energy Transfer with Negligible Efficiency Roll-off", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8 (42), 28771–28779.
- [87] Zhou L., Yang L., Yu M., Jiang Y., Liu C., Lai W., Huang W., (2017), "Inkjet-Printed Small-Molecule Organic Light-Emitting Diodes : Halogen-Free Inks , Printing Optimization , and Large-Area Patterning", 40533–40540.
- [88] Bail R., Hong J. Y., Chin B. D., (2018), "Inkjet printing of blue phosphorescent light-emitting layer based on bis(3,5-di(9 H -carbazol-9-yl))diphenylsilane", *RSC Advances*, 8 (20), 11191–11197.
- [89] Baeg K., Caironi M., Noh Y., (2013), "Toward Printed Integrated Circuits based on Unipolar or Ambipolar Polymer Semiconductors", 4210–4244.
- [90] Kastler M., Yan H., Chen Z., Zheng Y., Newman C., Quinn J. R., Do F., Facchetti A., (2009), "Articles A high-mobility electron-transporting polymer for printed transistors", *Journal of Material Chemistry C*, 457 (02), 2745-2757.

- [91] Liu Y., Zhang L., Lee H., Wang H., Santala A., Liu F., Diao Y., Briseno A. L., Russell T. P., (2015), "NDI-Based Small Molecule as Promising Nonfullerene Acceptor for Solution-Processed Organic Photovoltaics", 2–9.
- [92] Tang C. W. Vanslyke S. A., (1987), "Organic electroluminescent diodes", *Applied Physics Letters*, 51 (12), 913–915.
- [93] Ozdemir M., Genc S., Ozdemir R., Altintas Y., Citir M., Sen U., Mutlugun E., Usta H., (2015), "Trans-cis isomerization assisted synthesis of solution-processable yellow fluorescent maleic anhydrides for white-light generation", *Synthetic Metals*, 210, 192–200.
- [94] Jou J. H., Kumar S., Fang P. H., Venkateswararao A., Thomas K. R. J., Shyue J. J., Wang Y. C., Li T. H., Yu H. H., (2015), "Highly efficient ultra-deep blue organic light-emitting diodes with a wet- and dry-process feasible cyanofluorene acetylene based emitter", *Journal of Materials Chemistry C*, 3 (10), 2182–2194.
- [95] Liu C., Li Y., Zhang Y., Yang C., Wu H., (2012), "Solution-Processed, Undoped, Deep-Blue Organic Light-Emitting Diodes Based on Starburst Oligofluorenes with a Planar Triphenylamine Core", 6928–6934.
- [96] Li Y., Gao S., Zhang N., Huang X., Tian J., Xu F., Sun Z., Yin S., Wu X., Chu W., (2019), "Solution-processable, high luminance deep-blue organic light emitting devices based on novel naphthalene bridged bis-triphenylamine derivatives", *Journal of Materials Chemistry C*, 7 (9), 2686–2698.
- [97] Huang H., Fu Q., Zhuang S., Liu Y., Wang L., Chen J., Ma D., Yang C., (2011), "Novel Deep Blue OLED Emitters with 1,3,5-Tri(anthracen-10-yl)benzene-Centered Starburst Oligofluorenes", *The Journal of Physical Chemistry C*, 115 (11), 4872–4878.
- [98] Jou J. H., Li J. L., Sahoo S., Dubey D. K., Kumar Yadav R. A., Joseph V., Thomas K. R. J., Wang C. W., Jayakumar J., Cheng C. H., (2018), "Enabling a 6.5% External Quantum Efficiency Deep-Blue Organic Light-Emitting Diode with a Solution-Processable Carbazole-Based Emitter", *Journal of Physical Chemistry C*, 122 (42), 24295–24303.
- [99] Maciejczyk M. R., Zhang S., Hedley G. J., Robertson N., Samuel I. D. W., Pietraszkiewicz M., (2019), "Monothiatruxene-Based, Solution-Processed Green, Sky-Blue, and Deep-Blue Organic Light-Emitting Diodes with Efficiencies Beyond 5% Limit", *Advanced Functional Materials*, 29 (6), 1–13.
- [100] Reddy S. S., Sree V. G., Gunasekar K., Cho W., Gal Y.-S., Song M., Kang J.-W., Jin S.-H., (2016), "Highly Efficient Bipolar Deep-Blue Fluorescent Emitters for Solution-Processed Non-Doped Organic Light-Emitting Diodes Based on 9,9-Dimethyl-9,10-dihydroacridine/Phenanthroimidazole Derivatives", *Advanced Optical Materials*, 4 (8), 1236–1246.
- [101] Huang H., Fu Q., Zhuang S., Liu Y., Wang L., Chen J., Ma D., Yang C., (2011),

"Novel Deep Blue OLED Emitters with 1,3,5-Tri(anthracen-10-yl) - benzene-Centered Starburst Oligofluorenes", *Applied Materials & Interfaces*, (10), 4872–4878.

- [102] Maciejczyk M. R., Zhang S., Hedley G. J., Robertson N., Samuel I. D. W., Pietraszkiewicz M., (2019), "Monothiatruxene-Based, Solution-Processed Green, Sky-Blue, and Deep-Blue Organic Light-Emitting Diodes with Efficiencies Beyond 5% Limit", *Advanced Functional Materials*, 29 (6), 1807572.
- [103] Jou J. H., Li J. L., Sahoo S., Dubey D. K., Kumar Yadav R. A., Joseph V., Thomas K. R. J., Wang C. W., Jayakumar J., Cheng C. H., (2018), "Enabling a 6.5% External Quantum Efficiency Deep-Blue Organic Light-Emitting Diode with a Solution-Processable Carbazole-Based Emitter", *Journal of Physical Chemistry C*, 122 (42), 24295–24303.
- [104] Liu C., Fu Q., Zou Y., Yang C., Ma D., Qin J., (2014), "Low turn-on voltage, high-power-efficiency, solution-processed deep-blue organic light-emitting diodes based on starburst oligofluorenes with diphenylamine end-capper to enhance the HOMO level", *Chemistry of Materials*, 26 (10), 3074–3083.
- [105] Ju N., Kretzschmar A., Ho S., Freudenberg J., Bunz U. H. F., Hernandez-sosa G., (2017), "Sulfone-Based Deep Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters: Solution-Processed Organic Light-Emitting Diodes with High Efficiency and Brightness", 9154–9161.
- [106] Yu M., Wang S., Shao S., Ding J., Wang L., Jing X., Wang F., (2015), "Starburst 4,4',4''-tris(carbazol-9-yl)-triphenylamine-based deep-blue fluorescent emitters with tunable oligophenyl length for solution-processed undoped organic light-emitting diodes", 861–869.
- [107] Zhang Z., Jiang W., Ban X., Yang M., Ye S., Huang B., Sun Y., (2015), "Solution-processed efficient deep-blue fluorescent organic light-emitting diodes based on novel 9,10-diphenyl-anthracene derivatives", *RSC Advances*, 5 (38), 29708–29717.
- [108] Liu C., Li Y., Li Y., Yang C., Wu H., Qin J., Cao Y., (2013), "Efficient Solution-Processed Deep-Blue Organic Light-Emitting Diodes Based on Multibranched Oligofluorenes with a Phosphine Oxide Center", *Chemistry of Materials*, 25 (16), 3320–3327.
- [109] Liu C., Gu Y., Fu Q., Sun N., Zhong C., Ma D., Qin J., Yang C., (2012), "Nondoped Deep-Blue Organic Light-Emitting Diodes with Color Stability and Very Low Efficiency Roll-Off: Solution-Processable Small-Molecule Fluorophores by Phosphine Oxide Linkage", *Chemistry - A European Journal*, 18 (43), 13828–13835.
- [110] Reddy S. S., Sree V. G., Cho W., Jin S., (2016), "Achieving Pure Deep-Blue Electroluminescence with CIE y: 0.06 via a Rational Design Approach for Highly Efficient Non-Doped Solution-Processed Organic Light-Emitting

Diodes", 3275–3282.

- [111] Liu F., Tang C., Chen Q., Shi F., Wu H., Xie L., Peng B., Wei W., Cao Y., Huang W., (2009), "Supramolecular π - π Stacking Pyrene-Functioned Fluorenes : Toward Efficient Solution-Processable Small Molecule Blue and White Organic Light Emitting Diodes", 4641–4647.
- [112] Sonar P., Soh M. S., Cheng Y. H., Henssler J. T., Sellinger A., (2010), "1,3,6,8-Tetrasubstituted Pyrenes: Solution-Processable Materials for Application in Organic Electronics", *Organic Letters*, 12 (15), 3292–3295.
- [113] Zhu M., Ye T., Li C., Cao X., Zhong C., Ma D., Qin J., Yang C., (2011), "Efficient Solution-Processed Nondoped Deep-Blue Organic Light-Emitting Diodes Based on Fluorene-Bridged Anthracene Derivatives Appended with Charge Transport Moieties", 17965–17972.
- [114] Zhang J., Ding D., Wei Y., Xu H., (2016), "Extremely condensing triplet states of DPEPO-type hosts through constitutional isomerization for high-efficiency deep-blue thermally activated delayed fluorescence diodes", *Chemical Science*, 7 (4), 2870–2882.
- [115] Uoyama H., Goushi K., Shizu K., Nomura H., Adachi C., (2012), "Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence", *Nature*, 492 (7428), 234–238.
- [116] Xu H., Chen R., Sun Q., Lai W., Su Q., Huang W., Liu X., (2014), "Recent progress in metal–organic complexes for optoelectronic applications", *Chem. Soc. Rev.*, 43 (10), 3259–3302.
- [117] Wong M. Y., Krotkus S., Copley G., Li W., Murawski C., Hall D., Hedley G. J., Jaricot M., Cordes D. B., Slawin A. M. Z., Olivier Y., Beljonne D., Muccioli L., Moral M., Gather M. C., Samuel I. D. W., Zysman-colman E., (2018), "Deep-Blue Oxadiazole-Containing Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters for Organic Light-Emitting Diodes", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10, 33360–33372.
- [118] Zhang Q., Li J., Shizu K., Huang S., Hirata S., Miyazaki H., Adachi C., (2012), "Design of Efficient Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials for Pure Blue Organic Light Emitting Diodes", *Journal of the American Chemical Society*, 134 (36), 14706–14709.
- [119] Fleetham T., Li G., Wen L., Li J., (2014), "Efficient “Pure” Blue OLEDs Employing Tetradentate Pt Complexes with a Narrow Spectral Bandwidth", *Advanced Materials*, 26 (41), 7116–7121.
- [120] Li G., Fleetham T., Turner E., Hang X.-C., and Li J., (2015), "Highly Efficient and Stable Narrow-Band Phosphorescent Emitters for OLED Applications", *Advanced Optical Materials*, 3 (3), 390–397.
- [121] Lee J., Chen H.-F., Batagoda T., Coburn C., Djurovich P. I., Thompson M. E.,

- Forrest S. R., (2015), "Deep blue phosphorescent organic light-emitting diodes with very high brightness and efficiency", *Nature Materials*, 15 (1), 92–98.
- [122] Kondo Y., Yoshiura K., Kitera S., Nishi H., Oda S., Gotoh H., Sasada Y., Yanai M., Hatakeyama T., (2019), "Narrowband deep-blue organic light-emitting diode featuring an organoboron-based emitter", *Nature Photonics*, 13 (11), 678–682.
- [123] Chan C., Cui L., Kim J. U., Nakanotani H., and Adachi C., (2018), "Rational Molecular Design for Deep-Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters", *Advanced Functional Materials*, 28 (11), 1706023.
- [124] Wada Y., Kubo S., Kaji H., (2018), "Adamantyl Substitution Strategy for Realizing Solution-Processable Thermally Stable Deep-Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials", *Advanced Materials*, 30 (8), 1705641.
- [125] Zhao L., Perepichka I. F., Türksoy F., Batsanov A. S., Beeby A., Findlay K. S., Bryce M. R., (2004), "2,5-Di(aryleneethynyl)pyrazine derivatives: synthesis, structural and optoelectronic properties, and light-emitting device", *New J. Chem.*, 28 (8), 912–918.
- [126] Mao G., Orita A., Fenenko L., Yahiro M., Adachi C., and Otera J., (2009), "Blue emitting fluorophores of phenyleneethynylenes substituted by diphenylethenyl terminal groups for organic light-emitting diodes", 115, 378–384.
- [127] Fenenko L., Shao G., Orita A., Yahiro M., Otera J., Svehnikov S., Adachi C., (2007), "Electrical properties of 1,4-bis(4-(phenylethynyl)phenylethynyl)benzene and its application for organic light emitting diodes", *Chemical Communications*, 2278–2280.
- [128] Ervithayasuporn V., Abe J., Wang X., Matsushima T., Murata H., (2010), "Synthesis, characterization, and OLED application of oligo (p-phenylene ethynylene)s with polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) as pendant groups", *Tetrahedron*, 66 (48), 9348–9355.
- [129] Yamaguchi Y., Matsubara Y., Ochi T., Wakamiya T., Yoshida Z., (2008), "How the π Conjugation Length Affects the Fluorescence Emission Efficiency", 0 (1), 13867–13869.
- [130] Thomas R., Kulkarni G. U., (2009), "The influence of crystal packing on the solid state fluorescence behavior of alkyloxy substituted phenyleneethynylenes", 4401–4406.
- [131] Tang X., Bai Q., Peng Q., Gao Y., Li J., Liu Y., Yao L., Lu P., Yang B., Ma Y., (2015), "Efficient Deep Blue Electroluminescence with an External Quantum Efficiency of 6.8% and CIE $y < 0.08$ Based on a Phenanthroimidazole-Sulfone Hybrid Donor-Acceptor Molecule", *Chemistry of Materials*, 27 (20), 7050–7057.

- [132] Li W., Pan Y., Yao L., Liu H., Zhang S., Wang C., Shen F., Lu P., Yang B., Ma Y., (2014), "A Hybridized Local and Charge-Transfer Excited State for Highly Efficient Fluorescent OLEDs: Molecular Design, Spectral Character, and Full Exciton Utilization", *Advanced Optical Materials*, 2 (9), 892–901.
- [133] Zhen C. G., Chen Z. K., Liu Q. De, Dai Y. F., Shin R. Y. C., Chang S. Y., Kieffer J., (2009), "Fluorene-based oligomers for highly efficient and stable organic blue-light-emitting diodes", *Advanced Materials*, 21 (23), 2425–2429.
- [134] Li H., Powell D. R., Hayashi R. K., West R., (2002), " Poly((2,5-dialkoxy- p -phenylene)ethynylene -p -phenyleneethynylene)s and Their Model Compounds ", *Macromolecules*, 31 (1), 52–58.
- [135] Brian S., Anthony J, Peter V, Of T., (1989), *Vogel ' S Textbook Of Practical Organic Chemistry*, 5, Longman Scientific & Technical Longman Group UK Limited Longman House, Burnt Mill, Harlow Essex CM20 2JE, England.
- [136] Brian S. Furniss, Antony J. Hannaford, Peter W. G. Smith, Austin R. Tatchell, (1989), *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, 1th Edition, New York: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1989.
- [137] Lide D. R., Baysinger G., Berger L. I., (2007), "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 87th Edition, National Institute of Standards and Technology.
- [138] Jhulki S., Mishra A. K., Ghosh A., Chow T. J., Moorthy J. N., (2016), "Deep blue-emissive bifunctional (hole-transporting + emissive) materials with CIEy ∼ 0.06 based on a p-shaped phenanthrene scaffold for application in organic light-emitting diodes", 1, 9310–9315.
- [139] Li W., Liu D., Shen F., Ma D., Wang Z., Feng T., Xu Y., Yang B., Ma Y., (2012), "A twisting donor-acceptor molecule with an intercrossed excited state for highly efficient, deep-blue electroluminescence", *Advanced Functional Materials*, 22 (13), 2797–2803.
- [140] Yao L., Zhang S., Wang R., Li W., Shen F., Yang B., Ma Y., (2014), "Highly Efficient Near-Infrared Organic Light-Emitting Diode Based on a Butterfly-Shaped Donor-Acceptor Chromophore with Strong Solid-State Fluorescence and a Large Proportion of Radiative Excitons", *Angewandte Chemie International Edition*, 53 (8), 2119–2123.
- [141] Zhang S., Yao L., Peng Q., Li W., Pan Y., Xiao R., Gao Y., Gu C., Wang Z., Lu P., Li F., Su S., Yang B., Ma Y., (2015), "Achieving a Significantly Increased Efficiency in Nondoped Pure Blue Fluorescent OLED: A Quasi-Equivalent Hybridized Excited State", *Advanced Functional Materials*, 25 (11), 1755–1762.
- [142] Turro N. J., (1991), *Modern Molecular Photochemistry*, 1th Edition, Sausalito, Ca: University Science Books.
- [143] Ouyang X., Li X.-L., Ai L., Mi D., Ge Z., Su S.-J., (2015), "Novel “Hot

Exciton" Blue Fluorophores for High Performance Fluorescent/Phosphorescent Hybrid White Organic Light-Emitting Diodes with Superhigh Phosphorescent Dopant Concentration and Improved Efficiency Roll-Off", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7 (15), 7869–7877.

- [144] Yang Z., Mao Z., Xie Z., Zhang Y., Liu S., Zhao J., Xu J., Chi Z., Aldred M. P., (2017), "Recent advances in organic thermally activated delayed fluorescence materials", *Chemical Society Reviews*, 46 (3), 915–1016.
- [145] Xu Y., Liang X., Zhou X., Yuan P., Zhou J., Wang C., Li B., Hu D., Qiao X., Jiang X., Liu L., Su S., Ma D., Ma Y., (2019), "Highly Efficient Blue Fluorescent OLEDs Based on Upper Level Triplet–Singlet Intersystem Crossing", *Advanced Materials*, 31 (12), 1807388.
- [146] Wei Q., Fei N., Islam A., Lei T., Hong L., Peng R., Fan X., Chen L., Gao P., Ge Z., (2018), "Small-Molecule Emitters with High Quantum Efficiency: Mechanisms, Structures, and Applications in OLED Devices", *Advanced Optical Materials*, 6 (20), 1800512.
- [147] Ozdemir M., Choi D., Kwon G., Zorlu Y., Kim H., Kim M.-G., Seo S., Sen U., Citir M., Kim C., Usta H., (2016), "Design, synthesis, and characterization of α,ω -disubstituted indeno[1,2-b]fluorene-6,12-dione-thiophene molecular semiconductors. Enhancement of ambipolar charge transport through synthetic tailoring of alkyl substituents", *RSC Advances*, 6 (1), 212–226.
- [148] Ho D., Ozdemir R., Kim H., Earmme T., Usta H., Kim C., (2019), "BODIPY-Based Semiconducting Materials for Organic Bulk Heterojunction Photovoltaics and Thin-Film Transistors", *ChemPlusChem*, 84 (1), 18–37.
- [149] Baldo M. A., O'Brien D. F., You Y., Shoustikov A., Sibley S., Thompson M. E., Forrest S. R., (1998), "Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices", *Nature*, 395 (6698), 151–154.
- [150] Baldo M. A., O'Brien D. F., Thompson M. E., Forrest S. R., (1999), "Excitonic singlet-triplet ratio in a semiconducting organic thin film", *Physical Review B*, 60 (20), 14422–14428.
- [151] Kondakov D. Y., (2015), "Triplet-triplet annihilation in highly efficient fluorescent organic Light-Emitting Diodes: Current state and future outlook", *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 373 (2044).
- [152] Kondakov D. Y., Pawlik T. D., Hatwar T. K., Spindler J. P., (2009), "Triplet annihilation exceeding spin statistical limit in highly efficient fluorescent organic light-emitting diodes", *Journal of Applied Physics*, 106 (12), 124510.
- [153] Uoyama H., Goushi K., Shizu K., Nomura H., Adachi C., (2012), "Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence", *Nature*, 492 (7428), 234–238.

- [154] Yu Y., Ma L., Feng Z., Liu B., Zhou H., Qin H., Li H., Song J., Zhou G., Wu Z., (2019), "Strategy for achieving efficient electroluminescence with reduced efficiency roll-off: Enhancement of hot excitons spin mixing and restriction of internal conversion by twisted structure regulation using an anthracene derivative", *Journal of Materials Chemistry C*, 7 (19), 5604–5614.
- [155] Komino T., Nomura H., Koyanagi T., Adachi C., (2013), "Suppression of efficiency roll-off characteristics in thermally activated delayed fluorescence based organic light-emitting diodes using randomly oriented host molecules", *Chemistry of Materials*, 25 (15), 3038–3047.
- [156] Hu D., Yao L., Yang B., Ma Y., (2015), "Reverse intersystem crossing from upper triplet levels to excited singlet: a “hot excitation” path for organic light-emitting diodes", *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 373 (2044), 20140318.
- [157] Li W., Liu D., Shen F., Ma D., Wang Z., Feng T., Xu Y., Yang B., Ma Y., (2012), "A twisting donor-acceptor molecule with an intercrossed excited state for highly efficient, deep-blue electroluminescence", *Advanced Functional Materials*, 22 (13), 2797–2803.
- [158] Yuan W. Z., Bin X., Chen G., He Z., Liu J., Ma H., Peng Q., Wei B., Gong Y., Lu Y., He G., Zhang Y., (2017), "Achieving Hybridized Local and Charge-Transfer Excited State and Excellent OLED Performance Through Facile Doping", *Advanced Optical Materials*, 5 (21), 1–9.
- [159] Fu C., Luo S., Li Z., Ai X., Pang Z., Li C., Chen K., Zhou L., Li F., Huang Y., Lu Z., (2019), "Highly efficient deep-blue OLEDs based on hybridized local and charge-transfer emitters bearing pyrene as the structural unit", *Chemical Communications*, 55 (44), 6317–6320.
- [160] Li W., Pan Y., Xiao R., Peng Q., Zhang S., Ma D., Li F., Shen F., Wang Y., Yang B., Ma Y., (2014), "Employing ~100% excitons in OLEDs by utilizing a fluorescent molecule with hybridized local and charge-transfer excited state", *Advanced Functional Materials*, 24 (11), 1609–1614.
- [161] Segal M., Singh M., Rivoire K., Difley S., Van Voorhis T., Baldo M. A., (2007), "Extrafluorescent electroluminescence in organic light-emitting devices", *Nature Materials*, 6 (5), 374–378.
- [162] Difley S., Beljonne D., Voorhis T. Van, (2008), "On the singlet-triplet splitting of geminate electron-hole pairs in organic semiconductors", *Journal of the American Chemical Society*, 130 (11), 3420–3427.
- [163] Kadashchuk A., Vakhnin A., Blonski I., Beljonne D., Shuai Z., Brédas J. L., Arkhipov V. I., Heremans P., Emelianova E. V., Bäessler H., (2004), "Singlet-Triplet Splitting of Geminate Electron-Hole Pairs in Conjugated Polymers", *Physical Review Letters*, 93 (6), 066803.
- [164] Yao L., Zhang S., Wang R., Li W., Shen F., Yang B., Ma Y., (2014), "Highly

efficient near-infrared organic light-emitting diode based on a butterfly-shaped donor-acceptor chromophore with strong solid-state fluorescence and a large proportion of radiative excitons", *Angewandte Chemie - International Edition*, 53 (8), 2119–2123.

- [165] Zhang S., Li W., Yao L., Pan Y., Shen F., Xiao R., Yang B., Ma Y., (2013), "Enhanced proportion of radiative excitons in non-doped electro-fluorescence generated from an imidazole derivative with an orthogonal donor-acceptor structure", *Chemical Communications*, 49 (96), 11302–11304.
- [166] Li G., Zhao J., Zhang D., Zhu J., Shi Z., Tao S., Lu F., Tong Q., (2017), "Non-doped deep blue emitters based on twisted phenanthroimidazole derivatives for organic light-emitting devices (CIE: $Y \approx 0.04$)", *New Journal of Chemistry*, 41 (12), 5191–5197.
- [167] Li C., Hanif M., Li X., Zhang S., Xie Z., Liu L., Yang B., Su S., Ma Y., (2016), "Effect of cyano-substitution in distyrylbenzene derivatives on their fluorescence and electroluminescence properties", *Journal of Materials Chemistry C*, 4 (31), 7478–7484.
- [168] Gao Y., Zhang S., Pan Y., Yao L., Liu H., Guo Y., Gu Q., Yang B., Ma Y., (2016), "Hybridization and de-hybridization between the locally-excited (LE) state and the charge-transfer (CT) state: A combined experimental and theoretical study", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18 (35), 24176–24184.
- [169] Usta H., Alimli D., Ozdemir R., Dabak S., Zorlu Y., Alkan F., Tekin E., Can A., (2019), "Highly Efficient Deep-Blue Electroluminescence Based on a Solution-Processable A- π -D- π -A Oligo(p -phenyleneethynylene) Small Molecule", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11 (47), 44474–44486.
- [170] Li W., Pan Y., Yao L., Liu H., Zhang S., Wang C., Shen F., Lu P., Yang B., Ma Y., (2014), "FULL PAPER A Hybridized Local and Charge-Transfer Excited State for Highly Efficient Fluorescent OLEDs: Molecular Design, Spectral Character, and Full Exciton Utilization", 892–901.
- [171] Kaçar R., Mucur S. P., Yıldız F., Dabak S., Tekin E., (2018), "Solution processed ternary blend nano-composite charge regulation layer to enhance inverted OLED performances", *Applied Physics Letters*, 112 (16), 163302.
- [172] N. Tamoto, C. Adachi, K. Nagai, (1997), "Electroluminescence of 1,3,4-Oxadiazole and Triphenylamine-Containing Molecules as an Emitter in Organic Multilayer Light Emitting Diodes", *Chemistry of Materials*, 9 (5), 1077–1085.
- [173] Ku S.-Y., Chi L.-C., Hung W.-Y., Yang S.-W., Tsai T.-C., Wong K.-T., Chen Y.-H., Wu C.-I., (2009), "High-luminescence non-doped green OLEDs based on a 9,9-diarylfluorene-terminated 2,1,3-benzothiadiazole derivative", *J. Mater. Chem.*, 19 (6), 773–780.

- [174] Miyaura N. Suzuki A., (1995), "Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds", *Chemical Reviews*, 95 (7), 2457–2483.
- [175] Chinchilla R. Nájera C., (2011), "Recent advances in Sonogashira reactions", *Chemical Society Reviews*, 40 (10), 5084–5121.
- [176] Ozdemir R., Choi D., Ozdemir M., Kim H., Kostakoğlu S. T., Erkartal M., Kim H., Kim C., Usta H., (2017), "A Solution-Processable Liquid-Crystalline Semiconductor for Low-Temperature-Annealed Air-Stable N-Channel Field-Effect Transistors", *ChemPhysChem*, 18 (7), 850–861.
- [177] Kochapradist P., Prachumrak N., Tarsang R., Keawin T., Jungsuttiwong S., Sudyoadsuk T., Promarak V., (2013), "Multi-triphenylamine-substituted carbazoles: Synthesis, characterization, properties, and applications as hole-transporting materials", *Tetrahedron Letters*, 54 (28), 3683–3687.
- [178] Li Z. H., Wong M. S., Fukutani H., Tao Y., (2005), "Full emission color tuning in bis-dipolar diphenylamino-endcapped oligoarylfluorenes", *Chemistry of Materials*, 17 (20), 5032–5040.
- [179] Madigan C. F. Bulović V., (2003), "Solid State Solvation in Amorphous Organic Thin Films", *Physical Review Letters*, 91 (24), 247403.
- [180] Bulović V., Deshpande R., Thompson M., Forrest S., (1999), "Tuning the color emission of thin film molecular organic light emitting devices by the solid state solvation effect", *Chemical Physics Letters*, 308 (3–4), 317–322.
- [181] Usta H., Risko C., Wang Z., Huang H., Deliomeroglu M. K., Zhukhovitskiy A., Facchetti A., Marks T. J., (2009), "Design, Synthesis, and Characterization of Ladder-Type Molecules and Polymers. Air-Stable, Solution-Processable n -Channel and Ambipolar Semiconductors for Thin-Film Transistors via Experiment and Theory", *Journal of the American Chemical Society*, 131 (15), 5586–5608.
- [182] Yassar A., Horowitz G., Valat P., Wintgens V., Hmyene M., Deloffre F., Srivastava P., Lang P., Garnier F., (1995), "Exciton Coupling Effects in the Absorption and Photoluminescence of Sexithiophene Derivatives", *The Journal of Physical Chemistry*, 99 (22), 9155–9159.
- [183] Deng C., Zheng S., Wang D., Yang J., Yue Y., Li M., Zhou Y., Niu S., Tao L., Tsuboi T., Zhang Q., (2019), "Improving the Stability of Green Thermally Activated Delayed Fluorescence OLEDs by Reducing the Excited-State Dipole Moment", *Journal of Physical Chemistry C*, 123 (49), 29875–29883.
- [184] Nodari M., Zaraga F., Grassetti R., (2008), "Implementation of an LED backlight for avionics displays", *Journal of the Society for Information Display*, 16 (2), 343–349.
- [185] Zheng F., Shi X., Huan K., Li Y., Liu L., Xu L., Liu G., (2012), "Mapping

relation of parameters between spectrum and chromaticity of LEDs for NVIS Green-A", in 2012 International Conference on Optoelectronics and Microelectronics, Aug. 2012, 157–161.

- [186] Jou J.-H., Lin Y.-P., Hsu M.-F., Wu M.-H., Lu P., (2008), "High efficiency deep-blue organic light-emitting diode with a blue dye in low-polarity host", *Applied Physics Letters*, 92 (19), 193314.
- [187] Ahn S., Kim J. N., Kim Y. C., (2015), "Solid state solvation effect of a donor–acceptor type fluorescent molecule and its application to white organic light-emitting diodes", *Current Applied Physics*, 15 (S1), S42–S47.
- [188] Dos Santos P. L., Ward J. S., Bryce M. R., Monkman A. P., (2016), "Using Guest–Host Interactions To Optimize the Efficiency of TADF OLEDs", *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 7 (17), 3341–3346.
- [189] Chatterjee T. Wong K.-T., (2019), "Perspective on Host Materials for Thermally Activated Delayed Fluorescence Organic Light Emitting Diodes", *Advanced Optical Materials*, 7 (1), 1800565.
- [190] Lin T., Sun X., Hu Y., Mu W., Sun Y., Zhang D., Su Z., Chu B., Cui Z., (2019), "Blended host ink for solution processing high performance phosphorescent OLEDs", *Scientific Reports*, 9 (1), 6845.
- [191] Tekin E., de Gans B.-J., Schubert U. S., (2004), "Ink-jet printing of polymers from single dots to thin film libraries", *Journal of Materials Chemistry*, 14 (17), 2627–2632.
- [192] Kaçar R., Mucur S. P., Yıldız F., Dabak S., Tekin E., (2017), "Highly efficient inverted organic light emitting diodes by inserting a zinc oxide/polyethyleneimine (ZnO:PEI) nano-composite interfacial layer", *Nanotechnology*, 28 (24), 245204.
- [193] Fukagawa H., Morii K., Hasegawa M., Arimoto Y., Kamada T., Shimizu T., Yamamoto T., (2014), "Highly efficient and air-stable inverted organic light-emitting diode composed of inert materials", *Applied Physics Express*, 7 (8), 082104.
- [194] Meyer J., Hamwi S., Kröger M., Kowalsky W., Riedl T., Kahn A., (2012), "Transition Metal Oxides for Organic Electronics: Energetics, Device Physics and Applications", *Advanced Materials*, 24 (40), 5408–5427.
- [195] Samanta P. K., Kim D., Coropceanu V., Brédas J.-L., (2017), "Up-Conversion Intersystem Crossing Rates in Organic Emitters for Thermally Activated Delayed Fluorescence: Impact of the Nature of Singlet vs Triplet Excited States", *Journal of the American Chemical Society*, 139 (11), 4042–4051.
- [196] Chen R., Tang Y., Wan Y., Chen T., Zheng C., Qi Y., Cheng Y., Huang W., (2017), "Promoting Singlet/triplet Exciton Transformation in Organic Optoelectronic Molecules: Role of Excited State Transition Configuration",

Scientific Reports, 7 (1), 6225.

- [197] Hirata S., Sakai Y., Masui K., Tanaka H., Lee S. Y., Nomura H., Nakamura N., Yasumatsu M., Nakanotani H., Zhang Q., Shizu K., Miyazaki H., Adachi C., (2015), "Highly efficient blue electroluminescence based on thermally activated delayed fluorescence", *Nature Materials*, 14 (3), 330–336.
- [198] Endo A., Sato K., Yoshimura K., Kai T., Kawada A., Miyazaki H., Adachi C., (2011), "Efficient up-conversion of triplet excitons into a singlet state and its application for organic light emitting diodes", *Applied Physics Letters*, 98 (8), 083302.
- [199] Spek A. L., (2009), "Structure validation in chemical crystallography", *Acta Crystallographica Section D: Biological Crystallography*, 65 (2), 148–155.
- [200] Macrae C. F., Edgington P. R., McCabe P., Pidcock E., Shields G. P., Taylor R., Towler M., Van De Streek J., (2006), "Mercury: Visualization and analysis of crystal structures", *Journal of Applied Crystallography*, 39 (3), 453–457.

ÖZGEÇMİŞ

Dilek Alımlı Rize’de doğdu. 2008 yılında başladığı Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü 2013 yılında fakülte birincisi olarak başarıyla tamamlayarak aynı yıl yüksek lisans eğitimine Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü Organik Kimya Anabilim Dalında başladı. 2015 yılında 1007 AMOLED ekran projesi için TÜBİTAK MAM-Fotonik ve Elektronik Sensörler Laboratuvarı’nda proje asistanı olarak görev aldı. Aynı yıl Gebze Teknik Üniversite’sinde Kimya Bölümü’nde doktora başladı. Çalışmış olduğu AMOLED projesinde özgün malzemeler sentezledi, akabinde bu malzemeleri küçük alanda aygıtlar üzerinde çalıştırdı ve yapmış olduğu çalışmaları doktora tezi olarak hazırladı. 2018 yılından bu yana TÜBİTAK BİLGEM YİTAL’de Yarıiletken Teknolojileri Araştırma Laboratuvarında araştırmacı olarak çalışmaktadır. Evli ve bir çocuk annesidir.

EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Usta H., Alimli D., Dabak S., Tekin E., (2019), "Organik Işık-Yayan Diyot Uygulamalarında Kullanılmaya Uygun olan Siyano ile Türevlendirilmiş Oligofenilasetilen Temelli Floresan Küçük Moleküller ve OLED Uygulamalarında Kullanımı" World Intellectual Property Organization: WIPO-PCT, Başvuru No: PCT/IB2019/054513.

Usta H., Alimli D., Ozdemir R., Tekin E., Alkan F., Kacar R., Altas A.G., Dabak S., Gürek A. G., Mutlugun E., Yazici A.F., Can A., (2020), "A Hybridized Local and Charge Transfer Excited State for Solution-Processed Non-doped Green Electroluminescence Based on Oligo(p-phenyleneethynylene)" Journal of Materials Chemistry C, 2020 (8), 8047-8060.

Usta H., Alimli D., Ozdemir R., Dabak S., Zorlu Y., Alkan F., Tekin E., Can A., (2019), "Highly Efficient Deep-Blue Electroluminescence Based on a Solution-Processable A- π -D- π -A Oligo(p-phenyleneethynylene) Small Molecule" ACS Applied Materials & Interfaces, 11 (47), 44474-44486.

Alimli D., Ozdemir R., Dabak S., Zorlu Y., Alkan F., Tekin E., Can A., Usta H., (2019), "Highly Efficient Deep-Blue Electroluminescence Based on a Solution-Processable A- π -D- π -A Oligo (p-phenyleneethynylene) Small Molecule, İstanbul International Organic Electronic Symposium, 67-69, 2-4 December, 2019, İstanbul-Türkiye.

Ek B: Açıklamalar

- X-Işını Veri Toplama ve Yapı Geliştirme

Veriler Bruker APEX II QUAZAR üç dairesel difraktometre ile elde edildi. Endeksleme, APEX2 [APEX2, versiyon 2014.11-0, Bruker (2014), Bruker AXS Inc), Madison, WI] kullanılarak yapıldı. Veri entegrasyonu ve azaltma SAINT [SAINT, versiyon 8.34A, Bruker (2013), Bruker AXS Inc), Madison, WI] ile yapılmıştır. Absorpsiyon düzeltilmesi, SADABS'da uygulanan çoklu tarama yöntemiyle yapıldı [SADABS, sürüm 2014/5, Bruker (2014), Bruker AXS Inc), Madison, WI.]. Yapı, SHELXT20 kullanılarak çözülmüş ve daha sonra, Olex2 Yazılım Paketi²²'deki

SHELXL21 kullanılarak F2 üzerinde tam matrisli en küçük kareler düzeltmeleri ile rafine edilmiştir. Aromatik C'ye bağlı H atomları geometrik olarak konumlandırılmış ve bir sürme modu kullanılarak arındırılmıştır. C14-C15-C16-C17-C18-C19-C20 ve C21-C22-C23-C24-C25-C26-C27 atomları, 0.48: 0.52 oluşumlu iki bölge üzerinde düzensizdir. 2EHO-CNPE için veri toplanmasının kristalografik verileri ve arıtma detayları Tablo S2'de verilmiştir. Kristal yapı doğrulama işlemleri ve geometrik hesaplamalar Platon yazılımı kullanılarak yapıldı [199]. Cif dosyalarının görselleştirilmesinde Merkür yazılımı [200] kullanıldı. 2EHO-CNPE için CCDC referans numarası 1913378 olan ilave kristalografik veriler, www.ccdc.cam.ac.uk/deposit aracılığıyla Cambridge Kristallografik Veri Merkezinde saklanmıştır.

- Solvatokromik Lippert-Mataga Modeli

Lippert-Mataga modeli, S_1 fazının dipol momentlerini tahmin etmek için aşağıdaki denkleme göre kullanılır:

$$v_a - v_f = \frac{2(\mu_\varepsilon - \mu_g)^2}{hca^3} f(\varepsilon, n) + (v_a^0 - v_f^0) \quad (*) \quad (B1.1)$$

burada h Planck sabiti, c vakumdaki ışığın hızı, $v_a^0 - v_f^0$, f sıfır olduğunda Stokes kaymasıdır, μ_ε ve μ_g sırasıyla uyarılmış faz ve temel faz dipol momentleridir.

$f(\varepsilon, n)$ ve a sırasıyla çözücü yönelimli polarizasyon ve çözücü Onsager boşluğu yarıçapıdır ve aşağıdaki gibi hesaplanabilir:

$$f(\varepsilon, n) = \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}, \quad a = \left(\frac{3M}{4N\pi d} \right)^{1/3} \quad (B1.2)$$

burada ε , çözücü dielektrik sabiti ve n , çözücü kırılma indisidir. M mol kütlesi, N Avogadro sabiti ve d çözücülerin yoğunluğudur ($d = 1.0 \text{ g / cm}^3$).

Denklemden (*) $\frac{2(\mu_e - \mu_g)^2}{hc a^3}$, Stokes kayması $(\nu_a - \nu_f)$ grafiğinin eğimine karşılık
 çözücü yönelimi polarizasyonuna $f(\epsilon, n)$ karşı gelen terimdir.

Temel fazın dipol momentlerini yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT)
 hesaplamalarından ve $(\nu_a - \nu_f)$ karşı $f(\epsilon, n)$, grafiğinden eğim tahmin ederek,
 uyarılmış fazın dipol momentlerini μ_e hesaplayabiliriz.