



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BOŞLUK İLETİM MALZEMELERİNİN SENTEZİ VE OPTOELEKTRONİK UYGULAMALARI

AYŞENUR YEŞİLYURT

DOKTORA TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalını

Mart, 2018
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

DOKTORA TEZİ

BOŞLUK İLETİM MALZEMELERİNİN SENTEZİ VE OPTOELEKTRONİK UYGULAMALARI

Ayşenur YEŞİLYURT

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mahmut KUŞ

2018, 106 Sayfa

Jüri
Prof. Dr. Mahmut KUŞ
Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ
Doç. Dr. Mustafa KARAMAN
Doç. Dr. Mustafa CAN
Doç. Dr. Ceylan ZAFER

Bu tez çalışmasında fluoren merkezli karbazol, trifenilamin ve benzonitril kenar grupları içeren sekiz (8) adet yeni organik bileşik sentezlenmiştir. Sentezi yapılan bileşiklerin karakterizasyonları; UV-VIS, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, TGA, DSC, CV yöntemleri ile incelenmiştir.

Sentezleri yapılan bileşiklerin isimleri; 9,9'-[(9,9-dihekzil-9H-fluoren-2,7-diyl)bis(4,1-fenilen)]bis-9H-karbazol (AE1-K), 4,4'-(9,9-dihekzil-9H-fluoren-2,7-diyl)bis(N,N-difenilanilin) (AE1-TPA), 9,9'-[[9,9-bis(2-etilhekzil)-9H-fluoren-2,7-diyl]bis(4,1-fenilen)]bis-9H-karbazol (AE2-K), 4,4'-[9,9-bis(2-etilhekzil)-9H-fluoren-2,7-diyl]bis(N,N-difenilanilin) (AE2-TPA), 9,9'-[(9,9-dioktil-9H-fluoren-2,7-diyl)bis(4,1-fenilen)]bis-9H-karbazol (AE3-K), 4,4'-(9,9-dioktil-9H-fluoren-2,7-diyl)bis(N,N-dienilanilin) (AE3-TPA), 4,4'-(2,7-bis[4-(9H-karbazol-9-yl)fenil]-9H-fluoren-9,9-diyl)dibutan-1 sülfonik asit tuzu (L1), 4-[2-(4-siyanofenil)-7-(4-isosiyanofenil)-9H-fluoren-9-il]butan-1-sülfonik Asit Tuzu (MC2)' dur.

Döngüsel voltametri sonuçlarından elde edilen verilere göre p-tipi materyal özelliği gösteren altı adet bileşik kullanılarak organik ışık yayan diyot (OLED) uygulamaları yapılmıştır. OLED aygıtları ITO/PEDOT:PSS/HTM/AIq3/Al konfigurasyonunda hazırlanmıştır. Hazırlanan aygıtların I-V karakterizasyonları ve lüminesans ölçümleri yapılarak yeni sentezlenen bileşiklerin OLED performansı üzerine etkileri incelenmiştir. OLED ölçüm sonuçlarından elde edilen verilere göre ITO/PEDOT:PSS/AE3-TPA/AIq3/Al konfigürasyonuna sahip OLED aygıtı en iyi performansı göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Boşluk iletim materyali, elektrolüminesans, fluoren, OLED, Organik yarıiletken

ABSTRACT

Ph.D THESIS

SYNTHESIS of HOLE TRANSPORT MATERİALS (HTMs) and OPTOELECTRONIC APPLICATIONS

Ayşenur YEŞİLYURT

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF DOCTOR OF PHILOSOPHY
IN CHEMİSTRY ENGINEERING

Advisor: Prof. Dr. Mahmut KUŞ

2018, 106 Pages

Jury
Prof. Dr. Mahmut KUŞ
Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ
Assoc. Prof. Dr. Mustafa KARAMAN
Assoc. Prof. Dr. Mustafa CAN
Assoc. Prof. Dr. Ceylan ZAFER

In this study eight new organic compounds, including fluorene based carbazole, triphenylamine and benzonitrile side groups have been synthesized. The characterizations of the compounds synthesized have been examined by UV-VIS, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, TGA, DSC, CV techniques.

The names of the compounds synthesized are 9,9'-[(9,9-dihexyl-9H-fluorene-2,7-diyl)bis(4,1-phenylene)]bis-9H-carbazole(AE1-K), 4,4'-(9,9-dihexyl-9H-fluorene-2,7-diyl)bis(N,N-diphenylaniline) (AE1-TPA), 9,9'-[[9,9-bis(2-ethylhexyl)-9H-fluorene-2,7-diyl]bis(4,1-phenylene)]bis-9H-carbazole (AE2-K), 4,4'-[9,9-bis(2-ethylhexyl)-9H-fluorene-2,7-diyl]bis(N,N-diphenylaniline) (AE2-TPA), 9,9'-[(9,9-dioctyl-9H-fluorene-2,7-diyl)bis(4,1-phenylene)]bis-9H-carbazole (AE3-K), 4,4'-(9,9-dioctyl-9H-fluorene-2,7-diyl)bis(N,N-diphenylaniline) (AE3-TPA), 4,4'-(2,7-bis[4-(9H-carbazole-9-yl)phenyl]-9H-fluorene-9,9-diyl)dibutan-1 sülfonic acid salt (L1), 4-[2-(4-cyanophenyl)-7-(4-isocyanophenyl)-9H-fluorene-9-yl]butan-1-sulfonic acid salt (MC).

According to the results of cyclic voltammetry, organic light emitting diodes (OLED) applications are conducted using six compounds that have p-type material characteristic. OLED devices are prepared at ITO/PEDOT:PSS/HTM/AIq3/Al configuration. The effects of the currently synthesized compounds on OLED performances have been investigated by measuring the I-V characterizations and luminescences of the devices. According to the results of OLED measurements, the OLED device which have ITO/PEDOT:PSS/AE3-TPA/AIq3/AI configuration has the best performance of all.

Keywords: Electroluminescence, fluorene, hole transport material, OLED, organic semiconductor

ÖNSÖZ

Doktora eğitimim ve tez sürecim boyunca benden hiçbir yardımını ve desteğini esirgemeyen, maddi ve manevi konularda bana her türlü desteği sağlayan, kapısını her çaldığımda güler yüzü ve şen kahkasıyla karşılayan, başarısını kendime örnek aldığım değerli danışman hocam Prof Dr. Mahmut KUŞ'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji ve Araştırma Merkezindeki laboratuvar imkânlarını ardına kadar bizlere açan ve çalışma olanakları sunan saygıdeğer hocam Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ'e teşekkür ederim.

Doktora çalışmalarım boyunca hiçbir zaman eksikliğini hissetmediğim, bilgi, öneri ve tecrübelerini esirgemeyen, kıymetli hocam Doç. Dr. Mustafa CAN'a en içten duygularımla teşekkürlerimi sunarım.

Gerek bilimsel deneyimleri ve destekleriyle, gerek maddi manevi konularda her zaman yanımda olan, tüm stres ve mutluluğumu paylaşan Sümeyra BÜYÜKÇELEBİ, Hüseyin ŞAKALAK, Burak Zafer BÜYÜKBEKAR, Ekrem GÖREN, Bilal İSTANBULLU ve Arge Merkezinde çalışan, merkezimizi aile ortamına çeviren tüm grup arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Başladığım her yolda beni destekleyen, üzerimde ödeyemeyeceğim emekleri olan, desteklerini her daim yanımda hissettiğim, tecrübeleriyle beni aydınlatan çok sevdiğim babam Musa ERDOĞAN, annem Güldane ERDOĞAN ve kardeşlerim Ahmet M. ERDOĞAN, Aykut ERDOĞAN, K.Nevzat ERDOĞAN ve değerli eşim, can yoldaşım Hayrullah YEŞİLYURT'a çok teşekkür ederim.

Tez çalışmamı 2228-B "Yüksek Lisans Öğrencileri için Doktora Burs Programı" kapsamında destekleyen TÜBİTAK'a ve 16201041 nolu proje ile destekleyen Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinatörlüğü'ne ayrıca teşekkür ederim.

Ayşenur YEŞİLYURT
KONYA-2018

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **ix**

1. GİRİŞ **1**

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **3**

2.1. Organik Işık Yayan Diyotların Tarihsel Gelişimi 3
2.2. Organik Işık Yayan Diyotun Yapısı 7
2.3. Organik Işık Yayan Diyot Materyalleri 9
2.3.1. Yüzey materyalleri 9
2.3.2. Anot materyalleri 10
2.3.3. Katot materyalleri 11
2.3.4. Elektron iletim materyalleri 12
2.3.5. Emisyon materyalleri 13
2.3.6. Boşluk enjeksiyon tabakası 14
2.3.7. Boşluk iletim materyalleri 15
2.3.7.1. Bifenil diamin türevleri 16
2.3.7.2. Yıldız geometrili amorf moleküller 17
2.3.7.3. Spiro bağlı moleküller 18
2.4. Organik Işık Yayan Diyotların Üretim Teknikleri 19
2.4.1. Vakumda buharlaştırma tekniği 20
2.4.2. Döndürerek kaplama tekniği 21
2.5. Organik Işık Yayan Diyotların Çalışma Prensibi 22
2.6. Organik Işık Yayan Diyotların Avantajları ve Dezavantajları 24
2.6.1. Avantajları 25
2.6.2. Dezavantajları 26
2.7. Fluoren, Karbazol ve Trifenilamin 26
2.7.1. Fluoren 28
2.7.2. Karbazol 28
2.7.3. Trifenil amin 29

3. MATERYAL VE YÖNTEM **30**

3.1. Materyal 30
3.1.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan materyaller 30
3.2. Yöntem 31
3.2.1. Sentez yöntemi 31
3.2.1.1. Suzuki-Miyaura reaksiyonunun mekanizması 32
3.2.1.1. 9,9'-[(9,9-dihekzil-9H-fluoren-2,7-diil)bis(4,1-fenilen)]bis-9H-karbazol bileşiğinin sentezi (AE1-K) 34

3.2.1.2. 4,4'-(9,9-dihekzil-9H-fluoren-2,7-diil)bis(N,N-difenilanilin) bileşiğinin sentezi (AE1-TPA) 35
3.2.1.3. 9,9'-[[9,9-bis(2-etilhekzil)-9H-fluoren-2,7-diil]bis(4,1-fenilen)]bis-9H-karbazol bileşiğinin sentezi (AE2-K) 36
3.2.1.4. 4,4'-[9,9-bis(2- etilhekzil)-9H-fluoren-2,7-diil]bis(N,N- difenilanilin) bileşiğinin sentezi (AE2-TPA)..... 37
3.2.1.5. 9,9'-[(9,9-dioktil-9H-fluoren-2,7-diil)bis(4,1-fenilen)]bis-9H karbazol bileşiğinin sentezi (AE3-K) 38
3.2.1.6. 4,4'-(9,9-dioktil-9H-fluoren-2,7-diil)bis(N,N- difenilanilin) bileşiğinin sentezi (AE3-TPA) 38
3.2.1.7. 4,4'-(2,7-bis[4-(9H-karbazol-9-il)fenil]-9H-fluoren-9,9-diil)dibütan-1 sülfonik asit tuzu sentezi (L1)..... 39
3.2.1.8. 4-[2-(4-siyanofenil)-7-(4-isosiyanofenil)-9H-fluoren-9-il]butan-1-sülfonik asit tuzu sentezi (MC2)..... 41

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA..... 44

4.1. Sentezlenen Organik Bileşiklerin Karakterizasyon İşlemlerinde Kullanılan Cihazlar ve Yöntemler..... 44
4.1.1. Karakterizasyon teknikleri..... 44
4.1.1.1. Yapısal özellikler..... 44
4.1.1.2. Elektrokimyasal özellikler..... 44
4.1.1.3. Optik özellikler..... 52
4.1.1.4. Termal özellikler..... 56
4.2. Organik Işık Yayan Diyot Yapımında Kullanılan Cihazlar..... 58
4.2.1. Oksijen plazma..... 58
4.2.2. Döndürerek kaplama tekniği..... 59
4.2.3. Fiziksel buhar biriktirme tekniği..... 60
4.3. Organik Işık Yayan Diyot Yapımı ve Karakterizasyon Çalışmaları..... 61
4.3.1. Organik ışık yayan diyotların hazırlanması..... 61
4.2.5. Organik ışık yayan diyotların karakterizasyon çalışmaları..... 66

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER..... 72

5.1 Sonuçlar..... 72
5.2 Öneriler..... 74

KAYNAKLAR..... 75

EKLER..... 78

ÖZGEÇMİŞ..... 94

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

Al	: Alüminyum
Ag	: Gümüş
Ar	: Argon
Eg	:Elektrokimyasal band boşluğu
E_{ind}	: İndirgenme potensiyeli
E_{ox}	: Oksidasyon potensiyeli
E_{ox}^{onset}	: Yükseltgenme potansiyelinin başlama noktası
E_{pa}	: Ferrosene ait yükseltgenme potensiyeli
E_{pc}	: Ferrosene ait indirgenme potensiyeli
eV	: Elektron volt
l	: Akım
ln	: İndiyum
Ca	: Kalsiyum
Li	: Lityum
Mg	: Magnezyum
Pd	: Palladyum
T_d	: Isısal bozunma sıcaklığı
T_g	: Camsı geçiş sıcaklığı
V	: Gerilim (volt)
λ	: Dalga boyu
λ_{onset}	: Absorpsiyon spektrumu eşiği
Ω	: Ohm
^oC	: Santigrat derece

Kısaltmalar

µm	: Mikro metre
A	: Absorbans
ACN	: Asetonitril
AcOH	: Asetik asit
AFM	: Atomik kuvvet mikroskobu
AHTM	: Amorf boşluk iletim materyali
AlOq	: Tris(5-hidroksimetil-8-kinolinolato)alüminyum
Al_2O_3	: Alüminyum oksit
Alq3	: Tris-(8-hidroksikuino linato)alüminyum
CBP	: 4,4′-Bis(*N*-karbazoil)-1,1′-bifenil
CCl4	: Karbontetraklorür
Cd	: Kandela
cd/A	: Kandela/amper
cd/m^2	: Kandela/metrekare
$CHCl_3$	: Kloroform
CH_2Cl_2	: Diklorometan
cm^2	: Santimetre kare
CsF	: Sezyum florür
CV	: Döngüsel voltametri
CuPc	: Bakır fitalosiyanin

dk : Dakika
DME : 1,2 Dimetoksi etan
DMSO : Dimetil sülfoksit
DSC : Diferansiyel taramalı kalorimetri (Differential scanning calorimetry)
EIL : Elektron enjeksiyon tabakası (Electron injection layer)
EL : Elektrolüminesans
EML : Emisyon tabakası (Emissive layer)
ETL : Elektron iletim tabakası (Electron transport layer)
ETM : Elektron iletim materyali (Electron transport material)
FT-IR : Fourier transform infrared spectroscopy
HBL : Boşluk iletimini engelleyen tabaka (Hole blocking layer)
HIL : Boşluk enjeksiyon tabakası (Hole injection layer)
HOMO : En yüksek enerjili dolu moleküler orbital (Highest occupied molecular orbital)
HTL : Boşluk iletim tabakası (Hole transport layer)
HTM : Boşluk iletim materyali (Hole transport material)
Ip : İyonlaşma potansiyeli
ITO : İndiyum doplanmış kalay oksit (Indium tin oxide)
K_2CO_3 : Potasyum karbonat
KOH : Potasyum hidroksit
LCD : Sıvı kristal ekran (Liquid crystal display)
LED : Işık yayan diyot
LUMO : En düşük enerjili boş moleküler orbital (Lowest unoccupied molecular orbital)
m : Metre
M : Molar
m^2 : Metre kare
mA : Miliamper
m_A : Moleküler ağırlık
mA/cm^2 : Miliamper/santimetrekare
mCP : 1,3-bis(9-karbozil)benzen
MeOH : Metanol
mg : Miligram
MgO : Magnezyum oksit
ml : Mililitre
ms : Milisaniye
mV : Milivolt
NaCI : Sodyum klorür
NaH : Sodyum hidrür
$n\text{-}C_6H_{14}$: n-Hekzan
nm : Nanometre
NMR : Nükleer manyetik rezonans
NPB : 4,4’-Bis(N-1-naftil-N-fenilamino)bifenil
m-MTDATA : 4,4',4"tris(3-metilfenilamino)trifenilamin
OLED : Organik ışık yayan diyot
PBD : 2-(4-bifenil)-5-(4-t-bütifenil)-1,3,4-oksadiazol
Pd (dppf)Cl_2 : 1-1’- Bis (difenilfosfino) ferrosen paladyum (II) diklorür diklorometan
PEDOT:PSS : Poli(3,4-etilendioksityofen):Poli(stirensülfonat)
PL : Fotolüminesans
PPV : Poli(p-fenilen vinilen)

PVD	: Fiziksel buhar biriktirme
rpm	: Dakikada dönme sayısı
s	: Saniye
TCO	: Şeffaf iletken oksit
TGA	: Termogravimetrik analiz (Thermal gravimetric analyzer)
THF	: Tetrahidrofuran
TLC	: İnce tabaka kromatografisi
TPAC	: 1,1-bis(4-di-p-tolilaminofenil)-siklohekzan
TPD	: N,N′-Bis(3-metilfenil)-N,N′-difenilbenzidin
UV	: Ultraviyole
UV-VIS	: Ultraviyole-Görünür bölge

1. GİRİŞ

On yıl öncesine kadar, hemen hemen tüm elektronik aygıt uygulamalarında kullanılan yarı iletkenler inorganik malzemelerden (silikon, germanyum, galyum arsenik, galyum nitrit vb) oluşmaktaydı (Deepak, 2012). Son zamanlarda çoğu yarı iletken araştırmaları; organik iletkenler ve ışık yayıcılar alanında gerçekleşmiştir (Sweatman, 2001).

Katı formda iletken ve yarı iletken olan maddelerin keşfi ile organik elektronikler olarak adlandırılan yeni bir elektronik alan ortaya çıkmıştır (Deepak, 2012). Organik elektronikler; aydınlatıcılar, fotovoltaik, baskı elektronikler ve bataryaları da içeren teknolojinin genç bir sahasıdır (Zissis ve Bertoldi, 2014). Organik materyalleri kullanan opto-elektronik aygıtlar çeşitli avantajlarından dolayı yaygın olarak tercih edilmektedir (Karzazi, 2014). İnorganik materyallerin yerini organik materyallerin alması özellikle ışığın elektrik akımına dönüşmesi (fotovoltaik), elektrik akımının ışığa dönüşmesi, geniş alan aydınlatması, esnek ekranlar, enerji üretimi gibi uygulama seçeneklerinin ve dizayna yönelik kazançların artmasının yanı sıra, gelecek vadeden ekonomik ve ekolojik kazançlarda sağlamaktadır. Organik materyalleri düşük sıcaklıkta, plastik veya kağıt gibi geniş alanlarda ucuz şekilde üretme başarısı ile özellikle bilgisayar ve iletişim alanları başta olmak üzere birçok yeni uygulama alanı oluşturabilecek potansiyele sahip oldukları görülmüştür (Sweatman, 2001). Organik aygıtların, inorganik aygıtlara göre mâli yönden avantaja sahip olmalarının yanında esnek olmaları gibi organik materyallere ait doğal özellikleri sayesinde belirli uygulamalarda organik materyalleri kullanmanın oldukça uygun olduğu gözlemlenmiştir (Karzazi, 2014).

Organik elektroniklerin en önemli sınıflarından biri organik ışık yayan diyotlardır. OLED'lerde kullanılan materyaller, elektrolüminesans üretimindeki iki mekanizmadan birini içermektedir. Elektrik ile uyarıldığında ışık yayan, organik eletrolüminesans materyaller uygun biçimde üst üste kaplandıklarında, gerekli olan yüksek verim ve uzun ömürü başarabilecek aygıtlar elde edilebilir. Katı hâlin kendi kendine emisyon, renk yeteneği ve esneklik avantajları sayesinde, OLED en umut verici düz panel ekran teknolojilerinden biri olarak bilinmektedir ve ticarileştirilmektedir (Karzazi, 2014). Saydam ve esnek olabilen geniş alan ışık kaynağına imkân sağlayan OLED'ler aydınlatma bakımından da gelecek vaat etmelerinin yanında televizyon

ekranları, bilgisayar monitörleri, mobil telefonlar gibi taşınabilir sistemler, dijital medya oynatıcılar, dijital kameralar, araba aydınlatması, oyun konsolu ve PDA'lar gibi aygıtlarda dijital ekranlar oluşturmak amaçlı kullanılmaktadır (Karzazi, 2014; Zissis ve Bertoldi, 2014).

OLED katmanlarını oluşturacak materyallerin elektrolüminesans oluşumuna katkı sağlamaları gerekmektedir. Bu tez çalışmasında OLED kavramı, çeşitleri ve özellikleri, OLED'leri oluşturan katmanlar, OLED üretim teknikleri, OLED aygıtlarının avantaj ve dezavantajları açıklanacak ve tanımlanacaktır. Ayrıca literatürde OLED üzerine yapılan çalışmalar açıklanacaktır.

Tez çalışmasının bundan sonraki bölümleri şu şekilde düzenlenmiştir. İkinci bölümde OLED için literatür taraması verilmiştir. Üçüncü bölümde optoelektronik uygulamalarda kullanılmak üzere sekiz adet organik bileşiğin sentezi verilmiş, dördüncü bölümde ise boşluk iletim özelliği gösteren altı adet organik bileşiğin yapısal karakterizasyonları incelenmiş ve OLED aygıtlarda kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu kapsamda Suzuki Miyaura yöntemi ile fluoren-trifenilamin ve fluoren-karbazol yapısına sahip; AE1-K, AE1-TPA, AE2-K, AE2-TPA, AE3-K, AE3-TPA, L1 molekülleri ve fluoren-benzonitril yapısına sahip MC2 bileşikleri sentezlenmiş ve kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırma işlemleri yapılmıştır. Elde edilen bileşiklerin karakterizasyonları; UV-VIS, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, TGA, DSC, CV yöntemleri ile incelenmiştir. AE1-K, AE1-TPA, AE2-K, AE2-TPA, AE3-K, AE3-TPA bileşiklerinin merkezinde bulunan fluoren grupları yük taşıyıcıları için konjuge bir kanal oluşturmakta, karbazol ve trifenilamin grupları ise elektron verici ve boşluk iletim materyali olarak işlev görmektedir. Dolayısıyla, fluoren merkezli trimer yapılar organik ışık yayan diyotlarda (OLED) boşluk iletim tabakası olarak kullanılmış ve umut vaad eden sonuçlar elde edilmiştir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

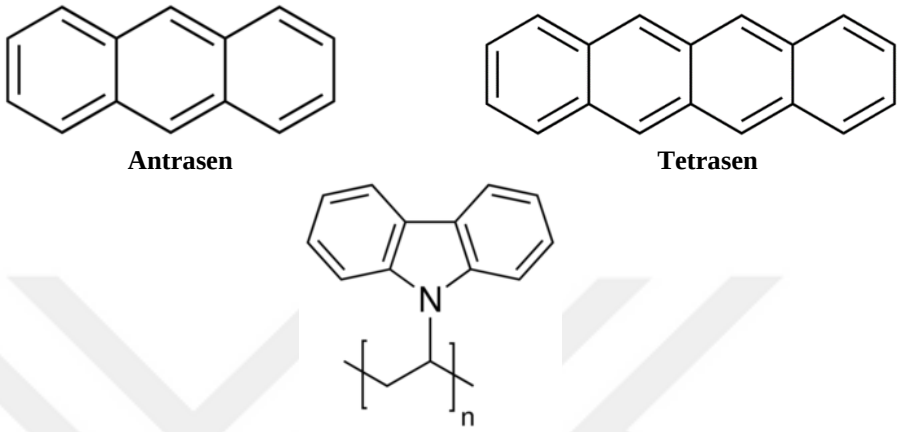
2.1. Organik Işık Yayan Diyotların Tarihsel Gelişimi

Organik materyaller ile gerçekleştirilen elektrolüminesans ilk kez 1950'lerin başında Andre ve arkadaşları tarafından Nancy Üniversitesi, Fransa'da gözlemlenmiştir (Bernanose ve ark., 1953; Bernanose ve Marquet, 1954). 1960 yılında Martin Pope ve arkadaşları NewYork Üniversitesinde gerçekleştirdikleri çalışmalarda ilk defa organik elektrolüminesansı gözlemlemişlerdir. Ayrıca Martin Pope ve arkadaşları, boşluk ve elektron enjeksiyonu sağlayan elektrotlar için gerekli olan enerji ihtiyacını da açıklamışlardır. Bu elektrotlar tüm modern OLED aygıtlarında yük enjeksiyonuna dayalı olarak gerçekleşmektedir (Pope ve ark., 1963; Sano ve ark., 1965). 1960'larda araştırmalar taşıyıcı enjeksiyon türü elektrolüminesansa doğru kaymıştır. Bu araştırmalarda yüksek saflıkta yoğunlaştırılmış aromatik tek kristal moleküller, özellikle antrasen kristali (Şekil 2.1'de) kullanılmıştır (Chandra ve ark., 2014). Pope ve arkadaşları 1962 yılında yaptıkları bir çalışmada, 10-20 um kalınlığındaki antrasen kristallerine yaklaşık 400 Volt gerilim uygulayarak elektrolüminesans elde etmişlerdir. Aygıtta yüksek dirence sebebiyet veren kalınlık ile zayıf iletkenliğin getirmiş olduğu problemler bulunmaktaydı (Deepak, 2012). 1965 yılında Pope'un grubunun raporuna göre dış elektrik alan olmadan, ısısal dengeye gelen boşluk ve elektronların birleşmesi antrasen kristallerinde elektrolüminesansa sebep olmuştur ve antrasenin iletkenlik seviyesi (>3.1eV) uyarma enerjisinden daha yüksek enerji seviyesinde bulunmaktadır (Sano ve ark., 1965). 1965 yılında Kanada'da bulunan Ulusal Araştırma Konseyinde W. Helfrich ve Schneider, boşluk ve elektron enjekte eden elektrotları kullanarak, antrasen tek kristali içerisinde ilk defa elektrolüminesansı gözlemlemişlerdir (Helfrich ve Schneider, 1965). Martin Pope'un grubu ve Helfrich ve Schneider taşıyıcı rekombinasyonu ile emisyon mekanizmasına yönelik çalışmalar yapmışlardır. Bu çalışmaların bulguları günümüzde de oldukça değerli görülmektedir.

1976 yılında Kalinowski ve arkadaşları tetrasen kristallerinden (Şekil 2.1) elektrolüminesansı rapor etmişlerdir (Kalinowski ve ark., 1976). 1970'lerden 1980'lere kadar olan diğer çalışmalarda, EL mekanizması çalışmalarına ilaveten araştırmaların odak noktası tek kristallerden organik ince filmelere doğru kaymıştır. Polimer filmlerinden elektrolüminesans ilk kez Birleşik Krallık'ta Ulusal Fizik Laboratuarında Roger Partridge tarafından gözlemlenmiştir. Üretilen aygıt, iki yük enjeksiyon

elektrotlarının arasında bulunan 2.2 mikrometre kalınlığındaki poli(vinilkarbazol) (Şekil 2.1) filminden oluşmaktadır. 1975 yılında proje patent almıştır ve 1983 yılında yayınlanmıştır (Partridge, 1983a; 1983b).

Şekil 2.1'de antrasen, tetrasen ve poli(N-vinilkarbazol) bileşiklerinin kimyasal yapıları görülmektedir.



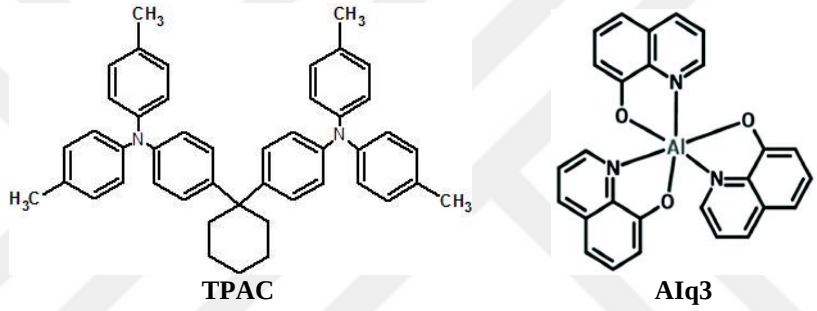
Şekil 2.1. Antrasen, Tetrasen ve poli(N-vinilkarbazol) moleküllerinin kimyasal yapıları

1980'lerde günümüz yüksek performanslı OLED'lerin bir diğer temel teknolojisi olan organik çok tabakalı yapılar rapor edilmiştir. 1986'da Hayashi ve arkadaşları, ITO (İndiyum doplanmış kalay oksit) anodu ile perilen kaplı filmin arasına politiyofen ince filmi yerleştirildiğinde aygıtın çalışma voltajının önemli ölçüde azaldığını gözlemlemişlerdir. Politiyofen ince filminin yerleştirilmesi boşluk enjeksiyon verimliliğini ve aygıtın kararlığını önemli derecede artırmıştır. Böylece Hayashi ve arkadaşları ilk defa boşluk iletim materyali ve elektron iletim materyalinden oluşan çift tabakalı OLED aygıtını rapor etmişlerdir (Hayashi ve ark., 1986).

İlk pratik OLED aygıtı Eastman Kodak'ta Ching W. Tang ve Steven Van Slyke tarafından 1987 yılında rapor edilmiştir. Boşluk ve elektron transfer tabakaları kullanılarak iki tabakalı OLED aygıtı hazırlanmıştır. Boşluk ve elektron iletim tabakaları vakumda buharlaştırma tekniği ile kaplanmıştır. Boşluk iletim materyali olarak 1,1-bis(4-di-p-tolilaminofenil)-siklohekzan (TPAC), elektron iletim materyali ve emisyon tabakası olarak Tris (8-hidroksikuino linato) alüminyumun (Alq3) kullanıldığı OLED aygıtı ITO/HTL/ETL/Mg:Ag konfigürasyonuna sahiptir. Aygıtta boşluklar ile elektonların birleşmesi ve ışığın emisyonu organik tabakanın ortasında oluşmuştur. Bu durum aygıtın çalışma voltajında düşüşe (<10V), aygıtın veriminde artışa (>1 lm/W,

parlaklık >1000 cd/m^2) olanak sağlamıştır (Tang ve VanSlyke, 1987). Bu sonuç OLED araştırma ve aygıt üretiminin mevcut seviyesine ulaşmasına öncülük etmiştir. Aynı grup tarafından 1989 yılında yapılan bir diğer çalışma, enerji transferine olanak sağlayan katkı maddesi içermekteydi. Aygıtın katkı maddesi içermesi renklerin aynı aygıtta modülasyonuna imkan sağlamıştır. Bu aygıtlardaki floresan yayılımının sadece tekli eksitonlarda olması elektrolüminesansın iç kuantum verimliliğini, özellikle küçük organik moleküllerle oluşturulan OLED'lerde, en fazla %25 ile sınırlamıştır. Fakat bu sınır 1990'larda, üçlü eksiton üretip fosforesan aygıtlara dayalı Ir kompleksiyle kuantum verimliliğini yaklaşık %100 e getirmeyi başaran Forrest'in arkadaşları tarafından aşılmıştır (Deepak, 2012).

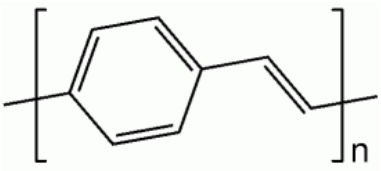
Şekil 2.2'de TPAC ve AIq3 moleküllerine ait kimyasal yapılar görülmektedir.



Şekil 2.2. TPAC ve AIq3 moleküllerine ait kimyasal yapılar

Şu ana kadar ifade edilen OLED uygulama alanında yapılan bu gelişmeler, küçük moleküller olarak sınıflandırılan moleküllerle alakalıdır. 1990'ların başlarından ortalarına kadar, Cambridge'de Cavendish laboratuarında J.H. Burroughes ve arkadaşları polimer elektrolüminesansına dayalı çok farklı çalışma yöntemleri olan OLED aygıtları sunarak bu alandaki çalışmaları doruğa ulaştırmışlardır (Burroughes ve ark., 1990). Termal olarak buharlaşması zor olan polimerlerin birçoğu uçucu çözücülerde çözünebilmelerinden dolayı, OLED aygıtlarında gereken polimer ince filmlerini döndürerek kaplama tekniği ile elde etmek mümkün hale gelmiştir. Çözme işlemindeki bu seçenek OLED'lerin üretilmesinde çok daha ucuz bir yönteme kapı aralamıştır. Fakat, gerekli ekipmanların geliştirilmesindeki ve küçük moleküller için ekipmanın kolay ulaşılabilirliğindeki yetersizlikten dolayı, OLED ekranlardaki ilk ticarileşme küçük moleküllü organik materyaller aracılığıyla olmuştur. Bundan dolayı, OLED'lerdeki çoğu ticari başarı buharlaştırılmış materyallerden gelmiştir (Deepak, 2012). J.H. Burroughes ve arkadaşlarının araştırmaları sonucunda 100 nm kalınlığında

poli(p-fenilen vinilen) (PPV) kullanılarak yüksek verimli yeşil ışık yayan polimere dayalı aygıt rapor edilmiştir (Burroughes ve ark., 1990). Şekil 2.3'te PPV polimerinin kimyasal yapısı verilmiştir.



Şekil 2.3. PPV polimerine ait kimyasal yapı

Bu alana olan eğilim, 2000 yılında Alan J. Heeger, Hideki ve MacDiarmid'in iletken polimerlerin keşfiyle kazandıkları Nobel Ödülü ile birlikte artmıştır. Kendi içinde bu keşif önemlidir; öyle ki bu keşif ile yalıtkan veya yarıiletken olarak bilinen bazı polimerler, elektrokimyasal olarak katkılandıklarında çok yüksek iletkenlik göstermişlerdir (Heeger, 2001). Örneğin; polianilin veya 10^{-10} ve 10^{-5} S/cm iletkenliğe sahip trans-poliasetilen, elektrokimyasal olarak katkılandıklarında, sırasıyla 10^{3} ve 10^{5} S/cm kadar yüksek iletkenlik göstermişlerdir (MacDiarmid, 2001). Bu iletkenlik bakır gibi metallerin iletkenliğine çok yakındır. Bu bilimsel keşfin etkisi muazzam iken, bu tür polimerlerin pratik kullanımı şimdiye kadar sınırlı kalmıştır (Deepak, 2012).

Son olarak 2012 yılında Japonya Kyushu Üniversitesinde Adachi ve arkadaşları singlet ve triplet uyarma seviyeleri arasındaki enerji boşluğunu minimize ederek metalsiz organik elektrolüminesans moleküllerin bir sınıfını rapor etmişlerdir (Uoyama ve ark., 2012). Böylece ışımasız triplet halden ışımalı singlet hale verimli bir şekilde dönüşüm sağlanmıştır.

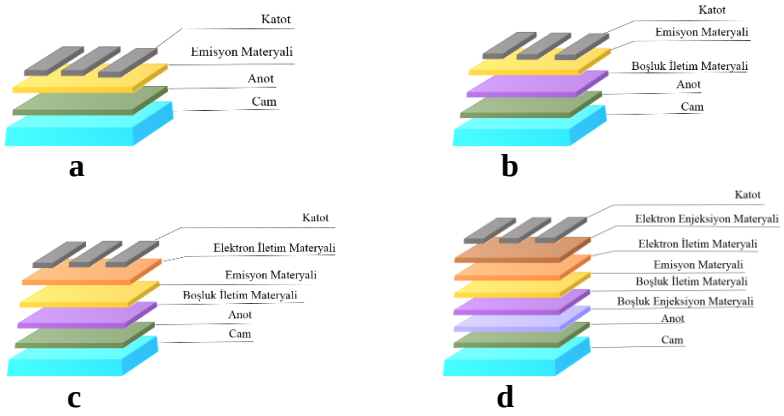
Tablo 1. Organik elektorolüminesans alanında yapılan temel çalışmaların tarihçesi

Çalışmanın yapıldığı yıl	Çalışma Sahibi	Materyaller, yapılar ve emisyon
1953	Andre Bernanose ve ark.	Akridin oranj ve quinacrine ince film
1963, 1965 1965, 1966	Pope ve ark. Helfrich ve W. G. Schneider	Antrasen kristallerinden elektrolüminesans
1976	Kalinowski ve ark.	Tetrasen kristallerinden elektrolüminesans
1983	Partridge	Polimer moleküllerinden elektrolüminesans
1986	Hayashi ve ark.	Çok tabakalı OLED
1987	Tang and Van Slyke	Çift tabakalı organik katı LED
1990	J.H. Burroughes ve ark.	Polimer LED
2000	Alan J. Heeger	İletken polimerlere dayalı OLED
2012	Adachi ve ark.	Termal olarak aktive edilmiş gecikmeli floresan OLED

2.2. Organik Işık Yayan Diyotun Yapısı

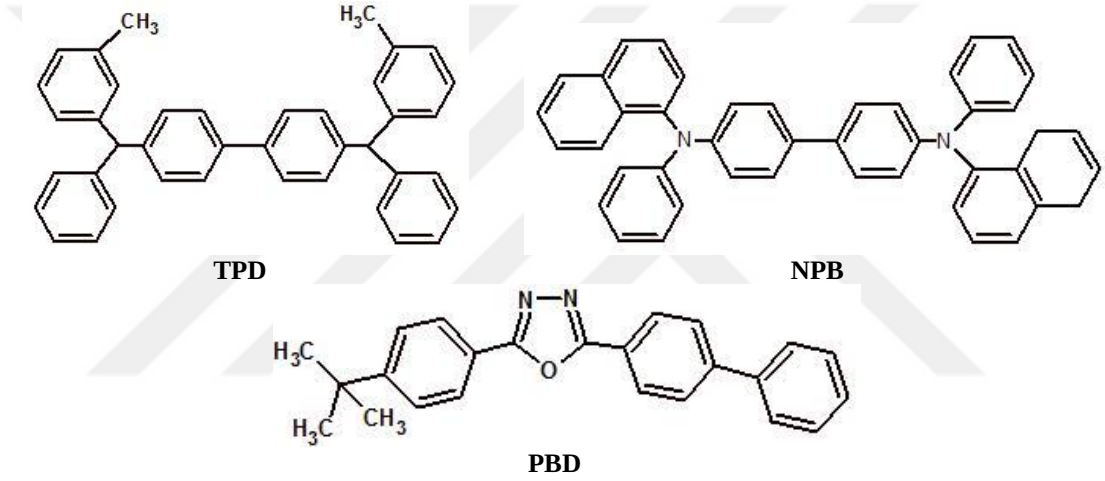
Katı hal ışık kaynakları için, nispeten yeni bir teknoloji olan OLED'ler; genel olarak 100-500 nm kalınlığında tabakalardan en az birinin geçirgen olduğu iki elektrot arasına gömülü iki organik tabaka (elektron ve boşluk) içermektedir. Tabakalar, elektrik iletkenliğine sahip küçük organik moleküller veya elektrik ileten makro polimerlerden oluşmaktadır. Tabakaları oluşturan organik materyaller yalıtkanlardan iletkenlere sıralanan iletkenlik seviyelerine sahiptirler. Bu sebeple OLED aygıtları organik yarıiletken materyaller olarak düşünülürler (Prof. Atul Shire, 2015). Şekil 2.4'te farklı tabakalara sahip OLED aygıtları görülmektedir. OLED aygıtlarında iki adet elektrot bulunmaktadır. Üstteki elektrot genellikle yüksek yansıtıcı metalik katman ve alttaki elektrot cam yüzey üzerindeki geçirgen ITO tabakasıdır.

Şekil 2.4.a'da tek tabaka OLED aygıtının şematik diagramı verilmiştir. Emisyon tabakası için uygun olan bir materyal geçirgen ve iletken olan anot tabakası üzerine kaplanır. Film kalınlığı çoğunlukla 100 nm'den daha azdır. İkinci elektrot vakumda buharlaştırma tekniği ile emisyon tabakasının üzerine kaplanmaktadır. Katot olarak kararlı olmasından dolayı genellikle AI metali kullanılmaktadır. Mg:Ag ve Li:AI gibi metallerde katot olarak kullanılabilmektedir. Tek tabakalı OLED'lerde bulunan taşıyıcı enjeksiyonu sorununu çözebilmek amacıyla çoğu araştırmacı, OLED aygıtlarında boşluk iletim materyali ve/veya elektron iletim materyali kullanılmışlardır. Böylelikle OLED'ler iki tabakalı ya da üçlü tabakalı aygıtlara dönüşmektedir (Karzazi, 2014). Şekil 2.4.b'de iki tabakalı, Şekil 2.4.c'de üç tabakalı OLED aygıtlarının şematik diyagramı görülmektedir.



Şekil 2.4. Farklı tabakalara sahip OLED aygıtları
(a-Tek tabaka, b-Çift tabaka, c-Üç tabaka, d-Çok tabaka)

Oled aygıtlarının iki ana sınıfı; küçük organik moleküller ve organik polimerler kullanılarak oluşturulan yapılardır (Karzazi, 2014). Küçük organik moleküllerle hazırlanan OLED aygıtlarında; elektron tabakası olarak n tipi materyal olan AIq3 ve 2-(4-bifenil)-5-(4-t-bütifenil)-1,3,4-oksadiazol (PBD), boşluk iletim tabakası olarak p tipi materyal olan N,N′-Di(1-naftil)-N,N′-difenil-(1,1′-bifenil)-4,4′-diamin (NPB) ve N,N′-bis(3-metilfenil)-N,N′-difenilbenzidin (TPD) molekülleri yaygın olarak kullanılmaktadır. **(9)** Şekil 2.5'te PBD, NPB ve TPD moleküllerine ait kimyasal yapılar görülmektedir. Elektron iletim materyali ve emisyon materyali olarak kullanılan AIq3'e ait kimyasal yapı Şekil 2.2'de verilmiştir.



Şekil 2.5. OLED'lerde yaygın olarak kullanılan küçük moleküllü organik yarıiletkenler (PBD elektron iletim tabakası, TPD ve NPB boşluk iletim materyali)

OLED; 100-500 nm kalınlığında olan, iki elektrot arasında gömülü olan ve bir yüzey üzerine depolanmış olan iletken ve yayıcı tabakalardan oluşan katı yarı iletken bir cihazdır. İletken tabaka, anottan boşlukları transfer eden organik moleküllerden oluşmaktadır. Emisyon tabakası, elektrik akımına cevap vererek ışık yayan, katottan elektronları transfer eden organik bileşiklerin bir filmidir. Organik tabakalardaki iletkenlik, organik molekülün tümünün veya bir kısmının konjügasyonuna neden olan π elektronlarının delokalizasyonu ile sağlanmaktadır. İki tabaka arasında ki arayüzey, enjekte edilen boşluk-elektron çiftinin birleşmesini ve çıkan elektrolüminesans için etkili alan sağlamaktadır. Bu yüzden OLED'ler; iki elektrot arasına sandviç edilmiş elektrolüminesans materyallerin, elektronların ve boşlukların her ikisine eş zamanlı kaynak gerektiren çift yük enjeksiyon cihazlarıdır (Karzazi, 2014).

İki tabakaya dayalı OLED aygıtlarında; elektrot-organik tabaka ara yüzeyinde, elektronlar organik bileşiğin iletkenlik bandına (LUMO) katottan enjekte edilirler ve boşluklar organik bileşiklerin değerlik bandına (HOMO) anottan enjekte edilirler. Üç tabakaya dayalı OLED aygıtlarında; elektronlar katottan elektron iletim materyalinin LUMO'suna enjekte edilirken, boşlukların enjeksiyonu anottan boşluk iletim materyalinin HOMO'suna gerçekleşmektedir. Uygulanan elektrik alanının etkisi altında, molekülden moleküle bir dizi yük zıplamasına müteakiben, enjekte edilen boşluklar ve elektronların her biri karşıt yüklü elektrota doğru hareket ederler. Organik emisyon tabakasında, bir elektron ve boşluk aynı molekülde bulunduğu ve konumları yakın olduğu zaman, onların bir kısmı eksiton (elektron ve boşlukların sınırında) oluşturmak için birleşirler. Bu da uyarılmış enerji seviyesine sahip lokalize olan elektron-boşluk çiftidir. Daha sonra bu eksitonlardan bazıları fotoyayıcı mekanizma yoluyla serbest kalır ve doğal emisyon yolu ile yer seviyesine ışımalı olarak bozunurlar. Bazı durumlarda eksitonlar, uyarılmış dimere veya uyarılmış komplekse yerleşebilirler. Termal rahatlama gibi radyatif olmayan mekanizmalar da oluşabilir, fakat bunlar genelde istenilmeyen durumdur. Elektronlar ve boşluklar birleştiklerinde enerji ışık olarak yayılır, bu ışık emisyonunun düzenli bir şekilde gerçekleşebilmesi için elektrotlardan en az biri yarı-geçirgen olmalıdır. (Karzazi, 2014).

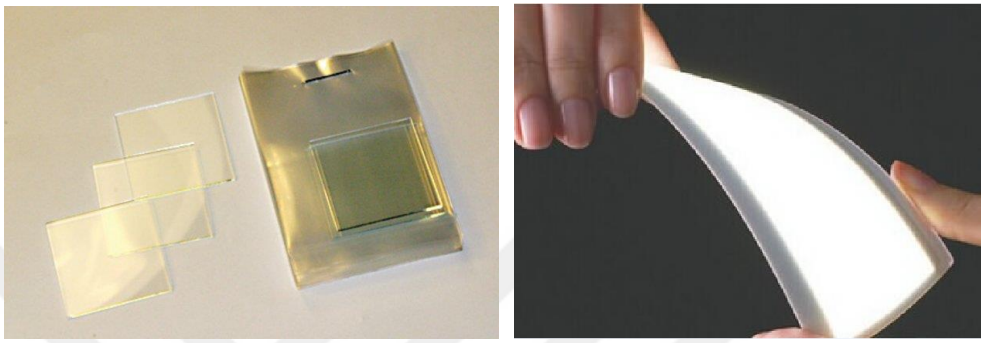
2.3. Organik Işık Yayan Diyot Materyalleri

OLED'lerdeki bileşenler, organik tabakaların sayısına göre çeşitlilik göstermektedir. Şekil 2.4'te görüldüğü gibi tek tabakalı, iki tabakalı, üç tabakalı ve çok tabakalı OLED yapıları bulunmaktadır. Tabakaların sayısı arttıkça aygıtın etkinliği de artmaktadır. Tabakalardaki artış elektrotlara yük enjekte edilmesinede yardımcı olurken karşı elektrota ulaşan yüklerin boşa gitmesinin engellenmesine yardımcı olmaktadır. Herhangi bir OLED aşağıdaki materyalleri içerir (Karzazi, 2014).

2.3.1. Yüzey materyalleri

Altlık/yüzey OLED aygıtlarının önemli ve gerekli bir bileşenidir. Yüzey OLED aygıtını desteklemek amacıyla kullanılmaktadır (Karzazi, 2014). Yüzeyler; yüksek geçirgenlik, yüksek düzlük, düşük pürüzlülük, çalışma sıcaklıklarında kararlılık ve nitrik asit, hidrojen florür ve sodyum hidroksit gibi çözücülere karşı ileri seviyede

direnç gösterme özelliklerine sahip olmalıdır (Wyckoff ve Wyckoff, 1960). Yaygın olarak kullanılan yüzeyler; yüksek iş fonksiyonlu, geçirgen ve iletken olan plastik, metal folyo ve cam olabilmektedir (Kalyani ve Dhoble, 2012). Bir çok aygıtta yüzey olarak cam kullanılmaktadır. Çünkü; cam geçirgendir, serttir ve yüksek camsı geçiş sıcaklığına (Tg) sahiptir. Bazı durumlarda geçirgen olan temiz plastik ve metal yakıtları gibi plastik levhalar da yüzey olarak kullanılmaktadır.



Şekil 2.6. OLED aygıtlarda kullanılan yüzey materyallerine örnek
(ITO kaplı cam yüzey:solda, Plastik yüzey:sağda)

2.3.2. Anot materyalleri

Aygıt içerisinden akım geçtiği zaman aygıttaki boşlukları enjekte eden veya elektronları uzaklaştıran anot materyalleri yüksek iş fonksiyonu ve düşük pürüzlülüğe sahip olmalıdır (Kalyani ve Dhoble, 2012). Anot yüzeyinde bulunabilecek kusurlar, anot-organik film arayüzey yapışmasını azaltır, elektriksel direnci artırır ve OLED materyallerin ömürünü olumsuz etkileyen koyu lekelerin daha sık oluşumuna neden olur. Titanyum oksit, İndiyum oksit, Çinko oksit gibi bileşikler anot olarak kullanılabilecek geçirgen iletken oksitlerdir. Fakat OLED aygıtlarında anot bileşeni olarak çoğunlukla ITO ince tabakası kullanılmaktadır. Çünkü ITO anot bileşeni yüksek geçirgenlik, yeterince iletkenlik, düşük direnç, nispeten geniş çalışma fonksiyonu (4.5 eV'tan 5.1 eV'a kadar), yüzeylere mükemmel yapışma ve erişim kolaylığı gibi özelliklere sahiptir (Chandra ve ark., 2014).

Görünür ışığı geçiren, yüksek çalışma voltajına sahip ITO genellikle vakum püskürtme yöntemi ile cam yüzeyine depolanır. Daha sonra ITO ultrasonic banyo kullanılarak organik solventler, durulama ve kurulama yöntemleri ile temizlenmektedir (Islam ve ark., 2013).

Geçirgen elektrot gibi davranan; suda çözünebilir bir polimer olan PEDOT:PSS veya su içerisinde çözülmüş polistirensülfonik asit ile katkılanmış polietilendioksitiyofen anot materyali olarak kullanılmıştır (Carter ve ark., 1997; Shinar ve Savvateev, 2004). Çünkü bu materyalin HOMO seviyesi genellikle ITO'nun çalışma fonksiyonu ile sıklıkla kullanılan polimerlerin HOMO seviyesi arasında bulunmaktadır. Bu durum boşluk enjeksiyonu için gerekli enerji bariyerini azaltmaktadır. Grafen temelli anotlarda ITO saydam anotlarına kıyasen yüksek performans gösterirler (Wu ve ark., 2009).

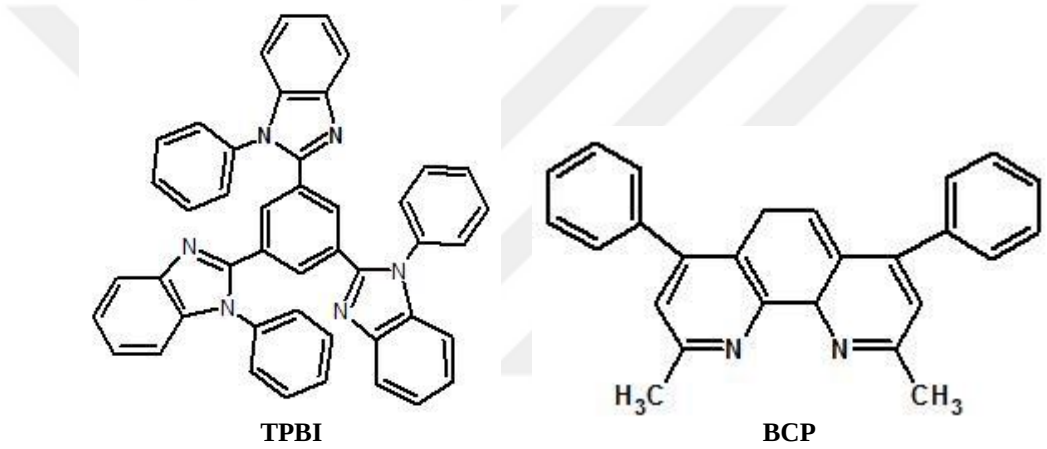
2.3.3. Katot materyalleri

Katot materyalleri genellikle düşük çalışma fonksiyonlu metal alaşımlarıdır ($\phi w \approx 2.9\text{-}4eV$) ve hazırlanan OLED aygıtının çeşitine bağlı olarak değişmektedir (Kalyani ve Dhoble, 2012; Karzazi, 2014). Katotun rolü emisyon tabakasının π^* bandına elektronları enjekte etmektir. Katot olarak genellikle baryum (Ba), aluminyum (AI) gibi metaller ve Magnezyum:Gümüş (Mg:Ag), Magnezyum:Indiyum (Mg:In) ve Lityum:Alüminyum (Li:AI) gibi metal alaşımları kullanılmaktadır (Karzazi, 2014). Katot alt katmanlarda bulunan organik tabakalara dayanıklı olmalıdır. Katot materyalinin çalışma fonksiyonu anot materyallerinin çalışma fonksiyonundan nispeten daha küçük olmalıdır. Böylece elektron enjeksiyon engeli minimize edilmektedir. Li, kalsiyum (Ca), Mg gibi düşük çalışma fonksiyonuna sahip metallerin havada reaktif olmalarından dolayı katot olarak kullanımları uygun değildir. Genellikle, 3.7eV aralığında çalışma fonksiyonuna sahip gümüş ile magnezyum alaşımı (Mg:Ag) ve alkali metal bileşikli AI katot olarak kullanılır.

Magnezyum oksit (MgO), Sezyum florür (CsF), Alüminyum oksit (AI_2O_3) ve Sodyum klorür (NaCI) gibi yarıiletken tabakalar elektron enjeksiyonunu artırmak için çalışılmışlardır (Li ve ark., 1997; Wakimoto ve ark., 1997; Jabbour ve ark., 1998; Kang ve ark., 2002). LiF/AI katot varlığında, cihazın performansında artış gözlenmiştir. LiF/AI katotunun kullanılmasıyla artan elektron enjeksiyonu; AI'ın buharlaşması esnasında LiF'nin kimyasal bozunması veya arayüzey dipollerin oluşması ve metal/organik arayüzeyinde oluşan tünel etkisi ile açıklanabilir (Chandra ve ark., 2014).

2.3.4. Elektron iletim materyalleri

Elektron iletim tabakası (ETL) iyi elektron iletimi ve boşluk engelleyebilme özelliklerine sahip olmalıdır (Kalyani ve Dhoble, 2012). ETL; yük kaçısını ve katot-ETL arayüzeyinde yüklerin birikmesini önlemektedir. Elektron iletim materyalleri olarak kullanılan yaygın materyaller; PBD (Şekil 2.5), 1,3,5-tris(N-fenilbenzimidazol-2-il)benzen (TPBI), batokupren (BCP), AIq3 (Şekil 2.2)'dir (Karzazi, 2014). TPBI ve BCP moleküllerine ait kimyasal yapılar Şekil 2.7'de görülmektedir. AIq3 molekülüne ait kimyasal yapı Şekil 2.2'de, PBD molekülüne ait kimyasal yapı Şekil 2.5'te verilmiştir.



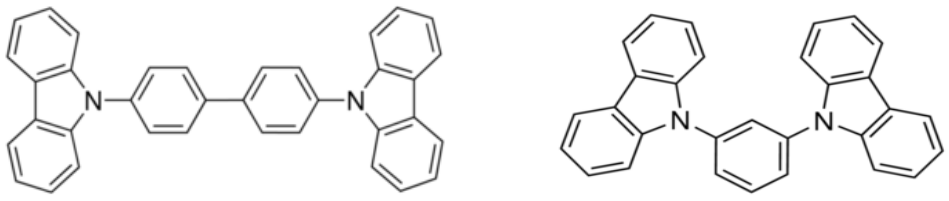
Şekil 2.7. Yaygın olarak kullanılan elektron iletim materyalleri
(TPBI: 1,3,5-tris(N-fenilbenzimidazol-2-il)benzen; BCP: batokupren)

Bu zamana kadar, OLED aygıtlarında yaygın olarak kullanılan elektron ileten ve konuk emisyon materyal hâlâ AIq3'dir. Çünkü AIq3 ince filmlere evapore edildiğinde termal ve morfolojik olarak kararlıdır, kolay sentezlenir ve saflaştırılır, moleküler olarak eksipleks oluşumunu engellemek için biçimlendirilmiştir ve yeşil floresans kaynağıdır. Özellikle AIq3 içerisine enjekte olan boşluk taşıyıcılarını tuzaklamak için boşluk engelleyicinin yardımı ile veya çalışma voltajını düşürmek için elektron enjeksiyonuna yardım eden lityum veya diğer alkali metaller ile katkılanabilmesi gibi özelliklerinden dolayı AIq3 hâlâ OLED aygıtların en güçlü elektron iletim destek tabakalarından biridir. Yapısal değişiklerle AIq3'nin kuantum verimini, termal kararlıklığını ve ince film morfolojisini geliştirmeye yönelik girişimler de yapılmıştır. Tris(5-hidroksimetil-8-kinolinolato)alüminyum (AlOq) vakum ortamında kaplanarak AIq3'den daha homojen amorf ince filmi oluşturmuş ve aygıt [ITO/PVK/AlOq/Al] konfigürasyonu ile daha iyi

verimde yeşil ışık yaymıştır. Bu gelişmeler AIOq ince filmi içerisinde süper moleküler yapılar oluşumuna yol açabilen moleküller arası hidrojen bağlarından dolayı kinolinin C-5 pozisyonuna eklenen hidroksimetil gruplarına atfedilmiştir (Hung ve Chen, 2002).

2.3.5. Emisyon materyalleri

ETL ve HTL (boşluk iletim tabakası) arasında bulunan bu tabaka genellikle emisyon tabakası olarak bilinmektedir. Emisyon tabakası (EML); yüksek verimli, uzun ömürlü ve çeşitli renkler sunan organik moleküller veya polimerlerden yapılmış olabilir (Kalyani ve Dhoble, 2012). Aslında, uzun ömüre sahip aygıtlar elde etmek için EML materyalleri yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahip olmalıdır. İstenen renge bağlı olarak, enerji boşluğu HOMO ve LUMO arasında olan, öyle ki elekron-boşluk birleşmesi sırasında enerji yayan, istenilen dalgaboyu içerisinde olacak materyaller seçilebilir. OLED aygıtlarında emisyon tabakası konuk ve katkı maddelerinden oluşmaktadır. Konuk materyaller yük iletir, eksiton oluşmasına izin verir ve ışınım rekombinasyonunu kolaylaştırır. Farklı emisyon renkleri, katkı maddesi olarak uygun floresans veya fosforesans boyalar seçilerek elde edilebilmektedir. Emisyon materyalleri olarak; AIq3 (Şekil 2.2), PPV (Şekil 2.3), 4,4′-Bis(N-karbazolil)-1,1′-bifenil (CBP), 1,3-bis(9-karbozil)benzen (mCP) vb leri kullanılabilmektedir (Chandra ve ark., 2014). Şekil 2.8'de CBP ve mCP kimyasallarına ait yapılar görülmektedir.

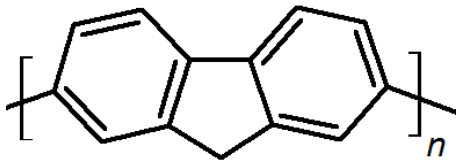


CBP **mCP**

Şekil 2.8. Yaygın olarak kullanılan emisyon materyalleri
(mCP:1,3-bis(9-karbozil)benzen, CBP: 4,4′-Bis(*N*-karbazoil)-1,1′-bifenil)

Emisyon materyallerinin bileşeni organik plastik materyallerden oluşabilir. Bunların arasında en sık kullanılanı polifluorendir. Bu tür yayıcı materyaller floresans ve fosforesans boyalardır. Şekil 2.9'da polifluoren bileşiğinin kimyasal yapısı görülmektedir. Organik yarı iletkenlerde genellikle boşluklar elektronlardan daha hareketlidir. Uyarılmış durumun bozulması; elektronun enerji seviyesinin azalması ile sonuçlanırken, bu azalmayı frekansı görünür bölgede olan radyasyon yayılımı takip

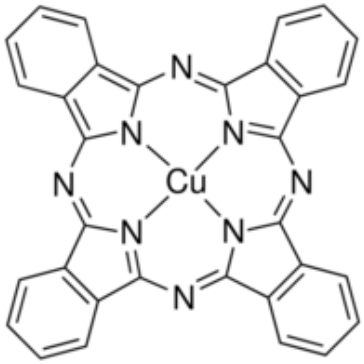
eder. Bu radyasyonun sıklığı materyalin band boşluğuna yani HOMO ve LUMO arasındaki enerji farkına bağlıdır. Üretilen ışığın rengi o işlem için kullanılan organik molekülün çeşitine bağlı olarak değişebilir. Renkli ekranlar elde edebilmek için, bir takım organik tabakalar kullanılır. Işık üretimin başka bir faktörü, yoğunluğudur. OLED aygıtlarına daha fazla akım uygulanırsa, daha parlak ışık gözlenir (Karzazi, 2014).



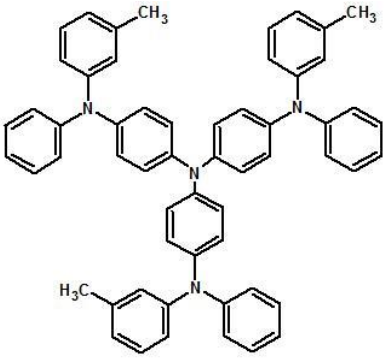
Şekil 2.9. Polifluorenin kimyasal yapısı

2.3.6. Boşluk enjeksiyon tabakası

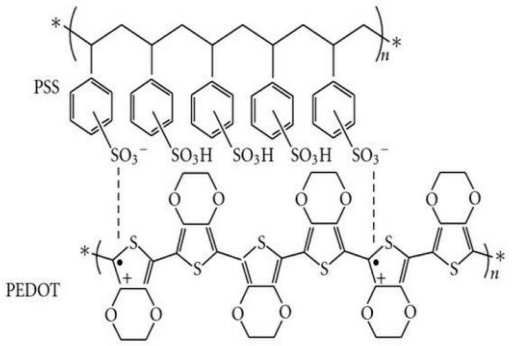
Boşluk enjeksiyon tabakası (HIL), ITO ve HTM arasındaki enerji engelini düşürmek için kullanılmaktadır. Böylelikle yük enjeksiyonu artarken aygıtın güç verimide artmaktadır (Hung ve Chen, 2002). Bu tabaka iletken tabaka olarak adlandırılmaktadır. Yüksek hareketlilik, elektron engelleme kapasitesi ve yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahip materyaller boşluk enjeksiyon tabakası olarak kullanılmaktadır. Boşluk enjeksiyon materyali olarak kullanılabilecek materyallere örnek olarak; m-MTDATA (4,4',4"tris(3-metilfenilamino)trifenilamin), CuPc (bakır fitalosiyanin) ve PEDOT:PSS (Poli(3,4-etilendioksitiyofen):Poli(stirensülfonat)) molekülleri verilebilir. Şekil 2.10'da CuPc, m-MTDATA ve PEDOT:PSS moleküllerine ait kimyasal yapılar görülmektedir.



CuPc



m-MTDATA



PEDOT:PSS

Şekil 2.10. CuPc, m-MTDATA ve PEDOT:PSS moleküllerine ait kimyasal yapılar

Çözelti ortamındaki PEDOT:PSS'in HIL olarak kullanımındaki ana amaç; PEDOT:PSS'in üzerine kaplanan tabakalara iletilen yük enjeksiyonunu yüksek çalışma fonksiyonu sayesinde iyileştirirken pürüzlü ITO'nun pürüzlülüğünü azaltmaktır (Brown ve ark., 1999). PEDOT:PSS gibi polimerik yapıya sahip boşluk enjeksiyon materyallerinin ilavesi aygıtın termal kararlılığının artmasına katkı sağlamaktadır (Hung ve Chen, 2002).

2.3.7. Boşluk iletim materyalleri

Bu tabaka anot veya HIL ile ara yüzeyde küçük enerji bariyeri oluşturmaktadır. Normal olarak, düşük elektron eğilimleri ve yüksek boşluk hareketlilikleri ile birlikte düşük iyonizasyon potansiyeline (Ip) sahip materyaller pozitif yüklü boşluk taşıyıcılarını kabul edip ileterek boşluk iletim materyali olarak işlev görürler (Chandra ve ark., 2014).

Boşluk iletim tabakaları boşlukları iletme ve elektronları engellemede önemli bir rol oynamaktadırlar. Böylelikle elektronların boşluklarla birleşmeden karşı elektrota

ulaşmalarını engellemektedirler (Kalyani ve Dhoble, 2012). HTM olarak kullanılan en yaygın materyaller; TPD (Şekil 2.5), NPB (Şekil 2.5) ve TPAC (Şekil 2.2)'dır (Hung ve Chen, 2002; Duan ve ark., 2010). Son yıllarda; yüksek termal ve elektrokimyasal kararlılığına, boşluk hareketliliğine ve camsı geçiş sıcaklığına sahip, anot-ETL arasındaki enerji engelini düşüren ve daha az kristalleşme davranışına sahip HTM'leri geliştirmek için büyük çabalar sarfedilmiştir (Chandra ve ark., 2014).

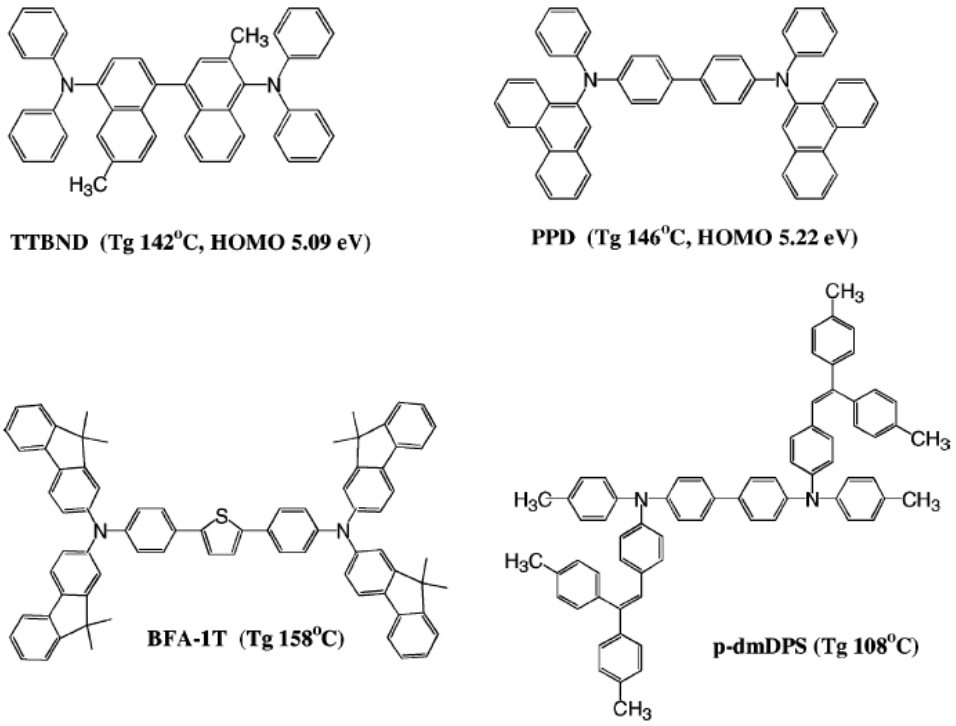
OLED aygıtlarının çalışma kararlılıklarının ve elektrolüminesans verimlerinin artırılması için yapılan çalışmalarda boşluk iletim tabakası olarak "bi fenil" merkez çekirdekli triarilamin yapıları kullanılmıştır. Bu keşiften sonra yeni boşluk iletim materyallerinin çoğu benzer yapılar etrafında geliştirilmiştir. Şimdiye kadar OLED aygıtlarında yaygın olarak kullanılan boşluk iletim materyalleri TPD (Tg~61°C) ve NPB (Tg~98°C) bileşikleridir. NPB bileşiğinin popülerliğinin sebeplerinden biri süblimleşmiş NPB'nin kolayca üretilebilir olmasıdır. Yüksek çalışma sıcaklığında morfolojik kararlılığını etkileyebilecek olan Tg değeri düşük olmasına rağmen üretim kolaylığından dolayı bol miktarda bulunmaktadır. Ancak TPD gibi materyallerin camsı geçiş sıcaklıklarının düşük olması amorf özelliklerini kaybederek kristalleşmelerine yol açmaktadır. Düşük termal kararlılık aygıtın performansı ve aygıtın ömrünü azaltmaktadır (Hung ve Chen, 2002).

Moleküler dizayna yönelik bu yaklaşımlar kabaca bifenil diamin türevleri, yıldız geometrili amorf moleküller, spiro bağlı bifenil diaminler içerisinde kategorize edilebilir (Hung ve Chen, 2002).

2.3.7.1. Bifenil diamin türevleri

Çok tabakalı organiklerin ısıya olan eğilimlerinin, aygıtın kararlılığını önemli ölçüde etkileyen OLED aygıtlarını oluşturan organik tabakalar arasında karşılıklı difüzyona sebep olduğu bulunmuştur. Bu yüzden, HTM'nin Tg'sini artırmak termal olarak daha dayanıklı ekran elde edebilmek için kritik bir öneme sahiptir. Termodinamiği hesaba katarak, Sato pi elektronların sayısını artırarak ve molekülün merkezine ağır parça yerleştirmek suretiyle dönme hareketini azaltarak hangi yüksek Tg materyallerinin elde edilebileceğine dair bir moleküler tasarım prensibi önermiştir. Şekil 2.11'de özellikle Tg (°C) ve Ip (eV) değerlerine ilişkin bifenil diaminli HTM'lerin çeşitli yapıları karşılaştırma amaçlı gösterilmektedir. NPB'nin bir diğer varyasyonu, CuPc'nin

ITO/CuPc (10 nm)/HTM (50 nm)/Alq3 (50 nm)/LiF/Al konfigürasyonuna sahip bir aygıtta boşluk enjeksiyon tabakası olarak kullanıldığı durumlarda aygıtın Tg değeri 108 °C'ye artmış, parlaklık değeri daha yüksek seviyelere ulaşmış ve I-V karakteristiğinin geliştiği gözlenmiştir (Hung ve Chen, 2002).



Şekil 2.11. Bifenildiamin türevleri

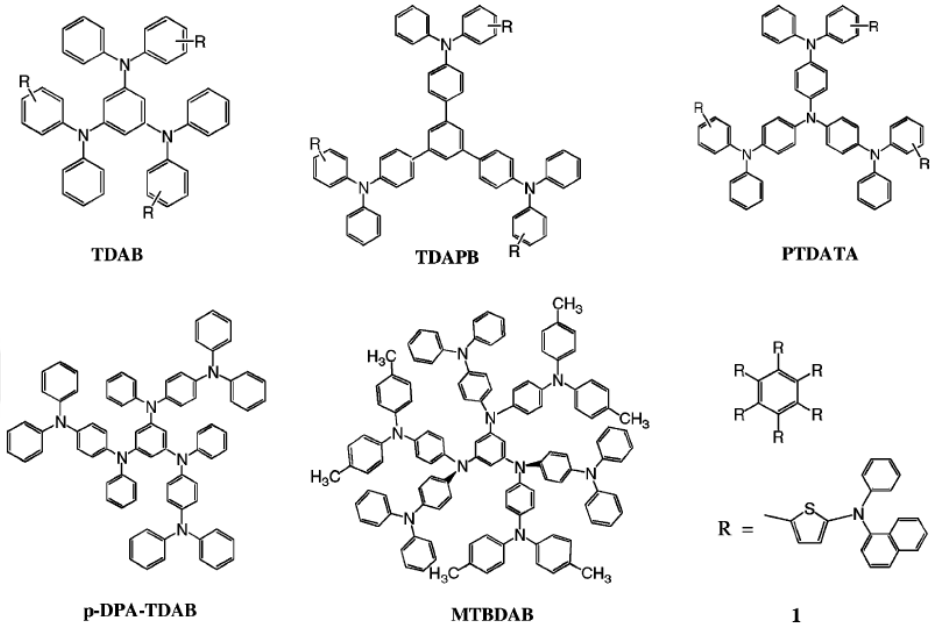
2.3.7.2. Yıldız geometrili amorf moleküller

Shirota'nın önerdiği amorf molekül maddelerinin tasarlanmasındaki prensipler şu şekildedir:

- ✓ Düzlemsel olmayan molekül yapısıyla beraber konformerlerin sayısını artırmak,
- ✓ Camın dayanıklılığını sağlamak ve muhafaza etmek için molekül alanını genişletmek amacıyla hacimli ve ağır sübstitüentleri yapıya ilave etmek,
- ✓ Katı bir parçayı veya moleküller arası bir hidrojen bağını düzlemsel olmayan moleküllerle bağlantılandırarak ve moleküler ağırlığı artırarak Tg yi yükseltmek.

Bu prensiplere bağlı olarak; Şekil 2.12'de Shirota'nın laboratuvarında sentezlenen çeşitli moleküllerin genel yapıları gösterilmektedir. Bu durum, amorf p-

DPA-TDAB ve MTBDAB camları Tg değerlerinin üzerinde ısınmalarına rağmen kristalleşme eğilimi göstermeyip oldukça sağlam kalmalarına rağmen, p-MTDAB camının birkaç ayda kristalleşme eğilimi göstermesi ile örneklendirilebilir (Hung ve Chen, 2002).



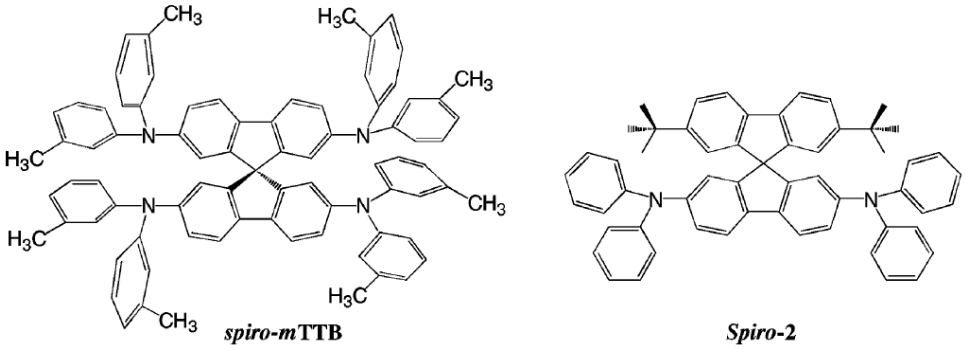
Şekil 2.12. Yıldız geometrili amorf moleküller

2.3.7.3. Spiro bağlı moleküller

Amorf boşluk iletim materyallerinin (AHTM) termal dayanıklılıklarının geliştirilmesi ve camsı geçiş sıcaklıklarının artışı kavramı 90 derece moleküler yapıdaki bir spiro merkezi aracılığıyla Salbeck ve arkadaşları tarafından ortaya atılmıştır. Şekil 2.13'te gösterilen spiro-mTTB gibi spiro bağlı HTM'ler boşluk hareketliliğini yükseltmiş ve spiro olmayan analoglara kıyasen aygıtın EL performansını artırmıştır (Hung ve Chen, 2002).

Yüksek Tg'li (122 °C) simetrik olmayan bir spiro bileşiği (spiro 2), 2,7-bis(difenilamino)-9-fluoren ile 2-lityo-4,4'-di(t-butil)bifenilin bileşiklerin bağlanması ve bunu takip eden, alkol üretimi sağlayan, asitle katalize edilmiş spirosilizasyon ile sentezlenebilir. ITO (160 nm)/HTM (60 nm)/Alq3 (60 nm)/LiF (0.5 nm)/Al (150 nm) konfigürasyonuna sahip yapıdaki bir aygıtta spiro2, 6 V'luk gerilim altında 6.1 cd/A ve 3.6 1m/W lik luminesans verimliliğine ve 300 cd/m^2 lik luminesana ulaşmıştır.

Yazarlar EL verimliliğinin artmasını; iki tabakalı aygıtlarda eksipleks oluşumu ortadan kaldırmada etkili olan, düzlemsel olmayan kararlı yapıya ve sterik engele dayandırmaktadırlar (Hung ve Chen, 2002).



Şekil 2.13. Spiro bağlı boşluk iletim materyalleri

2.4. Organik Işık Yayan Diyotların Üretim Teknikleri

OLED aygıt üretiminin ana kısmı yüzeye organik tabakaların uygulanmasıdır. OLED aygıtlarının üretim metodları temelinde yaş ve kuru metodlar olarak sınıflandırılabilirler (Chandra ve ark., 2014). En yaygın OLED üretim metodları; vakumda buharlaştırma tekniği, döndürerek kaplama tekniği, mürekkep püskürtme tekniği, neşter kaplama tekniği, makaradan makaraya (Roll to roll) prosesidir. Bu teknikler arasında OLED aygıt üretiminde yaygın olarak kullanılan metodlar; vakumda buharlaştırma tekniği ve döndürerek kaplama teknikleridir (Islam ve ark., 2013).

Küçük moleküllü emisyon materyalleri vakumda buharlaştırma tekniği ile yüzeye ince film olarak kaplanır. Bu üretim prosesi; her bir katmanın yük iletimi, yük enjeksiyonu, eksiton oluşumunu engelleme, ışık emisyonu gibi belirli amaçlar için optimize edildiği çok tabakalı OLED aygıtlarının oluşturulmasında büyük kolaylık sağlamaktadır (Rehmann ve ark., 2007). Yüksek kontrol edilebilir özelliğe sahip bu yöntem ile homojen ve istenilen kalınlıkta ince film oluşturulmasına karşın bu yöntemin birincil dezavantajları geniş alanlar üzerindeki uygulama zorluğu ve vakum sistemi içerdiği için maliyetinin yüksek olmasıdır (Rehmann ve ark., 2007; Karzazi, 2014). Bu sebeplerden ötürü; döndürerek kaplama, neşter kaplama ve mürekkep püskürtmeli teknikleri gibi çözelti temelli kaplama metodları çözünebilir küçük moleküller ve polimerlerin kaplanması için daha çok tercih edilen yöntemlerdir (Rehmann ve ark.,

2007; So ve ark., 2007). Döndürerek kaplama yönteminin gerçekleştirilebilmesi için kaplanan tabakaların daha önce kaplanmış tabakanın ya da üzerine kaplanılacak tabakanın çözücüsünde çözünmemesi gerekmektedir (Wetzelaer ve ark., 2011). Polimerik malzemeler geniş yüzeyler üzerinde uygulama kolaylıkları ve daha mükemmel film oluşturma özelliklerinden ötürü döndürerek kaplama yöntemi ile ince film olarak kaplanırlar.

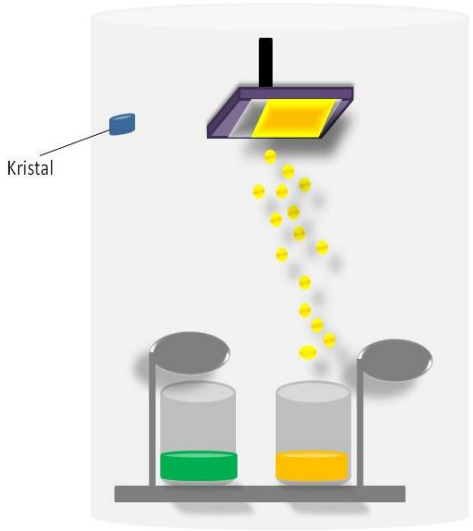
2.4.1. Vakumda buharlaştırma tekniği

Farklı yüzeyler üzerine çeşitli materyallerin ince filmlerini kaplamak için kullanılan vakumda kaplama tekniklerinin bir grubudur (Islam ve ark., 2013). Küçük moleküllerin depolanması için yaygın olarak kullanılan bu teknik, ince film olarak kaplanacak malzemenin buharının oluşumuna dayanmaktadır. Küçük moleküllerin ısısal buhar biriktirmesi cam yüzey üzerinde gerçekleştirilir (Islam ve ark., 2013; Karzazi, 2014). Fiziksel buhar biriktirme için sık kullanılan iki teknik vardır; katı halde bulunan materyal, ya buharlaşana kadar ısıtılır (termal buharlaştırma) ya iyonlar tarafından yüzeye püskürtülür. Isıya dayalı buharlaştırıcı, materyali eritmek için bir elektrik dirençli ısıtıcı kullanır ve buhar basıncı artar (Islam ve ark., 2013). Vakum odasında (10^{-5} ve 10-^{7}torr) organik moleküller yavaş biçimde ısıtılarak buharlaştırılır ve soğuyan yüzeyler üzerine ince film olarak yoğunlaşmaları sağlanır. Isıtma metodunun karmaşık olması ve kaplama için gerekli olan parametrelerin son derece hassas uygulanması gerektiğinden, bu metot diğer işleme tekniklerine kıyasen daha pahalı ve geniş alan aygıtları için daha sınırlıdır (Karzazi, 2014). Bu dezavantajlarının aksine, ince film oluşturması istenilen her bir tabakanın kontrollü bir şekilde yüzeye kaplanması ile istenilen kalınlıkta filmler elde edilebilmektedir. Vakum buharlaştırma tekniğinde ince film oluşturması istenilen materyaller için çeşitli maskelerde bulunmaktadır.

Bunun yanı sıra, e-beam buharlaştırma yöntemide kullanılır. e-beam buharlaştırıcı; materyalin ufak bir noktasını kaynatmak için bir elektrik tabancasından, yüksek enerjili ışını ateşler (Islam ve ark., 2013). Diğer metot ise yüksek vakum şartları altında gerçekleştirilen püskürtmedir. Burada partikül kaynağı olan plazma, hedefe çarpmak için kullanılır. Püskürtme; enerjisi yüksek iyonlar aracılığıyla materyalin bombardımanından dolayı, katı hedef materyalindeki atomların gaz fazına püskürtülmesi vasıtasıyla oluşan fiziksel bir prosestir. Püskürtülen prosesler için iyonlar püskürtme ekipmanına uyarılmış plazma tarafından tedarik edilir. (Islam ve ark., 2013).

Vakumda buharlaştırma tekniği polimer ince filmlerini oluşturmak için uygun metot değildir. Ancak polimer tabanlı aygıtların aksine vakumda buharlaştırma tekniği; kontrollü, homojen film ve oldukça kompleks çok tabakalı yapıların oluşturulmasına olanak sağlamaktadır. Küçük moleküllerle oluşturulan OLED aygıtların yüksek verim göstermelerinin ana nedeni; farklı yük taşıyıcıların ve yük engelleme tabakalarının oluşturulmasına olanak sağlayan tabaka tasarımındaki bu yüksek esnekliktir (Karzazi, 2014).

Şekil 2.14'te vakumda buharlaştırma tekniğine ait basit düzenek görülmektedir.



Şekil 2.14. Vakumda buharlaştırma tekniği

2.4.2. Döndürerek kaplama tekniği

Küçük moleküllerle oluşturulan OLED aygıtları ile polimerik materyaller kullanılarak oluşturulan OLED aygıtlarında organik tabakalar vakumda kaplama tekniğine göre maliyeti daha az olan döndürerek kaplama metoduyla kaplanabilmektedir. Polimerik materyallerin kullanıldığı OLED aygıtlarında vakumda buharlaştırma tekniğinde polimerik malzemenin bozunma ihtimali yüksek olduğundan, daha çok döndürerek kaplama tekniği kullanılmaktadır. Polimer ışık yayan materyaller kolay çözünebilir olmalarından dolayı ortam koşullarında cam ya da esnek plastik yüzeyler üzerine kolaylıkla kaplanabilmektedir (Kalyani ve Dhoble, 2012). Bunun için ince filmi oluşturulmak istenen organik bileşik uygun bir çözücüde çözdürülmesinin ardından vakum ile sabitlenmiş yüzey üzerine belirli bir hızda, belirli miktar

çözeltisinden ilave edilmektedir. Döndürerek kaplama tekniğinde istenilen kalınlık tam olarak kontrol edilememektedir. Ancak bu teknik, vakumda buharlaştırma tekniğine göre, geniş alan çalışmaları için daha uygun olmakla birlikte maliyet yönünden daha uygundur. Şekil 2.15'de döndürerek kaplama tekniği ve döndürerek kaplama cihazı görülmektedir.



Şekil 2.15. Döndürerek kaplama tekniği ve döndürerek kaplama cihazı

2.5. Organik Işık Yayan Diyotların Çalışma Prensibi

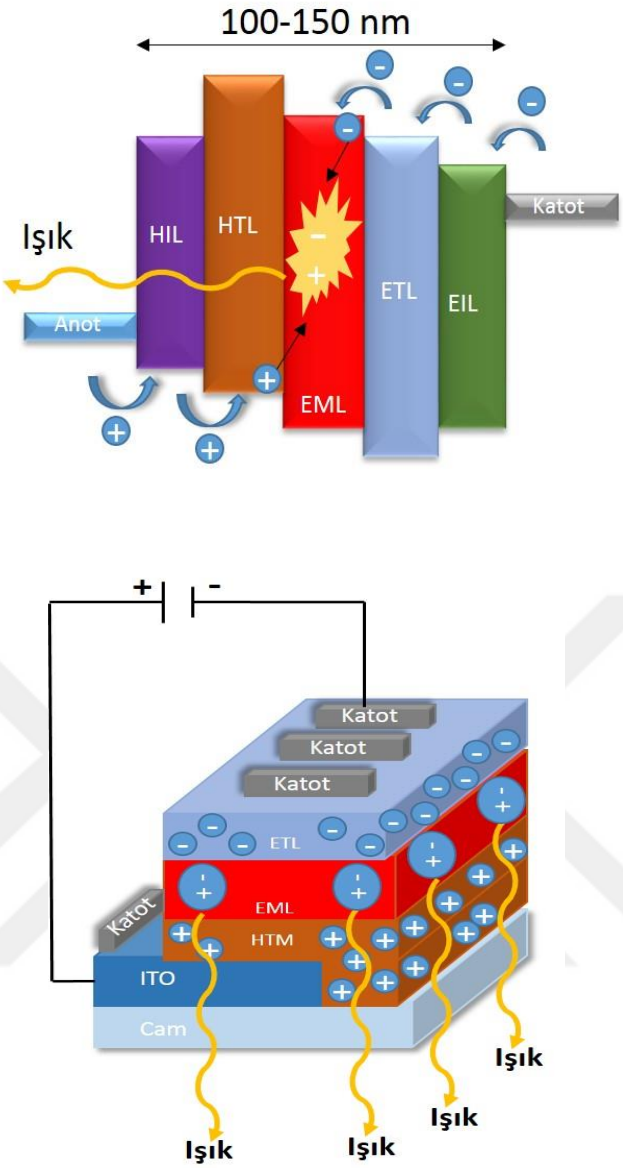
Tipik bir OLED aygıtı; tamamı bir yüzey üzerine kaplanmış anot ve katot elektrotları arasında bulunan organik materyallerden oluşmaktadır. Organik moleküller; π elektronlarının, moleküllerin belirli bir kısmına ya da tamamına delokalize olmasından dolayı elektriksel olarak iletkendirler. Bu materyallerin iletkenlik seviyeleri, yalıtkanlardan iletkenlere doğru değişmektedir. Organik yarıiletkenlerin HOMO ve LUMO seviyeleri inorganik yarıiletkenlerin değerlik ve iletkenlik bandlarıyla benzerlik göstermesine karşın (Islam ve ark., 2013) organik ışık yayan diyotların çalışma prensibi inorganik ışık yayan diyotlardan farklıdır. OLED aygıtlarında ışık emisyonu (elektrolüminesans) beş adım içermektedir; (Ammermann ve ark., 1997; Chandra ve ark., 2014)

- Elektrotlardan yük taşıyıcılarının enjeksiyonu: Elektronlar düşük çalışma fonksiyonuna sahip; Ca, AI gibi metal içeren katottan enjekte edilmektedir. Boşlukların enjeksiyonu geniş boşluğa sahip, ITO gibi saydam ve geçirgen anot tabakasından sağlanmaktadır. Taşıyıcıların enjeksiyonunun verimli bir şekilde gerçekleştirilebilmesi için; düşük HOMO seviyesine sahip boşluk enjeksiyon

tabakası, yüksek LUMO seviyesine sahip elektron enjeksiyon tabakası seçilmelidir.

- Enjekte edilen yük taşıyıcılarının birleşmesi: Singlet eksitonlarının oluşmasına yol açan elektron-boşluk birleşiminin verimliliği, emisyon tabakasına taşıyıcı enjeksiyonundan kaynaklanan elektron-boşluk yoğunluklarının örtüşmesinden ağırlıklı olarak etkilenmektedir.
- Singlet ve triplet eksitonların oluşumu, difüzyonu ve bozunumu: Singlet eksitonların ortalama difüzyon uzunluğu kadar gerçekleştirdikleri göçlerini, ışımalı (radyatif) veya ışımasız (radyatif olmayan) bozunma izlemektedir. Daha yüksek singlet uyarma enerjili iletim tabakalarının içerisine yayıcı tabakaların gömülmesi singlet eksitonların sınırlanmasına yol açar ve ışımasız bozunma yollarını bertaraf eder.

OLED aygıtında elektrotlara gerilim uygulandığı zaman; yükler, elektrik alanının etkisi altında aygıt içerisinde hareket etmeye başlarlar. Elektronlar katottan ayrılırken, boşluklar anottan karşı yöne doğru hareket ederler. Karşı elektrota doğru göç etmeye başlayan pozitif ve negatif yükler (katyon ve anyonların) eksitonların oluştuğu yerde birleşmektedir. Bu olay emisyon tabakasına yakındır. Çünkü organik yarıiletkenlerde boşluklar genellikle elektronlardan daha hareketlidirler. Elektron ve boşlukların birleşmesinin ardından ışık saydam ve geçirgen olan yüzeyden yayılmaktadır (Islam ve ark., 2013). Oluşan ışığın rengi emisyon tabakasında bulunan organik molekülün türüne bağlı olarak değişmektedir. Emisyon rengi temel olarak emisyon tabakasında bulunan organik molekülünün HOMO ve LUMO enerji düzeyleri arasındaki fark ile belirlenir (Kalyani ve Dhoble, 2012). Farklı renkler elde edebilmek için; farklı materyaller ve katkılayıcı maddeler kullanılabilmektedir. Yayılan ışığın yoğunluğu ve parlaklığı uygulanan elektrik akımının miktarına bağlıdır. Şekil 2.16'da OLED aygıtında gerçekleşen ışık emisyonu görülmektedir.



Şekil 2.16. OLED aygıtında gerçekleşen ışık emisyonu

2.6. Organik Işık Yayan Diyotların Avantajları ve Dezavantajları

Organik ışık yayan diyotlarda elde edilen olumlu sonuçlar ticarileştirilmesini yaygınlaştırmıştır. OLED'ler yaygın olarak televizyon, telefon, bilgisayar vs ekranlarında kullanılmaktadır.

OLED'lerin birçok yerde kullanımı ile birlikte çeşitli avantaj ve dezavantajlar gözlemlenmiştir. Bu avantaj ve dezavantajlar (Chandra ve ark., 2014);

2.6.1. Avantajları

i. **Enerji verimliği:** OLED'ler LCD (Sıvı kristal ekran) ve diğer ekranlarla kıyaslandığında daha az enerji tüketmektedir. OLED ekranlarının arka ışık gerektirmemesi taşınabilir aygıtlarda büyük kullanım kolaylığı sağlamaktadır.

ii. **Geniş görüş açısı ve kendinden aydınlatmalı olması:** OLED ekranlara 170°C'ye kadar olan açılarla bakılabilmektedir. Kendinden aydınlatmalı olmaları görüş açısını bu derece artırmakta ve verimli aydınlatma imkanı sunmaktadır.

iii. **Hızlılık:** OLED ekranların yanıt verme zamanı oldukça hızlıdır. LCD ekranlar 1ms-16ms aralığında yanıt verirken OLED'lerde bu süre 0.01ms'den daha azdır. Bu tür avantajlar telefon gibi elde sıklıkla kullanılan aygıtların ekranlarında OLED kullanımını yaygınlaştırmaktadır.

iv. **Dayanıklılık:** OLED'ler diğer agıtlardan daha dayanıklıdır. Kırılma olasılıkları daha azdır.

v. **Esneklik:** OLED'ler esnek plastik yüzeyler üzerinde de oluşturulabilmektedir.

vi. **Düşük maliyet:** OLED maliyeti şuan biraz fazla olsa da LCD veya plazma ekranlarla karşılaştırıldığında maliyeti daha uygundur. Gelecekte daha uygun yüzeylerin ve üretim tekniklerinin kullanımı ile maliyette azalma olacaktır.

vii. **İnce aygıt olması:** OLED'ler 150-200nm kalınlığa sahip yapılardır. Dolayısıyla oldukça ince ve hafif yapılardır. OLED ekranlarda birkaç mm kalınlığa sahiptir.

viii. **Parlaklık ve renk:** Emisyon rengi temel olarak emisyon tabakasında bulunan organik molekülünün HOMO ve LUMO enerji düzeyleri arasındaki fark ile belirlenir. Emisyon materyali değiştirilerek ışığın rengi de değiştirilebilmektedir. OLED aygıtları göz yatıştırıcıdırlar. OLED ekranlar daha iyi kontrasta, parlaklığa ve renk özelliklerine sahip olup iyi görüş tecrübesi sağlamaktadır.

2.6.2. Dezavantajları

i. **Yüksek Oranda Su Eğilimli**: OLED'ler yüksek oranda su geçirmektedir. Su molekülleri OLED aygıtların organik materyallerine zarar vermektedir. Bu yüzden, geliştirilmiş sızdırmazlık işlemleri pratik üretim açısından önemlidir.

ii. **Nem Hassasiyeti:** Nem organik tabakalarla etkileşebilmektedir ve bu durum da OLED aygıtlarında bozunma ve kusurlara neden olmaktadır.

iii. **Kısa Ömür:** Şimdiye kadar OLED'ler için en büyük teknik problem organik materyallerin ömrünün sınırlı olmasıdır.

iv. **Renk Dengesi:** OLED materyaller mavi ışık üretmek için kullanıldığında, mavi ışık çıkışı ışığın diğer renklerine göre nisbeten daha hızlı azalmaktadır. Farklı renk girişlerindeki bu değişkenlik OLED ekranların kullanıldığı durumlarda, renk dengesini değiştirmeye neden olacaktır.

2.7. Fluoren, Karbazol ve Trifenilamin

Tang ve VanSlyke 1987 yılında yüksek lüminesans verimi ve düşük çalışma voltajına sahip ilk OLED aygıtını geliştirmişlerdir. Onlar; anottan emisyon tabakasına boşluk enjeksiyonu için boşluk iletim materyali, elektron iletimi ve ışık emisyonu için emisyon materyalinden oluşan çift tabakalı OLED aygıtını dizayn etmişlerdir. Elektron iletim ve emisyon materyali olarak AIq3, boşluk iletim materyali olarak trifenilamin temelli molekülü kullanan Tang ve VanSlyke'ın bu keşfinden sonra çoğu araştırmacı; boşluk iletim materyallerinin keşfine yönelmiştir (Zhang ve ark., 2004). Birçok araştırmacı kararlı elektrolüminesans aygıtlar üretmek amacıyla termal olarak kararlı materyalleri geliştirmişlerdir. Organik elektrolüminesans aygıtlarında kullanılan materyallerin kararlılığı, özellikle boşluk iletim materyallerinin kararlılığı aygıtın dayanıklılığı açısından önemli bir faktördür. Aygıtın dayanıklılığı, organik bileşik ve elektrot arasındaki enerji engelinden etkilenmektedir (Uekawa ve ark., 1999).

π konjuge küçük moleküller kolay saflaştırılma, yüksek termal ve kimyasal kararlılıkları ve olağanüstü elektronik ve optik özelliklerinden dolayı fotonik, elektronik

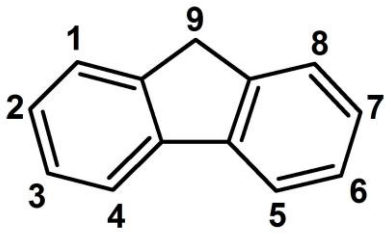
ve optoelektroniklerde kararlı moleküller olarak büyük ilgi görmüştür (Irfan ve ark., 2015). Konjuge sistemler merak uyandırıcı optik özelliklere, fotofiziksel özelliklere ve yüksek potansiyele sahip olmalarından ötürü yaygın olarak organik ışık yayan diyotlar, alan etkili transistörler ve güneş pillerinde materyal olarak kullanılmaktadır (Tomkeviciene ve ark., 2014). Özellikle buhar biriktirme veya kolon kromatogrofi teknikleriyle kolaylıkla saflaştırılabilen ve döndürerek kaplama tekniği ile homojen ince filmi oluşturulabilen düşük molekül ağırlıklı amorf materyaller boşluk iletim materyali olarak ilgi görmüşlerdir (Promarak ve ark., 2006).

Tang ve VanSlyke'ın keşfinden sonra TPD ve NPB gibi triarilamin benzeri bileşikler amorf boşluk iletim materyalleri olarak sentezlenmiş ve geniş uygulama alanı bulmuşlardır. Bu tip materyallerin yük taşıma hareketliliği gibi özelliklerinin yüksek olmasına karşın camsı geçiş sıcaklıklarının düşük olması kolay kristalleşmelerine dolayısıyla aygıtın kararlılığını azaltmaya yol açmıştır (Zhang ve ark., 2004). Bu problemleri çözmek için yüksek termal ve morfolojik kararlılığa sahip boşluk iletim materyalleri sentezlenmiştir. Shirota aygıt çalışması sırasında kaplanan filmlerin morfolojik kararlılığını geliştirmek ve kristalleşme oluşumunu bastırmak için yüksek yük taşıyıcı hareketliliğine sahip bir dizi amin benzeri dendrimerleri geliştirmek için yıldız geometrili molekülleri önermiştir. Shirota ve arkadaşları boşluk iletim materyali olarak düşük iyonlaşma potansiyeline sahip m-MTDATA molekülünü sentezlemişlerdir (Uekawa ve ark., 1999). Bazı spiro bağlı aminler ve oligomer aminlerde termal ve morfolojik kararlılık göstermeleri sebebiyle rapor edilmişlerdir. Tao ve arkadaşları yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahip periferik arilaminli karbazol bileşiklerini sentezlemişlerdir (Zhang ve ark., 2004). (Tg: 120-194 °C)

Yüksek verimli ve uzun ömürlü OLED aygıtlar için; AHTM'lerin yüksek boşluk hareketliliğine, yüksek camsı geçiş sıcaklığına, kararlı amorf hâl, döndürerek kaplama tekniği ile kolaylıkla ince film oluşturma özelliklerine sahip olmaları istenmektedir. Şimdiye kadar periferik diarilamin birimleri, karbazol birimleri, karbazol ve fenilazometin dendron birimleri, bis(4-tert-butilfenil)karbazol birimleri ve spiro(adamantane-2,9-fluorene) merkezi içeren diarilamin birimleri gibi yüksek camsı geçiş sıcaklıklarına sahip AHTM'ler rapor edilmiştir (Promarak ve ark., 2006; Promarak ve ark., 2008).

2.7.1. Fluoren

Fluoren üç aromatik halkanın birbirine kovalent bağ ile bağlandığı polisiklik aromatik hidrokarbondur. İki adet benzen halkası siklopentan halkası ile birleşmiştir. Mor renkli bir floresansa sahip olan fluoren ticari olarak sentezlenmemektedir. Fluoren genellikle naftalin ve antrasen arasında kaynayan kömür katranı distilatından elde edilen renksiz, kristal hâlde siklik bir hidrokarbondur. Suda çözünürlüğü olmayan fluoren yapısı aseton ve eter içerisinde çözünmekte ve erime noktası 111-116°C'dir. Fluoren orto-difenilen-metan olarakta adlandırılmaktadır. Fluoren türevleri; boyalar ve optik parlaklaştırıcı ajanlar için baz malzemelerdir. Işık ve sıcaklık duyarlılığı, ısı direnci, iletkenlik, emitivite, korozyon direnci ve amino gruplarının saptanması gibi yararlı fonksiyonlara sahiptirler. Şekil 2.17'de görüldüğü gibi karbon ve hidrojen atomlarından oluşan fluoren yapısı polar olmayan bir moleküldür.



Şekil 2.17. Fluoren bileşiğine ait kimyasal yapısı

Fluoren türevleri; yüksek floresans verimi ve termal kararlılıklarından dolayı OLED aygıtlarında da aktif ortam olarak kullanılmaktadırlar. Fluoren çeşitli bağlantı topolojilerine yol açarak; 2-, 3-, 6-, 7- ve 9-pozisyonları yoluyla çeşitli fonksiyonelleştirme imkânlarını desteklemektedir. Bu durum fluoren türevlerinin yüksek Tg ile camsı hâl oluşturması eğilimini güçlendirken (Baronas ve ark., 2016), optik, termal ve elektrokimyasal özelliklerinin de değişmesine yol açmaktadır (Promarak ve ark., 2007b). Fluoren türevleri OLED aygıtlarında mavi emisyon materyali olarak kullanılmaktadır.

2.7.2. Karbazol

Yüksek termal kararlılığa ve yüksek iyonlaşma potansiyeline sahip karbazol türevi bileşiklerin boşluk hareketlilikleri, UV bölgede absorpsiyon yapmaları ve mavi

emisyon özellikleri iyi bilinmektedir (Uekawa ve ark., 1999; Baronas ve ark., 2016). Karbazol gruplu bileşikler boşluk iletim özelliklerinin geliştirilmesi ve mavi ışık emisyonu elde etmek için kullanılmıştır (Uekawa ve ark., 1999). Karbazoller eşsiz optik, elektriksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı; OLED aygıtlarında boşluk iletim ve ışık emisyon materyali, fosforesans uygulamalar için konak (host) materiyali ve organik fotokondüktörlerin yapımında işlevsel bir yapı taşı veya sübstitüent olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır.

Karbazol yakın UV bölgede absorpsiyona ve düşük redoks potansiyeline sahiptir. Karbazol ve türevlerinin elektrokimyasal ve spektroskopik özellikleri incelenmiştir. Kimyasal olarak karbazol 3-, 6- veya 9- pozisyonlarından kolaylıkla fonksiyonelleştirilebilir ve diğer moleküler parçalara kovalent olarak bağlanabilir. (24) Organik moleküllere karbazol grubunun ilavesi ile oluşan yeni yapıların camsı hâl dayanıklılıkları ve termal kararlılıkları artmıştır (Promarak ve ark., 2007a; Promarak ve ark., 2007b).

2.7.3. Trifenil amin

TPD ve NPB gibi trifenilamin türevleride iyi boşluk iletim özellikleri göstermiştir.

Fluoren bazlı bileşiklerin çözünürlüğü ve fotolüminesans verimleri OLED aygıtlarında kullanımları için uygun olmasına rağmen bu materyallere yük enjeksiyonunun zor olması OLED aygıtlarında kullanımını sınırlandırmaktadır. Bu dezavantaj HOMO ve LUMO enerji seviyelerini ayarlamak amacıyla fluoren yapılarına farklı dönor ve akseptör yapılar bağlanarak aşılabilmektedir (Irfan ve ark., 2015).

Karbazol türevlerinin ve trifenilamin türevlerinin fluoren gruplarına bağlanması ile oluşan kombinasyonunun iyi boşluk iletim özellikleri göstermelerinin yanı sıra geliştirilmiş termal ve morfolojik özellikler göstermeleri beklenmektedir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu bölümde çalışmada kullanılan materyal ve yöntemler hakkında bilgiler verilmiştir.

3.1. Materyal

Bu bölümde, fluoren merkezli trimer yapıların sentezi için gerekli kimyasal materyaller, temin edildikleri firmalar ve OLED aygıt yapımında kullanılan kimyasal materyaller ile temin edildikleri firmalar listelenmiştir.

3.1.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan materyaller

AE1-K, AE1-TPA, AE2-K, AE2-TPA, AE3-K ve AE3-TPA organik bileşiklerinin sentezinde kullanılan başlangıç maddeleri; 9,9-dihekzil-2,7-dibromo fluoren, 9,9- bis(2-etilhekzil)- 2,7-dibromo fluoren ve 9,9-didodecyl-2,7-dibromo fluoren kimyasalları ve L1, MC2 organik bileşiklerinin sentezinde kullanılan başlangıç maddeleri; [4-(9H-karbazol-9-il)fenil]boronik asit, 2,7-dibromo-9H-fluoren TCI firmasından temin edilmiştir. Suzuki coupling reaksiyonu için gerekli olan aril boranik asit yapılı kimyasal malzemeler; 9H-karbazol-9-(4-fenil) boronik asit pinakol ester Sigma-Aldrich firmasından, 4-(Difenilamino) fenil boronik asit pinakol ester Abcr firmasından temin edilmiştir. Boşluk iletim malzemelerinin sentezi için gerekli olan; 1-2dimetoksietan, potasyum karbonat (K_2CO_3), 1,4-butansülton ve sodyum hidrür Sigma-Aldrich firmasından, reaksiyonlarda katalizör kaynağı olarak kullanılan 1-1'- Bis (difenilfosfino) ferrosen paladyum (II) diklorür diklorometan (Pd (dppf)Cl_2) TCI firmasından temin edilmiştir. Belirtilen kimyasallar herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan alındıkları gibi kullanılmıştır.

Sentezlenen bileşiklerin karakterizasyon ve saflaştırma işlemlerinde, organik ışık yayan diyotlarda film oluşturmak için kullanılan materyalleri çözmek ve film oluşturmak için kullanılan aktif tabakalarda yapılan yıkama işlemleri için kullanılan çözücüler; hekzan, diklorometan, klorbenzen, tetrahidrofuran, diklorobenzen, toluen ve asetonitril Merck firmasından temin edilmiştir. Karakterizasyon ve saflaştırma basamaklarında kullanılan çözücüler damıtılarak kullanılmıştır.

İnce tabaka kromatografisinde (TLC) tabaka olarak kullanılan Silica gel 60 F254 (105554) Merck firmasından ve döngüsel voltametride destek elektrolit olarak kullanılan tetra-n-bütilamonyum tetrafluoroborat (Bu_4NBF_4) Fluka firmasından temin edilmiştir.

OLED aygıt yapımında; altlık ve anot tabakası olarak ITO (Kintec), boşluk enjeksiyon materyali olarak iletken polimer PEDOT:PSS (Heraeus, Clevios P VP AI 4083), emisyon materyali olarak AIq3 ve katot olarak AI (Alfa Aesar, % 99,999) herhangi bir saflaştırma yapılmadan alındıkları gibi kullanılmıştır.

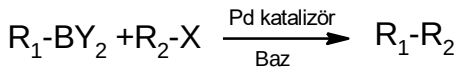
3.2. Yöntem

Bu bölümde, fluoren merkezli trimer yapıların sentez yöntemi anlatılarak sentez basamakları açıklanmıştır.

3.2.1. Sentez yöntemi

AE1-K, AE1-TPA, AE2-K, AE2-TPA, AE3-K, AE3-TPA, MC2 ve L1 molekülleri Suzuki Miyaura metodu kullanılarak sentezlenmiştir.

Suzuki coupling reaksiyonu olarakta bilinen Suzuki Miyaura yöntemi kimya alanında oldukça önemli olan cross-coupling reaksiyonlarındandır. Karbon-karbon bağı oluşturmakta oldukça etkili bir yöntemdir. En karmaşık molekül yapılarını içeren birçok karbon molekülünün sentezinde yoğun şekilde kullanılmıştır. Bu yöntem; aril ya da vinil boronik asit ile aril ya da vinil halojen tuzları arasında Palladyum (0) kompleksleri katalizörlüğünde gerçekleşmektedir. Palladyum katalizli Suzuki cross-coupling reaksiyonlar karbon-karbon bağı oluşturmakta en güçlü ve en uygun metotlar arasındadır. Karbon-karbon bağı oluşturmakta etkili olan bu yöntem konjuge olefin, stiren ve sübstitüe bifenil vs yapılarını elde etmek amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Suzuki coupling yöntemine ait genel şema Şekil 3.1'de verilmiştir.

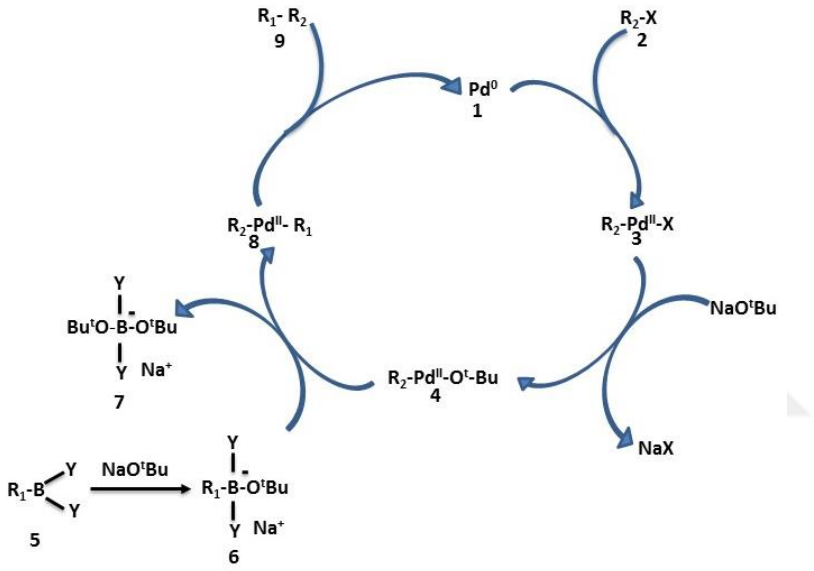


Şekil 3.1. Suzuki coupling reaksiyonuna ait genel şema

Bu tez kapsamında fluoren merkezine karbazol, trifenilamin ve benzonitril grupları Suzuki–Miyaura yöntemiyle bağlanmıştır.

3.2.1.1. Suzuki-Miyaura reaksiyonunun mekanizması

Suzuki reaksiyonu için temel ve en basit mekanizma, bir katalizör olarak Palladyum kullanılarak incelenebilir. Organopalladyum türleri (3) oluşturmak için ilk adım alkil halojenür ile yükseltgenmiş palladyumun reaksiyona girmesidir. Oluşan yapıya bir baz ilavesi ile ara ürün (4) oluşmaktadır. Ara ürün, boronat kompleksi (6) ile transmetalasyon işlemi aracılığıyla organometalik kompleksi (8) oluşturmaktadır. Şekil 3.2'de Suzuki coupling reaksiyonun mekanizması verilmiştir.



Şekil 3.2. Suzuki coupling reaksiyon mekanizması

Suzuki-Miyaura yöntemi ile sentezlenen boşluk iletim malzemeleri

Sekiz adet organik bileşik Suzuki Miyaura metodu ile sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin isimleri ve moleküler yapıları (Şekil 3.3) aşağıda gösterilmiştir.

•9,9'-[(9,9-dihekzil-9H-fluoren-2,7-diil)bis(4,1-fenilen)]bis-9H-karbazol (AE1-K)

• 4,4'-(9,9-dihekzil-9H-fluoren-2,7-diil)bis(N,N-difenilanilin) (AE1-TPA)

•9,9'-[[9,9-bis(2-etilhekzil)-9H-fluoren-2,7-diil]bis(4,1-fenilen)]bis-9H-karbazol (AE2-K)

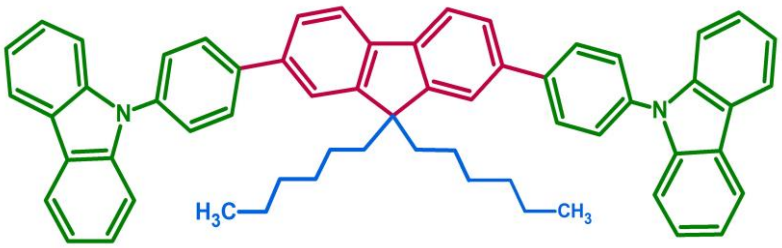
•4,4'-[9,9-bis(2- etilhekzil)-9H-fluoren-2,7-diil]bis(N,N- difenilanilin) (AE2-TPA)

•9,9'-[(9,9-dioktil-9H-fluoren-2,7-diil)bis(4,1-fenilen)]bis-9H karbazol (AE3-K)

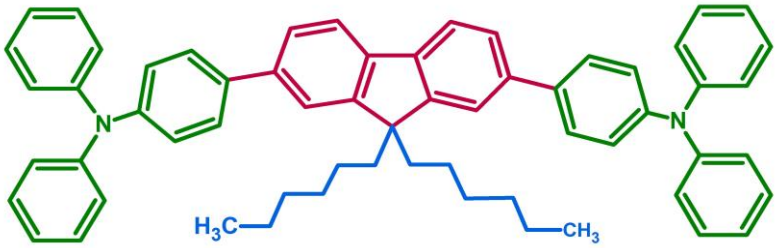
• 4,4'-(9,9-dioktil-9H-fluoren-2,7-diil)bis(N,N- difenilanilin) (AE3-TPA)

•4,4'-(2,7-bis[4-(9H-karbazol-9-il)fenil]-9H-fluoren-9,9-diil)dibütan-1 sülfonik asit tuzu (L1)

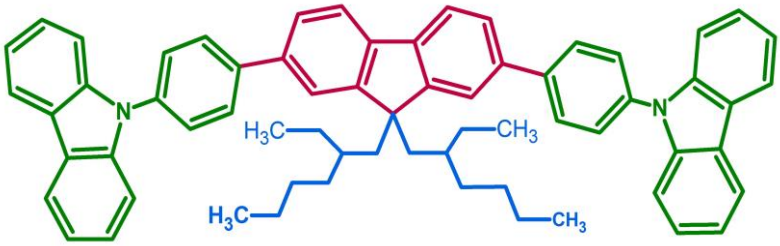
•4-[2-(4-siyanofenil)-7-(4-isosiyanofenil)-9H-fluoren-9-il]butan-1-sülfonik asit tuzu (MC2)



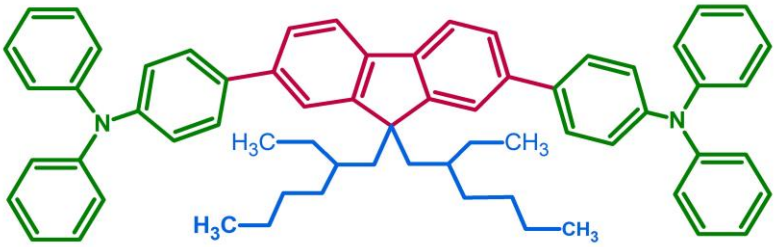
AE1-K



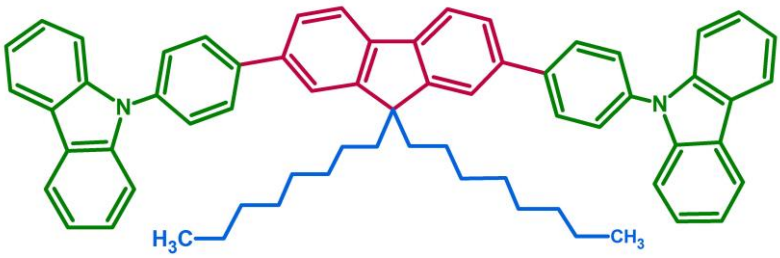
AE1-TPA



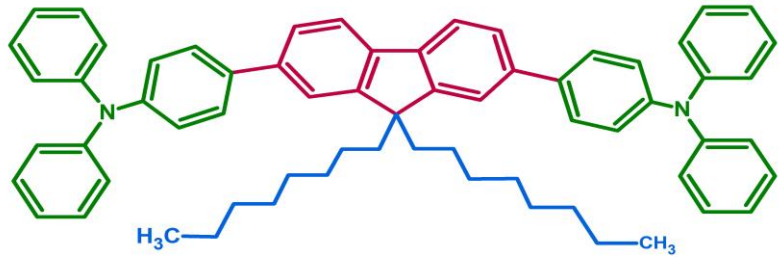
AE2-K



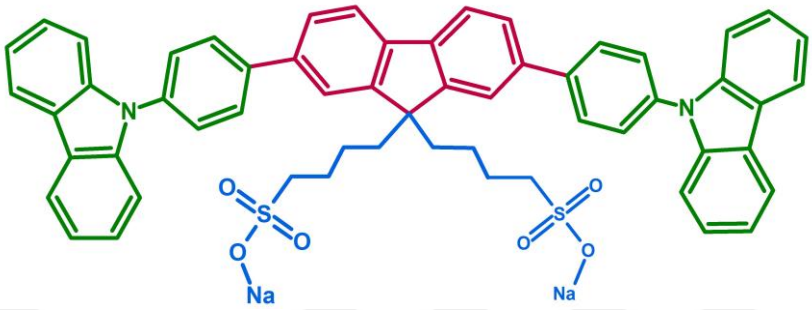
AE2-TPA



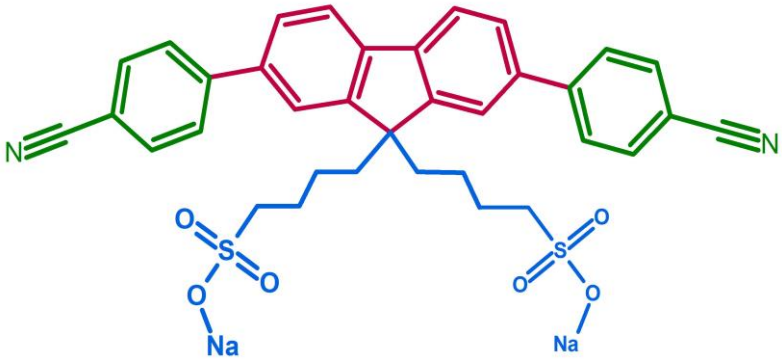
AE3-K



AE3-TPA



L1



MC2

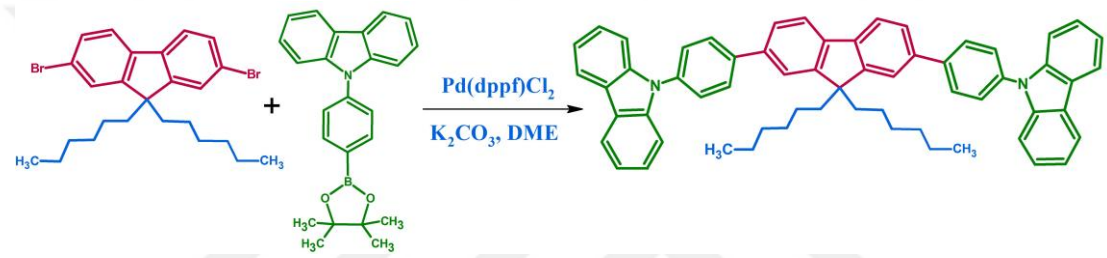
Şekil 3.3. AE1-K, AE1-TPA, AE2-K, AE2-TPA, AE3-K, AE3-TPA, L1 ve MC2 moleküllerine ait kimyasal yapılar

3.2.1.1. 9,9'-[(9,9-dihekzil-9H-fluoren-2,7-diil)bis(4,1-fenilen)]bis-9H-karbazol bileşiğinin sentezi (AE1-K)

100 ml'lik schlenk içerisine sırasıyla; 9,9-dihekzil-2,7-dibromo fluoren (0.83mmol; 400mg), 9H-Karbazol-9-(4-fenil) boronik asit pinakol ester (2mmol; 740mg) konularak N_2 ortamında gaza doyurma işlemi gerçekleştirildi. Sistem gaza doyurulduktan sonra schlenk içerisine $Pd(dppf)Cl_2$ katalizörü (0,083mmol; 68mg) ve K_2CO_3 (1M; 5ml) çözeltisinden ilave edildi. Reaksiyon kabı, 90 °C'ye gelen yağ banyosu içerisine alındı ve yağ banyosunda belirli ısıya gelen reaksiyon kabının içerisine 20 ml 1,2-dimetoksietan çözücüsü ilave edildi. Reaksiyon bir gece karışmaya bırakıldı. Reaksiyon TLC ile kontrol edilerek sonlandırıldı. Yağ banyosundan

uzaklaştırılıp oda sıcaklığına erişen reaksiyon diklorometan-su ortamında ekstrakte edildi. Ekstrakte işleminin ardından organik faz döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Elde edilen katı çökeltinin kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırılmasının ardından ^{1}H NMR ve ^{13}C NMR analizleri ile saflık kontrolleri yapıldı. ^{1}H NMR (400 MHz CDCl3): δ(ppm) 8.17 (d, 4H), 7.91 (d, 4H), 7.65 (d, 2H), 7.69 (m, 8H), 7.49 (d, 4H), 7.43 (t, 4H), 7.31 (t, 4H), 2.11 (t, 4H), 1.13 (m, 16H), 0.77 (t, 6H). ^{13}C NMR (400 MHz CDCl3): δ(ppm) 152.01, 140.89, 140.63, 140.35, 139.24, 136.75, 128.64, 127.36, 126.16, 125.91, 123.46, 121.47, 120.37, 120.31, 120.00, 109.76, 55.47, 40.58, 31.54, 29.78, 23.91, 22.63, 13.95.

Şekil 3.4'te AE1-K molekülüne ait sentez şeması görülmektedir.



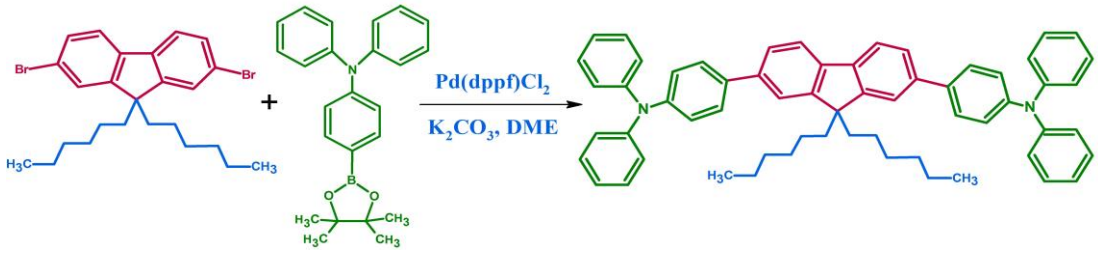
Şekil 3.4. AE1-K molekülüne ait sentez şeması

3.2.1.2. 4,4'-(9,9-dihekzil-9H-fluoren-2,7-diil)bis(N,N-difenilanilin) bileşiğinin sentezi (AE1-TPA)

100 ml'lik schlenk içerisine sırasıyla; 9,9-dihekzil-2,7-dibromo fluoren (0,83mmol; 400mg), 4-(Difenilamino) fenil boronik asit pinakol ester (2mmol; 744mg) konularak N_2 ortamında gaza doyurma işlemi gerçekleştirildi. Sistem gaza doyurulduktan sonra schlenk içerisine Pd(dppf)Cl_2 katalizörü (0,083mmol; 68mg) ve K_2CO_3 (1M; 5ml) çözeltisinden ilave edildi. Reaksiyon kabı, 90 °C'ye gelen yağ banyosu içerisine alındı ve yağ banyosunda belirli ısıya gelen reaksiyon kabının içerisine 20 ml 1,2-dimetoksietan ilave edildi. Reaksiyon bir gece karışmaya bırakıldı. Reaksiyon TLC ile kontrol edilerek sonlandırıldı. Yağ banyosundan uzaklaştırılıp oda sıcaklığına erişen reaksiyon diklorometan-su ortamında ekstrakte edildi. Ekstrakte işleminin ardından organik faz döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Elde edilen katı çökeltinin kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırılmasının ardından ^{1}H NMR ve ^{13}C NMR analizleri ile saflık kontrolleri yapıldı. ^{1}H NMR (400 MHz CDCl3): δ(ppm) 7.73 (d, 4H), 7.57 (m, 8H), 7.28 (m, 9H), 7.17 (m, 9H), 7.04 (t, 4H), 2.02 (t, 4H), 1.06 (m,

16H), 0.75 (t, 6H). ^{13}C NMR (400 MHz CDCl3): δ(ppm) 151.58, 147.61, 146.93, 139.77, 139.27, 135.66, 129.25, 127.75, 125.49, 124.42, 124.00, 122.87, 120.88, 119.85, 55.25, 40.58, 31.55, 29.71, 23.77, 22.57, 13.98.

Şekil 3.5'te AE1-TPA molekülüne ait sentez şeması görülmektedir.

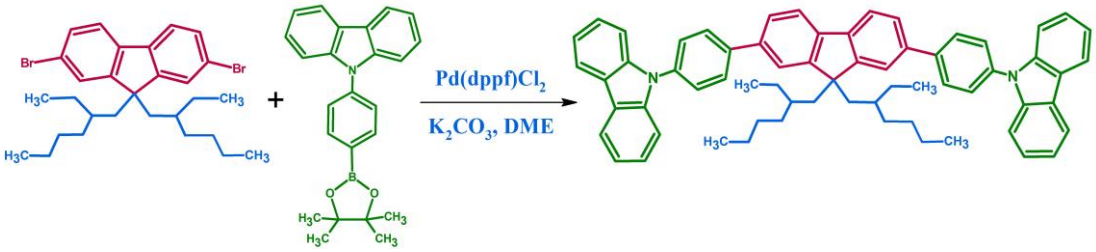


Şekil 3.5. AE1-TPA molekülüne ait sentez şeması

3.2.1.3. 9,9'-[[9,9-bis(2-etilhekzil)-9H-fluoren-2,7-diil]bis(4,1-fenilen)]bis-9H-karbazol bileşiğinin sentezi (AE2-K)

100 ml'lik schlenk içerisine sırasıyla 9,9- bis(2-etilhekzil)- 2,7-dibromo fluoren (0.78mmol; 400mg), 9H-Karbazol-9-(4-fenil) boronik asit pinakol ester (1,875mmol; 694mg) konularak N_2 ortamında gaza doyurma işlemi gerçekleştirildi. Sistem gaza doyurulduktan sonra schlenk içerisine Pd(dppf)Cl_2 katalizörü (0,08mmol; 66mg) ve K_2CO_3 (1M; 5ml) çözeltisinden ilave edildi. Reaksiyon kabı, 90 °C'ye gelen yağ banyosu içerisine alındı ve yağ banyosunda belirli ısıya gelen reaksiyon kabının içerisine 20 ml 1,2-dimetoksietan ilave edildi. Reaksiyon bir gece karışmaya bırakıldı. Reaksiyon TLC ile kontrol edilerek sonlandırıldı. Yağ banyosundan uzaklaştırılıp oda sıcaklığına erişen reaksiyon diklorometan-su ortamında ekstrakte edildi. Ekstrakte işleminin ardından organik faz döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Elde edilen katı çökeltinin kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırılmasının ardından ^{1}H NMR ve ^{13}C NMR analizleri ile saflık kontrolleri yapıldı. ^{1}H NMR (400 MHz CDCl3): δ(ppm) 8.18 (d, 4H), 7.67 (t, 4H), 7.73 (d, 2H), 7.68 (m, 8H), 7.51 (d, 4H), 7.43 (t, 4H), 7.31 (t, 4H), 2.04 (d, 4H), 1.14 (m, 18H), 0.63 (t, 12H). ^{13}C NMR (400 MHz CDCl3): δ(ppm) 151.52, 151.47, 140.92, 140.55, 138.66, 136.62, 128.42, 127.34, 125.95, 123.42, 120.33, 119.95, 109.83, 109.74, 55.22, 44.61, 34.86, 33.90, 29.62, 28.32, 27.25, 22.79, 13.94, 10.48.

Şekil 3.6'da AE2-K molekülüne ait sentez şeması görülmektedir.

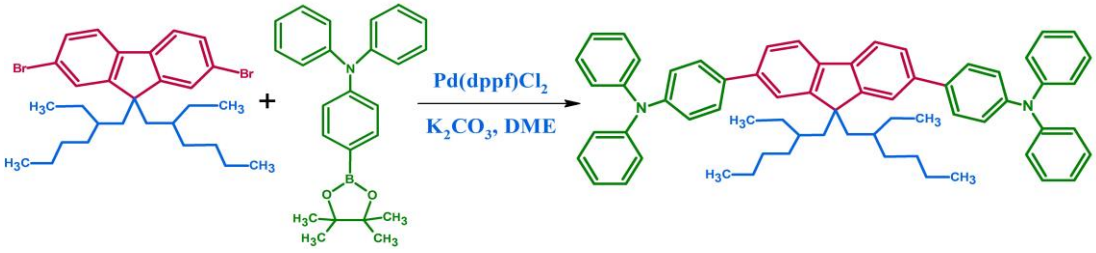


Şekil 3.6. AE2-K molekülüne ait sentez şeması

3.2.1.4. 4,4'-[9,9-bis(2- etilhekzil)-9H-fluoren-2,7-diil]bis(N,N- difenilanilin) bileşiğinin sentezi (AE2-TPA)

100 ml'lik schlenk içerisine sırasıyla 9,9- bis(2-etilhekzil)- 2,7-dibromo fluoren (0,78mmol; 400mg), 4-(Difenilamino) fenil boronik asit pinakol ester (1,875mmol; 698mg) konularak N_2 ortamında gaza doyurma işlemi gerçekleştirildi. Sistem gaza doyurulduktan sonra schlenk içerisine $Pd(dppf)Cl_2$ katalizörü (0,08mmol; 66mg) ve K_2CO_3 (1M; 5ml) çözeltisinden ilave edildi. Reaksiyon kabı, 90 °C'ye gelen yağ banyosu içerisine alındı ve yağ banyosunda belirli ısıya gelen reaksiyon kabının içerisine 20 ml 1,2-dimetoksietan ilave edildi. Reaksiyon bir gece karışmaya bırakıldı. Reaksiyon TLC ile kontrol edilerek sonlandırıldı. Yağ banyosundan uzaklaştırılıp oda sıcaklığına erişen reaksiyon diklorometan-su ortamında ekstrakte edildi. Ekstrakte işleminin ardından organik faz döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Elde edilen katı çökeltinin kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırılmasının ardından ^{1}H NMR ve ^{13}C NMR analizleri ile saflık kontrolleri yapıldı. ^{1}H NMR (400 MHz CDCl3): δ(ppm) 7.72 (d, 4H), 7.53 (m, 8H), 7.28 (m, 8H), 7.28 (m, 9H), 7.15 (d, 9H), 7.03 (t, 4H), 2.05 (t, 4H), 0.86 (m, 18H), 0.53 (t, 12H). ^{13}C NMR (400 MHz CDCl3): δ(ppm) 151.10, 147.74, 147.06, 140.12, 138.98, 129.13, 127.74, 125.52, 124.38, 123.93, 123.04, 122.18, 119.70, 55.08, 44.55, 34.67, 33.77, 29.51, 28.17, 27.04, 22.77, 14.00, 10.44.

Şekil 3.7'de AE2-TPA molekülüne ait sentez şeması görülmektedir.

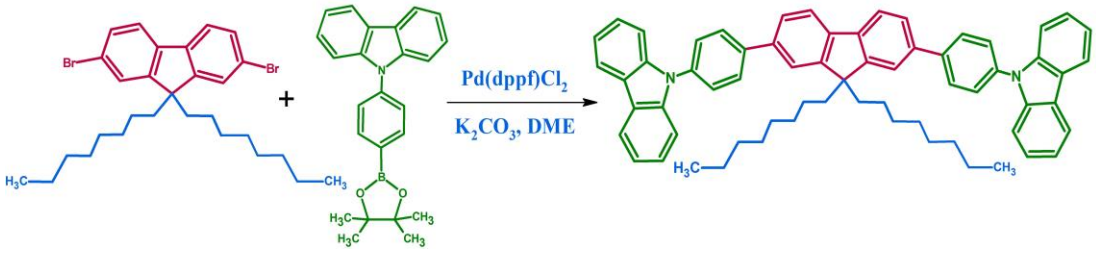


Şekil 3.7. AE2-TPA molekülüne ait sentez şeması

3.2.1.5. 9,9'-[(9,9-dioktil-9H-fluoren-2,7-diil)bis(4,1-fenilen)]bis-9H karbazol bileşiğinin sentezi (AE3-K)

100 ml'lik schlenk içerisine sırasıyla 9,9-didodecyl-2,7-dibromo fluoren (1,4mmol; 700mg), 9H-Karbazol-9-(4-fenil) boronik asit pinakol ester (3,3mmol; 1235mg) konularak N_2 ortamında gaza doyurma işlemi gerçekleştirildi. Sistem gaza doyurulduktan sonra schlenk içerisine $Pd(dppf)Cl_2$ katalizörü (0,14mmol; 114mg) ve K_2CO_3 (1M; 8ml) çözeltisinden ilave edildi. Reaksiyon kabı, 90 °C'ye gelen yağ banyosu içerisine alındı ve yağ banyosunda belirli ısıya gelen reaksiyon içerisine 25 ml 1,2-dimetoksietan ilave edilir. Reaksiyon bir gece karışmaya bırakıldı. Reaksiyon TLC ile kontrol edilerek sonlandırıldı. Oda sıcaklığına erişen reaksiyon diklorometan-su ortamında ekstrakte edildi. Ekstrakte işleminin ardından organik faz döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Elde edilen katı çökeltinin kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırılmasının ardından ^1H NMR ve ^{13}C NMR analizleri ile saflık kontrolleri yapıldı. ^1H NMR (400 MHz CDCl3): δ(ppm) 8.08 (d, 4H), 7.61 (d, 4H), 7.76 (d, 2H), 7.59 (m, 8H), 7.42 (d, 4H), 7.34 (t, 4H), 7.22 (t ,4H), 2.04 (t, 4H), 1.05 (m, 24H), 0.73 (t, 6H). ^{13}C NMR (400 MHz CDCl3): δ(ppm) 152.02, 140.97, 140.56, 140.16, 139.29, 136.73, 128.45, 127.40, 126.13, 124.02, 120.40, 120.18, 110.01, 55.45, 40.39, 31.85, 31.67, 30.07, 29.59, 29.30, 23.91, 22.63.

Şekil 3.8'de AE3-K molekülüne ait sentez şeması görülmektedir.



Şekil 3.8. AE3-K molekülüne ait sentez şeması

3.2.1.6. 4,4'-(9,9-dioktil-9H-fluoren-2,7-diil)bis(N,N- difenilanilin) bileşiğinin sentezi (AE3-TPA)

100 ml'lik schlenk içerisine sırasıyla 9,9-didodecyl-2,7-dibromo fluoren (1,4mmol; 700mg), 4-(Difenilamino) fenil boronik asit pinakol ester (3.3mmol;

1240mg) konularak N_2 ortamında gaza doyurma işlemi gerçekleştirildi. Sistem gaza doyurulduktan sonra schlenk içerisine $Pd(dppf)Cl_2$ katalizörü (0,14mmol; 114mg) ve K_2CO_3 (1M; 8ml) çözeltisinden ilave edildi. Reaksiyon kabı, 90 °C'ye gelen yağ banyosu içerisine alındı ve yağ banyosunda belirli ısıya gelen reaksiyon kabının içerisine 25 ml 1,2-dimetoksietan ilave edildi. Reaksiyon bir gece karışmaya bırakıldı. Reaksiyon TLC ile kontrol edilerek sonlandırıldı. Oda sıcaklığına erişen reaksiyon diklorometan-su ortamında ekstrakte edildi. Ekstrakte işleminin ardından organik faz döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Elde edilen katı çökeltinin kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırılmasının ardından ^1H NMR ve ^{13}C NMR analizleri ile saflık kontrolleri yapıldı. ^1H NMR (400 MHz CDCl3): δ(ppm) 7.65 (d, 2H), 7.46 (m, 8H), 7.17 (m-10), 7.06 (m, 10H), 6.95 (m, 4H), 1.93 (m, 4H), 1.09 (m, 16H), 0.96 (m, 8H), 0.76 (m, 6H). ^{13}C NMR (400 MHz CDCl3): δ(ppm) 151.62, 147.68, 146.89, 139.72, 139.31, 135.72, 129.31, 127.74, 124.32, 124.20, 123.88, 122.86, 120.91, 119.85, 55.12, 40.56, 31.99, 30.05, 29.69, 29.57, 29.54, 29.32, 29.25, 23.81, 22.64.

Şekil 3.9'da AE3-TPA molekülüne ait sentez şeması görülmektedir.



Şekil 3.9. AE3-TPA molekülüne ait sentez şeması

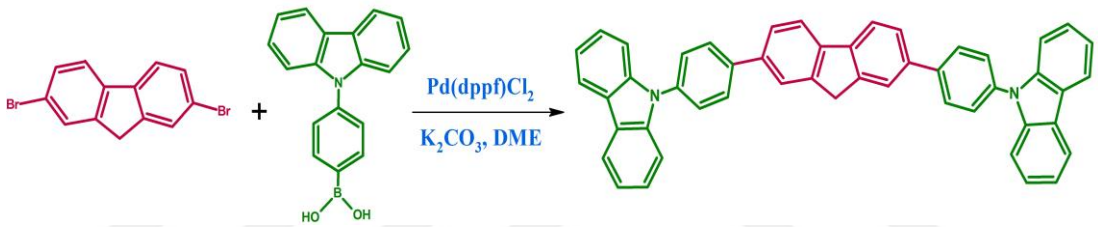
3.2.1.7. 4,4'-(2,7-bis[4-(9H-karbazol-9-il)fenil]-9H-fluoren-9,9-diil)dibütan-1 sülfonik asit tuzu sentezi (L1)

Birinci aşama: 9,9'-[9H-fluoren-2,7-diilbis(4,1-fenilen)]bis-9H-karbazol

100 ml'lik schlenk içerisine sırasıyla 4-(9H-karbazol-9-il)fenil boronik asit (1,45 mmol; 421 mg), 2,7-dibromofluoren (0,66 mmol; 190 mg) konularak N_2 ortamında gaza doyurma işlemi gerçekleştirildi. Sistem gaza doyurulduktan sonra schlenk içerisine $Pd(dppf)Cl_2$ katalizörü (0,06 mmol; 50 mg) ve K_2CO_3 (1M; 3ml) çözeltisinden ilave edildi. Reaksiyon kabı, 90 °C'ye gelen yağ banyosu içerisine alındı ve yağ banyosunda belirli ısıya gelen reaksiyon kabının içerisine 20 ml 1,2-dimetoksietan ilave edildi.

Reaksiyon bir gece karışmaya bırakıldı. Reaksiyon TLC ile kontrol edilerek sonlandırıldı. Oda sıcaklığına erişen reaksiyon diklorometan-su ortamında ekstrakte edildi. Ekstrakte işleminin ardından organik faz döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Elde edilen katı çökeltinin diklorometan:hekzan (1:1) ortamında kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırılmasının ardından ^{1}H NMR ve ^{13}C NMR analizleri ile saflık kontrolleri yapıldı. ^{1}H NMR (400 MHz CDCl3): δ(ppm) 7.65 (d, 2H), 7.46 (m, 8H), 7.17 (m-10), 7.06 (m, 10H), 6.95 (m, 4H), 1.93 (m, 4H), 1.09 (m, 16H), 0.96 (m, 8H), 0.76 (m, 6H). ^{13}C NMR (400 MHz CDCl3): δ(ppm) 151.62, 147.68, 146.89, 139.72, 139.31, 135.72, 129.31, 127.74, 124.32, 124.20, 123.88, 122.86, 120.91, 119.85, 55.12, 40.56, 31.99, 30.05, 29.69, 29.57, 29.54, 29.32, 29.25, 23.81, 22.64.

Şekil 3.10'da 9,9'-[9H-fluoren-2,7-diilbis(4,1-fenilen)]bis-9H-karbazol molekülüne ait sentez şeması görülmektedir.



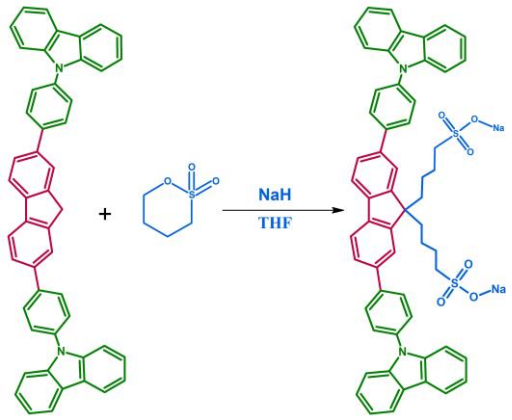
Şekil 3.10. 9,9'-[9H-fluoren-2,7-diilbis(4,1-fenilen)]bis-9H-karbazol molekülüne ait sentez şeması

İkinci aşama:

200 ml'lik balon içerisine kuru tetrahidrofuran (THF) ve 9,9'-[9H-fluoren-2,7-diilbis(4,1-fenilen)]bis-9H-karbazol (1,2 mmol; 200 mg;) eklendikten sonra katı sodyum hidrür (1,3 mmol; 30 mg) yavaş bir şekilde eklendi. Hidrojen gazı çıkışı bittikten sonra reaksiyon oda sıcaklığında yaklaşık 50 dakika karıştırıldı ve ardından ağzı septum ile kapatılan balon içerisine 1,4-bütansülton (1,3 mmol; 180 mg) şırınga ile ilave edildi. Reaksiyon bir gün boyunca oda sıcaklığında karışmaya bırakıldı. Reaksiyon sonunda ortama CH_2Cl_2 ilave edilerek ürün çöktürüldü. Elde edilen katı çökeltinin ^{1}H NMR ve ^{13}C NMR analizleri ile saflık kontrolleri yapıldı ve NMR sonucunda reaksiyonun başarılı şekilde gerçekleştiği görüldü. ^{1}H NMR (400 MHz CDCl3): δ(ppm) 7.65 (d, 2H), 7.46 (m, 8H), 7.17 (m-10), 7.06 (m, 10H), 6.95 (m, 4H), 1.93 (m, 4H), 1.09 (m, 16H), 0.96 (m, 8H), 0.76 (m, 6H). ^{13}C NMR (400 MHz CDCl3): δ(ppm) 151.62, 147.68, 146.89, 139.72, 139.31, 135.72, 129.31, 127.74, 124.32, 124.20,

123.88, 122.86, 120.91, 119.85, 55.12, 40.56, 31.99, 30.05, 29.69, 29.57, 29.54, 29.32, 29.25, 23.81, 22.64.

Şekil 3.11'de L1 molekülüne ait sentez şeması görülmektedir.



Şekil 3.11. 4,4'-(2,7-bis[4-(9H-carbazol-9-il)fenil]-9H-fluoren-9,9-diil)dibütan-1 sülfonik asit tuzu molekülüne ait sentez şeması

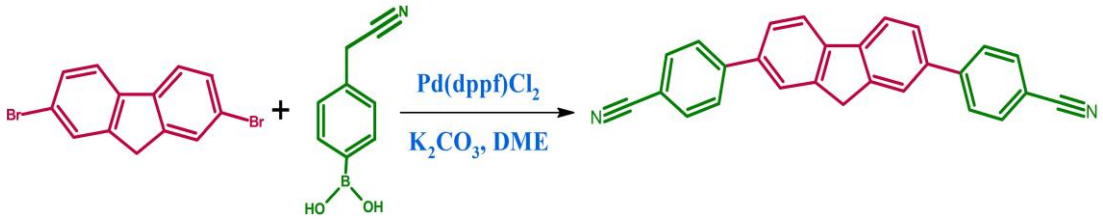
3.2.1.8. 4-[2-(4-siyanofenil)-7-(4-isosiyanofenil)-9H-fluoren-9-il]butan-1-sülfonik asit tuzu sentezi (MC2)

Birinci aşama: 4,4'-(9H-fluoren-2,7-diil)dibenzonitril

100 ml'lik schlenk içerisine sırasıyla (4-siyanofenil)boronik asit (1,35 mmol; 200 mg), 2,7-dibromo-9H-fluoren (0,61 mmol; 198 mg) konularak N_2 ortamında gaza doyurma işlemi gerçekleştirildi. Sistem gaza doyurulduktan sonra schlenk içerisine $Pd(dppf)Cl_2$ katalizörü (0,06 mmol; 50 mg) ve K_2CO_3 (1M; 3ml) çözeltisinden ilave edildi. Reaksiyon kabı, 90 °C'ye gelen yağ banyosu içerisine alındı ve yağ banyosunda belirli ısıya gelen reaksiyon kabının içerisine 18 ml 1,2-dimetoksietan ilave edildi. Reaksiyon bir gece karışmaya bırakıldı. Reaksiyon TLC ile kontrol edilerek sonlandırıldı. Oda sıcaklığına erişen reaksiyon diklorometan-su ortamında ekstrakte edildi. Ekstrakte işleminin ardından organik faz döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Elde edilen katı çökeltinin diklorometan:hekzan (1:1) ortamında kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırılmasının ardından ^{1}H NMR ve ^{13}C NMR analizleri ile saflık kontrolleri yapıldı. ^{1}H NMR (400 MHz CDCl3): δ(ppm) 7.65 (d, 2H), 7.46 (m, 8H), 7.17 (m-10), 7.06 (m, 10H), 6.95 (m, 4H), 1.93 (m, 4H), 1.09 (m, 16H), 0.96 (m, 8H), 0.76 (m, 6H). ^{13}C NMR (400 MHz CDCl3): δ(ppm) 151.62, 147.68, 146.89, 139.72,

139.31, 135.72, 129.31, 127.74, 124.32, 124.20, 123.88, 122.86, 120.91, 119.85, 55.12, 40.56, 31.99, 30.05, 29.69, 29.57, 29.54, 29.32, 29.25, 23.81, 22.64.

Şekil 3.12'de 4,4'-(9H-fluoren-2,7-diil)dibenzonitril molekülüne ait sentez şeması görülmektedir.

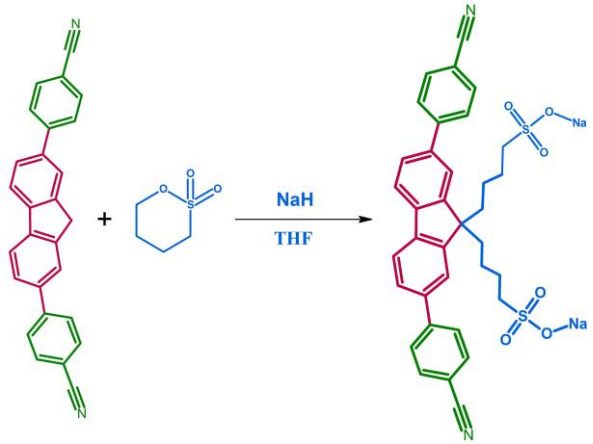


Şekil 3.12. 4,4'-(9H-fluoren-2,7-diil)dibenzonitril molekülüne ait sentez şeması

İkinci aşama:

200 ml'lik balon içerisine kuru tetrahidrofuran (THF) ve 4,4'-(9H-fluoren-2,7-diil)dibenzonitril (1 mmol; 368 mg) eklendikten sonra katı sodyum hidrür (1,3 mmol; 30 mg) yavaş bir şekilde eklendi. Hidrojen gazı çıkışı bittikten sonra reaksiyon oda sıcaklığında yaklaşık 50 dakika karıştırıldı ve ardından ağzı septum ile kapatılan balon içerisine 1,4-bütansülton (1,3 mmol; 180 mg) şırınga ile ilave edildi. Reaksiyon bir gün boyunca oda sıcaklığında karışmaya bırakıldı. Reaksiyon sonunda ortama CH_2Cl_2 ilave edilerek ürün çöktürüldü. Elde edilen katı çökeltinin ^{1}H NMR ve ^{13}C NMR analizleri ile saflık kontrolleri yapıldı ve NMR sonucunda reaksiyonun başarılı şekilde gerçekleştiği görüldü. ^{1}H NMR (400 MHz CDCl3): δ(ppm) 7.65 (d, 2H), 7.46 (m, 8H), 7.17 (m-10), 7.06 (m, 10H), 6.95 (m, 4H), 1.93 (m, 4H), 1.09 (m, 16H), 0.96 (m, 8H), 0.76 (m, 6H). ^{13}C NMR (400 MHz CDCl3): δ(ppm) 151.62, 147.68, 146.89, 139.72, 139.31, 135.72, 129.31, 127.74, 124.32, 124.20, 123.88, 122.86, 120.91, 119.85, 55.12, 40.56, 31.99, 30.05, 29.69, 29.57, 29.54, 29.32, 29.25, 23.81, 22.64.

Şekil 3.13'te MC2 molekülüne ait sentez şeması görülmektedir.



Şekil 3.13. 4-[2-(4-siyanofenil)-7-(4-isosiyanofenil)-9*H*-fluoren-9-il]bütan-1-sülfonik Asit Tuzu molekülüne ait sentez şeması

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Bu bölümde sentezi yapılan bileşiklerin karakterizasyonlarında kullanılan cihazlara ve karakterizasyon sonuçlarına ve organik ışık yayan diyot yapımında kullanılan yöntemlere ve hazırlanan aygıtların karakterizasyonlarına/uygulamalarına yer verilmiştir.

4.1. Sentezlenen Organik Bileşiklerin Karakterizasyon İşlemlerinde Kullanılan Cihazlar ve Yöntemler

Sentezlenen bileşiklerin karakterizasyon işlemlerini gerçekleştirmek amacıyla; yapısal özellikleri ^{13}C-NMR ve ^{1}H-NMR (Varian ASW-400), optik özellikleri UV-VIS-NIR spektroskopisi (Hitachi-U4100) ve Floresans spektroskopisi (F-7000 Hitachi), elektrokimyasal özellikleri döngüsel voltametri (Bas Epsilon, CH instruments 660B Electrochemical workstation), termal özellikleri ise TGA (Mettler Toledo) ve DSC (Mettler Toledo) teknikleri ile araştırılmıştır.

4.1.1. Karakterizasyon teknikleri

Bu bölümde fluoren-trifenilamin, fluoren-karbazol ve fluoren-benzonitril yapılı bileşiklerin; yapısal, optik, elektrokimyasal ve termal özelliklerine yer verilmiştir.

4.1.1.1. Yapısal özellikler

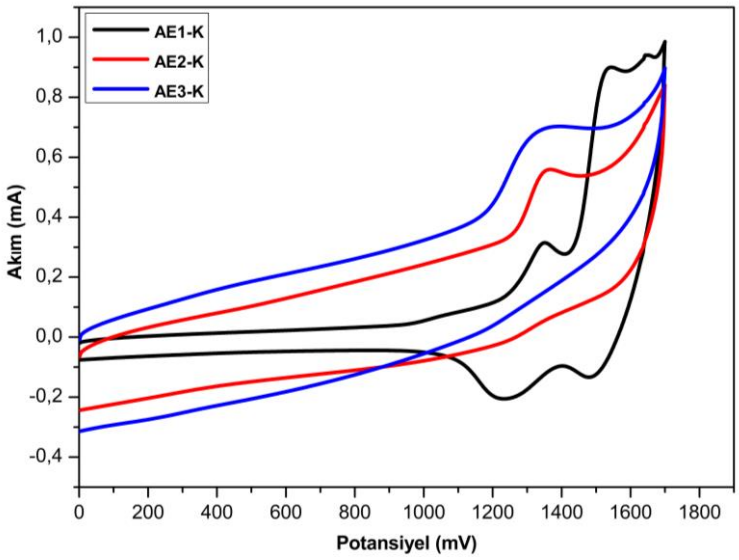
Sentezlenen bileşiklere ait ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR analiz sonuçları bölüm “3.2.Yöntem” başlığı altında, her bir organik molekülün sentezi sonrasında verilmiştir.

4.1.1.2. Elektrokimyasal özellikler

Fluoren merkezli boşluk iletim malzemelerinin redoks özelliklerini belirlemek amacıyla elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Elektrokimyasal ölçümler CHI 400A model potansiyostat ile gerçekleştirilmiştir. Kullanılan döngüsel voltametri aygıtı; çalışma elektrotu, karşıt/yardımcı elektrot ve referans elektrottan oluşan üç elektrotlu sistemden oluşmaktadır. Sistemde çalışma elektrotu olarak camsı karbon, yardımcı

elektrot olarak platin tel, referans elektrot olarak Ag/Ag^+, destek elektrolit olarak ise kuru asetonitril çözücüsü içerisinde hazırlanmış 0,1M Tetra-n-bütilamonyumtetrafluoroborat (Bu_4NBF_4) çözeltisi kullanılmıştır. Döngüsel voltametri ölçümü öncesinde ölçüm haznesinde bulunan destek elektrolit 20 dakika süreyle argon (Ar) gazı ile muamele edildikten sonra, 100mV/s tarama hızıyla background (ölçümü yapılacak potansiyel aralığında herhangi bir pik olmaması) ölçümü yapılmıştır. Ardından kloroform çözücüsü içerisinde hazırlanan boşluk iletim malzemeleri destek elektrolit içerisine az miktarda ilave edilmek suretiyle ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Her numune ölçümü öncesinde ölçüm alınan hazne ortamda oksijen bulunmaması için tekrar gaza doyurulmuştur.

Sentezi yapılan sekiz adet moleküle ait döngüsel voltametri sonuçları aşağıdaki şekillerde görülmektedir.

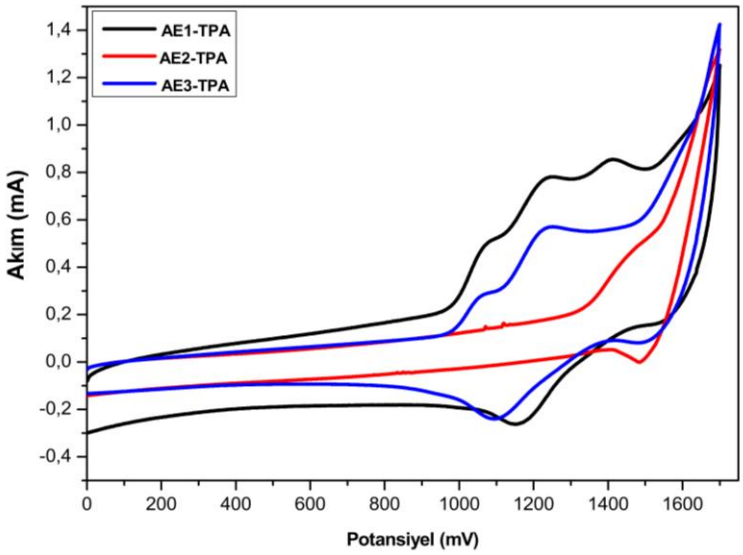


Şekil 4.1. AE1-K, AE2-K ve AE3-K moleküllerinin kloroform çözücüsü içerisinde alınmış döngüsel voltammogramları

Şekil 4.1'de AE1-K, AE2-K ve AE3-K moleküllerine ait döngüsel voltametri sonuçları görülmektedir. Fluoren merkezinin 2- ve 7- numaralı karbon atomlarına kovalent bağ ile bağlanan karbazol gruplarından dolayı, moleküllere ait voltamogram sonuçlarında iki adet yükseltgenme piki beklenmektedir. AE1-K ve AE2-K moleküllerine ait voltamogram incelendiğinde bu durum açıkça görülmektedir. AE3-K molekülüne ait voltammogram incelendiğinde iki adet yükseltgenme piki görülmesi beklenirken tek bir yükseltgenme piki görülmüştür. Bu durum piklerin aynı anda gelip

iki elektronlu bir proses üzerinden yürümesi ile açıklanmaktadır. Moleküllere ait voltamogramlarda katodik bölgede herhangi bir indirgenme piki gözlemlenmemiştir.

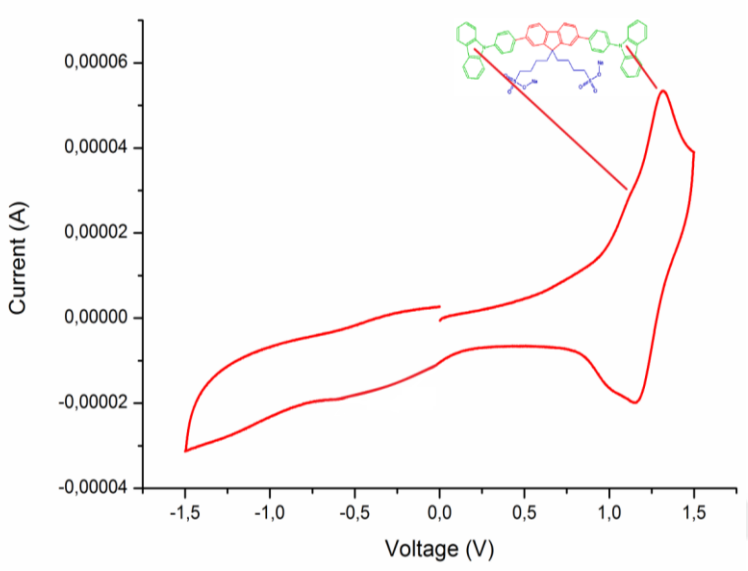
Şekil 4.1'de verilen voltamogramlar incelendiğinde; AE1-K molekülüne ait yükseltgenme pikinin tersinir olduğu ve ilk yükseltgenme piki yardımı ile yükseltgenmeye başlama noktası 1,27 V, AE2-K molekülünün yükseltgenmeye başlama noktası 1,24 V ve AE3-K molekülüne ait yükseltgenmeye başlama noktası 1,29 V olarak gözlemlenmiştir. Bu değerler yardımıyla Eşitlik 4.1 kullanılarak moleküllere ait HOMO değeri hesaplanmış ve bulunan HOMO değerleri Çizelge 4.1'e kaydedilmiştir.



Şekil 4.2. AE1-TPA, AE2-TPA ve AE3-TPA moleküllerinin kloroform çözücüsü içerisinde alınmış döngüsel voltammogramları

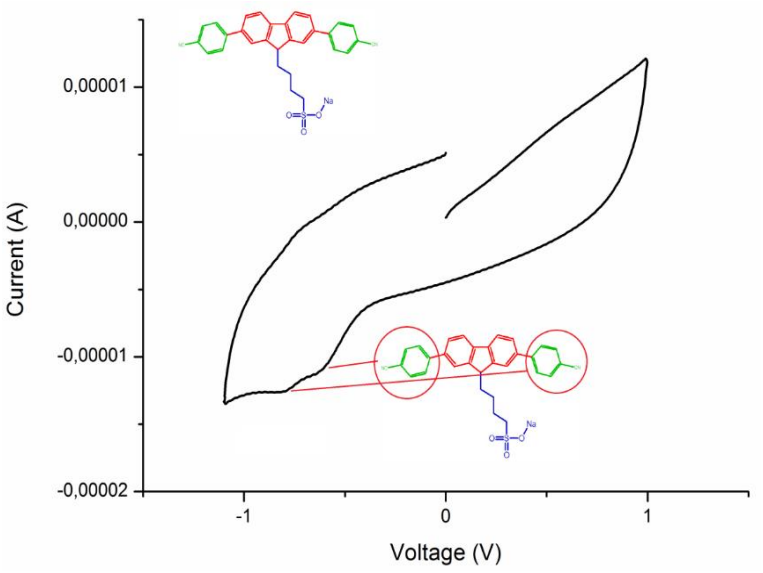
Şekil 4.2'de AE1-TPA, AE2-TPA ve AE3-TPA moleküllerine ait döngüsel voltametri sonucu görülmektedir. Fluoren merkezinin 2- ve 7- numaralı karbon atomlarına kovalent bağ ile bağlanan trifenilamin gruplarından dolayı, moleküllere ait voltamogram sonuçlarında iki adet yükseltgenme piki beklenmektedir. AE1-TPA ve AE3-TPA moleküllerine ait voltamogramlar incelendiğinde bu durum açıkça görülmektedir. Fakat bazen bu pikler aynı anda gelip iki elektronlu bir proses üzerinden yürür. AE2-TPA molekülüne ait voltamogram incelendiğinde iki adet yükseltgenme piki görülmesi beklenirken tek bir yükseltgenme pikinin görülmesi bu durum ile açıklanmaktadır. Moleküllere ait voltamogramlarda katodik bölgede herhangi bir indirgenme gözlemlenmemiştir.

Şekil 4.2'de verilen voltamogramlar incelendiğinde; AE1-TPA molekülüne ait yükseltgenme pikinin tersinir olduğu ve ilk yükseltgenme piki yardımı ile yükseltgenmeye başlama noktası 1,11 V, AE2-TPA molekülünün yükseltgenmeye başlama noktası 1,31 V ve AE3-TPA molekülüne ait yükseltgenmeye başlama noktası 1,05 V olarak gözlemlenmiştir. Bu değerler yardımıyla Eşitlik 4.1 kullanılarak moleküllere ait HOMO değeri hesaplanmış ve bulunan HOMO değerleri Çizelge 4.1'e kaydedilmiştir.



Şekil 4.3. L1 bilesiğine ait döngüsel voltammogram

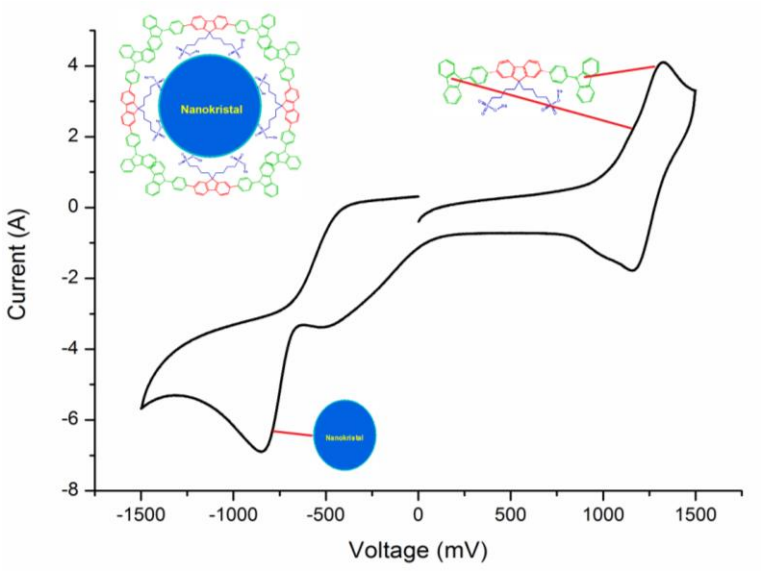
Şekil 4.3'de L1 yapısına ait döngüsel voltametri sonucu görülmektedir. Beklendiği üzere iki adet tersinir sayılabilecek oksidasyon piki gözlemlenmiştir. L1 molekülü üzerinde bulunan iki adet karbazol kenar grublarının azot atomlarına ait yükseltgenme pikleri net bir şekilde gözlenmekle beraber katodik bölgede herhangi bir indirgenme gözlemlenmemiştir. Voltamogram incelendiğinde; L1 molekülüne ait ilk yükseltgenme piki yardımı ile yükseltgenmeye başlama noktası 1,25 V olarak gözlemlenmiştir.



Şekil 4.4. MC2 bilesiğine ait döngüsel voltammogram

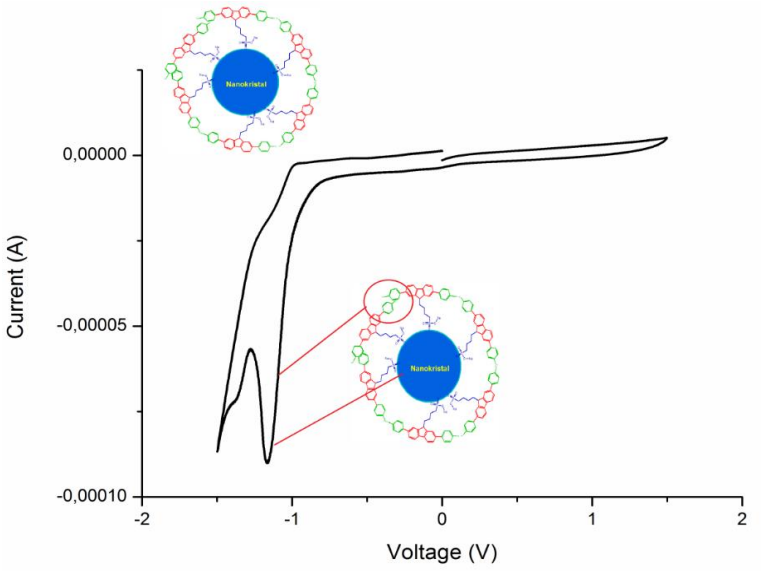
Şekil 4.4'te ise MC2 molekülüne ait döngüsel voltametri sonucu görülmektedir. Voltamogram incelendiğinde fluoren merkezine bağlı benzonitril gruplarında bulunan siyano gruplarından kaynaklı indirgenme piki gözlenmiştir. Molekülde anodik bölgede hiç bir yükseltgenme piki gözlemlenmez iken katodik bölgede indirgenme piki gözlemlenmişir. Bu durumda molekülün p-tipi özelliği göstermesini engellemektedir.

MC2 molekülünün p-tipi materyal özelliği göstermemesi, OLED uygulamalarında boşluk iletim materyali olarak kullanımının uygun olmadığını göstermektedir. Benzer yapıların kıyaslanabilmesi için AE1-K, AE2-K, AE3-K, AE1-TPA, AE2-TPA, AE3-TPA moleküllerini içeren OLED aygıtları tasarlanmıştır. L1 ve MC2 molekülleri de CdSeS nanokristal yüzeyine ligant değişim metodu ile bağlanmış ve elde edilen yapılar güneş pili yapımında kullanılarak umut vaad eden sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 4.5. Ligand Değişimi ile elde edilmiş L1-QD hibrit yapısına ait döngüsel voltammogram

Şekil 4.5'te L1 molekülünün CdSeS nanokristali yüzeyine bağlanmış hâlinin döngüsel voltametri sonucu görülmektedir. Nanokristal yüzeyine bağlı L1 molekülüne ait döngüsel voltammogram incelendiğinde iki adet tersinir oksidasyon piki (1.0 eV ve 1.7 eV) ve bir adet yarı tersinir indirgenme piki (-0.7 eV) görülmektedir. Voltammogramda anodik bölgede gerçekleşen yükseltgenme pikleri karbazol gruplarının varlığından, katodik bölgede gerçekleşen indirgenme piki ise nanokristal yüzeyine bağlı L1 moleküllerinde yer alan CdSeS nanokristallerinin varlığından kaynaklanmaktadır. Bu gözlem aynı zamanda L1 molekülünün nanokristal yüzeyine bağlandığınında bir göstergesidir.



Şekil 4.6. Ligand Değişimi ile elde edilmiş MC2-QD hibrit yapısına ait döngüsel voltammogram

Şekil 4.6'da MC2 molekülünün CdSeS nanokristali yüzeyine bağlanmış hâlinin döngüsel voltametri sonucu görülmektedir. Nanokristal yüzeyine bağlı MC2 molekülüne ait döngüsel voltammogram incelendiğinde hibrit yapıda beklenen iki adet indirgenme piki (-1.2 eV ve -1.5 eV) görülmektedir. Voltammogramda katodik bölgede gerçekleşen indirgenme pikleri; nanokristal yüzeyine bağlı MC2 moleküllerinde yer alan CdSeS nanokristallerinin ve fluoren merkezine bağlı iki adet siyano gruplarının varlığından kaynaklanmaktadır. MC2 molekülünün CdSeS nanokristali yüzeyine bağlandığı molekülde nanokristalin indirgenmesi ile birlikte siyano gruplarının indirgenmeleride aynı bölgede ve çok şiddetli bir şekilde gözlemlenmiştir. Bu gözlem aynı zamanda MC2 molekülünün CdSeS nanokristali yüzeyine bağlandığınında bir göstergesidir.

Boşluk iletim materyalleri p-tipi yarıiletken malzeme olmalarından dolayı AE1-K, AE2-K, AE3-K, AE1-TPA, AE2-TPA ve AE3-TPA bileşiklerinin döngüsel voltametri sonuçları incelendiğinde indirgenmeye ait her hangi bir pik görülmemiştir. Dolayısıyla, döngüsel voltametri aracılığı ile akım-potansiyel eğrileri belirlenen sentez bileşiklerinin yalnızca yükseltgenme potansiyelleri belirlenmiştir. Yükseltgenme potansiyeli voltamogramda ileri yönde görülen akım-potansiyel pikinin tepe noktasına denk gelen noktadır. Yükseltgenme potansiyelini belirlemek için nötr halde bulunan bileşiğin ilk yükseltgenme pikine ait veriler kullanılmaktadır. İkinci yükseltgenme pikleri boşluk iletim materyallerinin katyon formuna ait pikler olmalarından dolayı hesaplamada kullanılmamaktadırlar. Voltamogram sonuçlarından elde edilen E_{ox}^{onset}

(yükseltgenmeye başlama noktası) değerlerinden yararlanılarak moleküllere ait HOMO değerlerinin hesaplanmasında aşağıda belirtilen eşitlik kullanılmıştır. Hesaplamalarda, referans olarak alınan ferrosen bileşiğinin asetonitril çözücüsü içerisindeki redoks çifti potansiyel değeri 0.41eV olarak alınmıştır.

$$-E_{HOMO} = [(E_{ox}^{onset} - E_{1/2(ferrosen)}) + 4.8]\ eV \quad (4.1)$$

Elektrokimyasal ölçümleri aracılığıyla HOMO değerleri, optik özellikleri yardımıyla bant aralıkları hesaplanan bileşiklerin LUMO değerleri Eşitlik 4.2 yardımıyla hesaplanmıştır.

$$E_g^{opt} = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (4.2)$$

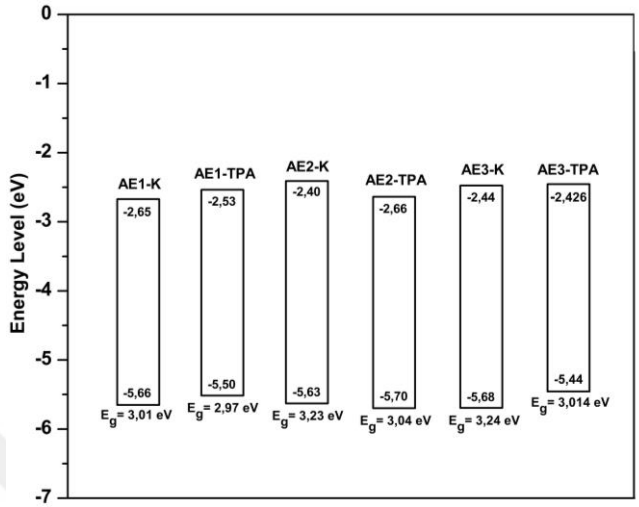
AE1-K, AE2-K, AE3-K, AE1-TPA, AE2-TPA ve AE3-TPA yapılarına ait elektrokimyasal veriler Çizelge 4.1'de yer almaktadır.

Çizelge 4.1. HTM bileşiklerine ait E_{ox}^{onset}, E_{HOMO} ve E_{LUMO} değerleri

	E_{ox}^{onset} (eV)	HOMO (eV)	LUMO (eV)
AE1-K	1,27	5,66	2,65
AE1-TPA	1,11	5,5	2,53
AE2-K	1,24	5,63	2,40
AE2-TPA	1,31	5,70	2,66
AE3-K	1,29	5,68	2,44
AE3-TPA	1,05	5,44	2,426

Çizelge 4.1'de görüldüğü üzere HTM'lerin HOMO değerleri 5.44-5.70 eV aralığında LUMO değerleri ise 2.40-2.66 eV aralığında değişmektedir. Fluoren-trifenilamin yapılı bileşiklerin yükseltgenme potansiyellerinin fluoren-karbazol yapılı bileşiklerin yükseltgenme potansiyellerine göre düşük olduğu ve daha kolay yükseltgendikleri görülmektedir. Bu durum fluoren-trifenilamin yapılı bileşiklerin HOMO değerlerinin daha düşük olması ile sonuçlanmaktadır. Boşluk iletim materyallerinin HOMO değerleri PEDOT:PSS'in HOMO değeri (E_{HOMO}~5.0eV) ile AIq3'nin HOMO değeri (E_{HOMO}~5.80eV) arasında yer alırken, AIq3'nin LUMO değeri HTM'lerin LUMO değerleri ile AI'nin LUMO değeri (E_{LUMO}~4.20eV) arasında yer almaktadır. Bu değerler incelendiğinde fluoren merkezli trimerlerin PEDOT:PSS

tabakasından AIq3 tabakasına boşlukların göçü için gerekli enerji bariyerini azalttıkları ve uygun LUMO değerleri sayesinde AIq3'den HTM'lere elektron iletimin kolaylıkla sağlanabileceği görülmektedir.



Şekil 4.7. AE1-K, AE2-K, AE3-K, AE1-TPA, AE2-TPA ve AE3-TPA yapılarına ait enerji seviyeleri (HOMO, LUMO, Eg)

Şekil 4.7'de AE1-K, AE2-K, AE3-K, AE1-TPA, AE2-TPA ve AE3-TPA moleküllerine ait enerji seviyeleri verilmiştir. Boşluk iletim materyali olarak tasarlanan bileşiklerin HOMO, LUMO ve Eg değerleri incelendiğinde sentezlenen HTM bileşiklerinin OLED aygıt yapımında boşluk iletim materyali olarak kullanılmalarının uygunluğu görülmektedir.

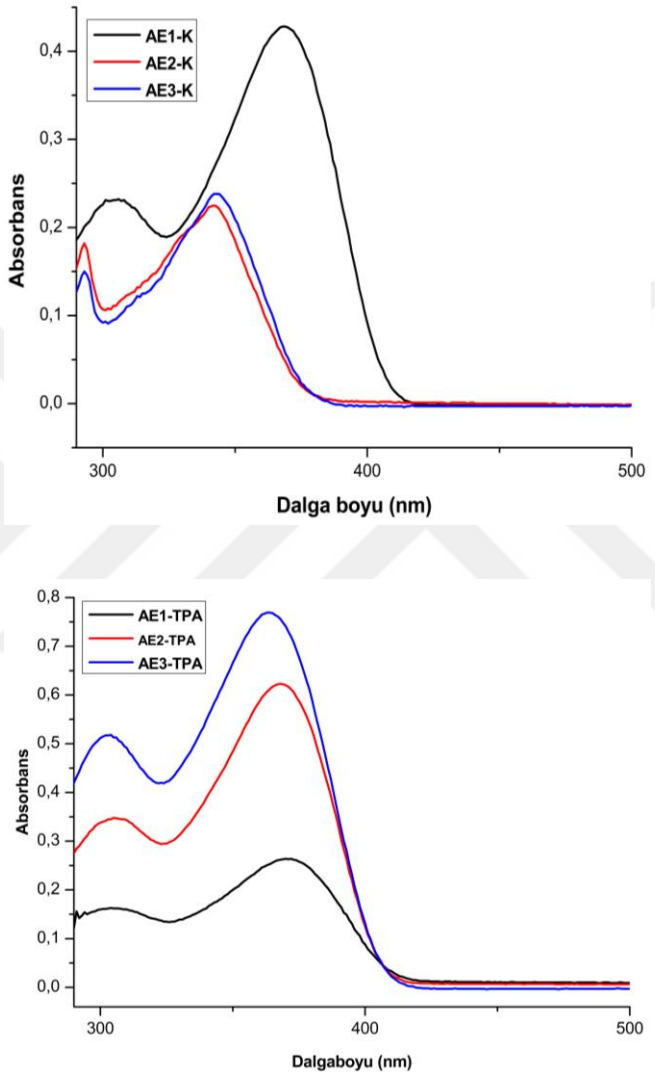
4.1.1.3. Optik özellikler

Fluoren merkezli boşluk iletim materyallerinin foto fiziksel özellikleri UV-VIS-NIR spektroskopi cihazı ve Floresans spektroskopi cihazı ile tayin edilmiştir. Spektroskopi en genel tanımıyla; bir örnekteki atom, molekül veya iyonların, bir enerji düzeyinden diğer enerji düzeyine geçişleri esnasında absorplanan veya yayılan elektromanyetik ışımanın ölçülmesi ve yorumlanmasıdır.

UV-VIS spektroskopisi bir moleküldeki fonksiyonel grupların tanımlanmasında ve fonksiyonel grupları taşıyan bileşiklerin nicel tayininde kullanılmaktadır. Floresans spektroskopisi kararsız halde bulunan uyarılmış atom ya da moleküllerin temel hale (kararlı hal) geçişleri sırasında yayılan ışının ölçülmesi esasına dayanmaktadır.

Spektroskopi ölçümleri için farklı çözücü ortamlarında 10^{-3} M derişiminde hazırlanan HTM çözeltilerinden 2 mikrolitre alınarak 2 ml'lik çözücü ortamında 200-600 nm aralığında taramaları yapılmıştır.

Şekil 4.8'de fluoren-karbazol ve fluoren-trifenilamin trimerlerine ait UV-VIS spektrumları görülmektedir.



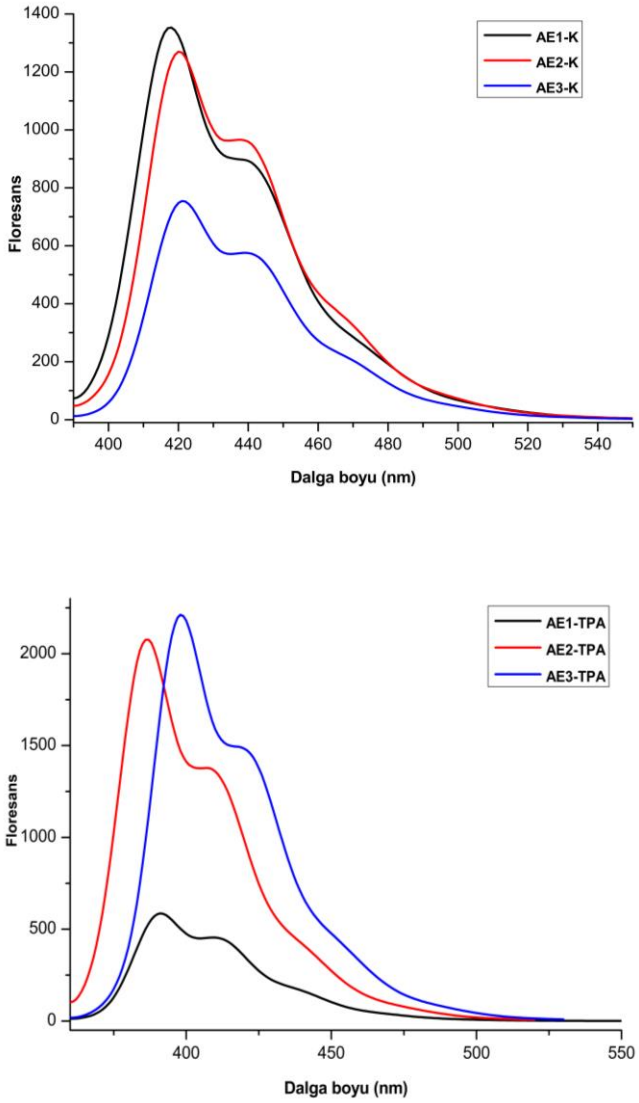
Şekil 4.8. Boşluk iletim materyallerine ait absorpsiyon spektrumları
(AE1-K, AE2-K, AE3-K (üstte), AE1-TPA, AE2-TPA, AE3-TPA (altta))

Boşluk iletim materyallerinin 293-369nm aralığında, UV bölgede absorpsiyon yaptıkları gözlemlenmiştir. HTM bileşiklerinde iki farklı absorpsiyon piki (293-305 nm ve 342-369 nm aralıklarında) gözlemlenmiştir. 342-369 nm aralığında gerçekleşen absorpsiyon pikleri 293-305 nm aralığında gerçekleşen absorpsiyon piklerine göre daha belirgin ve şiddetlidir. 342-369 nm aralığında bulunan maksimum absorpsiyon

piklerinin görünür bölgenin altında olduğu açıkça görülmektedir. İlk absorpsiyon pikleri (293-305 nm) donör amin grubu ile akseptör aromatik grupları arasındaki yük transferinden, ikinci absorpsiyon pikleri (342-369 nm) ise karbazol ve trifenil amin gruplarında HOMO ve LUMO arasında π-π* geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Trifenilamin grubu içeren HTM'lerin absorpsiyon pikleri, karbazol grubu içeren HTM bileşiklerine göre geniş konjugasyon yapısına sahip olmalarından dolayı kırmızı bölgeye kaymaktadır. Trifenilamin gruplarında elektron verici özelliğin daha fazla olması, trifenilamin grubu içeren HTM'lerde molekül boşluğunun karbazol grubu içeren HTM bileşiklerine göre daha düşük çıkmasına neden olmaktadır. HTM yapılarında bulunan alkil gruplarının, optik özelliklerde belirgin bir etkiye sahip olmadıkları gözlemlenmiştir. Absorpsiyon spektrumları incelendiğinde fluoren-karbazol yapılı bileşikler oldukça benzer spektrumlar gösterirken, fluoren-trifenilamin yapılı bileşiklerinde benzer spektrumlara sahip oldukları görüldü.

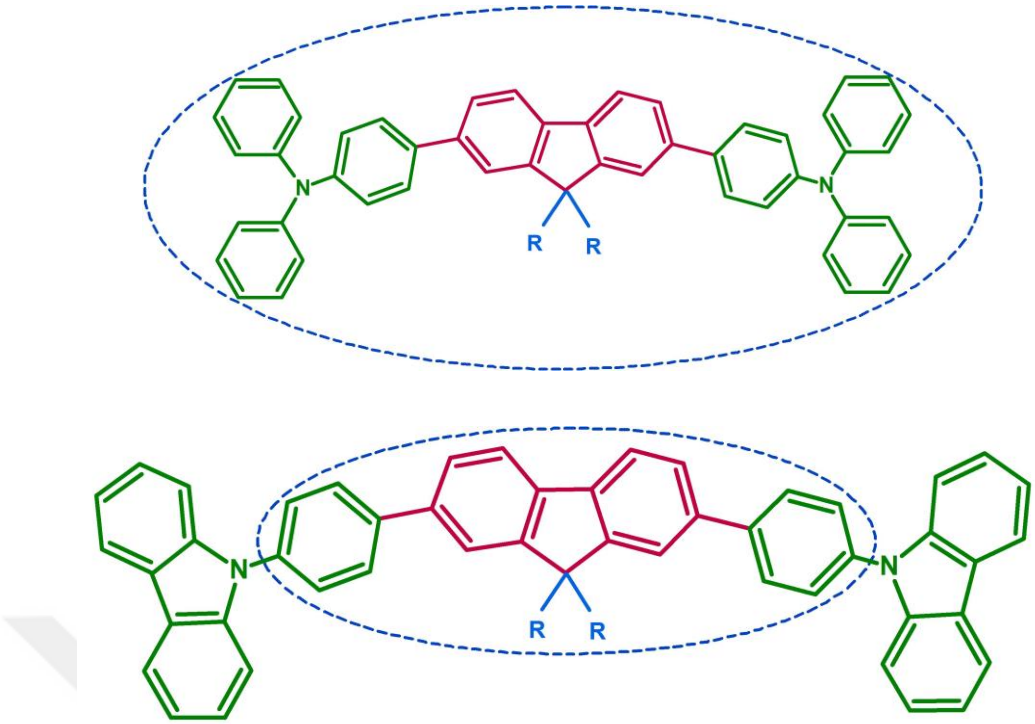
UV-VIS ölçümleri aracılığı ile elde edilen verilerden bileşiklere ait optik band aralıkları aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır. λ_{onset} değeri, her bir moleküle ait absorpsiyon piklerinden elde edilmiştir.

$$E_g^{opt} = 1242 / \lambda_{onset} \quad (4.3)$$



Şekil 4.9. Boşluk iletim materyallerine ait emisyon spektrumları
(AE1-K, AE2-K, AE3-K (üstte), AE1-TPA, AE2-TPA, AE3-TPA (altta))

Şekil 4.9'da HTM bileşiklerine ait Floresans spektroskopi sonuçları görülmektedir. HTM bileşiklerinin emisyon spektrumları incelendiğinde bileşiklerin 390-440 nm aralığında mavi-mor renkte emisyon yaptıkları gözlemlenmiştir. Trifenilamin grubu içeren HTM'lere ait emisyon piklerinin, karbazol grubu içeren HTM bileşiklerine ait emisyon spektrumlarına göre kırmızıya kaymaları geniş konjugasyon yapısına sahip olmalarına atfedilmektedir. Bu durum fluoren-trifenilamin yapılarına ait bant boşluklarının fluoren-karbazol yapılarına ait bant boşluklarına göre daha düşük değere sahip olmalarına neden olmaktadır. Şekil 4.10'da fluoren-trifenilamin ve fluoren-karbazol yapılarına ait en uzun p-konjugasyonu, kesik bir elipsoit içerisine alınmıştır.



Şekil 4.10. Fluoren-trifenil amin ve fluoren-karbazol yapılarına ait en uzun p-konjugasyonları

Sentezlenen yapılara ait optik karakterizasyon sonuçları Çizelge 4.2'de özetlenmiştir. HTM bileşiklerinin optik özellikleri incelendiğinde, HTM'lerin OLED'lerin uygulama alanında kullanılabileceği gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.2. HTM'lere ait foto fiziksel özellikler

	UV-λ_{max} (nm)	λ_{max}^{onset*} (nm)	Bandgap** (eV)	Excitation (nm)	PL- λ_{em} (nm)
AE1-K	305, 368	417	3,01	370	418, 441
AE1-TPA	305, 369	417	2,97	346	391, 411
AE2-K	293, 342	384	3,23	346	390, 410
AE2-TPA	306, 368	409	3,04	370	416, 440
AE3-K	293, 343	383	3,24	346	391, 411
AE3-TPA	304, 366	412	3.014	370	418, 440

4.1.1.4. Termal özellikler

OLED uygulamaları için organik materyallerin termal kararlılığı aygıtın kararlılığı ve ömrü açısından önemli bir fonksiyondur. Boşluk iletim malzemelerinin termal dayanıklılıkları ve morfoloji değişimlerini ölçmek amacıyla TGA ve DSC cihazları kullanılmıştır. TGA cihazı sıcaklık artışına karşı HTM'lerin kütlesindeki değişimi ölçmektedir. Ölçüm sonucunda sıcaklık-kütle eğrileri (termogram) elde

edilmektedir. DSC cihazında, HTM ve referans içeren kaplara aynı sıcaklık programları uygulanmakta, bileşiklerde bir değişiklik olması halinde örneğe veya referansa dışarıdan ısı eklenerek her ikisinin sıcaklığının eşit olması sağlanmaktadır. DSC ölçümleri sonucunda, eklenen ısının sıcaklığa karşı değişimini içeren eğriler elde edilmektedir.

Her iki cihazda yapılan ölçümlerde saf N_2 gazı kullanılmış, sıcaklık artışı 10 °C/dk olarak belirlenmiştir. DSC ve TGA cihazlarında yapılan ölçümlerde numuneler 800 °C'ye kadar ısıtılmışlardır. Çizelge 4.3'te bileşiklere ait camsı geçiş sıcaklıkları ve bozunma sıcaklıkları görülmektedir.

Çizelge 4.3. HTM bileşiklerine ait DSC ve TGA sonuçları

	T_g[a] (°C)	T_{d_1}[b] (°C)	T_{d_2}[b] (°C)
AE1-K	190.68	470.13	598.51
AE1-TPA	164.20	470.05	569.92
AE2-K	151.80	437.83	593.44
AE2-TPA	81	440.42	551.11
AE3-K	125.31	467.45	588.21
AE3-TPA	77	466.45	563.18
TPD	65	464.19	-
NPB	100		

a: DSC sonuçlarından elde edilmiştir.
b: TGA sonuçlarından elde edilmiştir.

Çizelge 4.3'te görüldüğü üzere boşluk iletim materyallerinin bozunmaları iki aşamada gerçekleşmiş olup, ilk bozunma sıcaklıkları 437-470°C aralığında değişmektedir. İlk aşamada gerçekleşen bozunma işleminin alkil gruplarının uzaklaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. DSC sonuçlarına bakıldığında ise camsı geçiş sıcaklıklarının 77-190°C aralığında değiştiği görülmektedir. Tüm boşluk iletim malzemelerinin camsı geçiş sıcaklıklarının ticari olarak satılan TPD molekülünden yüksek, AE2-K molekülü hariç diğer moleküllerin camsı geçiş sıcaklıklarınında ticari olarak satılan NPB molekülünden daha yüksek olduğu görülmektedir.

Termal gravimetrik analiz sonuçları incelendiğinde yapıların termal açıdan kararlı oldukları ve bileşiklerin OLED aygıt yapımında boşluk iletim materyali olarak kullanılmalarının uygunluğu görülmektedir.

4.2. Organik Işık Yayan Diyot Yapımında Kullanılan Cihazlar

OLED aygıt yapımında; yüzeylerin temizliği için oksijen plazma (Diener Plasma System Femto PCCE), organik tabakaların kaplanması için döndürerek kaplama cihazı (Laurell, WS-400BZ-6NPP/LITE) ve fiziksel buhar biriktirme (Leybold ve Nanovak) sistemleri kullanılmıştır.

4.2.1. Oksijen plazma

Plazma yönteminde; plazma olarak adlandırılan iyonize edilmiş gaz kullanılarak yüzey kirliliklerden arındırılmaktadır. Madde sürekli olarak enerji ile beslendiğinde, sıcaklığı artar ve madde katı halden gaz haline geçer. Eğer enerji girişi devam ederse; atom kabuğu bozulur ve yüklü parçacıklar oluşur (negatif yüklü ve pozitif yüklü iyonlar), bu karışım plazma veya "maddenin dördüncü hali" olarak adlandırılır. Düşük basınçlı plazma teknolojisinde, gaz bir vakum içerisinde beslenen enerjiyle harekete geçirilir. Bu hareket sonucunda, plazmayı oluşturan enerjik iyonlar ve elektronların yanısıra plazmayı oluşturan reaktif parçacıklarda oluşmaktadır. Bu oluşum sonunda yüzey üzerinde istenilen üç etki gerçekleştirilebilmektedir. Bu üç etki;

- Mikro oyuntu: İyon bombardımanı ile yüzeyin uzaklaştırılması,
- Kimyasal reaksiyon: İyonize gazın yüzeyle kimyasal reaksiyonu,
- UV radyasyonu: UV radyasyonu ile uzun zincirli karbon bileşiklerini parçalamaktır.

Plazmanın etkisi; basınç, güç, işlem süresi, gaz akışı ve bileşim gibi işlem parametrelerini değiştirerek değişmektedir. Yüzeyden yayılan maddeler veya kalıntılar vakum ve yüzey ısınması nedeniyle kısmen buharlaştırılırlar. Plazma yüzeyden yayılan maddeleri (yağ ve silikonda dahil) uzaklaştırmaktadır.

Şekil 4.11’de organik ışık yayan diyot yapımında kullanılan altlıkların temizliğinde kullanılan Diener Plasma System Femto PCCE marka oksijen plazma cihazı görülmektedir.



Şekil 4.11. Oksijen plazma sistemi

4.2.2. Döndürerek kaplama tekniği

Döndürerek kaplama tekniği; vakum ile sabitlenmiş yüzey üzerine kaplanmak istenilen organik materyalin hazırlanan çözeltisinden belirli bir miktar alınarak, dönme hareketi ile ince filminin oluşturulması işlemidir. Bu kaplama işleminde çözelti yüzey üzerine damlatıldıktan sonra dönme işlemi gerçekleşebileceği gibi, istenilen dönme hızına erişen yüzey üzerine çözelti ilave edilerekte kaplama işlemi gerçekleştirilebilmektedir. İlk yöntem statik kaplama, ikinci yöntem ise dinamik kaplama olarak adlandırılmaktadır. Döndürerek kaplama tekniğinde cihaz üzerinde dönme hızı, dönme süresi ve hızlanma parametreleri seçilerek kaplama kalınlığı kontrol edilebileceği gibi ince filmi oluşturulacak çözeltinin konsantrasyonu, çözeltinin akışkanlığıda önemli parametrelerdir.

Küçük moleküller ve polimerik materyaller kullanılarak oluşturulan OLED aygıtlarında organik tabakalar maliyeti daha az olan döndürerek kaplama metoduyla kaplanabilmektedir.

Şekil 4.12'de küçük moleküller ve polimerik materyallerin ince filmini oluşturmak için kullanılan Laurell marka döndürerek kaplama cihazı görülmektedir.



Şekil 4.12. Döndürerek kaplama sistemi

4.2.3. Fiziksel buhar biriktirme tekniği

Fiziksel buhar biriktirme tekniğinde, ince filmi oluşturulmak istenilen materyal pota adı verilen haznelere belirli miktarda konulur ve materyali eritmek için bir elektrik dirençli ısıtıcı kullanır. Dışarıdan akım ve voltaj kontrol edilerek materyalin buharlaşması sağlanır. Vakum odası olarak adlandırılan sistem içerisinde organik moleküller yavaş biçimde ısıtılarak buharlaştırılır ve su sirkülatörü kullanılarak soğutulan yüzeyler üzerine ince film olarak yoğunlaşmaları sağlanır. Vakum odasının basıncı 10^{-5} ve 10^{-7} torr seviyelerindedir. Fiziksel buhar biriktirme tekniğinde, yüzey üzerinde ince filmi oluşturulacak materyaller için uygun desenlerin bulunduğu, ısıya karşı dayanıklı maskeler kullanılmaktadır.

Fiziksel buhar biriktirme tekniğinde; kalınlık monitörü sayesinde ince film oluşturması istenilen her bir tabakanın kontrollü bir şekilde yüzeye kaplanarak, istenilen kalınlıkta filmler elde edilebilmektedir. Şekil 4.13'te glovebox sistemi ile bütünleşik Leybold marka fiziksel buhar biriktirme cihazı, Nanovak marka fiziksel buhar biriktirme cihazı ve OLED hazırlanmasında kullanılan maskeler görülmektedir.



Şekil 4.13. Fiziksel buhar biriktirme sistemleri ve kullanılan maskeler

4.3. Organik Işık Yayan Diyot Yapımı ve Karakterizasyon Çalışmaları

Bu bölümde AE1-K, AE2-K, AE3-K, AE1-TPA, AE2-TPA ve AE3-TPA molekülleri ile oluşturulan ITO/PEDOT:PSS/HTM/AIq3/AI konfigürasyonuna sahip organik ışık yayan diyotların hazırlanma aşamalarına ve karakterizasyon çalışmalarına yer verilmiştir.

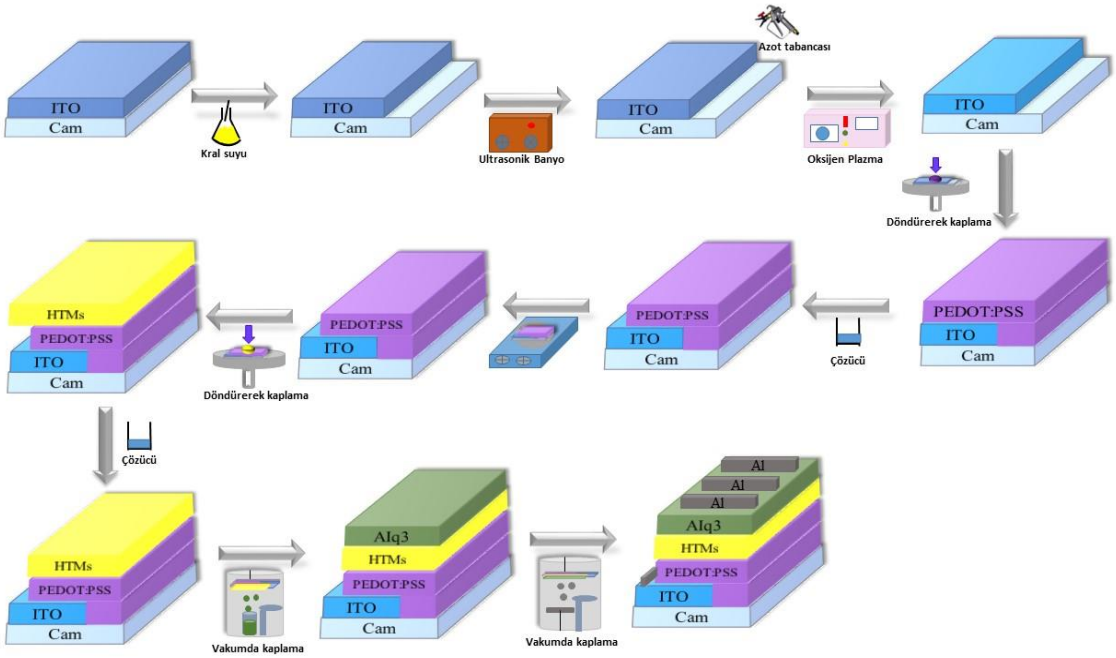
4.3.1. Organik ışık yayan diyotların hazırlanması

AE1-K, AE2-K, AE3-K, AE1-TPA, AE2-TPA ve AE3-TPA moleküllerinin boşluk iletim özelliklerini incelemek amacıyla OLED aygıtları hazırlanmıştır. OLED aygıtlarında; PEDOT:PSS tabakası boşluk enjeksiyon tabakası, sentezi yapılan bileşikler boşluk iletim tabakası, AIq3 ışık yayan ve elektron transfer tabakası olarak kullanılmıştır. Aygıtta cam üzerine kaplanmış ITO anot, AI ise katot elektrot olarak

işlev görmektedir. OLED aygıtlarını hazırlamak amacıyla yapılan basamaklar şu şekildedir;

I. Altlıkların hazırlanması ve temizliği
II. Boşluk enjeksiyon tabakasının kaplanması
III. Boşluk iletim tabakalarının kaplanması
IV. Elektron iletim katmanının kaplanması
V. Katot tabakasının kaplanması

ITO/PEDOT:PSS/HTM/AIq3/AI yapısına sahip OLED aygıtlarının hazırlanma şeması Şekil 4.14'te görülmektedir.



Şekil 4.14. OLED aygıt hazırlama şeması

- **Altlıkların Hazırlanması ve Temizliği**

Aygıt içerisinden akım geçtiği zaman aygıttaki elektronları uzaklaştıran veya boşlukları enjekte eden anot materyalleri düşük pürüzlülüğe ve yüksek iş fonksiyonuna sahip olmalıdır. Anot yüzeyinde bulunabilecek kusurlar, anot-organik film arayüzey yapışmasını azaltır, elektriksel direnci artırır ve OLED materyallerin ömürünü olumsuz etkileyen koyu lekelerin daha sık oluşumuna neden olur. Bu sebeple temizlik aşaması OLED hazırlamanın en önemli basamaklarından biridir. Aygıt yapımında kullanılacak yüzeylerin temizliği için ultrasonik banyo ve plazma yöntemleri kullanılmıştır.

Ultrasonik banyo yöntemi ile yüzeyler çeşitli çözücüler kullanılarak mekanik olarak temizlenmektedir.

Bu tez kapsamında hazırlanan OLED aygıtlarında anot bileşeni olarak; yüksek geçirgenlik, yeterince iletkenlik, düşük direnç, nispeten geniş çalışma fonksiyonu (4.5 eV'tan 5.1 eV'a kadar), yüzeylere mükemmel yapışma ve erişim kolaylığı gibi özelliklere sahip olmasından ötürü şeffaf iletken oksit (TCO) kaplı ITO cam elektrotu kullanılmıştır. Kullanılan ITO %85 geçirgenlik, 10 ohm/cm iletkenlik ve 125 nm kalınlığa sahiptir. ITO kaplı camlar, istenilen boyutlarda kesildikten sonra sırasıyla; ultrasonik banyo ve plazma yöntemleri ile temizlenir.

Büyük boyutlarda olan ITO kaplı camlar el yapımı cam kesme sistemi ile 1.5 cm genişliğinde şeritler halinde kesilir. Hazırlanacak aygıtların kısa devre olmaması amacıyla ITO kaplı camın bir kısmı çözücülere dayanıklı bant ile bantlanarak kral suyu (Hidroklorik asit: Nitrik Asit-3:1) ile kaldırılmıştır (etch edilmiştir). Etch edilen ITO kaplı camlar bantlardan ve kral suyundan arındırılmak için saf su ile muamele edilmiştir. Şerit halinde olan ITO kaplı camlar 1.5 cmx1.5 cm ebatlarında el yapımı cam kesme sistemi ile kesildikten sonra, cam yüzeylerinden numaralandırılmıştır. Alt tabakası hazırlanan ITO kaplı camlar ultrasonik banyo cihazı yardımıyla sırasıyla aseton, izopropil alkol ve saf su ile 20'şer dakika süre ile temizlenmiştir. Temizlenen yüzeyler, yüzeye temas edilmeden N_2 tabancası ile kurutulmuştur. Kurutulan yüzeylere hızlı bir şekilde plazma sisteminin içerisine alınarak 5 dk boyunca plazma işlemi uygulanmıştır. Bu işlem ITO kaplı yüzeyler üzerinde bulunan nano boyuttaki kirlilikleri uzaklaştırarak yüzeyin temizlenmesine ve yüzey üzerine kaplanacak organik katmanların daha iyi kaplanmasına olanak sağlayan hidrofilik özelliği sağlamaktadır.

- **Boşluk enjeksiyon tabakasının kaplanması**

Boşluk enjeksiyon tabakası, ITO ve boşluk iletim tabakası arasındaki enerji engelini düşürmek için kullanılmaktadır. Böylelikle yük enjeksiyonu artarken aygıtın güç verimide artmaktadır. Bu tez kapsamında; yüksek hareketlilik, elektron engelleme kapasitesi ve yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahip olmasından ötürü PEDOT:PSS çözeltisi boşluk enjeksiyon tabakası olarak kullanılmıştır.

İletken ITO camlar üzerine kaplanacak çözelti ortamında hazırlanan boşluk enjeksiyon tabakası Laurell marka döngüsel kaplama sisteminde kaplanmıştır. Oksijen plazma cihazından dikkatli ve hızlı bir şekilde alınan yüzeyler, döngüsel kaplama sistemine bırakıldıktan sonra üzerlerine N_2 tabancası tutulmuştur. İletken ITO camlar

üzerine kaplanacak çözeltilerin homojen olması gerekmektedir. 0.45 µm'lik filtrelerden geçirilen PEDOT:PSS çözeltisinden 80 µl alınarak 4000 devirde döndürerek kaplama tekniği ile kaplanmıştır (50nm). PEDOT:PSS ile kaplanan yüzeyler 120 °C'de 30 dk süreyle vakumlu etüvde bekletilmiştir. Vakumlu etüvden alınan PEDOT:PSS kaplı yüzeylerin ITO kısmı (etch edilen yerin karşısı) saf su ile muamele edilmiş pamuk yardımıyla temizlenmiştir (3 mm).

- **Boşluk iletim tabakalarının kaplanması**

PEDOT:PSS ile kaplanan yüzeylerin üzerine; 5mg/ml konsantrasyona sahip diklorobenzen çözeltisi ortamında hazırlanan boşluk iletim materyallerinden 100 µl alınarak 3000 devirde döngüsel kaplama sistemi ile kaplanmıştır. Kaplanan yüzeyler camsı geçiş sıcaklıklarına bağlı olarak, farklı sıcaklıklarda 15 dk süre ile ısıtıcı üzerinde kurutulmuşlardır. Kurutma işleminin ardından yüzeylerin ITO kısmı tekrar diklorobenzen çözücüsü ile muamele edilmiş pamuk yardımıyla temizlenmiştir (3 mm).

- **Elektron iletim tabakasının kaplanması**

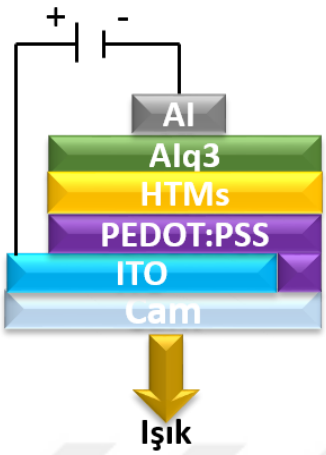
Elektron iletim tabakası; iyi elektron iletimi ve boşluk engelleyebilme özelliklerine sahip olmalıdır. ETL; yük kaçısını ve katot-ETL arayüzeyinde yüklerin birikmesini önlemektedir. Bu tez çalışmasında elektron iletim tabakası olarak; ince filmlere evapore edildiğinde termal ve morfolojik olarak kararlı, yeşil floresans kaynağı ve OLED uygulamasında kullanılan boşluk iletim tabakalarının HOMO'su ile uyumlu olan AIq3 materyali kullanılmıştır.

Boşluk iletim tabakalarının üzerine AIq3 tabakası fiziksel buhar biriktirme yöntemi ile Nanovak marka cihazda kaplanmıştır (40nm).

- **Katot tabakasının kaplanması**

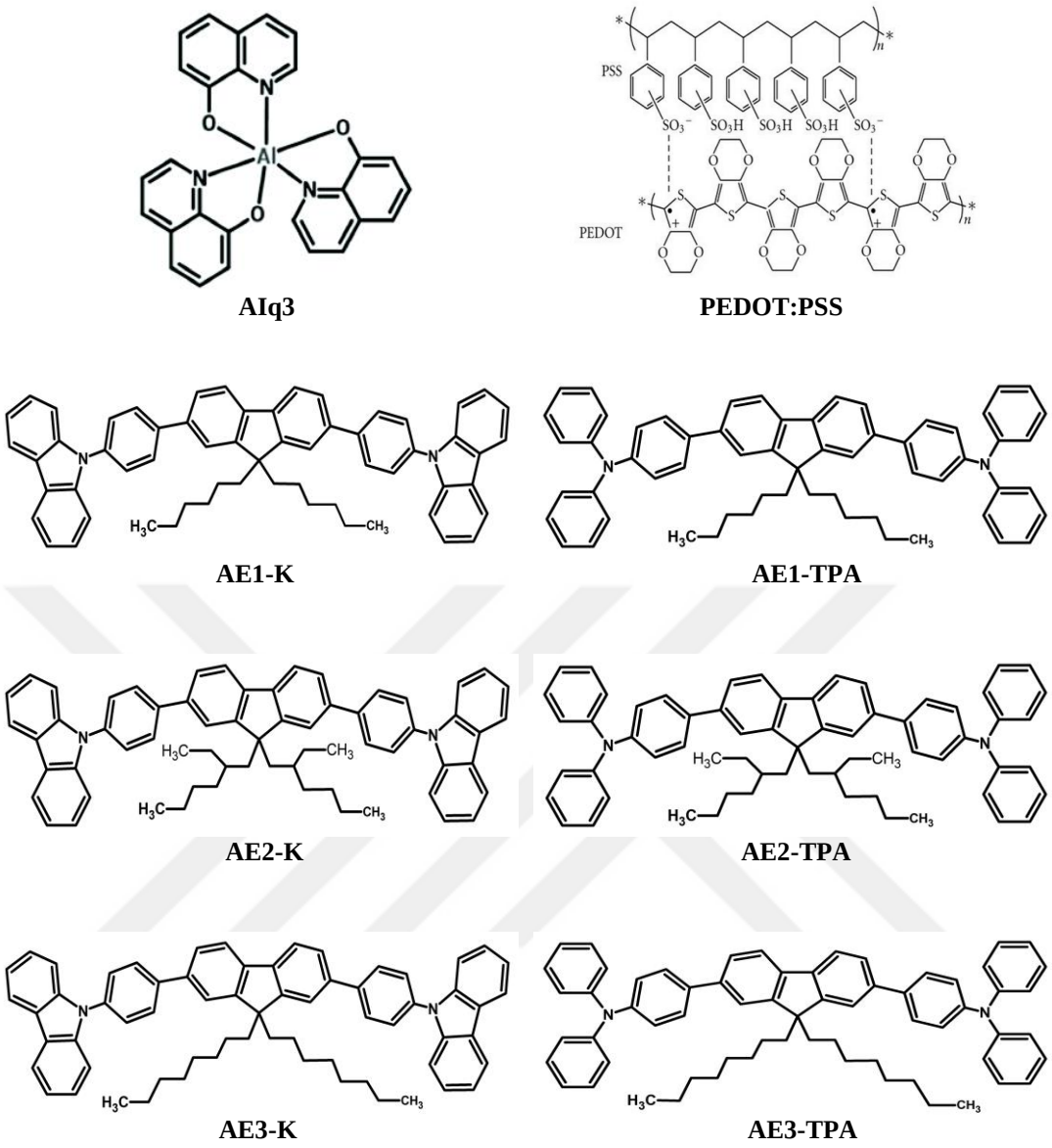
Katot materyali olarak düşük çalışma fonksiyonlu, alt katmanlarda bulunan organik tabakalara dayanıklı metal alaşımları kullanılmaktadır. Bu tez çalışmasında katot materyali olarak; elektron enjeksiyon engelini minimize eden, çalışma fonksiyonu anot materyallerinin çalışma fonksiyonundan nispeten daha küçük olan AI metali kullanılmaktadır. En üst katman olan ve katot olarak işlev gören AI tabakası fiziksel buhar biriktirme yöntemi ile glovebox ile bütünleşik Leybold marka cihazda kaplanmıştır (80 nm-100 nm).

Hazırlanan OLED aygıtlarına ait genel yapı ve ışık emisyonu Şekil 4.15'de görülmektedir.



Şekil 4.15. OLED aygıtlarına ait genel konfigürasyon

OLED aygıtlarının hazırlanmasında kullanılan; PEDOT:PSS, AIq3, AE1-K, AE1-TPA, AE2-K, AE2-TPA, AE3-K ve AE3-TPA moleküllerine ait kimyasal yapılar Şekil 4.16'da görülmektedir.



Şekil 4.16. OLED aygıt yapımında kullanılan moleküller

4.2.5. Organik ışık yayan diyotların karakterizasyon çalışmaları

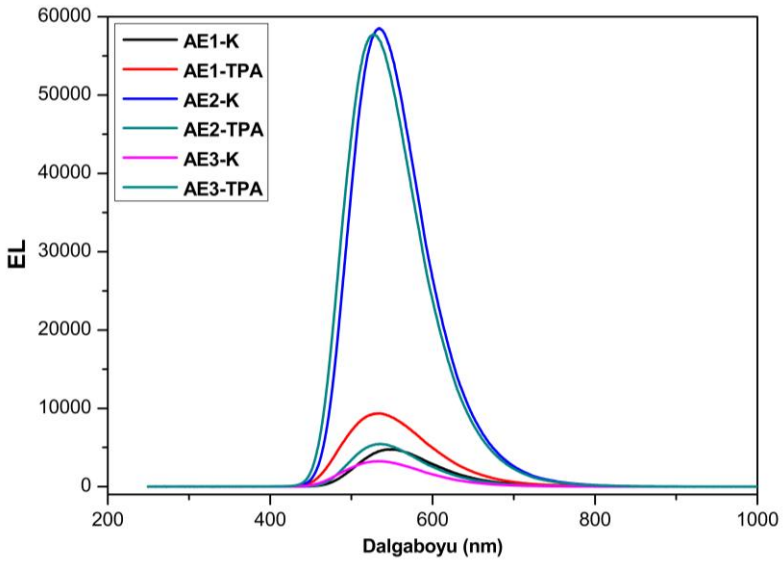
Boşluk iletim özelliklerini incelemek amacıyla OLED aygıtları hazırlanan AE1-K, AE1-TPA, AE2-K, AE2-TPA, AE3-K ve AE3-TPA molekülleri ITO/PEDOT:PSS/HTMs/AIq3/AI konfigürasyonuna sahiptir. OLED aygıtlarının üretim ve karakterizasyon işlemleri sırasında ortamın inert olması gerektiğinden karakterizasyon işlemleri Mbraun marka entegre eldivenli glovebox (O2 ve H2O ≤ 0.1 ppm) sistemi içerisinde yapılmıştır. Aygıtların elektriksel ölçümlerini yapabilmek amacıyla Ocean Optics Q65000 spektrometre, Keithley 2400 akım ölçer kullanılmıştır.

Şekil 4.17'de organik ışık yayan diyotların karakterizasyon çalışmalarında kullanılan glovebox sistemi ve akım ölçer aygıtı görülmektedir.



Şekil 4.17. OLED karakterizasyonlarında kullanılan glovebox (solda) ve akım ölçer (sağda)

Hazırlanan OLED aygıtlarına ait Ocean Optics Q65000 spektrometre cihazı ile elde edilen EL spektrumları Şekil 4.18'de görülmektedir.



Şekil 4.18. ITO/PEDOT:PSS/HTM/AIq3/AI yapısına sahip OLED'lere ait EL spektrumu

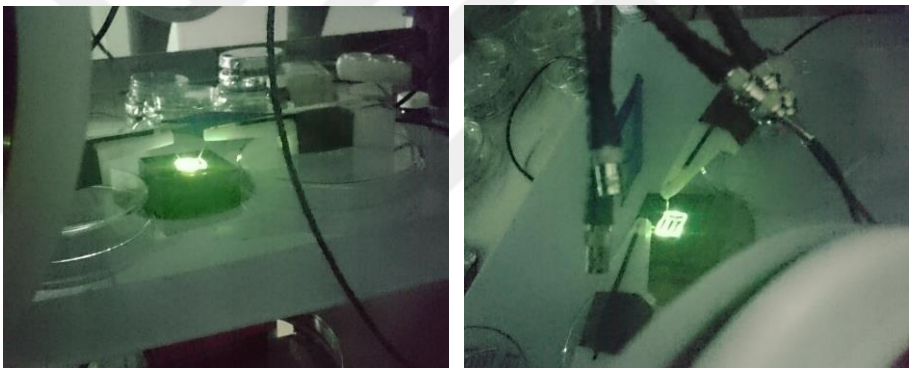
Şekil 4.18'te görüldüğü üzere OLED aygıtları, 525-550 nm aralığında parlak yeşil renkte lüminesans vermişlerdir. Hazırlanan OLED aygıtlarında elektron-boşluk birleşmesinden kaynaklanan ışık yayıcı tabakanın AIq3 olduğunu hatırlarsak elde edilen verilerin AIq3'nin fotolüminesans (PL) spektrumu ile uyumlu olduğu görülmektedir. Bu durum HTM ve AIq3 içeren aygıtta gerçekleşen elektrolüminesansın eksipleks türlerden daha uzun dalgaboyunda emisyon piki vermediğini göstermektedir. Bu tip girişimler

genellikle düzlemsel molekülleri içeren aygıtlarda görülmektedir. Eksipleks oluşumunun HTM'lerin her iki ucunda bulunan düzlemsel olmayan trifenilamin ve karbazol yapıları tarafından engellendiği düşünülmektedir. AIq3'nin spektrumu ile elektrolüminesans spektrumu arasındaki benzerlik elektron-boşluk birleşiminin emisyon tabakasında (AIq3) gerçekleştiğini göstermektedir.

Şekil 4.18'de verilen elektrolüminesans spektrumları incelendiğinde; AE1-K, AE1-TPA, AE2-K, AE2-TPA, AE3-K ve AE3-TPA molekülleri kullanılarak oluşturulan OLED aygıtlarına ait ışık şiddetleri ve elektrolüminesans dalga boyları Çizelge 4.4'te verilmiştir.

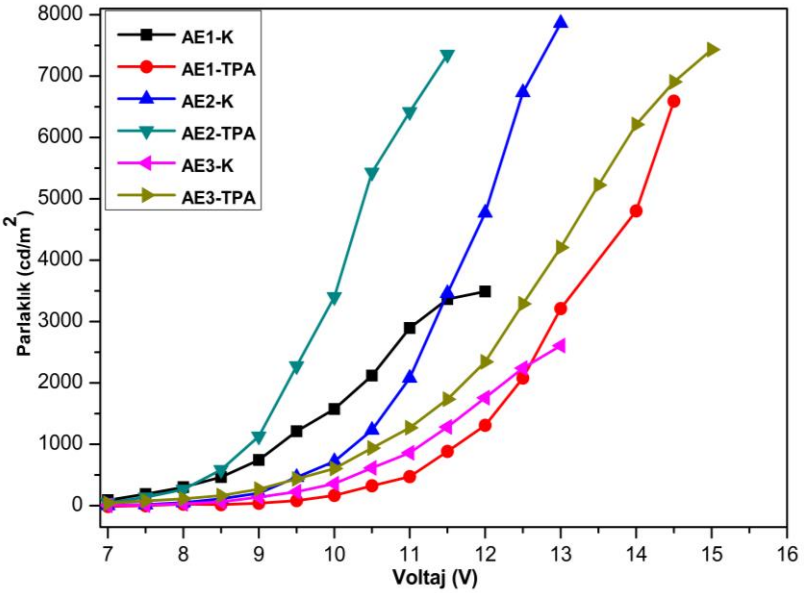
Aygıtların ışık şiddeti değerleri iyi olup, en iyi sonucu AE2-K ve AE3-TPA molekülleri ile hazırlanan OLED aygıtları vermiştir.

Şekil 4.19'da ITO/PEDOT:PSS/HTM/AIq3/AI yapısına sahip OLED'lerin verdiği yeşil renkteki ışıma görülmektedir.

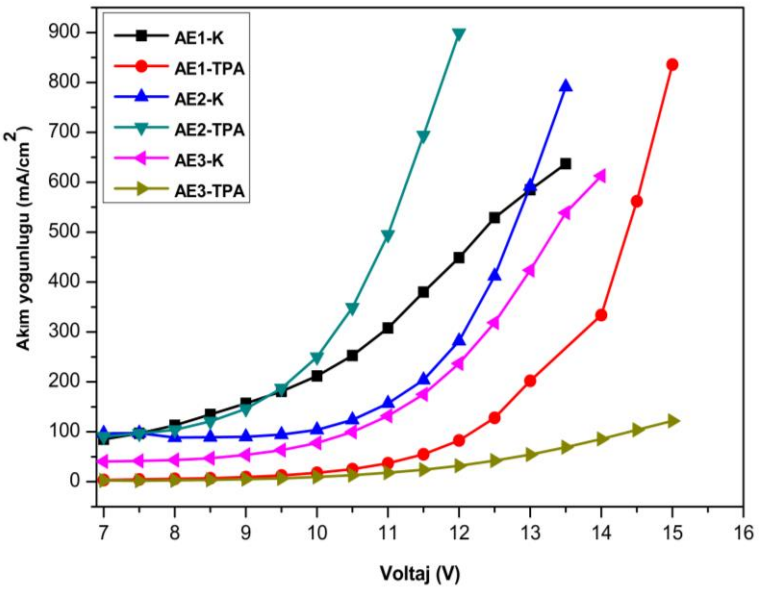


Şekil 4.19. ITO/PEDOT:PSS/HTM/AIq3/AI yapısına sahip aygıt fotoğrafı

AE1-K, AE1-TPA, AE2-K, AE2-TPA, AE3-K ve AE3-TPA molekülleri kullanılarak hazırlanan OLED aygıtlarının Parlaklık-Voltaj (cd/m^2-V) ve Akım yoğunluğu-Voltaj (mA/cm^2-V) grafikleri Şekil 4.20 ve Şekil 4.21'de görülmektedir.



Şekil 4.20. ITO/PEDOT:PSS/HTM/AIq3/AI yapısına sahip OLED aygıtlarının parlaklık-voltaj grafikleri

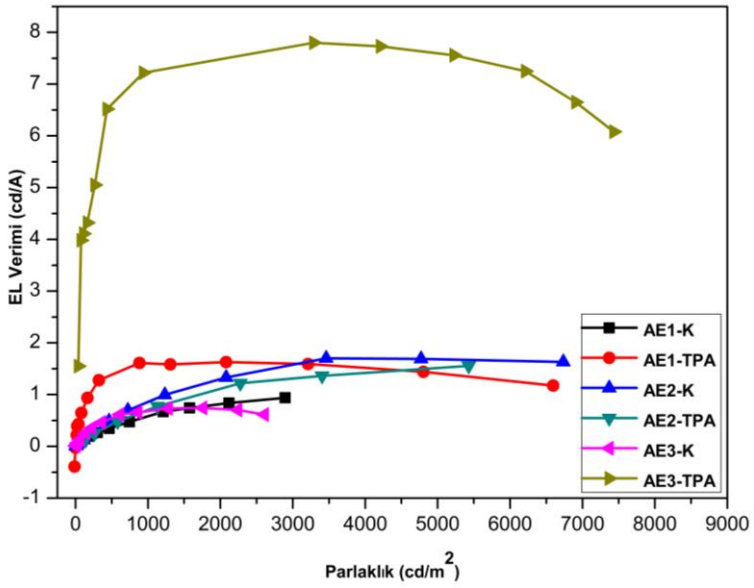


Şekil 4.21. ITO/PEDOT:PSS/HTM/AIq3/AI yapısına sahip OLED aygıtlarının akım yoğunluğu-voltaj grafikleri

Organik ışık yayan diyotlar için en önemli elektriksel özellik akım-gerilim (I-V) karakteristiğidir. I-V karakteristiği bize hazırlanan yapının diyot özelliği gösterip göstermediği hakkında bilgi vermektedir. AE1-K, AE2-K, AE2-TPA ve AE3-K molekülleri ile hazırlanan aygıtlar için çalışma voltajı <7 V'tur. AE1-TPA ve AE3-TPA molekülleri ile hazırlanan aygıtlar için çalışma voltajları sırasıyla 11 V ve ~12 V'tur. Çalışma gerilimlerinin nispeten büyük değerler olması; PEDOT:PSS'in HOMO seviyesi ile boşluk iletim malzemelerinin HOMO seviyeleri arasındaki enerji farkının fazla

olmasından kaynaklanmaktadır. Organik ışık yayan diyotlarda elektrik enerjisinin optik enerjisine çevrilmesi, OLED aygıtlarının parlaklık ile doğrudan ilişkili olduklarını göstermektedir. Şekil 4.20'de verilen OLED aygıtlarına ait Parlaklık-Voltaj grafikleri incelendiğinde; elde edilen maksimum parlaklık değerleri Çizelge 4.4'te verilmiştir.

AE2-K (7875 cd/m^2), AE3-TPA (7474 cd/m^2), AE2-TPA (7362 cd/m^2)ve AE1-TPA (6602 cd/m^2) molekülleri ile hazırlanan OLED aygıtları en yüksek parlaklık değerlerine ulaşmıştır. Bu durum PEDOT:PSS'in HOMO seviyesi (5.0 eV) ile AE2-K (5.63 eV), AE3-TPA (5.44 eV), AE2-TPA (5.70 eV) ve AE1-TPA (5.50 eV) moleküllerinin HOMO seviyeleri arasındaki enerji bariyerinin az olması, dolayısıyla PEDOT:PSS tabakasından boşluk iletim tabakalarına boşluk transferinin daha etkin biçimde sağlanması ile açıklanmaktadır. En iyi parlaklık değerine sahip AE2-K molekülü ile hazırlanan aygıt ile en iyi parlaklık değerine yakın AE2-TPA molekülü ile hazırlanan aygıtta; AE2-K ve AE2-TPA moleküllerinin HOMO seviyeleri ile AIq3 tabakasının HOMO seviyesi (5.90 eV) arasındaki enerji farkıda oldukça azdır. Böylelikle, AE2-K ve AE2-TPA molekülünden AIq3 tabakasına aktif biçimde taşınan boşluklar AIq3 tabakasında elektronlar ile birleşerek emisyona, dolayısıyla daha fazla parlaklık oluşumuna yol açmaktadır. Bu sonuç, aygıtların elektrolüminesans sonuçları ile de uyumludur.



Şekil 4.22. ITO/PEDOT:PSS/HTM/AIq3/AI yapısına sahip OLED aygıtlarının elektrolüminesans verimi-voltaj grafikleri

Şekil 4.22'de OLED aygıtlarına ait elektrolüminesans verimi-parlaklık grafikleri görülmektedir. AE3-TPA molekülü ile hazırlanan aygıt 7.84 cd/A değeri ile en yüksek elektrolüminesans verimine ulaşmıştır. Elektrolüminesans verimi-Voltaj grafikleri incelendiğinde; elde edilen OLED aygıtlarına ait maksimum elektrolüminesans verimi değerleri Çizelge 4.4'te verilmiştir.

Geniş konjügasyona sahip trifenilamin kenar grupları ile oluşturulan OLED aygıtlarının EL verimleri nisbeten, daha düşük konjügasyona sahip karbazol yan grupları ile oluşturulan OLED aygıtlarının EL verimlerine göre daha yüksektir.

Çizelge 4.4. ITO/PEDOT:PSS/HTM/AIq3/AI yapısına sahip OLED aygıtlarına ait optoelektronik sonuçlar

Cihaz	**λ_{EL} (nm)**	**Işık Şiddeti**	**Maksimum Parlaklık (cd/m^2)**	**Maksimum El verimi (cd/A)**
AE1-K	548	4388	3490 (12 V)	0,90
AE1-TPA	532	9451	6602 (14.5 V)	1,65
AE2-K	534	58544	7875 (13 V)	1,71
AE2-TPA	526	5427	7362 (11.5 V)	1,59
AE3-K	534	3226	2605 (13 V)	0,72
AE3-TPA	526	58668	7474 (15 V)	7,84

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

OLED aygıtlarında anot materyali olarak; görünür bölgedeki geçirgenlik, yüksek iletkenlik, düşük direnç ve geniş çalışma fonksiyonu (4.5 eV'tan 5.1 eV'a kadar) özelliklerine sahip olmalarından dolayı ITO kullanılmaktadır. Boşluk enjeksiyon tabakası olarak; yüksek hareketlilik, elektron engelleme kapasitesi ve yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahip materyaller kullanılmaktadır. Boşluk enjeksiyon tabakası, ITO ve HTM arasındaki enerji engelini düşürmek için kullanılmaktadır. Böylelikle yük enjeksiyonu artarken aygıtın güç verimide artmaktadır (Hung ve Chen, 2002). Çözelti ortamındaki PEDOT:PSS'in HIL olarak kullanılmasıyla, PEDOT:PSS'in üzerine kaplanan tabakalara iletilen yük enjeksiyonunu yüksek çalışma fonksiyonu sayesinde iyileştirirken pürüzlü ITO'nun pürüzlülüğünü azaltmaktadır (Brown ve ark., 1999). PEDOT:PSS gibi polimerik yapıya sahip boşluk enjeksiyon materyallerinin ilavesi aygıtın termal kararlılığının artmasına katkı sağlamaktadır (Hung ve Chen, 2002). HTM'ler; düşük elektron eğilimleri ve yüksek boşluk hareketlilikleri sayesinde pozitif yüklü boşluk taşıyıcılarını kabul edip ileterek boşluk iletim materyali olarak işlev görürler (Chandra ve ark., 2014). Boşluk iletim tabakaları boşlukları iletme ve elektronları engellemede önemli bir rol oynamaktadır. Böylelikle elektronların boşluklarla birleşmeden karşı elektrota ulaşmalarını engellemektedir (Kalyani ve Dhoble, 2012).

Bu tez çalışmasında fluoren merkezli karbazol, trifenilamin ve benzonitril kenar grupları içeren sekiz (8) adet, yüksek Π konjugasyonuna sahip organik bileşikler sentezlenmiştir. Fluoren grupları C9- pozisyonlarından alkil grupları ile türevlendirilirken, 2,7- pozisyonlarından ise karbazol, trifenilamin ve benzonitril grupları ile türevlendirilmiştir.

Sentezi yapılan bileşiklerin kimyasal özellikleri ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR ile aydınlatılmıştır. ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumlarına göre moleküllerin saf halde elde edildikleri görülmüştür.

Sentezi yapılan bileşiklerin elektrokimyasal özellikleri döngüsel voltametri metodu ile incelenmiştir. Döngüsel voltametri için üç elektrotlu sistem kullanılmış olup, çalışma elektrotu olarak camsı karbon, yardımcı elektrot olarak Platin tel, referans elektrot olarak Ag/Ag^{+}, destek elektrolit olarak ise kuru asetonitril çözücüsü içerisinde

hazırlanmış 0,1M Tetra-n-bütilamonyumtetrafluoroborat (Bu_4NBF_4) çözeltisi kullanılmıştır. Ölçüm alınan hazne ortamda oksijen bulunmaması için Ar gazı ile doyurulmuştur. Döngüsel voltametri sonuçlarına göre AE1-K, AE1-TPA, AE2-K, AE2-TPA, AE3-K, AE3-TPA ve L1 isimli moleküllerde indirgenme piki gözlenmemiş, sadece yükseltgenme bölgesinde pik verdikleri gözlemlenmiştir. MC2 molekülü ise indirgenme bölgesinde pik vermiştir. Bu durum bize AE1-K, AE1-TPA, AE2-K, AE2-TPA, AE3-K ve AE3-TPA moleküllerinin boşluk iletim materyali olarak kullanımlarının uygun olduğunu göstermektedir. Bu altı adet molekülün yükseltgenmeye başlama noktaları ile HOMO değerleri, bu HOMO ve absorpsiyon spektrumlarından elde edilen bant boşlukları yardımıyla da LUMO değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan HOMO değerlerinin ITO'nun HOMO değeri ile, LUMO değerlerinin ise AIq3'nin LUMO değeri ile uyumlu olduğu görülmüştür.

OLED aygıtlarında boşluk iletim materyali olarak kullanımı planlanan bileşiklerin optik özellikleri UV-VIS ve Floresans Spektrofotometre yöntemleri ile incelenmiştir. Boşluk iletim materyallerinin 293-305 nm ve 342-369 nm aralıklarında iki farklı yerde, UV bölgede absorpsiyon yaptıkları gözlemlenmiştir. Daha uzun dalga boyunda elde edilen piklerin daha belirgin ve şiddetli oldukları gözlenmiştir. Kenar grubu olarak trifenilamin grubu içeren HTM'lerin absorpsiyon pikleri, kenar grubu olarak karbazol grubu içeren HTM bileşiklerine göre geniş konjugasyon yapısına sahip olmalarından dolayı absorpsiyon pikleri kırmızı bölgeye kaymaktadır. Trifenilamin gruplarında elektron verici özelliğin daha fazla olması, trifenilamin grubu içeren HTM'lerde molekül boşluğunun karbazol grubu içeren HTM bileşiklerine göre daha düşük çıkmasına neden olmaktadır. HTM yapılarında bulunan alkil gruplarının, optik özelliklerde belirgin bir etkiye sahip olmadıkları gözlemlenmiştir.

p-tipi materyal özelliği gösteren altı adet boşluk iletim materyalinin termagravimetrik özellikleri TGA ve DSC cihazları ile incelenmiştir. TGA sonuçları incelendiğinde boşluk iletim materyallerinin bozunmalarının iki aşamada gerçekleştiği görülmüştür. İlk aşamada gerçekleşen bozunma işlemleri 437-470 °C aralığında gerçekleşmiş olup, bu bozunmaların alkil gruplarının uzaklaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. DSC sonuçlarına bakıldığında ise boşluk iletim materyallerinin camsı geçiş sıcaklıkları 77-190 °C aralığında değişmektedir. Moleküllerin camsı geçiş sıcaklıklarının ticari olarak satılan TPD molekülünden daha yüksek, NPB molekülünden de AE2-K molekülü hariç diğer moleküllerin camsı geçiş sıcaklıklarının yüksek olduğu görülmektedir. Dolayısıyla moleküllerin kararlı amorf yapıya sahip oldukları açıkça

görülmüştür. Amorf yapıda kararlı moleküllerin kristalleşme eğilimlerinin az olmaları OLED aygıtının uzun ömürlü olmasını sağlamaktadır.

Döngüsel voltametri sonuçlarından elde edilen verilere göre p-tipi materyal özelliği gösteren altı adet bileşiğin, TGA ve DSC sonuçlarına göre de bozunma ve camsı geçiş sıcaklıklarının yüksek oldukları görülmüştür. Bu sonuçlar bize bileşiklerin boşluk iletim materyali olarak OLED aygıtlarda kullanımlarının uygun olduğunu ispatlamıştır. OLED aygıtları ITO/PEDOT:PSS/HTM/AIq3/Al konfigurasyonunda hazırlanmıştır. Hazırlanan aygıtların I-V karakterizasyonları ve lüminesans ölçümleri yapılarak yeni sentezlenen bileşiklerin OLED performansı üzerine etkileri incelenmiştir. OLED ölçüm sonuçlarından elde edilen verilere göre en iyi elektrolüminesans verimi (7.84 cd/A) ve en iyi parlaklık değerine yakın bir değerde emisyon yapan (7500 cd/m^2) ITO/PEDOT:PSS/AE3-TPA/AIq3/Al konfigürasyonuna sahip OLED aygıtı, en iyi aygıt performansına sahiptir.

5.2 Öneriler

Yüksek Π konjugasyonuna sahip fluoren ve trifenil amin gruplarını içeren organik bileşiklerin organik ışık yayan diyotlarda boşluk iletim malzemesi olarak kullanılmalarının OLED performansını artırdığı gözlemlenmiştir. Fluoren ve trifenilamin gruplarının sayısı artırılarak organik yapıların konjügasyonu dolayısıyla OLED performansı artırılabilir.

KAYNAKLAR

Ammermann, D., Böhler, A., Dirr, S., Johannes, H.-H., Kowalsky, W. ve Grahn, W., 1997, Device structures and materials for organic light emitting diodes, *Integrated Circuits*, 164.

Baronas, P., Kazlauskas, K., Gruodis, A., Jankauskas, V., Tomkeviciene, A., Simokaitiene, J., Grazulevicius, J. V. ve Jursenas, S., 2016, High-triplet-energy carbazole and fluorene tetrads, *Journal of Luminescence*, 169, 256-265.

Bernanose, A., Comte, M. ve Vouaux, P., 1953, Blue emission from light-emitting diodes based on lithium complex, *Journal of Chemical Physicsique*, 50, 64-69.

Bernanose, A. ve Marquet, G., 1954, Électroluminescence du carbazol par les champs électriques alternatifs; caractérisation de l'électrophotoluminescence organique, *Journal de Chimie Physique*, 51, 255-259.

Brown, T., Kim, J., Friend, R., Cacialli, F., Daik, R. ve Feast, W., 1999, Built-in field electroabsorption spectroscopy of polymer light-emitting diodes incorporating a doped poly (3, 4-ethylene dioxythiophene) hole injection layer, *Applied physics letters*, 75 (12), 1679-1681.

Burroughes, J., Bradley, D., Brown, A., Marks, R., Mackay, K., Friend, R., Burns, P. ve Holmes, A., 1990, Light-emitting diodes based on conjugated polymers, *nature*, 347 (6293), 539-541.

Carter, S., Angelopoulos, M., Karg, S., Brock, P. ve Scott, J., 1997, Polymeric anodes for improved polymer light-emitting diode performance, *Applied physics letters*, 70 (16), 2067-2069.

Chandra, V., Chandra, B. ve Jha, P., 2014, Organic Light-Emitting Diodes and Their Applications, *Defect and Diffusion Forum*, 29-93.

Deepak, 2012, Organic Electronics: Successes in Organic Light Emitting Diodes and Display Technology, 736, 241-249.

Duan, L., Hou, L., Lee, T.-W., Qiao, J., Zhang, D., Dong, G., Wang, L. ve Qiu, Y., 2010, Solution processable small molecules for organic light-emitting diodes, *Journal of Materials Chemistry*, 20 (31), 6392-6407.

Hayashi, S., Etoh, H. ve Saito, S., 1986, Electroluminescence of perylene films with a conducting polymer as an anode, *Japanese journal of applied physics*, 25 (9A), L773.

Heeger, A. J., 2001, Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials (Nobel lecture), *Angewandte Chemie International Edition*, 40 (14), 2591-2611.

Helfrich, W. ve Schneider, W., 1965, Recombination radiation in anthracene crystals, *Physical Review Letters*, 14 (7), 229.

Hung, L. ve Chen, C., 2002, Recent progress of molecular organic electroluminescent materials and devices, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 39 (5), 143-222.

Irfan, M., Belfield, K. D. ve Saeed, A., 2015, Carbazole/fluorene based conjugated small molecules: synthesis and comparative studies on the optical, thermal and electrochemical properties, *RSC Advances*, 5 (60), 48760-48768.

Islam, A., Rabbani, M., Bappy, M. H., Miah, M. A. R. ve Sakib, N., 2013, A review on fabrication process of organic light emitting diodes, *Informatics, Electronics & Vision (ICIEV), 2013 International Conference on*, 1-5.

Jabbour, G., Kippelen, B., Armstrong, N. ve Peyghambarian, N., 1998, Aluminum based cathode structure for enhanced electron injection in electroluminescent organic devices, *Applied physics letters*, 73 (9), 1185-1187.

Kalinowski, J., Godlewski, J. ve Signerski, R., 1976, Electroluminescence in tetracene crystals, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 33 (3-4), 247-259.

Kalyani, N. T. ve Dhoble, S., 2012, Organic light emitting diodes: Energy saving lighting technology—A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16 (5), 2696-2723.

Kang, S., Park, D., Kim, S., Whang, C., Jeong, K. ve Im, S., 2002, Enhancing the electroluminescent properties of organic light-emitting devices using a thin NaCl layer, *Applied physics letters*, 81 (14), 2581-2583.

Karzazi, Y., 2014, Organic light emitting diodes: Devices and applications, *J. Mater. Environ. Sci*, 5 (1), 1-12.

Li, F., Tang, H., Anderegg, J. ve Shinar, J., 1997, Fabrication and electroluminescence of double-layered organic light-emitting diodes with the Al 2 O 3/Al cathode, *Applied physics letters*, 70 (10), 1233-1235.

MacDiarmid, A. G., 2001, "Synthetic metals": A novel role for organic polymers (Nobel lecture), *Angewandte Chemie International Edition*, 40 (14), 2581-2590.

Partridge, R., 1983a, Electroluminescence from polyvinylcarbazole films: 2. Polyvinylcarbazole films containing antimony pentachloride, *Polymer*, 24 (6), 739-747.

Partridge, R., 1983b, Electroluminescence from polyvinylcarbazole films: 3. Electroluminescent devices, *Polymer*, 24 (6), 748-754.

Pope, M., Kallmann, H. ve Magnante, P., 1963, Electroluminescence in organic crystals, *The Journal of Chemical Physics*, 38 (8), 2042-2043.

Prof. Atul Shire, P. U. J., Akshay Arbat, 2015, A Review Paper on: Organic Light Emitting Diode over Conventional Led, *www.ijarcsse.com*, 5 (1), 178-181.

Promarak, V., Ichikawa, M., Meunmart, D., Sudyoadsuk, T., Saengsuwan, S. ve Keawin, T., 2006, Synthesis and properties of stable amorphous hole-transporting molecules for electroluminescent devices, *Tetrahedron letters*, 47 (50), 8949-8952.

Promarak, V., Punkvuang, A., Sudyoadsuk, T., Jungsuttiwong, S., Saengsuwan, S., Keawin, T. ve Sirithip, K., 2007a, Synthesis and characterization of N-carbazole end-capped oligofluorene-thiophenes, *Tetrahedron*, 63 (36), 8881-8890.

Promarak, V., Saengsuwan, S., Jungsuttiwong, S., Sudyoadsuk, T. ve Keawin, T., 2007b, Synthesis and characterization of N-carbazole end-capped oligofluorenes, *Tetrahedron letters*, 48 (1), 89-93.

Promarak, V., Ichikawa, M., Sudyoadsuk, T., Saengsuwan, S., Jungsuttiwong, S. ve Keawin, T., 2008, Thermally and electrochemically stable amorphous hole-transporting materials based on carbazole dendrimers for electroluminescent devices, *Thin Solid Films*, 516 (10), 2881-2888.

Rehmann, N., Hertel, D., Meerholz, K., Becker, H. ve Heun, S., 2007, Highly efficient solution-processed phosphorescent multilayer organic light-emitting diodes based on small-molecule hosts, *Applied physics letters*, 91 (10), 103507.

Sano, M., Pope, M. ve Kallmann, H., 1965, Electroluminescence and band gap in anthracene, *The Journal of Chemical Physics*, 43 (8), 2920-2921.

Shinar, J. ve Savvateev, V., 2004, Introduction to organic light-emitting devices, In: Organic Light-Emitting Devices, Eds: Springer, p. 1-41.

So, F., Krummacher, B., Mathai, M. K., Poplavskyy, D., Choulis, S. A. ve Choong, V.-E., 2007, Recent progress in solution processable organic light emitting devices, *Journal of Applied Physics*, 102 (9), 6.

Sweatman, D., 2001, Organic devices: a review, *Microelectronic Engineering Research Conference*.

Tang, C. W. ve VanSlyke, S. A., 1987, Organic electroluminescent diodes, *Applied physics letters*, 51 (12), 913-915.

Tomkeviciene, A., Grazulevicius, J. V., Volyniuk, D., Jankauskas, V. ve Sini, G., 2014, Structure–properties relationship of carbazole and fluorene hybrid trimers: experimental and theoretical approaches, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16 (27), 13932-13942.

Uekawa, M., Miyamoto, Y., Ikeda, H., Kaifu, K., Ichi, T. ve Nakaya, T., 1999, A novel diamine compound containing carbazole groups for organic electroluminescent devices, *Thin Solid Films*, 352 (1), 185-188.

Uoyama, H., Goushi, K., Shizu, K., Nomura, H. ve Adachi, C., 2012, Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence, *nature*, 492 (7428), 234-238.

Wakimoto, T., Fukuda, Y., Nagayama, K., Yokoi, A., Nakada, H. ve Tsuchida, M., 1997, Organic EL cells using alkaline metal compounds as electron injection materials, *IEEE Transactions on Electron Devices*, 44 (8), 1245-1248.

Wetzelaer, G.-J. A., Hartmann, D., Santamaría, S. G., Pérez-Morales, M., Portillo, A. S., Lenes, M., Sarfert, W. ve Bolink, H. J., 2011, Combined thermal evaporated and solution processed organic light emitting diodes, *Organic Electronics*, 12 (10), 1644-1648.

Wu, J., Agrawal, M., Becerril, H. A., Bao, Z., Liu, Z., Chen, Y. ve Peumans, P., 2009, Organic light-emitting diodes on solution-processed graphene transparent electrodes, *ACS nano*, 4 (1), 43-48.

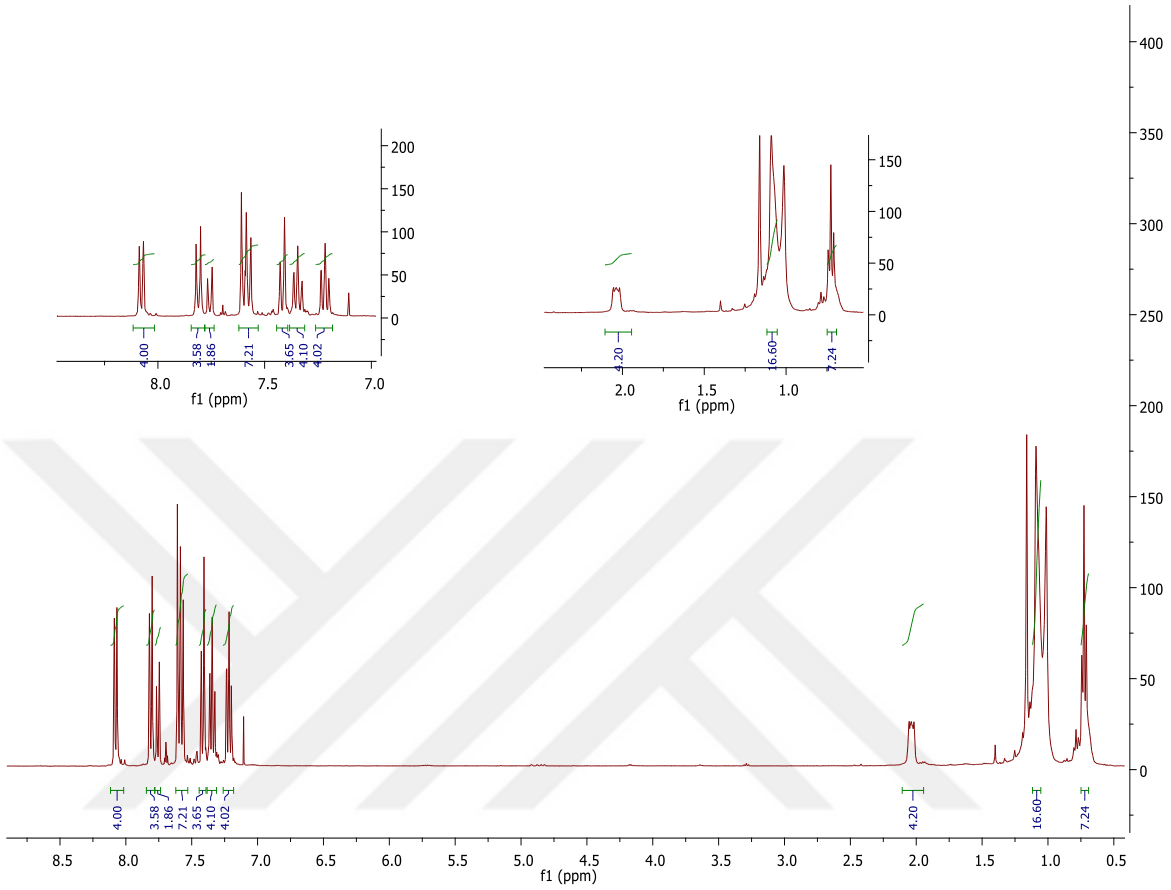
Wyckoff, R. W. G. ve Wyckoff, R. W., 1960, Crystal structures, Interscience New York, p.

Zhang, Q., Chen, J., Cheng, Y., Wang, L., Ma, D., Jing, X. ve Wang, F., 2004, Novel hole-transporting materials based on 1, 4-bis (carbazolyl) benzene for organic light-emitting devices, *Journal of Materials Chemistry*, 14 (5), 895-900.

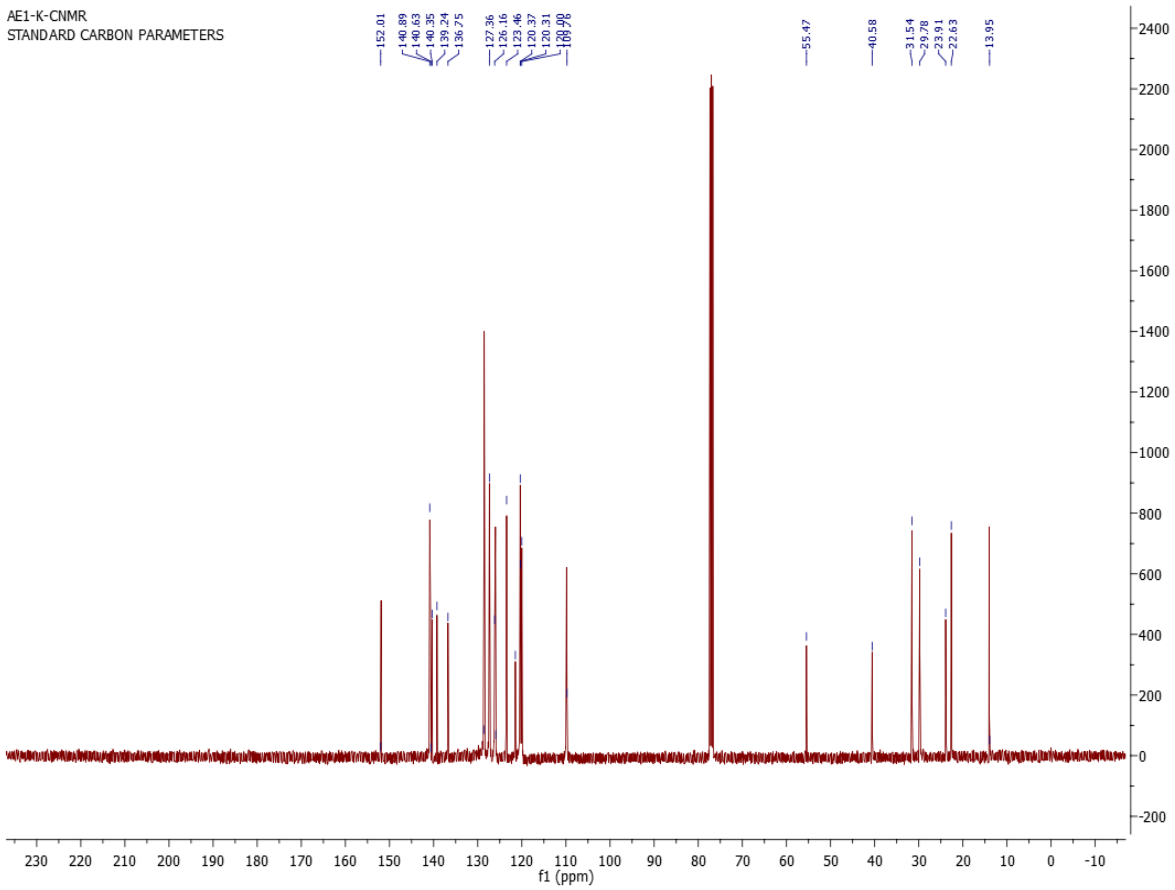
Zissis, G. ve Bertoldi, P., 2014, 2014 status report on organic light emitting diodes (OLED).

EKLER

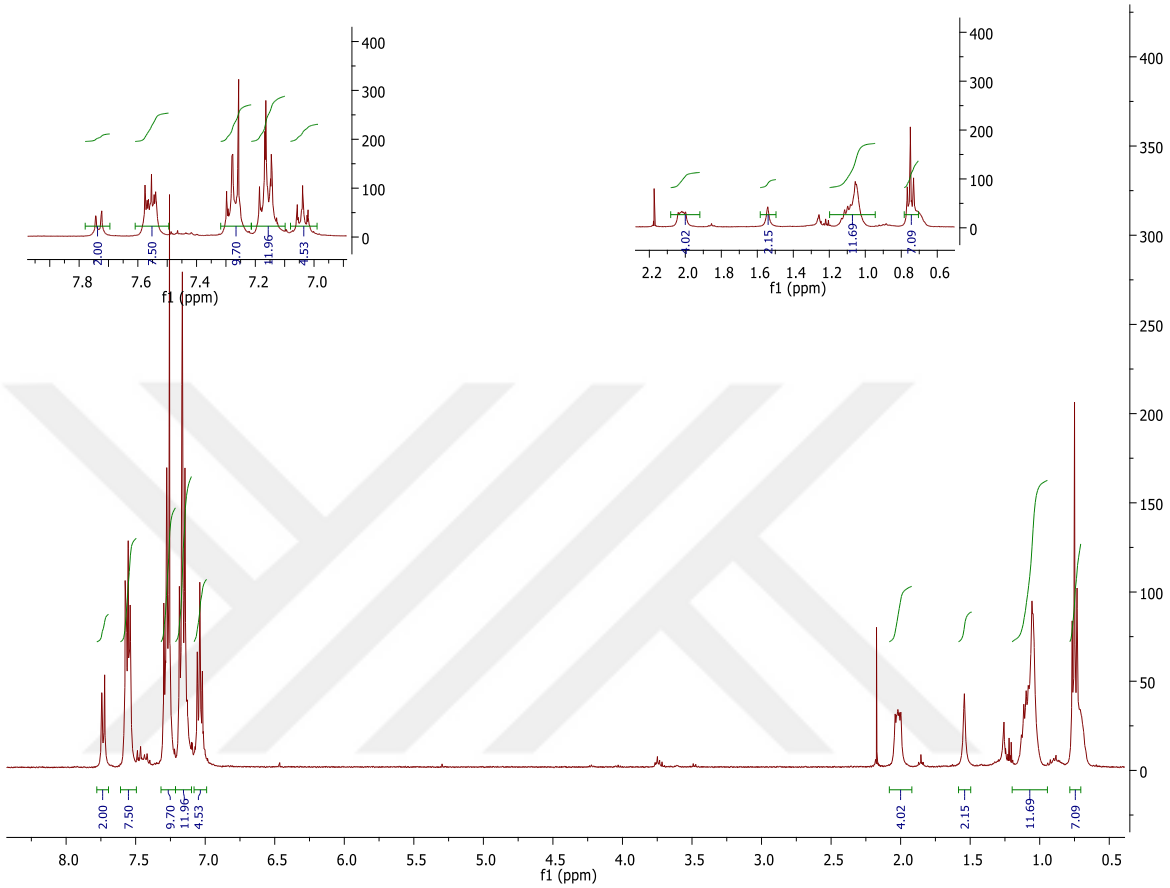
EK-1 AE1-K molekülüne ait ^{1}H-NMR sonucu



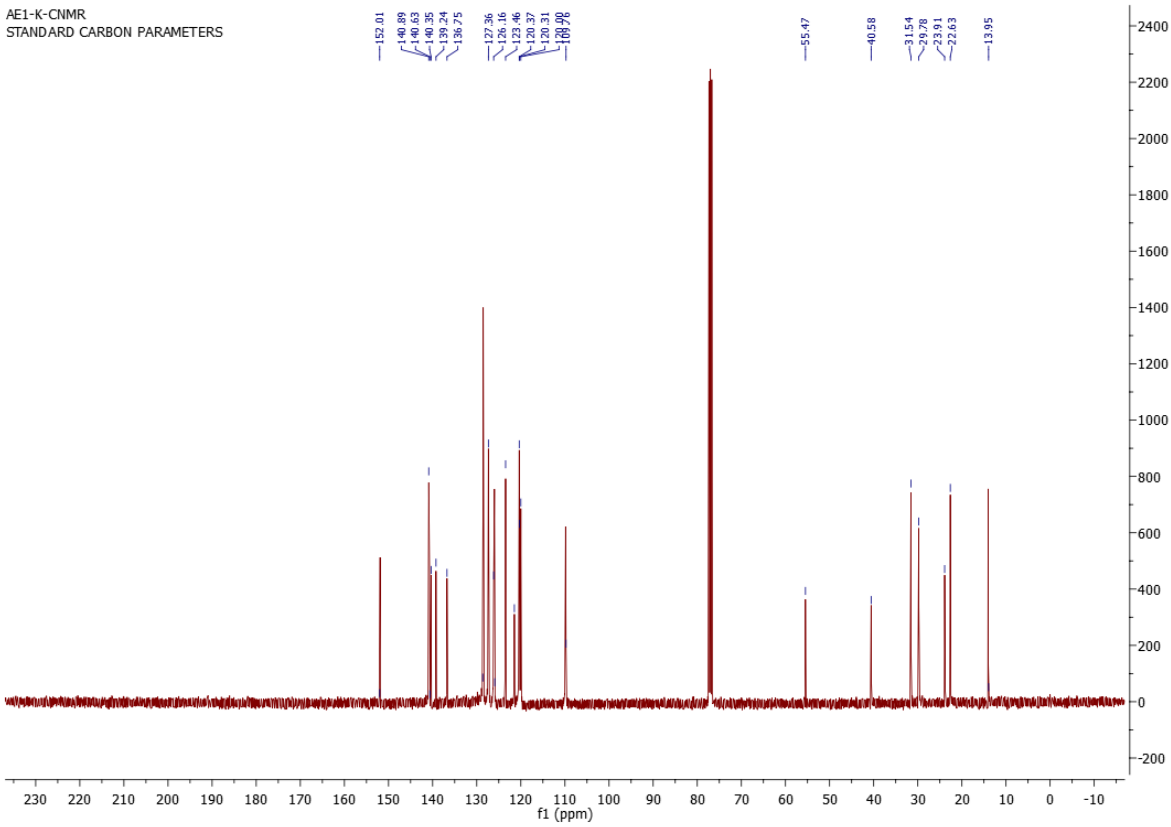
EK-2 AE1-K molekülüne ait ^{13}C-NMR sonucu



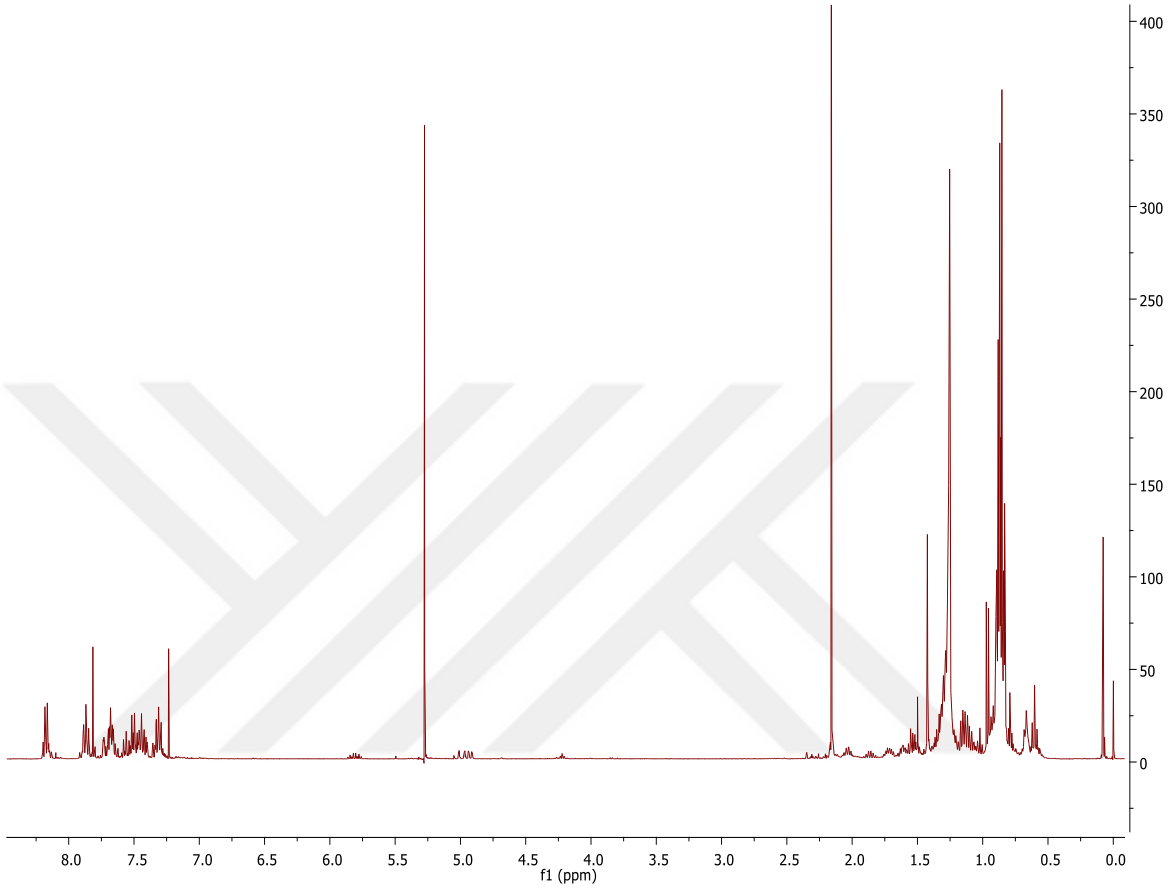
EK-3 AE1-TPA molekülüne ait ^{1}H-NMR sonucu



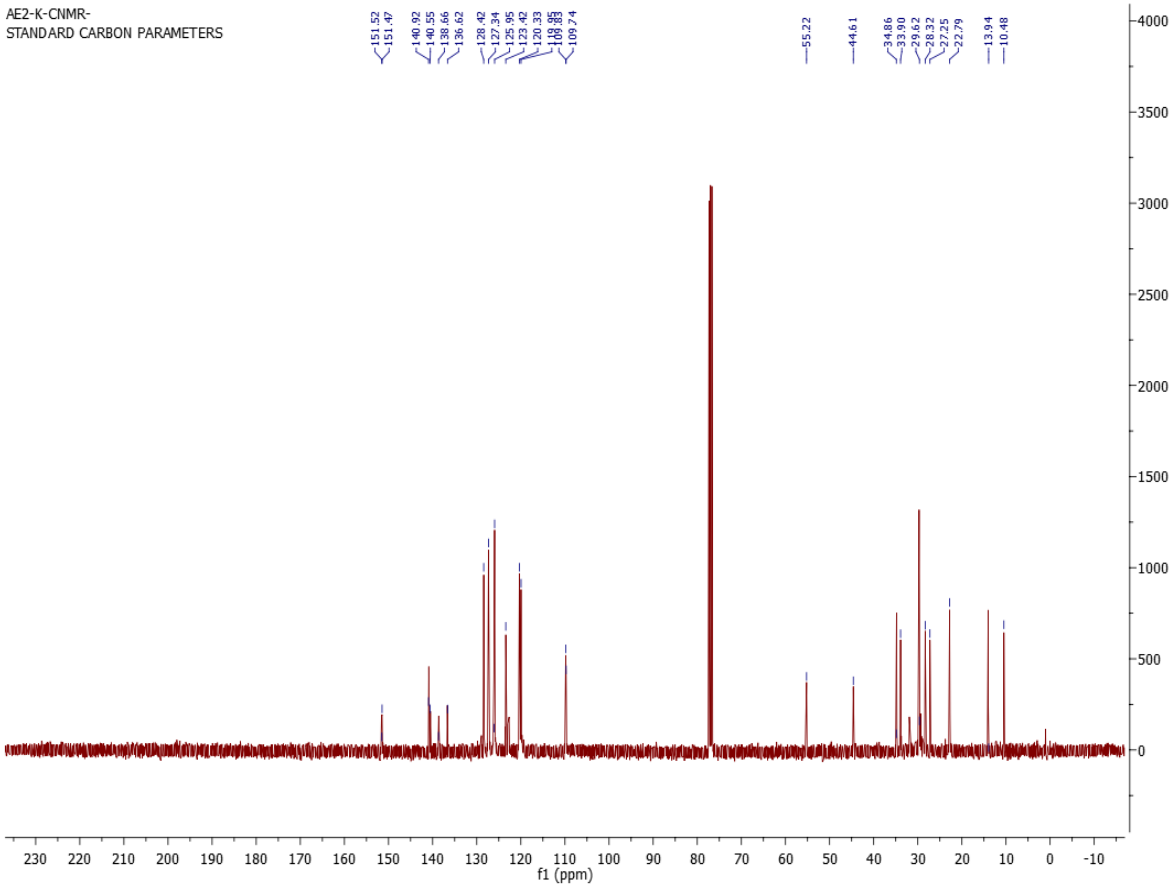
EK-4 AE1-TPA molekülüne ait ^{13}C-NMR sonucu



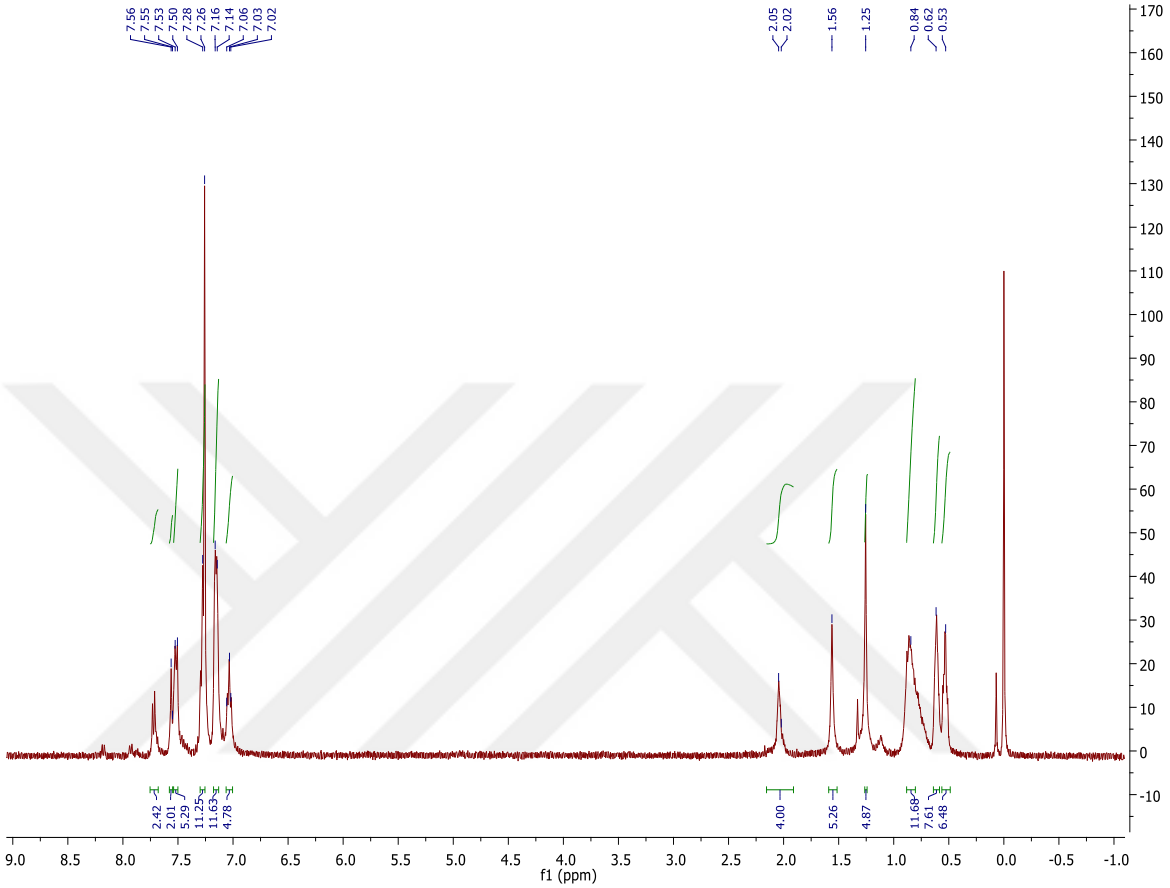
EK-5 AE2-K molekülüne ait ^{1}H-NMR sonucu



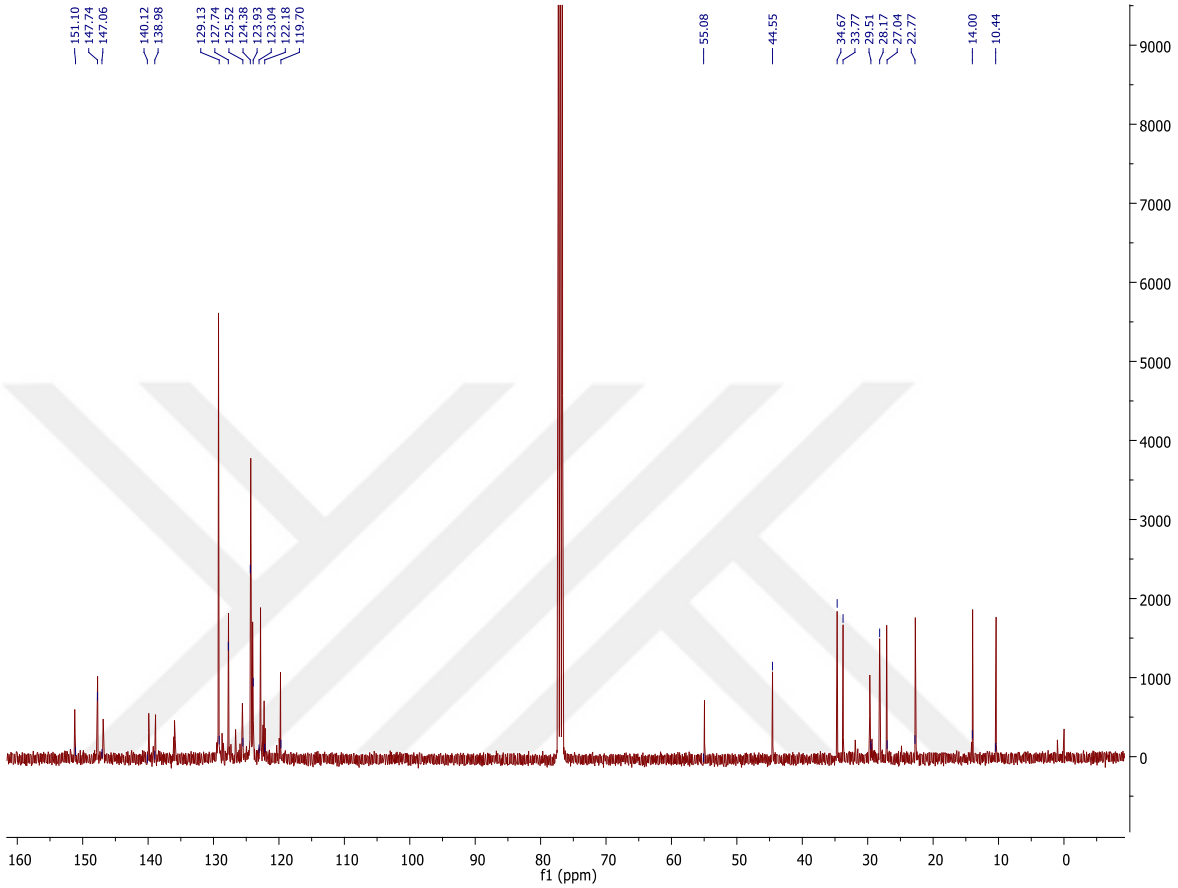
EK-6 AE2-K molekülüne ait ^{13}C-NMR sonucu



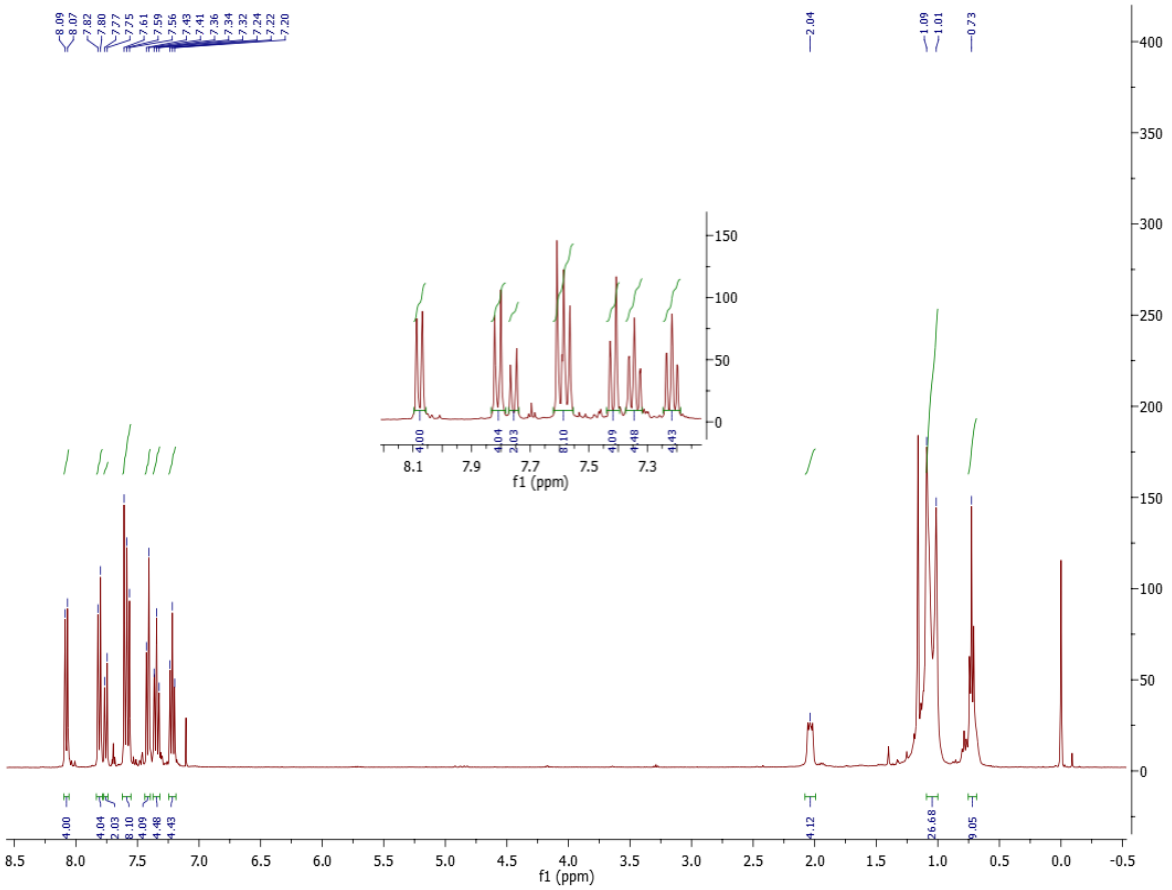
EK-7 AE2-TPA molekülüne ait ^{1}H-NMR sonucu



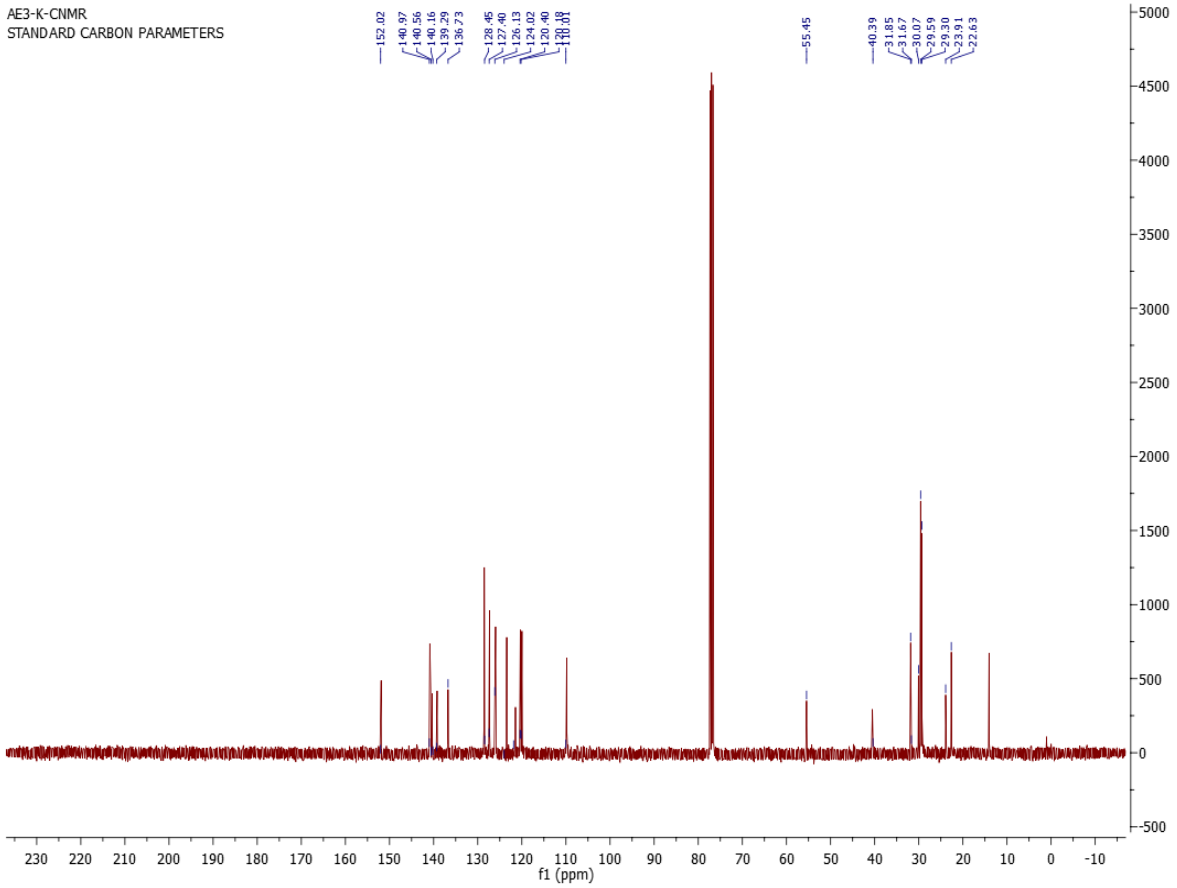
EK-8 AE2-TPA molekülüne ait ^{13}C-NMR sonucu



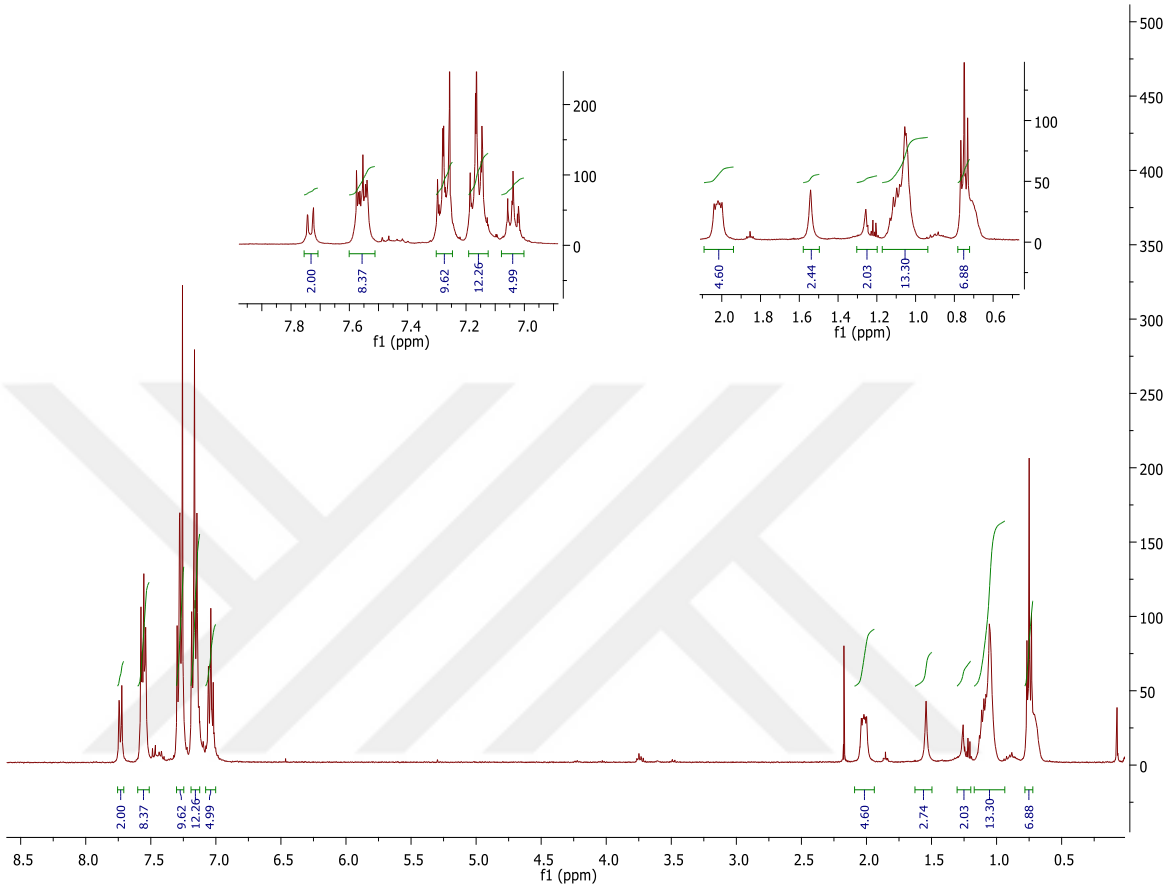
EK-9 AE3-K molekülüne ait ^{1}H-NMR sonucu



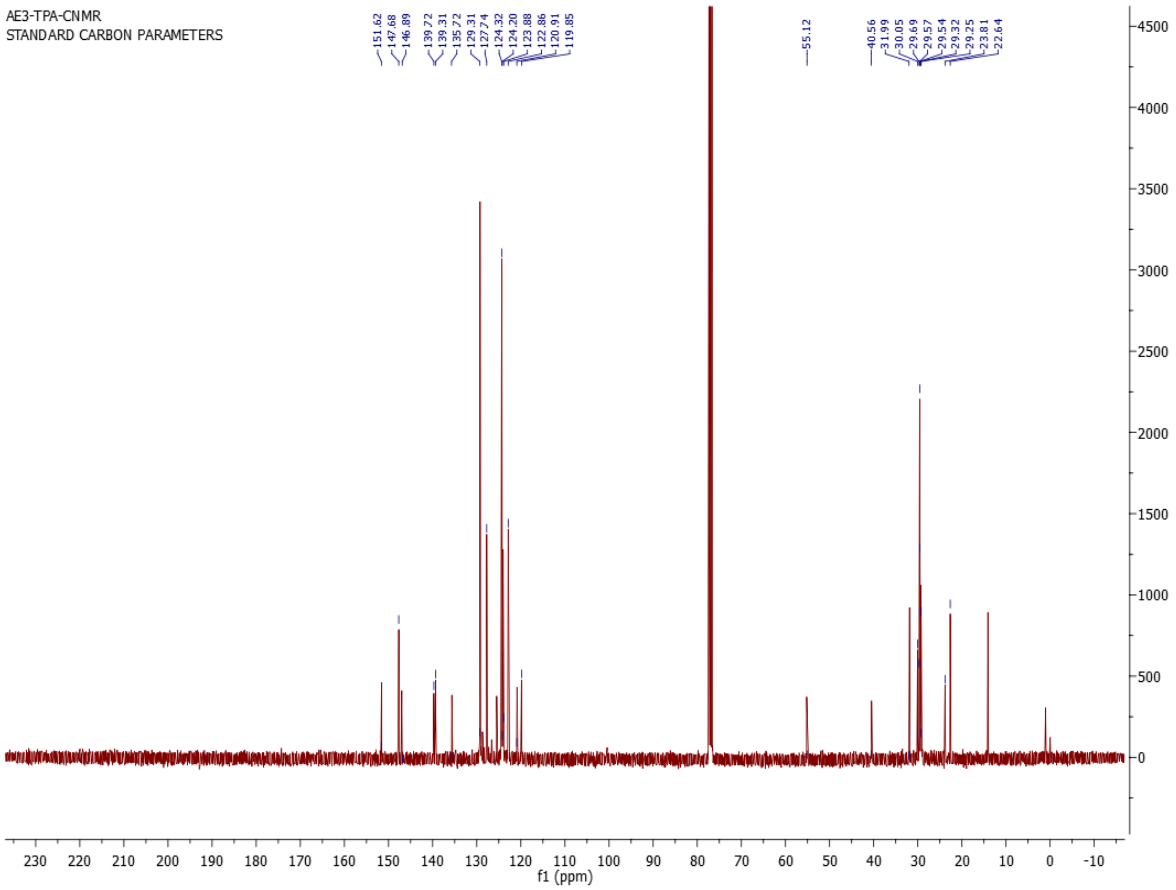
EK-10 AE3-K molekülüne ait ^{13}C-NMR sonucu



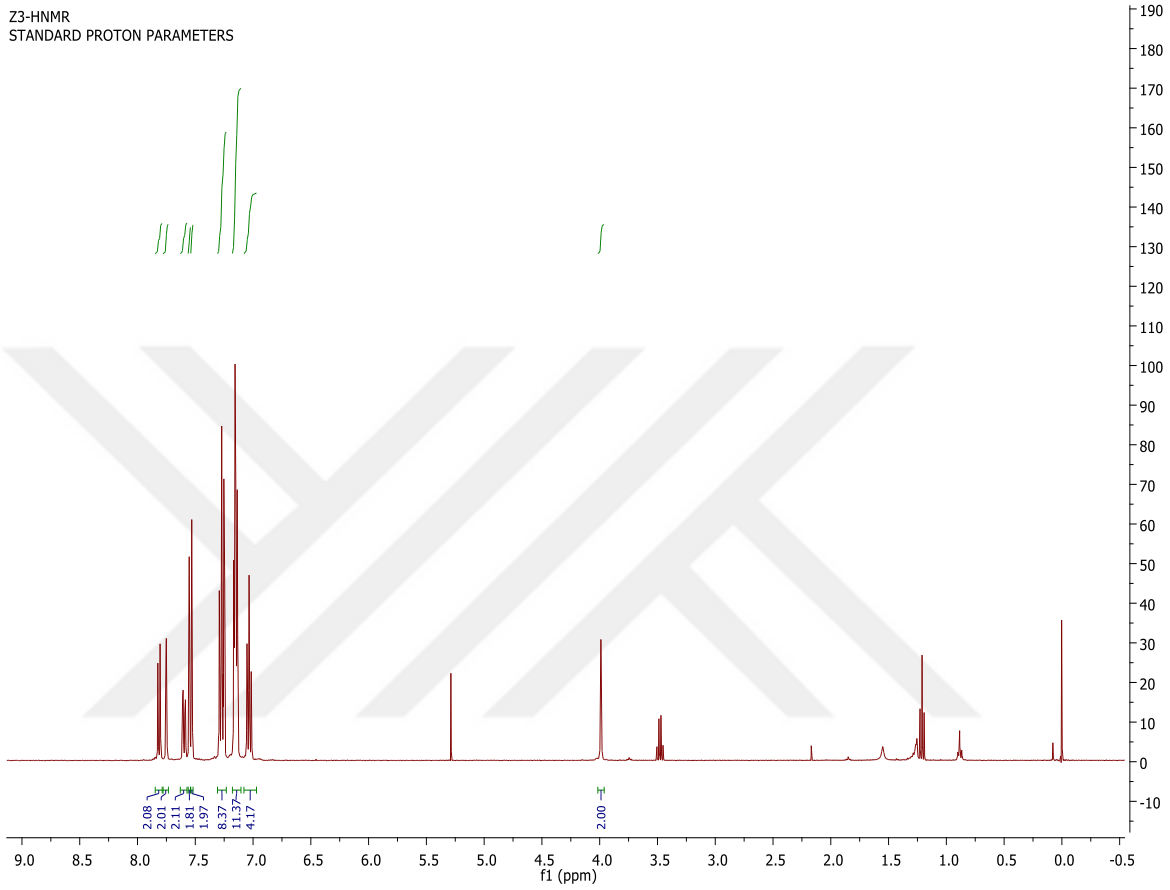
EK-11 AE3-TPA molekülüne ait ^{1}H-NMR sonucu



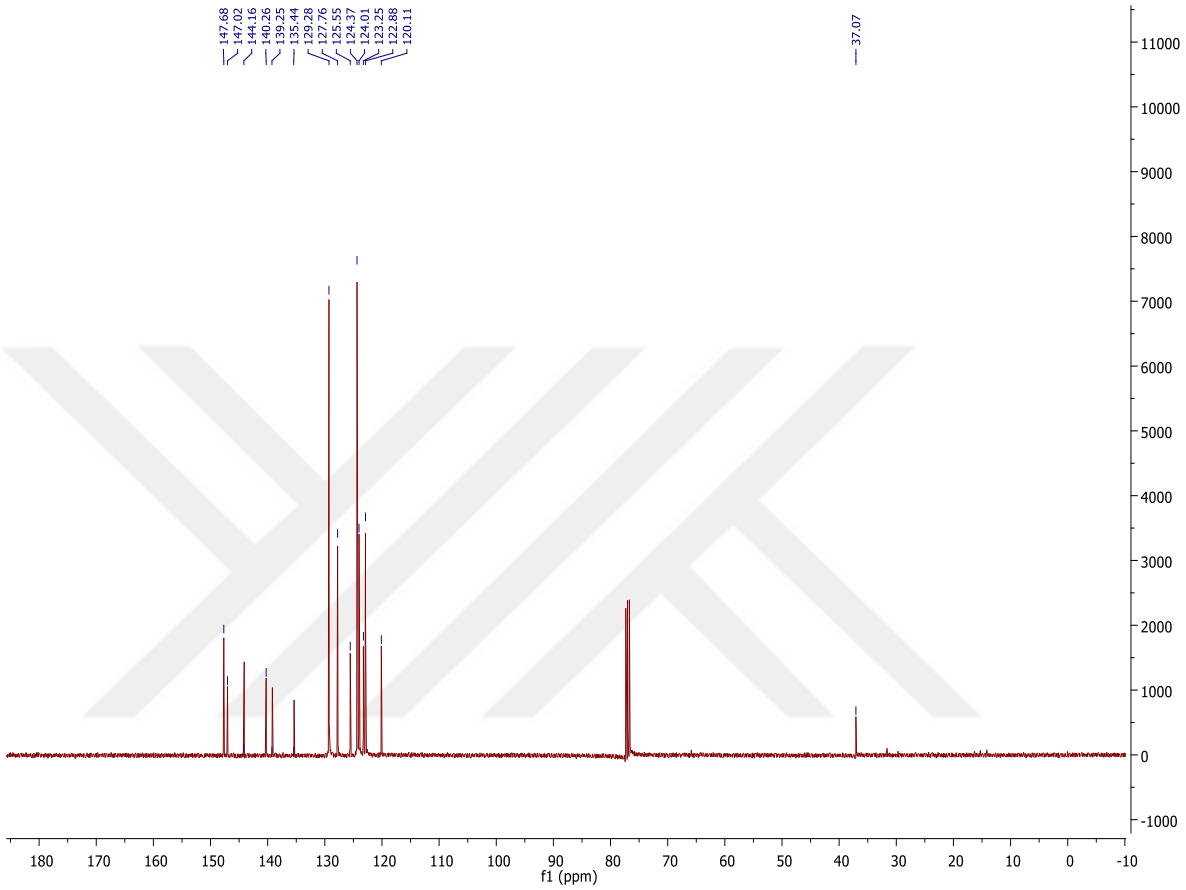
EK-12 AE3-TPA molekülüne ait ^{13}C-NMR sonucu



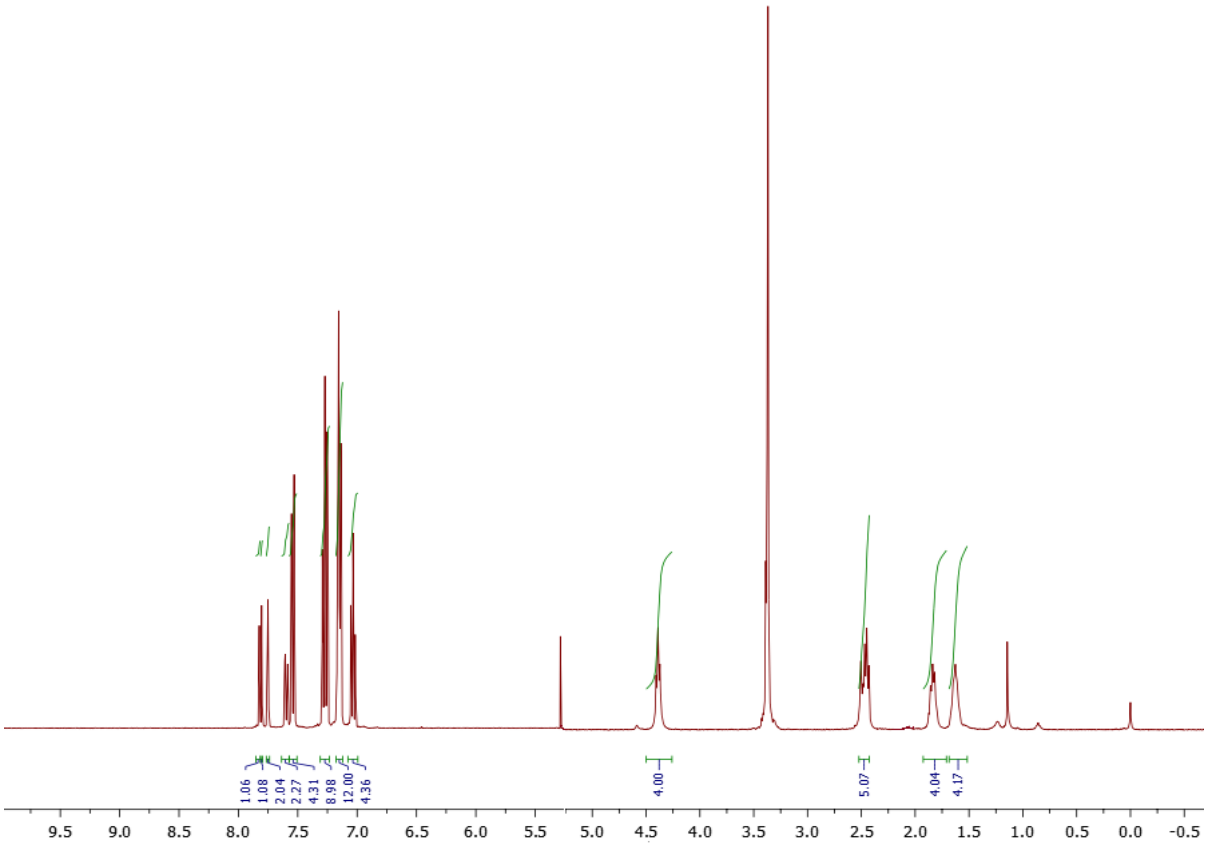
EK-13 9,9'-[9H-fluoren-2,7-diilbis(4,1-fenilen)]bis-9H-karbazol bileşiğine ait ^{1}H-NMR sonucu



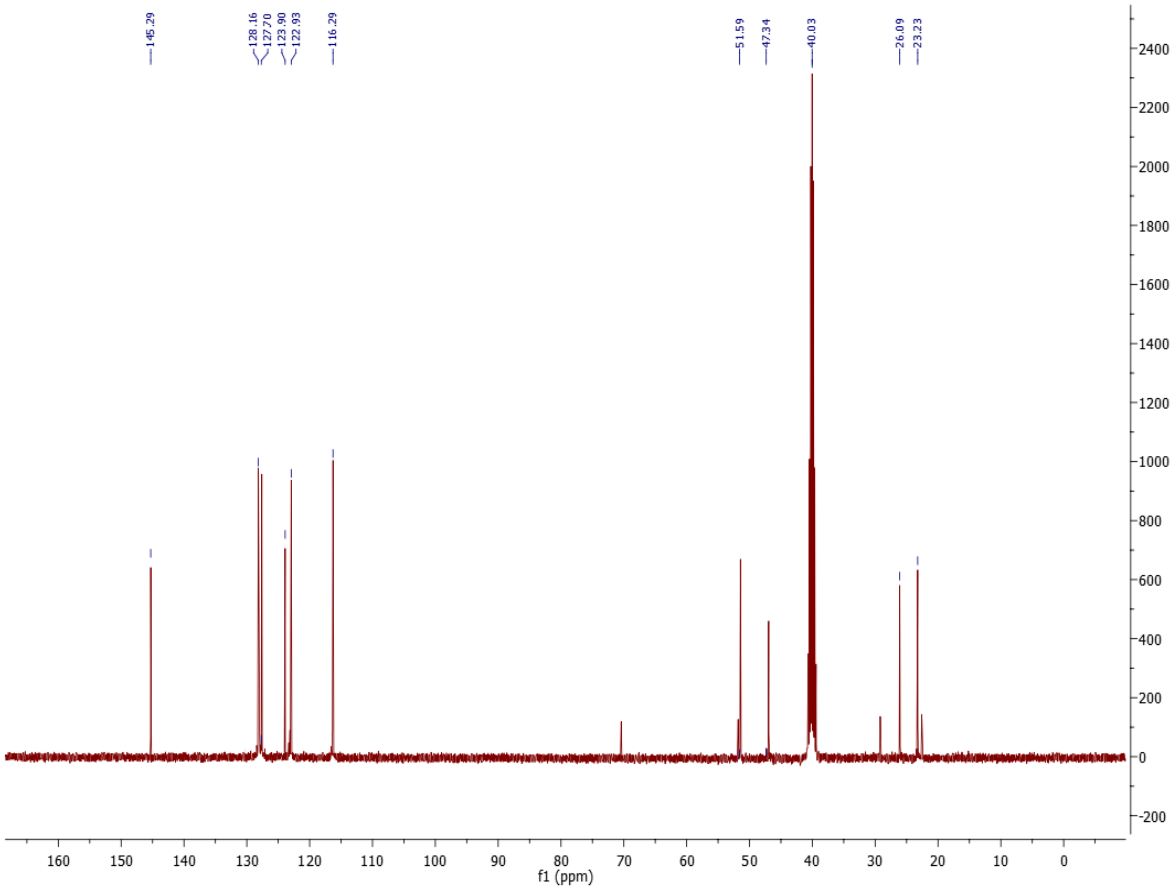
EK-14 9,9'-[9H-fluoren-2,7-diilbis(4,1-fenilen)]bis-9H-karbazol bileşiğine ait ^{13}C-NMR sonucu



EK-1 L1 bileşiğine ait ^{1}H-NMR sonucu



EK-2 L1 bileşiğine ait ^{13}C-NMR sonucu



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Ayşenur Yeşilyurt
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Yerköy / 09.11.1989
Telefon : 545 5860205
Faks : -
e-mail : aysenurerdogaan@gmail.com

EĞİTİM

Derece		Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	:	Şişli Lisesi, Şişli, İstanbul	2007
Üniversite	:	Selçuk Üniversitesi, Selçuklu, Konya	2011
Yüksek Lisans	:	Selçuk Üniversitesi, Selçuklu, Konya	2013
Doktora	:	Selçuk Üniversitesi, Selçuklu, Konya	2018

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2015-Halen	Bursa Teknik Üniversitesi	Öğretim Görevlisi

UZMANLIK ALANI

Ince Film Teknolojileri ve Uygulamaları

YABANCI DİLLER

İngilizce (YÖKDİL 70)

YAYINLAR

SCI and SCI Expanded

1. Mahmut Kus, Faruk Ozel, Sumeyra Buyukcelebi, Abdalaziz Aljabour**, Aysenur Erdogan**, Mustafa Ersoz, Niyazi Serdar Sariciftci "Colloidal $CuZnSnSe_{4-x}S_x$ nanocrystals for hybrid solar cells**"** Volume 39, January 2015, Pages 103–109, Optical Materials

2. Erdogan Ayşenur, Karakaya Caner, Gönce Mehmet Kerem, Büyükcelebi Sümeyra, Yenel Esma, Kara Koray, Özcivan Ahmet Nuri, Can Mustafa, Kus Mahmut, Demic Serafettin "Surface modification of CdSeS nanocrystals for polymer hybrid solar cells" Volume 6, February 2016, Pages 27627-27631, RSC Advances (Doktora tezinden yapılmıştır)

CPCI Indexed

1. M. Yıldırım, N. Tuğluoğlu, Ö. F. Yüksel, **A. Erdoğan**, M. Kuş “Electrical Characterization of Au/Fluorene-Carbazole (FC)/p-Si Schottky Barrier Diodes” Volume 3, Sayı 5, June 2016, Pages 1255-1261, Materials Today:Proceedings