



T.C.

**ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

ENERJİ KAYNAKLARI VE YÖNETİMİ ANABİLİM DALI

**OLED AYDINLATMA SİSTEMLERİ İÇİN TİYOFEN-KARBAZOL
İÇEREN YENİ TÜR POLİMERİN TASARIMI VE SENTEZİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ahmet NAZLI

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Sermet KOYUNCU

ÇANAKKALE – 2023



T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

ENERJİ KAYNAKLARI VE YÖNETİMİ ANABİLİM DALI

**OLED AYDINLATMA SİSTEMLERİ İÇİN TİYOFEN-KARBAZOL İÇEREN
YENİ TÜR POLİMERİN TASARIMI VE SENTEZİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ahmet NAZLI

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Sermet KOYUNCU

Bu çalışma, ÇOMÜ-Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından
desteklenmiştir.

Proje No: FYL-2021-3568

ÇANAKKALE – 2023



T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



Ahmet NAZLI tarafından Prof. Dr. Sermet KOYUNCU yönetiminde hazırlanan ve **31/01/2023** tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan “OLED Aydınlatma Sistemleri İçin Tiyo-fen-Karbazol İçeren Yeni Tür Polimerin Tasarımı ve Sentezi” başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü **Enerji Kaynakları ve Yönetimi Anabilim Dalı**’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak oy birliği/oy çokluğu ile kabul edilmiştir

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Sermet KOYUNCU

(Danışman)

Prof. Dr. Mustafa CAN

Doç. Dr. Uğur CENGİZ

İmza

.....

.....

.....

Tez No :

Tez Savunma Tarihi : .././20..

.....
İSİM SOYİSMİ

Enstitü Müdürü

.././20..

ETİK BEYAN

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Yazım Kuralları'na uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu, bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi taahhüt ve beyan ederim.

(İmza)

Ahmet NAZLI

31/01/2023

TEŞEKKÜR

Bu tezin gerçekleŐtirilmesinde, çalıŐmam boyunca benden bir an olsun yardımlarını esirgemeyen saygı değer danışman hocam Prof. Dr. Sermet KOYUNCU, alıŐma sũresince tũm zorlukları benimle gũęũsleyen eŐim Gũlin NAZLI, hayatımın her evresinde bana destek olan değerli aileme ve sonsuz teŐekkũrlerimi sunarım. ÇalıŐmalarımnda tecrũbesinden faydalandığım Doç. Dr. Selin PIRAVADILI ve laboratuvar ortamında birlikte çalıŐtıęımız desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen değerli arkadaŐlarım Sinem ALTINIŐIK ve Ceylan DOYRANLI'ya teŐekkũr ederim.

Ahmet NAZLI
anakkale, Ocak 2023

ÖZET

OLED AYDINLATMA SİSTEMLERİ İÇİN TİYOFEN-KARBAZOL İÇEREN YENİ TÜR POLİMERİN TASARIMI VE SENTEZİ

Ahmet NAZLI

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Enerji Teknolojileri Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Sermet KOYUNCU

31/01/2023, 42

Organik ışık yayan diyotlar (OLED'ler) aydınlatma teknolojisindeki uygulamaları nedeniyle akademik ve endüstriyel alanda ilgi odağı haline gelmiştir. Bu teknolojinin, günümüze kadar olan süreçte ulaştığı noktada kararlılık ve verim değerleri ticari ürünlerin geliştirilmesinde halen engel teşkil ettiğinden araştırmacılar tarafından çözüm aranan temel konular arasındadır. Katmanlar arasında etkili bir yük transferi sağlanarak ve olası kayıpların önlenmesiyle emisyon katmanında dengeli yük yoğunluğuna ulaşılarak yüksek verim değerlerine ulaşabilmek mümkün olacaktır. OLED'lerin çalışma prensibi üzerine çalışmalar, bu cihazlardan yüksek verim eldesi ve düşük gerilimde parlaklığının artırılmasına dayanmaktadır. Bu tez çalışmasında aydınlatma sistemleri için nanoteknolojik prosesler kullanılarak polimer esaslı OLED'ler için yenilikçi malzemelerin geliştirilmesi, karakterizasyonu ve aygıt uygulamalarının başarılı bir şekilde gerçekleştirilmesi hedeflenmiştir. Bu amaç doğrultusunda aygıt mimarisinin basitleştirilmesi ve üretim maliyetinin düşürülmesi için anot ve katot arasına tek tabaka polimer kaplanarak yüksek enerji verimliliğine sahip polimer bazlı OLED uygulamaları yapılabilmektedir.

Anahtar Kelimeler: Floren, Karbazol, Organik ışık yayan diyot-OLED, OLED aydınlatma

ABSTRACT

DESIGN AND SYNTHESIS OF NOVEL POLYMER CONTAINING THIOPHENE-CARBAZOL FOR OLED LIGHTING SYSTEMS

Ahmet NAZLI

Çanakkale Onsekiz Mart University

School of Graduate Studies

Master of Science Thesis in Energy Technologies

(Advisor/Supervisor): Prof. Dr. Sermet KOYUNCU

31/01/2023, 42

Organic light emitting diodes (OLEDs) have become the focus of attention in the academic and industrial fields due to their applications in lighting technology. Researchers are interested in these issues because the stability and efficiency values of this technology continue to be a barrier to the development of commercial products. Reaching a balanced charge density in the emission layer will facilitate high efficiency values by enabling an efficient charge transfer between the layers and preventing potential losses. Studies on OLEDs have focused on improving their efficiency and raising their brightness at low voltage. In this master thesis, it is aimed to successfully develop, characterize, and apply innovative materials for polymer-based OLEDs by using nanotechnological processes for lighting systems. To simplify the device architecture and reduce the production cost, a single layer of polymer is coated between the anode and the cathode, and high energy efficiency polymer-based OLED applications are the main goal of this study.

Keywords: Fluorene, Carbazole, Organic light-emitting diode-OLED, OLED lighting.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

JÜRİ ONAY SAYFASI.....	i
ETİK BEYAN.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix

BİRİNCİ BÖLÜM

GİRİŞ

1

1.1. Organik Işık Yayan Diyotlar (OLED).....	1
1.2. OLED'lerin Çalışma Prensibi.....	2
1.3. Diğer OLED'lerin Çalışma Prensibi.....	4
1.4. Floresans ve Fosforesans.....	5
1.5. Konjuge Polimerlerin OLED'lerde Kullanımı.....	6

İKİNCİ BÖLÜM

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

8

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

MATERYAL YÖNTEM

19

3.1. Kullanılan Malzemeler.....	18
3.2. Analiz Yöntemleri.....	19
3.2.1. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FT-IR).....	19
3.2.2. ¹ H-NMR spektroskopisi.....	19
3.2.3. Mor ötesi-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi (UV-Vis).....	19
3.2.4. Floresans spektroskopisi.....	20

3.2.5	Elektrokimyasal çalışma ünitesi.....	20
3.2.6	Jel geçirgenlik kromatografisi.....	20
3.2.7	Teorik Hesaplamalar.....	20
3.3.	Kimyasal Sentez Basamakları.....	21
3.3.1	1,2-bis(9-oktil-9H-karbazol-3-il)-etan-1,2-dion (1)sentezi.....	21
3.3.2	3,3'-(5,8-dibromokinoksalin-2,3-diil)bis(9-oktil-9H-karbazol) (2) sentezi.....	21
3.3.3	TPCX (AP1 ve AP2) polimerlerinin sentezi.....	22
3.4.	Polimer İnce Filmlerin Hazırlanması.....	23
3.5.	OLED Denemeleri.....	23
DÖRDÜNCÜ BÖLÜM		25
ARAŞTIRMA BULGULARI		
4.1.	Moleküllerin Yapısal Karakterizasyonu.....	25
4.2.	AP1 ve AP2 Polimerlerinin OLED Uygulamaları.....	34
BEŞİNCİ BÖLÜM		38
SONUÇ ve ÖNERİLER		
5.1.	Sonuçlar.....	38
5.2.	Öneriler.....	39
KAYNAKÇA		40
ÖZGEÇMİŞ		xii

SİMGELER VE KISALTMALAR

OLED	Organik Işık Yayan Diyotlar
HOMO	Yüksek Enerjili Dolu Orbital
LUMO	Düşük Enerjili Boş Orbital
FT-IR	Fourier-Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
CV	Döngüsel Voltametri
UV-Vis	Absorpsiyon Spektrofotometre
GPC	Jel Geçirgenlik Kromatografisi
DFT	Yoğunluk Fonksiyon Teorisi
HTL	Boşluk Taşıyıcı Tabaka
ETL	Elektron Taşıyıcı Tabaka
EML	Işık Yayan Tabaka
PLED	Polimer Işık Yayan Diyot
SMOLED	Küçük Molekül Işık Yayan Diyot
HBL	Boşluk Engelleyen Tabaka
EIL	Elektron İleten Tabaka
IQE	Dahili Kuantum Verimliliği
ITO	İndiyum Kalay Oksit

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No	Şekil Adı	Sayfa No
Şekil 1	Temel OLED yapısı	2
Şekil 2	Eksiton oluşturmak üzere boşlukların ve elektronların HTL/ETL ara yüzünde birleşmesi	3
Şekil 3	Çok katmanlı OLED aygıtlarda gerçekleşen EL süreci	3
Şekil 4	Polimer OLED'ler (PLED) ve b) küçük molekül OLED'lerin (SMOLED) genel mimarisi	4
Şekil 5	Singlet (tekli) ve triplet (üçlü) durumların şematik gösterimi	5
Şekil 6	Bir molekülün farklı enerji seviyelerin ve birbirleri arasında olası izinli geçişlerin Jablonski diyagramında gösterimi	6
Şekil 7	Konjuge polimerler kullanılarak Samsung tarafından hazırlanan prototip esnek ekran	7
Şekil 8	İlk organik ışık yayan diyot teknolojisi a) Ching Tang ve Steven van Slyke; Eastman Kodak tarafından geliştirilmiştir, b) Cihaz mimarisi	8
Şekil 9	IrppyD yapısının EL spktrumu ve lüminesans etkinlik değerleri.	9
Şekil 10	a) Genel cihaz mimarisi ve b) kimyasal yapıların enerji-bant diyagramları	11
Şekil 11	a) ITO/PEDOT/PF-Cz-S5&20%PBD/TPBI/Ba/Al ve b) ITO/PEDOT/PF-Cz-S5/TPBI/Ba/Al konfigürasyonlarına sahip EL cihazının harici kuantum verimliliği-akım yoğunluğu-parlaklık özellikleri ve c) kopolimerin genel yapısı	12
Şekil 12	Polimerlerin genel yapısı ve EL spektrumu	13
Şekil 13	Floren esaslı polimerlerin yapısı, enerji seviyeleri, absorban ve PL spektrumları ile lüminesans verimleri grafiği	14
Şekil 14	P0-P3 ile yapılan cihazların normalleştirilmiş elektrolüminesans spektrumları ve genel yapıları	15
Şekil 15	1000 cd cm ⁻² parlaklıkta tek katmanlı cihazların EL spektrumları, çeşitli voltajlar altında PFSO-T5'in EL spektrumu ve cihaz mimarisi genel gösterimi.	16

Şekil 16	a) Parlaklık voltajı, b) ışık verimliliği voltajı, c) akım yoğunluğu voltajı, d) çeşitli tavlama sıcaklıklarıyla üretilen OLED'lerin normalize edilmiş EL yoğunluğu karakteristiği ve f,g) SF4 polimer filmin fotoluminesans özellikleri üzerindeki termal tavlama etkisi	17
Şekil 17	OLED ve IBOLED'in enine kesit yapısı ve enerji diyagramları	18
Şekil 18	1 numaralı bileşik	21
Şekil 19	2 numaralı bileşik	22
Şekil 20	TCPX (AP2 ve AP1) polimerlerinin eldesi için izlenen sentetik yol	23
Şekil 21	TCPX polimerlerin ince film hazırlama ve termal tavlama işlemleri	23
Şekil 22	Üretilen OLED'lerin hücre katmanları	24
Şekil 23	2 No'lu çıkış bileşiği ile AP1 ve AP2 polimerlerine ait FT-IR spektrumları	25
Şekil 24	2 No'lu çıkış bileşiğine ait ¹ H-NMR spektrumu	26
Şekil 25	AP1 polimerine ait ¹ H-NMR spektrumu	27
Şekil 26	AP2 polimerine ait ¹ H-NMR spektrumu	27
Şekil 27	AP1 polimerine ait GPC kromatogramı	28
Şekil 28	AP2 polimerine ait GPC kromatogramı	28
Şekil 29	AP1 ve AP2 polimerinin diklorometan içerisindeki UV-Vis absorpsiyon spektrumları	29
Şekil 30	AP1 ve AP2 polimerinin diklorometan içerisindeki PL spektrumları	30
Şekil 31	AP1 ve AP2 polimerinin ince film yüzeyinde alınmış PL spektrumları	30
Şekil 32	AP1 polimerinin döngüsel voltamogramı	31
Şekil 33	AP2 polimerinin döngüsel voltamogramı	31
Şekil 34	AP1 ve AP2 bileşiklerinin optimize geometri ve moleküler orbitallerinin gösterimi	33
Şekil 35	AP1 ve AP2'nin elektron yoğunluk gösterimi (Mor-Mavi: Elektrofil bölge, Yeşil: Nötr bölge, Kırmızı: Nükleofil bölge)	34

Şekil 36	AP1'in aktif tabakada kullanılması ile elde edilen OLED cihazın performansı	35
Şekil 37	AP1'in aktif tabakada kullanılması ile elde edilen OLED cihazın görüntüsü	35
Şekil 38	AP2'nin aktif tabakada kullanılması ile elde edilen OLED cihazın performansı	36
Şekil 39	AP2'in aktif tabakada kullanılması ile elde edilen OLED cihazın görüntüsü	36



BİRİNCİ BÖLÜM

GİRİŞ

Dünyadaki elektrik tüketiminde aydınlatma sistemlerinin payı yaklaşık olarak %19 boyutundadır. Aydınlatma teknolojisi dünyada en hızlı ilerleyen teknolojilerden birisidir ve bilim adamları uzun yıllardan beri aydınlatmadan kaynaklanan elektrik tüketimini minimuma indirebilen aygıtların tasarımı üzerinde durmaktadır. Günümüzde ticarileşen ve Edison tarafından bulunan klasik ampullere göre yaklaşık %95 daha az enerji ile aynı parlaklıkta ışık yayabilen Işık Yayan Diyotlar (LED) ampuller son yıllarda çok yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Bunun yanında daha ince hafif ve esnek yüzeylerde üretilebilen OLED tipi ekran ve aydınlatma amaçlı teknoloji Ar-Ge süreci devam eden hem estetik hem de kullanım açısından büyük kolaylık sağlayabilecek bir teknolojidir.

Bu çalışmada öncelikle ana zincirde floren ve yan grupta farklı uzunluktaki alkil zincirlerine sahip karbazol bileşiği içeren bir polimer sentezlenecektir. Sentezlenen polimer çeşitli teknikler ile karakterize edildikten sonra ince filmleri basit çözelti prosesleri ile dönele kaplama yöntemi (spin coater) kullanılarak hazırlanacak ve Organik Işık Yayan Diyotlar (OLED) aygıt performansını birinci derecede etkileyen ince film yüzey morfoloji optimizasyonu gerçekleştirilecektir. Sonrasında sentezlenen polimer ile hazırlanacak OLED cihazların performans testlerinin gerçekleştirilmesi hedeflenmektedir. Önerilen projenin ana amacı çok katmanlı aygıt mimarisinin basitleştirilerek, tek katmanlı OLED aydınlatma cihazlarında kullanılacak yeni tür bir polimerin geliştirilmesidir.

1.1. Organik Işık Yayan Diyotlar (OLED)

Çeşitli organik malzemelerin kullanılabilir olması, bu malzemelerin özelliklerinin kimyasal yollarla ayarlanabilmesi, inorganik malzemelere göre çok daha basit ve ucuz yöntemlerle işlenebilir olması LED büyük önem görmesini sağlamıştır. Bernanose ve çalışma arkadaşları 1953'te ve Pope ve çalışma arkadaşları 1963'te ilk organik elektrolüminesans hücrelerin imal edilmesinden sonra ise ışık yayan polimerler kullanarak ışık yayan diyotların (OLED) tasarımları yapmaya başlamışlardır (Hartman & Armstrong, 1967; Pope vd., 1963).

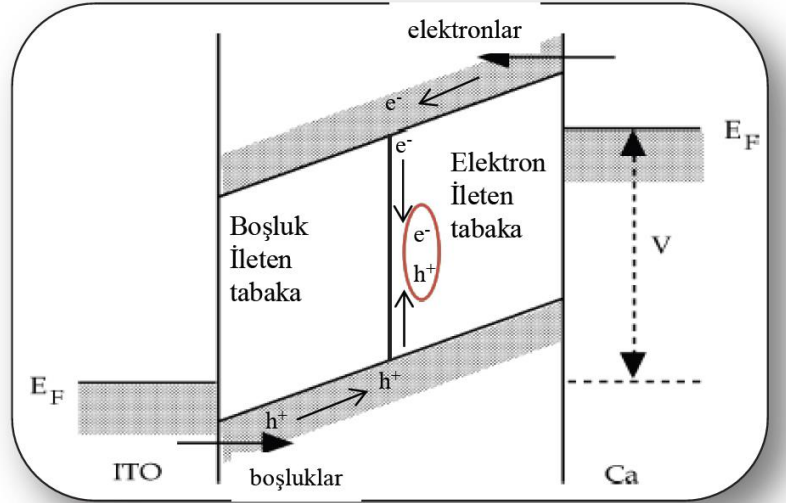
Bir OLED'in temel yapısı, Şekil 1'de gösterildiği gibi iki elektrot arasında organik bir katman yerleştirilerek oluşturulur. Burada, ITO ve metal sırasıyla anot ve katot görevi görür. Anot ve katot arasında bir elektrik alan uygulandığında, uzaysal taşıyıcı katman (HTL) ile organik katmanlardan oluşan elektronik taşıyıcı katman (ETL) arasındaki arayüzde temas oluşur. Bu nedenle, bu bölgede etkili elektron-boşluk eşleşmesi meydana gelir ve emisyonla sonuçlanır. Ek olarak, boşluk elektronik bağlantı yerleri oluşturmak için HTL ve ETL arasında ışık yayan bir organik katman yerleştirilebilir (Jankus vd., 2013). Boşluk ve elektron iletimi bağımsız olarak iyileştirilebildiğinden boşluk ve elektron akımı dengelenebilir. Yayılan ışığın rengi, farklı ışık türleri yayan organik malzemeler kullanılarak elde edilir.



Şekil 1. Temel OLED yapısı.

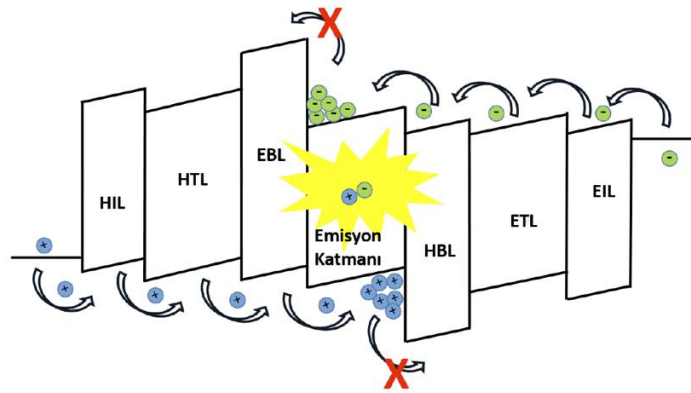
1.2. OLED'lerin Çalışma Prensibi

Anot ve katot arasında bir elektrik alanı uygulandığında, elektronlar katottan ETL'nin en düşük doldurulmamış moleküler orbitaline (LUMO) ve boşluklar anottan HTL'nin en dolu moleküler orbitaline (HOMO) göç eder. Uygulanan elektrik alanının etkisi boşlukları ve elektronları sırasıyla HTL ve ETL'ye göç ettirir. Böylece, ışık yayan katman olarak da bilinen HTL/ETL ara yüzünde, elektronlar ve boşluklar birleşerek eksitonları oluştururlar. Uyarılma kaynaklı lüminesans, anot ve altaştan salınmaktadır (Şekil 2).



Şekil 2. Eksiton oluşturmak üzere boşlukların ve elektronların HTL/ETL ara yüzünde birleşmesi.

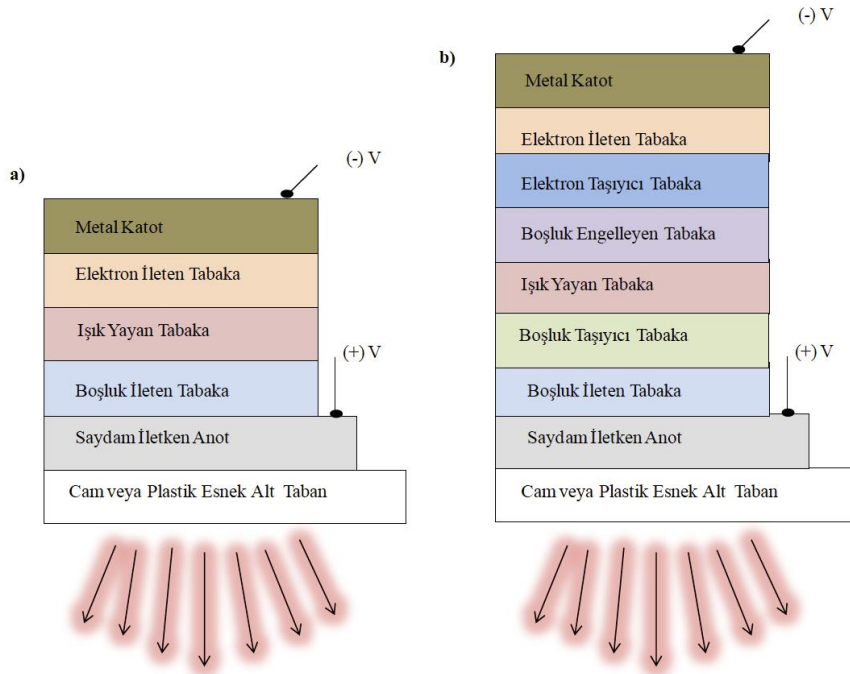
Bahsedildiği gibi OLED'lerin verimlerinin artırılmasında elektron-boşluk çiftinin kontrolü büyük önem arz etmektedir. OLED'lerde, organik katot arayüzündeki elektron enjeksiyonuna karşı yüksek bariyer (çoğu molekülün hareketlilik farklılıklarından dolayı), rekombinasyon bölgesini daha düşük hareketliliğe sahip taşıyıcılara kaydırır. Bu nedenle oluşan ekstra boşluklar, henüz LUMO enerji düzeyine ulaşmamış elektronlarla organik-katod arayüzünde birleşerek bozunmakta ve cihaz veriminde önemli bir düşüşe neden olmaktadır. Yüksek hareket kabiliyetine sahip taşıyıcılar, yük taşıma ve engelleme katmanları kullanılarak ışık yayan katmanla sınırlandırılabilir (Şekil 3). Bu şekildeki bir tasarım ile OLED'lerin etkinliği önemli derecede iyileştirilebilir.



Şekil 3. Çok katmanlı OLED cihazlarda gerçekleştirilen EL işlemi.

1.3. Diğer OLED'lerin Çalışma Prensibi

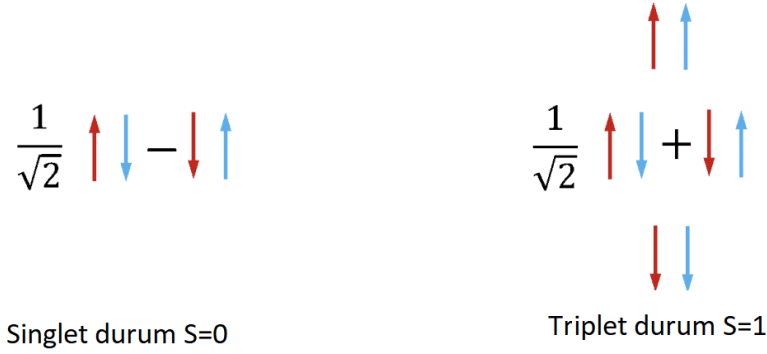
OLED'ler plastik veya cam alttaş üzerinde çok katmanlı ince film yapıların mimarisiyle üretilmektedirler. Küçük organik moleküller veya polimer bazlı malzemeler, iki elektrot arasında ~100 nm'lik bir organik tabakanın sıkıştırılmasıyla üretilen cihazlarda kullanılabilir (Şekil 4). Küçük moleküller ve polimerler arasında elektriksel ve optik özellikler açısından önemli bir fark olmamasına rağmen, cihaz imalatında önemli farklılıklar vardır. Küçük molekülü OLED'ler yapmak için buharlaştırma işlemleri, yüksek vakum gerektirdiklerinden pahalı ve külfetli uygulamalardır. Polimerler daha az kararlıdır, ancak çözelti kaplama yöntemleriyle işlenmesi daha kolaydır. Polimer ışık yayan diyotlarda (PLED'ler) yayıcı katman (EML) olarak kaplanan polimer, ETL olarak da işlev görebilir ve böylece katman sayısını azaltabilir. Bununla birlikte, PLED'ler, küçük molekülü ışık yayan diyotlardan (SMOLED'ler) daha az verimlidir. Her SMOLED katmanının tipik olarak kendi işlevi vardır. Boşluk enjeksiyon katmanı (HIL), HTL, EML, boşluk bloke edici katman (HBL), ETL ve elektron iletken katman (EIL) gibi organik katmanlardan oluşurlar (Jadoun & Riaz, 2020). Küçük molekül uygulamalarını daha optimize şartlarda üretebilmek için çeşitli çalışmalar bulunmasına (Kim vd., 2008), rağmen konjuge polimerlerin, OLED'lerin ticari uygulamalarında kullanımının çok ideal olduğu kanıtlanmıştır (Jadoun & Riaz, 2020).



Şekil 4. Polimer OLED'ler (PLED'ler) ve b) küçük molekülü OLED'ler (SMOLED'ler) için genel mimariler.

1.4. Floresans ve Fosforesans

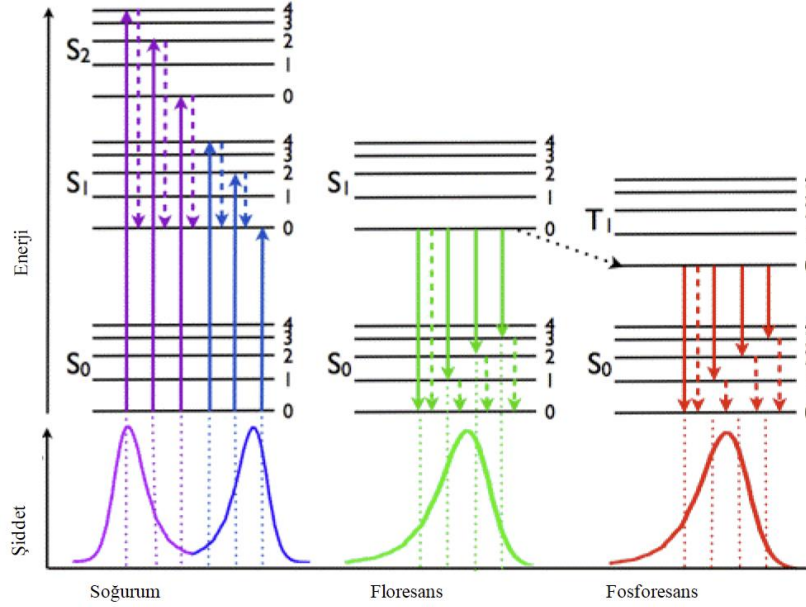
Floresans ve fosforesansın çeşitli tanımları olsa da en basit anlamda floresansın bir maddenin ışıkla uyarılmasından çok kısa bir süre sonra meydana gelen ani fotolüminesans olması, fosforesansın ise ışıkla uyarılmanın sona ermesinden çok sonra da devam eden uzun ömürlü fotolüminesans olması olarak açıklanabilir. Bu basit bir tanımdır ve fotolüminesansın zaman ölçeklerinde neden böyle bir farkın oluştuğunu açıklamaz. Daha kapsamlı bir tanım, emisyon sürecinde yer alan uyarılmış ve temel durumların kuantum mekaniğine dayanmaktadır. Eşlenmemiş elektronlara sahip moleküller son derece reaktif ve kararsız olduğundan, kararlı moleküllerdeki elektronlar her zaman çiftler halinde bulunur. Elektronlar, “spin” olarak bilinen içsel bir açısal momentuma sahiptir ve bir çift elektron, iki elektronun spinlerinin göreceli simetrisine bağlı olarak toplam iki spin durumundan birinde var olabilir. İki dönüş asimetrik bir konfigürasyondaysa, elektron çiftinin toplam dönüşü sıfırdır ($S = 0$), simetrik bir konfigürasyondaysa, çiftin toplam dönüşü birdir ($S = 1$). Şekil 5’te gösterildiği gibi, asimetrik olan bir elektron spin çifti durumu ve simetrik olan üç spin çifti durumu kombinasyonu vardır ve bu nedenle $S = 0$ ve $S = 1$ durumları sırasıyla tekli ve üçlü olarak adlandırılır (Köhler vd., 2002).



Şekil 5. Singlet (tekli) ve triplet (üçlü) durumların şematik gösterimi.

Molekül tarafından bir foton emildiğinde, elektronlardan biri daha yüksek bir enerji seviyesine yükseltilir ve molekül artık uyarılmış durumdadır. Bir molekülün temel durumu (neredeyse) her zaman bir singlet durumudur (S_0) ve açısal momentumun korunumu nedeniyle, aşağıdaki Jablonski diyagramında gösterildiği gibi ışıkla uyarılmış durum da bir singlet (S_1) olmalıdır (Şekil 6). S_1 durumunun S_0 'a geri dönmesi, izin verilen bir geçiştir (çünkü her iki durum da aynı spin çokluğuna sahiptir), pikosaniye ile nanosaniye zaman ölçeğinde meydana gelen ve floresans olarak adlandırılan ani fotolüminesansa neden olur. Elektrik uygulanmış bir OLED aygıtında eksitonların %25'i tekli, geri kalanı ise üçlü

durumdadır. Bu, floresan OLED'lerin maksimum dahili kuantum verimliliğini (IQE) sınırlar. Bununla birlikte, tek eksiton üretimi, üçlü eksiton üretimi için enine kesitten daha büyüktür. OLED'lerde üçlü eksitonların ve tek eksitonların kullanılması, floresan OLED'ler için IQE'nin teorik sınırını %25 artırır (fosforesan sistemler için %100).



Şekil 6. Moleküllerin farklı enerji düzeylerinin Jablonski diyagramında gösterimi ve moleküller arası olası geçişler.

1.5. Konjuge Polimerlerin OLED'lerde Kullanımı

Günümüzde organik ışık yayan diyotlar (OLED'ler) düşük maliyet, esneklik, hafiflik, düşük güç tüketimi gibi benzersiz özellikleri nedeniyle araştırmacıların, bilim adamlarının ve endüstri adaylarının büyük ilgisini çekmiş ve hayatımıza yenilik getirmiştir (Chatterjee & Wong, 2019). Konjuge polimerlerin OLED cihaz mimarisinde katman olarak kullanımı, iki yüklü elektrot arasına bu tabakanın sıkıştırılması ile mümkündür. Bu elektrotlar şeffaf anot (genellikle cam), diğeri ise metalik katottur (Geffroy vd., 2006). OLED'ler, ultra ince ve iyi görüntü kalitesi ile günümüzde, Samsung'un Galaxy serisi gibi akıllı telefonlarda ve büyük TV ekranlarının üretiminde kullanım alanı bulmuştur (Şekil 7) (Kopola vd., 2009).



Şekil 7. Konjuge polimerler kullanılarak Samsung tarafından hazırlanan prototip esnek ekran (Lajoie, 2015).

Konjuge polimerler, polimer omurga zincirlerinde onları doğası gereği iletken yapan tek ve çift bağın konjugasyonuna sahip olan “Organik Makromoleküller” olarak adlandırılır (Pecher & Mecking, 2010). Bu organik makromoleküller, benzersiz optik ve elektronik özelliklerden sorumlu olan delokalize π -elektron sistemine sahiptirler. Konjuge polimerik zincirde, π (bağ) ve π^* (antibağ) yoluyla boşluk ve elektron enjeksiyonu, emisyon üzerinde ışınımsal olarak bozunabilen ve elektrolüminesans cihazlarda olağanüstü potansiyel ortaya çıkaran valans ve iletim bantlarındaki yükün delokalizasyonu ile kendi kendine lokalize bir uyarılmış durum yaratabilirler (Brédas vd., 2004). İletim mekanizmasından polaronlar, bipolaronlar ve solitonlar gibi yük taşıyıcılar sorumludur (Luo vd., 2022). Bu konjuge makromoleküller, kimyasal türler tarafından katkılandığında veya işlevselleştirildiğinde elektriksel ve optik özelliklerde değişiklikler gösterir. Poliasetilende elektriksel iletkenliğin keşfedilmesinden bu yana 1977’den beri çok çeşitli konjuge polimerler geliştirilmiş ve değerlendirilmiştir. Konjuge polimerler, güçlü floresans emisyonları, mükemmel delik taşıma yetenekleri, esneklikleri ve çözelti işlenebilirlikleri nedeniyle büyük ilgi çekmiştir (Li vd., 2017). Çözünürlük ile işlenebilir olan konjuge polimerler, OLED’ler gibi optoelektronik cihazlar için en umut verici adaylardır. Konjuge polimerlerin geliştirilmiş çözünürlüğü ve işlenebilirliği, optoelektronik cihazlarda bir elektrik akımına tepki olarak ışık yayan yayıcı bir elektrominesans ince organik bileşik filminin hazırlanmasına yardımcı olur. Bu tip polimerlerde kimyasal yapı ve genişletilmiş konjugasyon, elektrominesans ince filminin OLED’lerde kullanımları için kontrollü morfoloji, gelişmiş çözünürlük ve işlenebilirlik sağlar. Ek olarak, genişletilmiş konjugasyon da bu uygulamalar için fonksiyonel bir özellik olarak düşük bant aralığı sağlar (Liu vd., 2012; Zhao & Zhan, 2011).

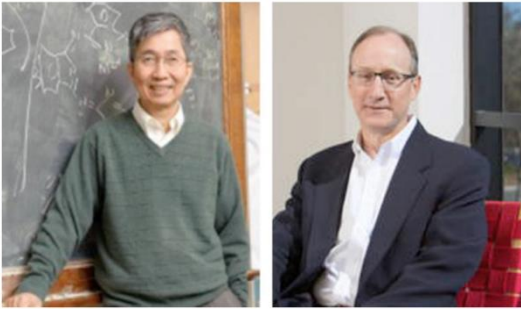
İKİNCİ BÖLÜM

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

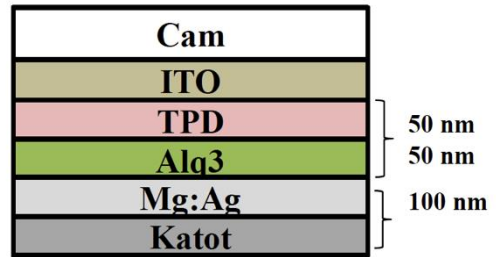
Dünyada OLED aydınlatma sektörünün Pazar payının 2024 yılına kadar 1,8 milyar dolara çıkması beklenmektedir. Aydınlatma marketi, genel aydınlatma inşaat, çevre, konut, ticari, hastane, mimari dış mekân veya endüstriyel mekanların aydınlatılmasını kapsamaktadır. Genel aydınlatma toplam aydınlatma pazarının %70'lik bölümünü oluşturmaktadır. Genel aydınlatmayı %20'lik pay ile otomotiv endüstrisi takip etmektedir. OLED teknolojisi 1980'li yıllarda adını duyurmaya başladığından bu yana görüntü ve aydınlatma teknolojileri olarak iki ana hedefte ilerlemektedir. OLED'lerin çalışma prensiplerine yönelik akademik ve ticari araştırmalar hızla ilerliyor. Bu araştırma, OLED'lerde yüksek verim elde etmek ve düşük voltajda parlaklığı artırmak üzerine kuruludur. Aşağıda bu konuda gerçekleştirilmiş olan çalışmaların özeti verilmiştir.

Tang ve Van Slyke, yeşil ışık üretmek için organik malzemeler kullanarak ilk kez 1987'de bir alüminyum hidroksikinolin (Alq3) OLED cihazı üretti. 10 V'un altındaki çalışma voltajlarında yüksek EQE (%1), enerji verimliliği (1,5 lm/W) ve parlaklık (>1000 cd/m²) elde edildi. Ayrıca cihaz, verimli organik ışık yayan diyotları (OLED'ler) gerçekleştirmek için çalıştığını göstermiştir. (Shi & Tang, 1997). Bu keşiften sonra alandaki gelişmeler hız kazanmıştır (Şekil 8).

a)



b)



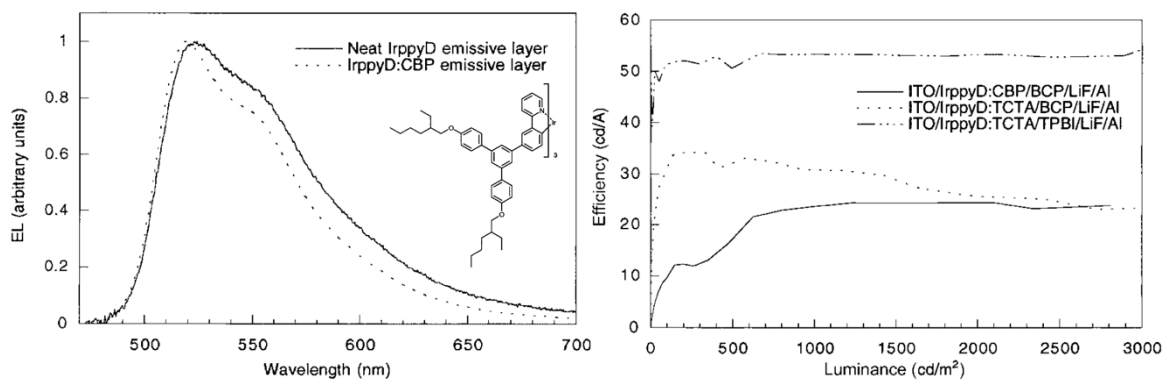
Şekil 8. İlk Organik Işık Yayan Diyot Teknolojisi a) Ching Tang ve Steven van Slyke. Eastman Kodak tarafından geliştirilmiştir. b) Cihaz mimarisi.

1990 yılında Friend ve grubu, indiyum kalay oksit (ITO) ve alüminyum (Al) elektrotlar arasında kaplanmış bir poli(p-fenilen vinilen) filminden ilk elektrolüminesansı elde etti. Bu, organik ışık yayan diyot (OLED) teknolojisinde önemli bir gelişmeyi temsil ediyor. Bu çalışmada poli(p-fenilen vinilen) (PPV) dönel kaplama yöntemiyle alttaşlara kaplanarak

oluşturulan cihazda yüksek verimli yeşil ışık elde etmişlerdir. Enjekte olan elektronlar ve boşluklar tarafından oluşan tekil eksitonların ışınımsal olarak bozunmasıyla lüminesans elde edilmiştir. Cihazın 14V'daki EQE değeri ise %0,05 olarak rapor edilmiştir (Burroughes vd., 1990).

1998 yılında yapılan bir çalışmada, en yüksek (%25) marjinal verim ve EQE değeri (%4), fosforlu katkılı platin oktaetilporfin (PtOEP) pirinç tarlası kullanılarak üçlü eksiton ışınımsal bozunma ile elde edilmiştir. Bu değerler, Tang'ın keşfinden sonra yapılan en önemli çalışmalardan biri oldu. Adachi ve meslektaşları, geniş bant aralıklı malzemeye fosforlu bir malzeme ekleyerek EQE değerini %22'ye ve dahili kuantum verimini %100'e çıkardı (Adachi vd., 2001).

Dendrimerler, düşük moleküler ağırlıklı ve yüksek moleküler ağırlıklı malzemelerin ardından üçüncü nesil OLED malzemeleri olarak büyük ilgi görmektedir. Dendrimerler, dendron (ağaç), çekirdek ve yüzey grupları oluşturur. Çekirdeğin elektronik özellikleri, bu yüzey grupları değiştirilerek iyileştirilebilir. Dendron sayısı, cihaz performansı için önemli olan moleküller arası etkileşimleri kontrol eder. Hücre çekirdeği, floresan ve fosforesansın temel yapı taşıdır. Lo ve çalışma grubu tarafından 2002'de gerçekleştirilen bir çalışmada fosforesans bir konjuge dendrimer kullanarak elde edilmiştir ve küçük molekül ile polimerlere kıyasla beş kat daha yüksek verimli cihaz üretebilmişlerdir (Şekil 9) (Lo vd., 2002).

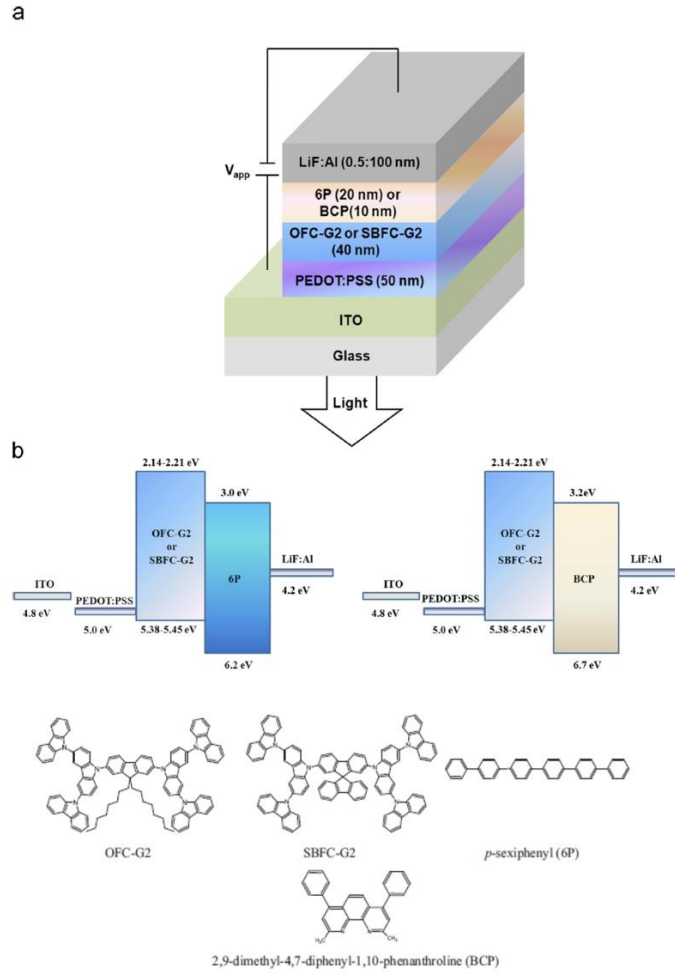


Şekil 9. IrppyD yapısının EL spektrumu ve lüminesans etkinlik değerleri.

Son yıllarda, mükemmel optik ve elektriksel özelliklere sahip olduğu bilinen karbazol ve flor içeren polimerlerin OLED'lere uygulanmasına yönelik birçok araştırma

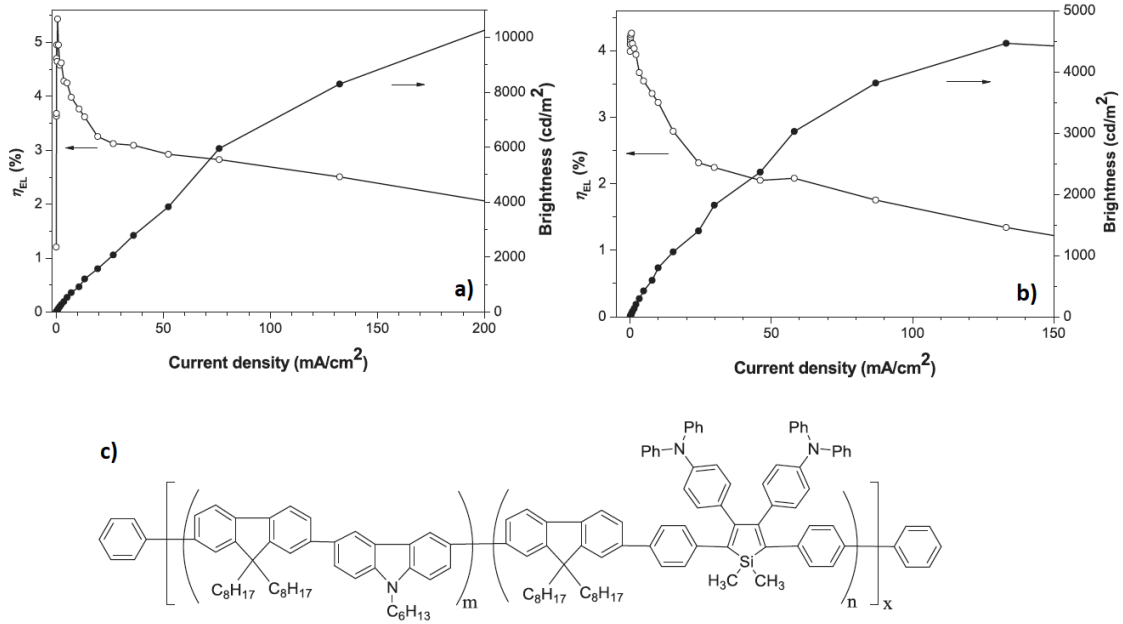
yapılmıştır. Aşağıda bu tez çalışmasıyla da yakından ilişkili olan bazı önemli çalışmalar verilmiştir.

Usluer ve çalışma arkadaşları iki floren-karbazol içeren dendrimer ve para-sexifenil (6P) oligomerlerine dayalı mavi ve beyaz ışık yayıcı cihazların üretimi ve karakterizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Mavi ışık yayan diyotlar, 9,9,9''-(9,9-dioktil-9H-floren-2,7-diil) bis-9'H-9,3':6',9''-terkarbazol (OFC-G2) ve 9',9''-(9,9'-spirobi[fluoren]-2,7-diil) bis-9'H-9,3':6',9 ter-terkarbazol (SBFC-G2) dendrimerler boşluk iletim ve yayıcı katman (EML) olarak ve 2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolin (BCP) elektron iletim tabakası olarak kullanılmasıyla üretilmiştir. Beyaz ışık yayan diyotlar, 6P ve EML olarak bu iki dendrimerin kullanılmasıyla üretilmiştir. ITO / PEDOT: PSS (50 nm) / OFC-G2 (40nm) / 6P (20nm) / LiF:Al (0,5:100nm) yapısına sahip OLED aygıtı yaklaşık 1400cd/m² maksimum parlaklığı göstermişlerdir. Sadece bu iki dendrimer EML olarak kullanıldığında OLED aygıtlar mavi ışık yaymıştır. Aygıtların emisyon renkleri, 6P dendrimer filmlere kaplandığında ve aynı zamanda bir EML olarak kullanıldığında maviden beyaza dönüşmüştür (Şekil 10) (Usluer vd., 2014).



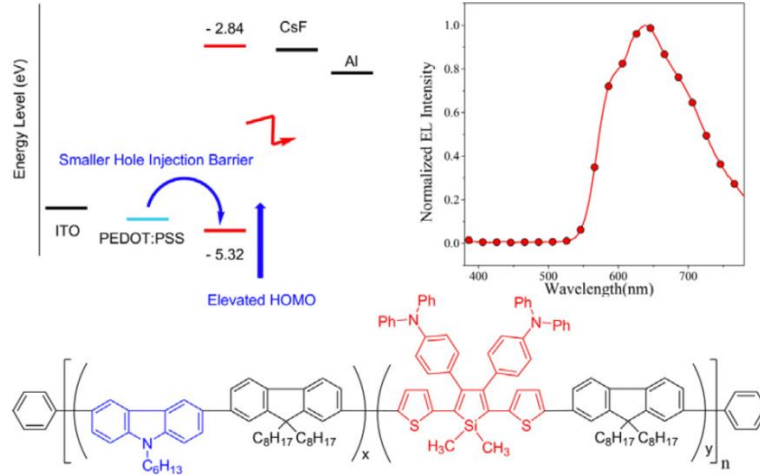
Şekil 10. a) Genel cihaz mimarisi ve b) kimyasal yapıların enerji-bant diyagramları.

Liu ve arkadaşları trifenilamin içeren silol elde etmek için Suzuki birleştirme reaksiyonları ile floren ve karbazol kopolimerize edilmiştir. Filmlerde bu polimerlerin en yüksek mutlak fotoluminesans kuantum verimliliği ölçümünde % 81 gibi yüksek bir değer elde edilmiştir. 1,3,5-Tri (N-fenilbenzimidazol-2-il)benzen hol bloke edici tabaka dış kuantum verimini % 0.06' dan %4.3' e kadar arttırmıştır. Dış kuantum verimi, kopolimerin 2- (4-bifenilil) -5-fenil-1, 3,4-oksadiazol (PBD) ile karıştırılmasıyla % 5.4'e yükseltilmiş ve 13.6 cd/A kadar yüksek ışık verimi elde edilmiştir (Şekil 11) (Liu vd., 2016).



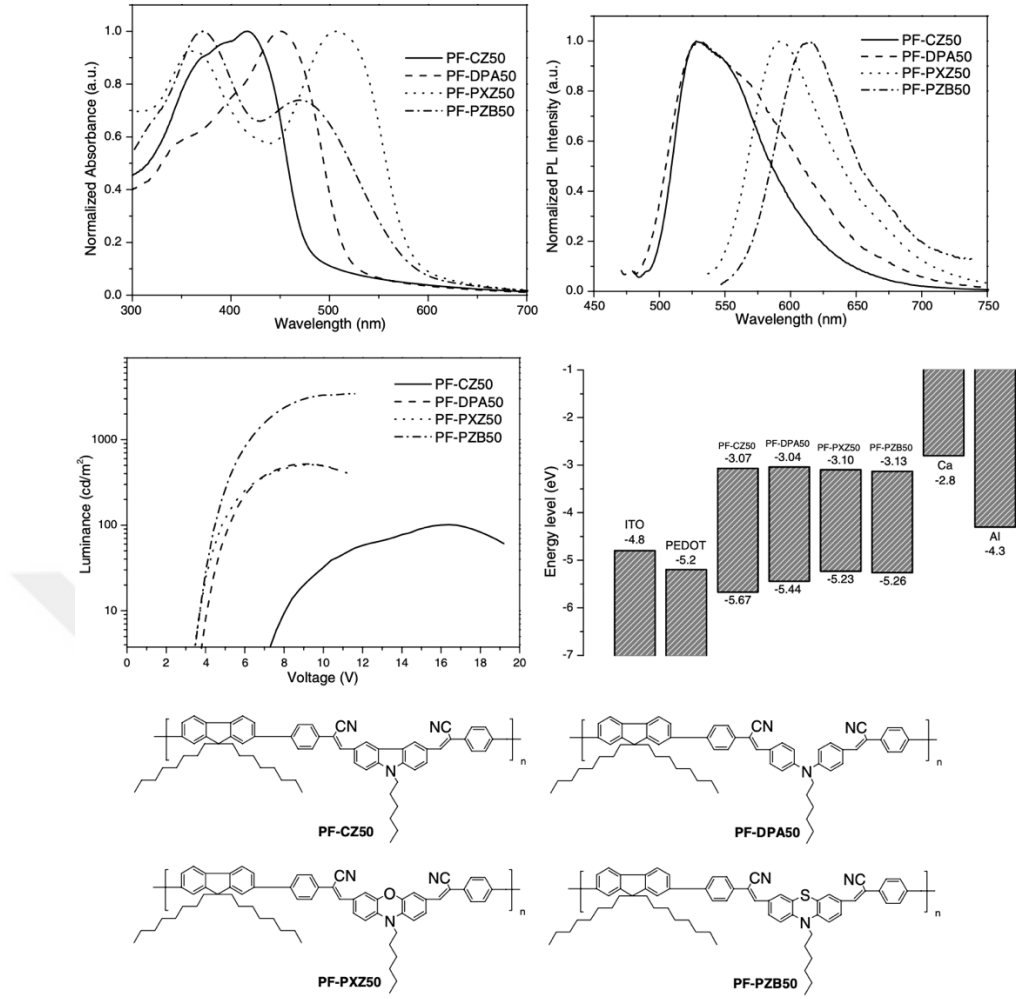
Şekil 11. a) ITO/PEDOT/PF-Cz-S5&20%PBD/TPBI/Ba/Al ve b) ITO/PEDOT/PF-Cz-S5/TPBI/Ba/Al konfigürasyonlarına sahip EL cihazının harici kuantum verimliliği-akım yoğunluğu-parlaklık özellikleri ve c) kopolimerin genel yapısı.

Başka bir çalışmada floren-karbazol omurgası 1,1-dimetil-3,4-di (trifenilamin) -2,5-diitienil konuk kromofor olarak silol ile bir dizi yeni kırmızı ışık yayan konjuge polimer sentezlenmiştir (Şekil 12). Sentezlenen kopolimerin HOMO enerji seviyeleri, poliflorene kıyasla oldukça yüksek olan ve ITO ve ITO/PEDOT:PSS'nin (sırasıyla yaklaşık 4.7 eV ve 5.0 eV) nin iş fonksiyonlarına uygun olan 5.40 ~ 5.33 eV aralığında yer alır: Bu durum, daha küçük boşluk enjeksiyon bariyeri olduğunu göstermiştir. ITO / PEDOT):PSS (40 nm) / PFO-Cz TPATST (80 nm) / CsF (1.5 nm) / Al (100 nm) ve ITO / PEDOT: PSS (40 nm) / PFO-Cz-TPATST (80 nm) / 1,3,5-tris (2-N-fenilbenzimidazolil) benzen (TPBI) (30 nm) / CsF (1.5 nm) / Al (100 nm) konfigürasyonuna sahip polimerik ışık yayan diyotlar (PLED) üretilmiş ve en yüksek ışık verimi 1,06 cd/A olarak elde edilmiştir (Liu vd., 2018).



Şekil 12. Polimerlerin genel yapısı ve EL spektrumu.

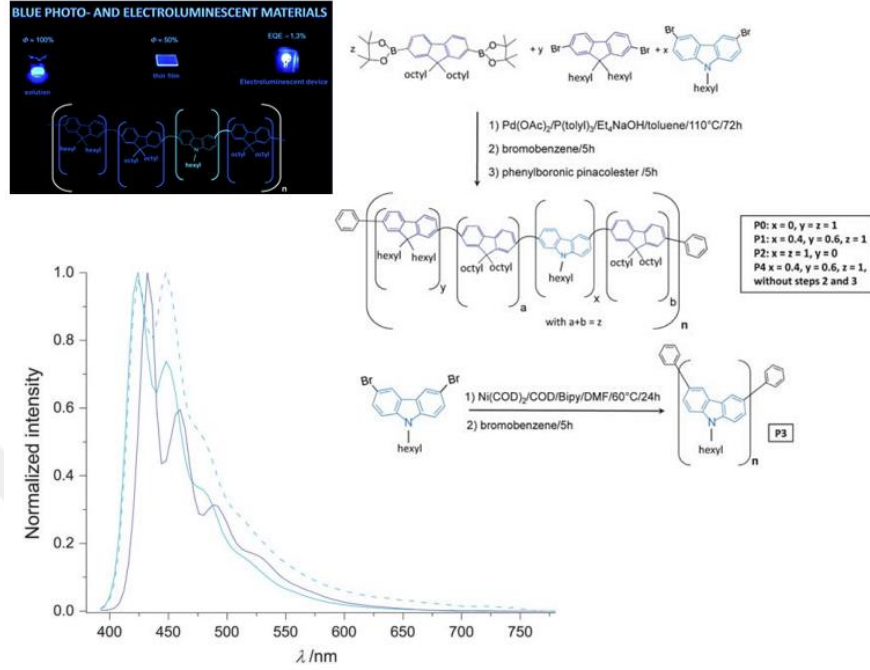
Sırasıyla karbazol, difenilamin, fenoksazin ve fenotiyazin gibi boşluk taşıyan kısımları içeren ko-monomerlerden oluşan bir dizi yeni floren bazlı alternatif polimerler, Suzuki birleştirme reaksiyonları ile sentezlenmiştir. Kopolimerlerin katı halde absorpsiyonu ve fotoluminesans (PL) emisyon pikleri, hangi boşluk taşıma biriminin mevcut olduğuna bağlı olarak değişmiştir. Polimerlerin LUMO seviyeleri benzer olsa da HOMO seviyeleri arasındaki farklar, farklı boşluk taşıma özelliklerine sahip olduklarını göstermiştir. Polimerleri ışık yayan tabakalar olarak kullanan aygıtlar, ITO/PEDOT:PSS/polimer/Ca/Al konfigürasyonları ile üretilmişlerdir. Polimerlerde boşluk taşıyan birimlerin düzlemselliği, bu EL cihazlarının verimliliğini etkileyen önemli bir faktördür. Boşluk taşıyan parçaların düzlemselliği arttıkça, polimerlerin EL kuantum verimliliğinin de arttığı tespit edilmiştir. Düzlemsel karbazol kısımları içeren polimerlerle karşılaştırıldığında, düzlemsel olmayan bir difenilamin kısmı içeren polimerler, yayma renginde önemli bir değişiklik olmadan daha iyi performans göstermişlerdir (Şekil 13) (Park vd., 2007).



Şekil 13. Floren esaslı polimerlerin yapısı, enerji seviyeleri, absorbans ve PL spektrumları ile lüminesans verimleri grafiği.

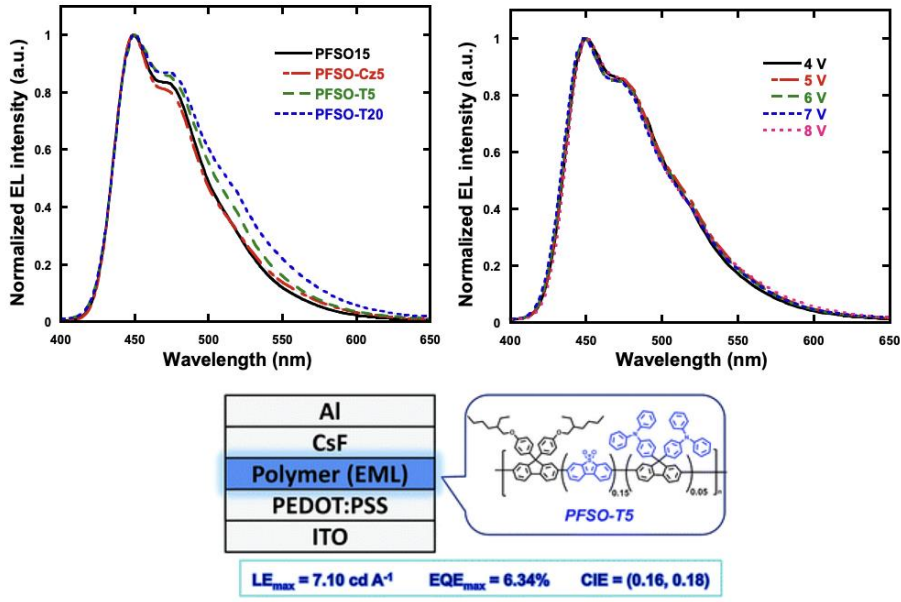
Farklı uzunluklarda alkil zincirleri içeren dört yeni fenil uçlu p-konjuge poli(9,9-diheksil-2,7-floren-alt-9,9-dioktilfloren) (P0), alternatif floren- karbazol (sırasıyla %20 ve %50 karbazol) ve homopolimer poli(9-heksil-9H-karbazol) (P1-P3) içeren karbazol kopolimerleri sentezlenmiştir. Bu polimerlerin, 395-420 °C aralığında ayrışma sıcaklıkları ile yüksek bir termal kararlılık gösterdikleri bulunmuş ve camsı geçiş sıcaklığının, konjuge omurgaya yerleştirilmiş karbazol miktarı ile düzenli olarak arttığı gözlenmiştir. Yaklaşık 90 nm kalınlıktaki ince filmlerden elde edilen AFM görüntüleri, iyi kalitede yüzeylere sahip, düşük pürüzlülükte homojen (küçük olanlar için 0,2 nm) olan filmlerin elde edildiğini göstermiştir. Bu polimerlerin hem seyreltilmiş diklorometan hem de klorobenzen çözeltilerinde ve ayrıca ince filmlerde mavi yaydığı ve diklorometanda %100-5.5 ve ince filmlerde %51,4-7,7 aralığında mutlak kuantum verimlerinin nispeten yüksek değerleri sergilediği gözlenmiştir. P1 ile yapılan cihaz, ana polifloren materyali (% 0,75 EQE) ile

yapılana göre gelişmiş performanslar (% 1,32 EQE) göstermiştir (Şekil 14) (Sergent vd., 2013).



Şekil 14. P0-P3 ile yapılan cihazların normalleştirilmiş elektrolüminesans spektrumları ve genel yapıları.

Rasgele kopolimer poli(flouren-ko-dibenzotiofen-S, S-dioksit) (PFSO) yan zincirlerinde karbazol veya trifenilamin bulunduran boşluk iletim birimleri içeren bir dizi yüksek performanslı mavi ışık yayan polimer geliştirilmiştir. Bu durum anottan boşluk enjeksiyonunu kolaylaştırmış, bu da yayıcı tabakadaki boşluk/elektron akımında önemli gelişmelere yol açmıştır. Karbazol veya trifenilamin bulunduran kopolimerler, orijinal kopolimerle karşılaştırıldığında çarpıcı şekilde arttırılmış ışık verimi sergilemiştir. PFSO tabanlı bir cihaz, CIE koordinatlarıyla (0,16, 0,18) 1000 cd/m² parlaklıkta, 7.04 cd/A gibi mükemmel bir ışık verimi sağlamıştır. PFSO esaslı aygıtların elektrominesans spektrumları, voltaj 4 ile 8 V arasında arttıkça mükemmel bir kararlılık sergilemişlerdir. Bu durum, tek katmanlı cihazlar için yüksek verimli mavi polimerlerin geliştirilmesi için çok umut vericidir (Şekil 15) (Peng vd., 2017).



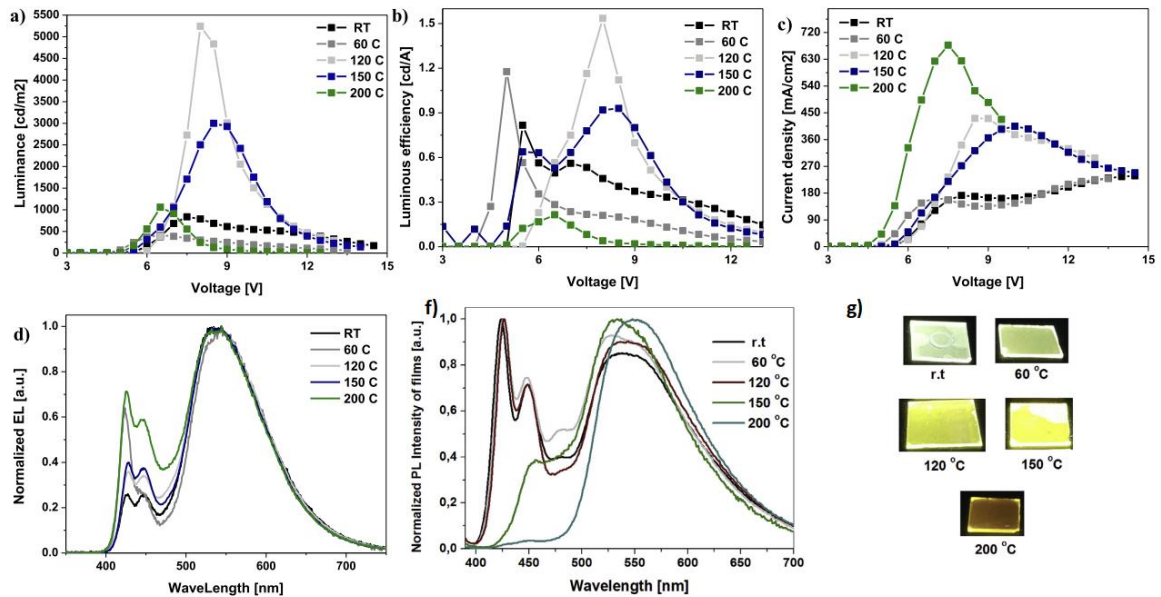
Şekil 15. 1000 cd cm⁻² parlaklıkta tek katmanlı cihazların EL spektrumları, çeşitli voltajlar altında PFSO-T5'in EL spektrumu ve cihaz mimarisi genel gösterimi.

Fotoluminesans polimerin optoelektronik varyasyonlarını araştırmak için sterik olarak engellenmiş yan zincirlerle, floren ve karbazol kısımlarına dayanan üç yeni alternatif polimer Suzuki birleştirme reaksiyonu ile başarılı bir şekilde sentezlenmiştir (Şekil 2.9). Deneysel sonuçlar polimerlerin, ince filmlerde koyu mavi emisyon ile yaklaşık 3,50 eV'lik geniş bant boşluklarına sahip olduğunu göstermiştir. Bu polimerlerin 353-416 °C aralığında bileşiklerin %5 ağırlık kaybında bozunma sıcaklıkları ile yüksek bir termal kararlılık gösterdikleri bulunmuştur. En yüksek ışık yayma verimliliğine sahip polimerin en çok dallanmış polimer olan P2'nin cihazında else edilmiştir ve ana polifloren materyallerine göre açıkça geliştirilmiş spektral kararlılık göstermiştir. Sonuç olarak, floren ve karbazolün zikzak şeklindeki kopolimerini, farklı moleküler boyutlarda sterik olarak engellenmiş askı kısımları ile sentezleyerek polifloren malzemenin spektral stabilitesini geliştirmek için etkili bir yöntem geliştirilmiştir (Jiang & Zhang, 2014).

İkili floren (PF-Phq) tabanlı kopolimer mavi bir ışık yayıcı olarak ve iridyum kompleksi olan 9-iridyum (III) bis (2- (2-fenil kuinolin-N, C30) (11,13-tetradekanedionat))-3,6-karbazol (Phq), kırmızı bir yayıcı olarak önerilmiştir. PF-Phq kopolimerlerinin foto ve elektrolüminesans özellikleri incelenmiştir. Mavi ve kırmızı iki bantlı ikili kopolimerlerden beyaz-ışık emisyonu elde edilmiştir. Verimlilik artan iridyum kompleksi konsantrasyonuyla artmıştır. İkili kopolimerle karşılaştırıldığında, üçlü kopolimerlerin (PF-Phq-BT) etkinliği

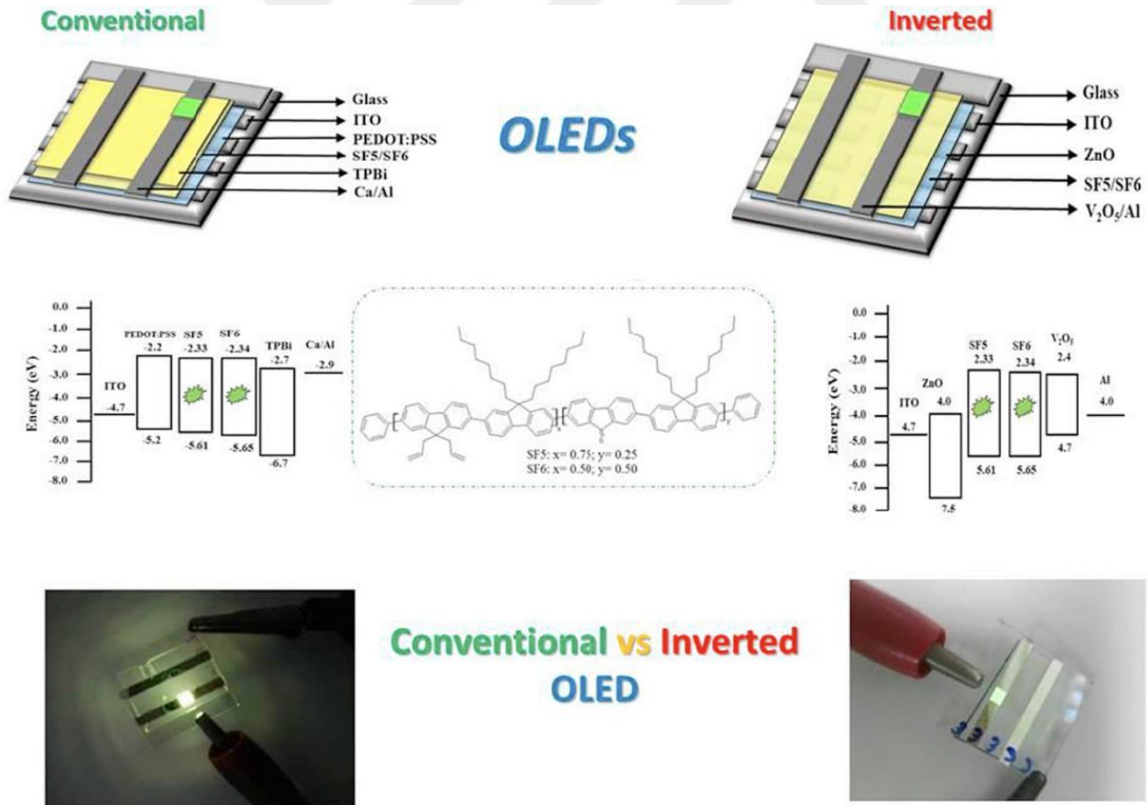
ve renk saflığı, floresan yeşil benzotriazol (BT) biriminin polifloren omurgasına eklenmesiyle geliştirilmiştir. Fosforesans sönümlenme, üçlü yayıcıya sahip beyaz ışık veren polifloren tasarımında kilit bir faktördür. Tekli yeşil ve üçlü kırmızı yayıcıları kullanmanın, floren bazlı kopolimerlerde fosforesans sönümlenmesini azaltmak ve hatta önlemek için etkili bir yaklaşım olduğu gösterilmiştir. Tekli yeşil yayıcıyı polifloren omurgasına ekleme ve kırmızı türleri yan zincire bağlama stratejisi beyaz polimer ışık yayan diyotlar için umut verici bir çalışma olmuştur (Xu vd., 2008).

Bu çalışmada ise, çift bağ yan zinciri içeren polifloren tabanlı elektroaktif polimerin (SF4) sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kapsamlı fotoluminesans (PL) ve elektrominesans (EL) çalışmalarını yapılmıştır. Cam yüzeylerde ince filmler ve ayrıca farklı sıcaklıklarda organik ışık yayan diyotlar üretmek için tavlama işlemi uygulanmıştır. <150 ° C'de tavllanmış cam alt-tabaka üzerine kaplanmış polimer ince film yeşil renk emisyonu sergilerken > 150 ° C'de tavlanan OLED aygıtlar beyaz renk emisyonu sergilemişlerdir. AFM görüntüleri daha yüksek tavlama sıcaklıklarında faz modülasyonu meydana geldiğini ve emisyonun zincirler arası etkileşim nedeniyle arttığını göstermiştir. Ayrıca, 120 °C ile tavllanmış polimer filmle elde edilen cihaz, 5241 cd/m² maksimum verim 1.54 cd/A ve %0,54 dış kuantum verimi ile OLED cihazlar arasında karşılaştırılabilir bir performans sergilemiştir (Şekil 16) (Pıradırlı Mucur vd., 2017).



Şekil 16. a) Parlaklık voltajı, b) ışık verimliliği voltajı, c) akım yoğunluğu voltajı, d) çeşitli tavlama sıcaklıklarıyla üretilen OLED'lerin normalize edilmiş EL yoğunluğu karakteristiği ve f,g) SF4 polimer filmin fotoluminesans özellikleri üzerindeki termal tavlama etkisi.

Bir diğer çalışmada ise polifloren türevlerine (SF5 ve SF6) dayalı elektroaktif yeşil ışık yayan polimerler, Suzuki birleştirme reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Florenon grubunun alil alt üniteli polifloren ana zinciri üzerindeki etkisi hem ters çevrilmiş alt emisyonun hem de geleneksel organik ışık yayan diyotların (sırasıyla IBOLED'ler ve OLED'ler) performansına karşı araştırılmıştır. 2,20,2'-(1,3,5-Benzinetriil)-tris(1-fenil-1-H-benzimidazol) (TPBI) daha sonra iletim özelliklerinde değişimi analiz etmek için ITO/PEDOT:PSS/polyfluorene/TPBI/Ca:Al yapısına sahip aygıtlarda elektron taşıma katmanı (ETL) olarak kullanılmıştır. Sonuçlar, verimin yaklaşık dört kat arttığını gösterirken, ışık çıktısı değerleri TPBI'nin ETL olarak eklenmesiyle düşmüştür. Ayrıca polimerlerin geriye doğru şarj enjeksiyon davranışına dayanan ITO/ZnO/polyfluorene/V2O5/Al aygıt mimarisi ile üretilen IBOLED'lerde elektron enjekte eden tabaka olarak sentezlenmiş çinko oksit (ZnO) kullanılmıştır. Bu çalışma, sentezlenen polifloren türevlerinin yük taşıma özelliğinin değişken mimariye sahip elektrolüminesanslı cihazlarda önemini ortaya koymuştur (Şekil 17) (Mucur vd., 2018).



Şekil 17. OLED ve IBOLED'in enine kesit yapısı ve enerji diyagramları.

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Malzemeler

Tiyofen-2,5-diboronik asit, 2,5-bis(trimetilstanil)-tiyeno[3,2-b]tiyofen, 9-hekzil-9H-karbazol, $AlCl_3$, oksalil klorür, tetraetilamonyum hidroksit, $Pd(PPh_3)_4$, 6-dibromobenzen-1,2-diamin, p-toluensülfonik asit (PTSA), metanol (CH_3OH), kloroform ($CHCl_3$), asetonitril (CH_3CN), toluen ($C_6H_5CH_3$), diklorometan (DCM), etanol (C_2H_5OH), hidroklorik asit (HCl), NaCl, etil asetat (EtOAc), nitrobenzen, bromobenzen, trietilamin (TEA), aseton (CH_3COCH_3), potasyum karbonat (K_2CO_3) Sigma-Aldrich ve Merck'ten satın alınmıştır. Ferrosen (Fc), tetrabutilamonyum hekzaflorofosfat ($TBAPF_6$) ve lityum perklorat ($LiClO_4$) Fluka'dan satın alındı ve elektrokimyasal ölçümler için kullanıldı.

3.2. Analiz Yöntemleri

3.2.1. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FT-IR)

Gerçekleştirilen reaksiyonları izlemek için bir Cary Model 630 FTIR spektrofotometre kullanıldı. Yeni bağların oluşumu ve reaksiyonlar nedeniyle bağların kaybı, yani moleküler yapıdaki değişiklikler bu yöntem kullanılarak belirlendi.

3.2.2. 1H -NMR spektroskopisi

Başlangıç bileşiklerinin yapılarını ve nihai ürünleri ayrıntılı olarak analiz etmek için bir NMR cihaz modeli JEOL ECX-400 kullanıldı. Ölçümler, dahili standart TMS (tetrametilsilan) kullanılarak solventler $CHCl_3$ -d (döterokloroform) veya $DMSO-d_6$ (döterodimetilsülfoksit) varlığında 25 °C'de yapıldı.

3.2.3. Mor ötesi-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi (UV-Vis)

Sentetik moleküllerin çözelti fazındaki absorpsiyon geçişlerinin dalga boylarını ve bu geçişlerin bir fonksiyonu olarak optik bant aralığını (Eg') belirlemek için Analitik Jena Speecord S600 model UV-Vis spektrofotometre kullanılmıştır. Ölçümler 1 cm x 1 cm x 4 cm boyutlarında kuvars hücrede yapıldı ve çözücü olarak kloroform ($CHCl_3$) kullanıldı.

3.2.4. Floresans spektroskopisi

Polimer uyarılmasından kaynaklanan emisyon geçişlerinin bant spektrumları, Ocean Optics floresans spektrofotometre cihazı kullanılarak elde edildi. Sentezlenen polimerlerin optik bant aralığı (Eg) değerleri UV-Vis spektrofotometre ile elde edilen spektrumlar değerlendirilerek spesifik olarak hesaplanmıştır.

3.2.5. Elektrokimyasal çalışma ünitesi

Elektrokimyasal karakterizasyonunda CH Instrument model potansiyostat ve çalışma ünitesi kullanılmıştır. Döngüsel voltametri (CV) tekniği optik özellikleri aydınlatmada kullanılan tekniklerdir. Elektrokimyasal ölçümlerde çalışma elektrodu olarak 2 mm çapında platin veya camısı karbon çalışma elektrotu, platin tel yardımcı elektrot ve gümüş tel referans elektrot kullanılmıştır. Bu ölçümlerde, uygun solventler kullanılarak hazırlanan TCPX polimer çözeltilerinin çalışma elektrodu yüzeyine damlatma tekniğiyle kaplanmasından sonra, 0,1 M TBAPF6 (tetrabütülamonyum hekzaflorofosfat) içeren asetonitril içerisinde katodik ve anodik taramaları gerçekleştirilmiştir. Asetonitrilin ölçüm aralığı geniş olduğundan genellikle tercih edilen çözücüdür. Gözlenen yükseltgenme/indirgenme tepe noktalarının (pikin başlangıçları), en yüksek enerjili dolu moleküler orbitalin (HOMO), en düşük enerjili boş moleküler orbitalin (LUMO) ve karşılık gelen elektrokimyasal bant aralığının (Eg) başlangıç değerlerini kullanarak açıklamak. Destekleyici elektrolit, her ölçümden önce argon ile doyuruldu. Voltammetrik örnekleme hızı deneysel koşullara bağlı olarak 25 mV/s ile 250 mV/s arasında değişmiştir.

3.2.6. Jel geçirgenlik kromatografisi

Polimerlerin molekül ağırlığı dağılımı (Mn, Mw) ve polidisperslik indeksi (PDI) tayininde, Agilent 1200 model Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) cihazından faydalanılmıştır. GPC ölçümlerinde 3mm x 300 mm boyutunda SGX kolon (100 Å -7 nm aralığında dolgu malzemesi içeren) ve elüent olarak da THF kullanılmıştır. Tüm ölçümler 25 °C'de refraktif index dedektör (RID) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hesaplamalarda polistiren standart kullanılmıştır.

3.2.7. Teorik Hesaplamalar

Sınır Moleküler Orbitaler (FMO'lar) ve optimize edilmiş geometri, 6-311G temel setiyle (d,p) B3LYP (Becke 3-parameter-Lee Yang Parr) ile Density Functional Theory (DFT, Spartan 18 yazılımı, Wavefunction) hesaplamaları yoluyla incelenmiştir. Polimerlere,

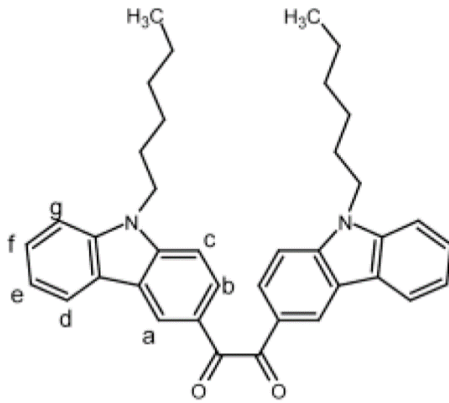
karşılık gelen PM6 denge geometri yapılarını girdi olarak kullanarak B3LYP seviyesindeki son aşamaya kadar optimize edilmiştir.

3.3. Kimyasal Sentez Basamakları

3.3.1. 1,2-bis(9-oktil-9H-karbazol-3-il)-etan-1,2-dion (1) sentezi

9-heksil-9H-karbazol (18 g, 72 mmol) ve $AlCl_3$ (10 g, 72 mmol), $0^\circ C$ 'de argon atmosferi altında diklorometan (DCM) (300 mL) içinde süspanse edildi. 30 dakika sonra DCM (100 mL) içindeki oksalil klorür (3 mL, 35.5 mmol) 45 dakika içinde damla damla ilave edildi. Koyu kırmızı çözelti, oda sıcaklığında 18 saat karıştırıldı. Solüsyon, 1M sulu HCl solüsyonu (500 mL) içerisine döküldü ve daha sonra 2 saat karıştırıldı. Son olarak çözelti, 3M NaCl çözeltisi (300 mL) ile yıkandı. Çözücü, döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Ham ürün, kolon kromatografisiyle (silika jel, $CHCl_3$:Hegzan; 2:1, v:v) saflaştırıldı (Şekil 18). Soluk sarı ürün: 8 g, Verim: %35.

FT-IR (cm⁻¹): 3055, (C-H aromatic); 2952, 2927, 2855 (C-H aliphatic); 1657 (C=O); 1619, 1588 (C=C aromatic). ¹H-NMR ($CHCl_3$ -d, ppm, δ): 8.79 (s, 2H, Ar-Ha); 8.21 (d, 2H, Ar-Hd); 8.09 (s, 2H, Ar-Hg); 7.49 (dd, 2H, Ar-Hf); 7.44 (d, 2H, Ar-Hb); 7.42 (d, 2H, Ar-Hc); 7.26 (dd, 2H, Ar-He); 4.29 (t, 4H, -N-CH₂-); 1.85-1.27 (m, 16H, C-H aliphatic); 0.84 (d, 6H, R-CH₃).



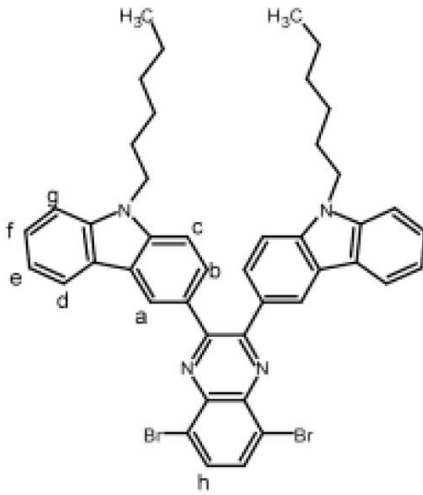
Şekil 18. 1 numaralı bileşik.

3.3.2. 3,3'-(5,8-dibromokinoksalin-2,3-diil)bis(9-oktil-9H-karbazol) (2) sentezi

60 ml kuru toluen içinde (1) (2 g, 3.6 mmol), 3,6-dibromobenzen-1,2-diamin (1.4 g, 4.3 mmol) ve p-toluensülfonik asit (PTSA) (62 mg, 0.4 mmol) karışımı ısıtıldı. Tüm başlangıç malzemeleri tüketilene kadar bir Dean-Stark aparatında geri akış altında karıştırıldı.

Daha sonra karışım soğutuldu ve çözücü, indirgenmiş basınç altında uzaklaştırıldı. Katı, CHCl_3 :Hegzan (1:1, v:v) ile yıkanarak kısa bir silika jel aracılığıyla kolon kromatografisiyle saflaştırıldı (Şekil 19). Verim: 2.48 g, %77, sarı ürün.

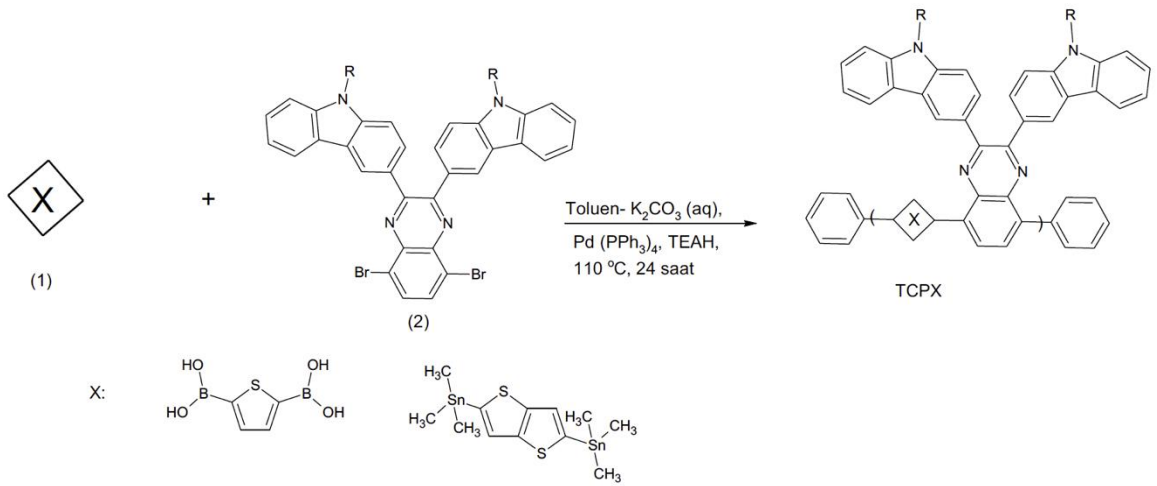
FT-IR (cm⁻¹): 3056 (C-H aromatic); 2919, 2850 (C-H aliphatic); 1627 (C=N, quinoxaline); 1596 (C=C aromatic); 677 (C-Br). ¹H-NMR (CHCl_3 -d, ppm, \square): \square 8.52 (s, 2H, Ar-Ha); 7.89 (d, 2H, Ar-Hd); 7.74 (s, 2H, Ar-Hh); 7.62 (d, 2H, Ar-Hg); 7.35 (dd, 2H, Ar-Hf); 7.24 (d, 2H, Ar-Hb); 7.12 (d, 2H, Ar-Hc); 7.08 (dd, 2H, Ar-He); 4.12 (t, 4H, -N-CH₂-); 1.78-1.02 (m, 16H, CH aliphatic); 0.84 (t, 6H, R-CH₃).



Şekil 19. 2 numaralı bileşik.

3.3.3. TPCX (AP1 ve AP2) polimerlerinin sentezi

TPCX polimerlerinin sentezinde Suzuki polimerizasyon yöntemi kullanılmıştır. İlgili polimerizasyon reaksiyonu 20 ml toluen ve 5 mL 3 M K_2CO_3 sulu çözeltisi ortamında $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ katalizörü varlığında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonda faz transfer katalizörü olarak Tetraetilamonyum hidroksit çözeltisi eklenerek 110 °C'de 24 saatte reaksiyon sonlandırılmıştır. Sonlandırılmadan önce ise reaksiyon ortamına son grupların kapatılması amacı ile sırası ile bromobenzen ve fenil boronik asit ilave edilmiştir. 300 mL soğuk metanol içerisine dökülerek çöktürülen polimerler safsızlıklardan ve düşük molekül ağırlıklı ürünlerden kurtulmak için sırasıyla metanol, aseton, hegzan ile soxhlet ekstraksiyonuna tabii tutulmuştur. En son olarak nihai ürüne kloroform ile soxhlet ekstraksiyonu yapılmıştır ve elde edilen ürün 100 mL metanol içerisine dökülerek çöktürülüp süzülerek vakum altında kurutulmuştur (Şekil 20).



Şekil 20. TCPX (AP2 ve AP1) polimerlerinin eldesi için izlenen sentetik yol.

3.4. Polimer İnce Filmlerin Hazırlanması

ITO cam yüzeyindeki ince filmler, döndürme ile kaplama (spin coating) ve sprej kaplama yöntemleriyle hazırlanmıştır. Öncelikle polimerlerin farklı çözücülerde (kloroform, klorobenzen, tolüen gibi) ve farklı konsantrasyonlarda (5-30 mg polimerler ve 1 ml çözücü) çözeltileri hazırlanmıştır. Film kalitesinin optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan polimer filmler yüzeyde kontrollü bir şekilde ısıtılarak termal tavlama işlemi gerçekleştirilmiştir ve bu sayede ince film morfolojilerinin optimizasyonu sağlanmıştır (Şekil 21). Uygulanacak maksimum sıcaklık değerleri için DSC ve TGA ölçümlerinden alınacak sonuçlara göre belirlenmiştir.

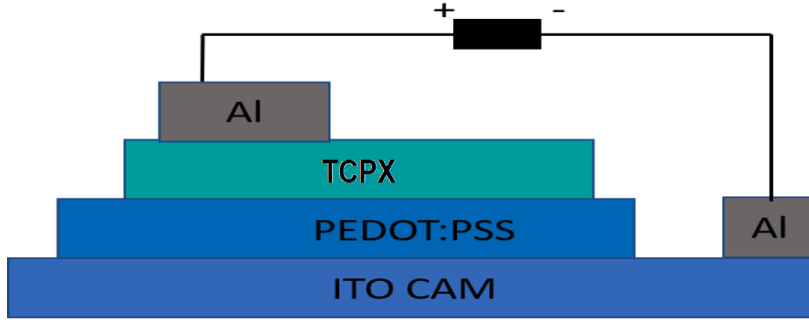


Şekil 21. TCPX polimerlerin ince film hazırlama ve termal tavlama işlemleri.

3.5. OLED Denemeleri

90 nm kalınlığında bir PEDOT-PSS tabakası İTO/cam üzerine 3000 rpm'de kaplandı ve ultrasonik banyoda temiz su, distile su, aseton ve izopropanol ile 15'er dakika spin-coating tekniği kullanılarak yıkandı. Çözücü daha sonra 10^{-6} mbar basınçta 30 dakika süreyle çıkarıldı ve yüzey kurutuldu. Toluen veya diklorobenzen içinde hazırlanan TCPX polimerlerinin çözeltileri, elde edilen PEDOT-PSS filmlerinin üzerine bir döndürerek kaplama tekniği kullanılarak kaplandı. Bu işlemten sonra 10 nm kalınlığında Ca ve 100 nm kalınlığında Al kontakt elektrot film üzerine biriktirildi ve 30 dakika oda sıcaklığında 10^{-6}

mbar basınç altında termal buharlaştırma tekniği kullanılarak kurutulmuş bir OLED oluşturuldu. Tüm işlemler, inert atmosferli bir glow box içerisinde gerçekleştirildi (Şekil 22).



Şekil 22. Üretilen OLED'lerin hücre katmanları.

Sentezlenen TCPX polimerinden elde edilen filmlerin kalınlık optimizasyonu için profilometre kullanılmıştır. TCPX polimeriyle üretilen OLED aygıtların karakterizasyonu için ışık güç ölçer cihazı; akım-gerilim ölçümleri için elektrometreler kullanılmıştır. Üretilen OLED aygıtların elektriksel performans analizlerinde, kuantum verimliliği (EQE), güç verimi (lm/W), parlaklık (cd/m^2) ve ışık verimi (cd/A) rapor edilmiştir.

DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

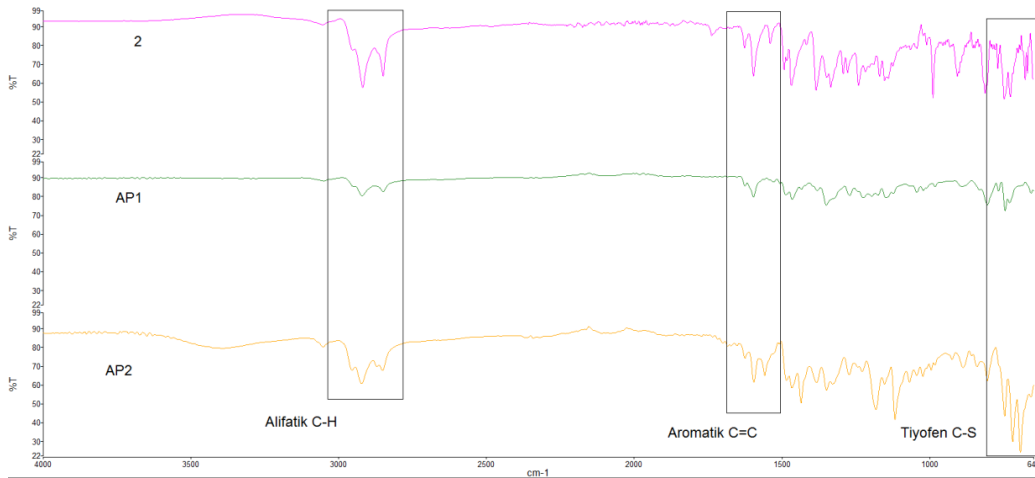
ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Moleküllerin Yapısal Karakterizasyonu

Sentez şeması Şekil 20’de verilen yan grupta karbazol bulunan ve dallanmış zincire sahip tiyofen-karbazol birimleri içeren iki adet polimer (AP1 ve AP2) sentezlenmiştir. 2,5-bis(trimetistanil)-Tiyofen ve 2,5-bis(trimetistanil)-tiyeno[3,2-b]tiyofen çıkış bileşiği ticari olarak Aldrich firmasından temin edilmiştir. AP1 ve AP2 polimerlerinin sentezi için Stille polimerizasyon yöntemi kullanılmıştır. Verim: AP1-0.38 g, %68; AP2-0.41 g %74.

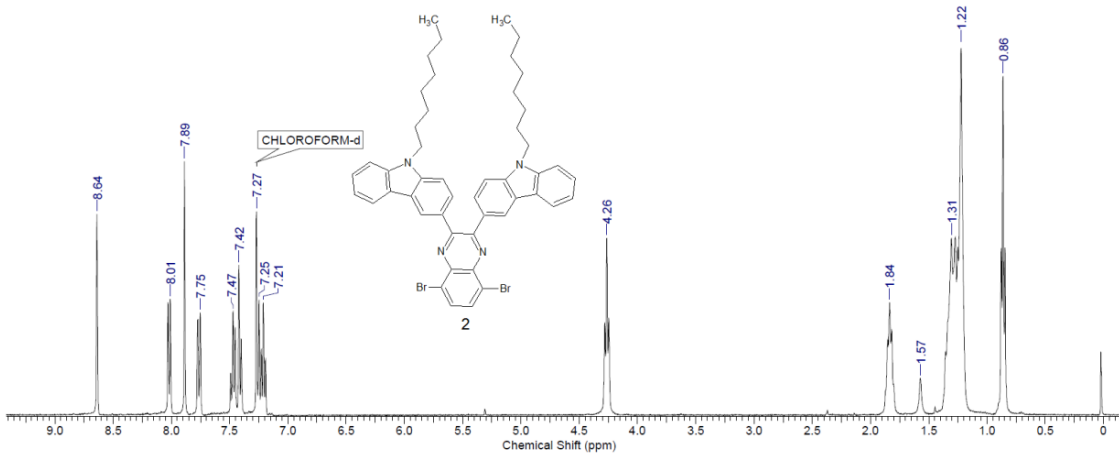
Sentezlenen yapıların kimyasal karakterizasyonunda FT-IR ve ¹H-NMR teknikleri kullanılmıştır. Çıkış bileşiklerinde 2 nolu’lu türev, AP1, AP2’nin FT-IR ve ¹H-NMR spektrumları Şekil 23-26’de gösterilmiştir.

2 no’lu çıkış bileşiği ile AP-1 ve AP-2 polimerlerinin FT-IR spektrumları kıyaslandığında, spektrumlarda aromatik gruplara ait 3100 cm⁻¹ civarındaki titreşimlerin ve Alifatik yan zincir olan oktil grubuna ait 2919, 2850 cm⁻¹ titreşimlerinin polimerizasyon sonucunda yayvanlaştığı gözlenmiştir. Yine tekrarlanan zincirdeki aromatik tiyofen grubuna bağlı olarak aromatik C=C gerilimlerinin gözlendiği 1600-1500 cm⁻¹ bölgesinde ve C-S geriliminin gözlendiği 800-650 cm⁻¹ bölgesinde farklılıklar gözlenmiştir. Sonuç olarak spektrumdaki bantların yayvanlaşması ve meydana gelen spektral değişimler polimerizasyonun oluşumuna bir kanıt olsa da kesin karakterizasyon ¹H-NMR spektrumları ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 23).



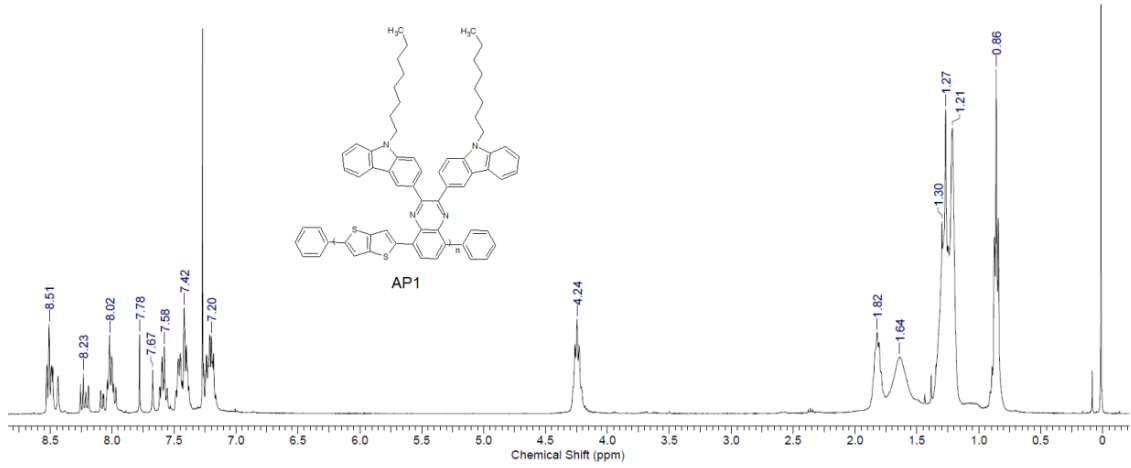
Şekil 23. 2 No’lu çıkış bileşiği ile AP1 ve AP2 polimerlerine ait FT-IR spektrumları.

AP1 ve AP2 polimerlerinin sentezinde çıkış bileşiği olarak kullanılan 2 no'lu ara ürünün $^1\text{H-NMR}$ spektrumuna bakıldığında aromatik bölgedeki pikler 8,64 ile 7,21 ppm aralığında gözlenmiştir. 8,64'de tekli pik kinoksalin guruba komşu karbazol-aromatik protonuna aittir. Bunun yanında N-CH_2 - grubuna ait üçlü pik azot atomunun elektronegatif etkisinden dolayı 4.26 ppm'de gözlenmiştir. Yine benzer etkiden dolayı diğer alifatik $-\text{CH}_2-$ pikleri 1.84-1.22 ppm aralığında gözlenmiştir. Son olarak uç $-\text{CH}_3$ grubuna ait pik 0.86 ppm'de gözlenmiştir (Şekil 24).

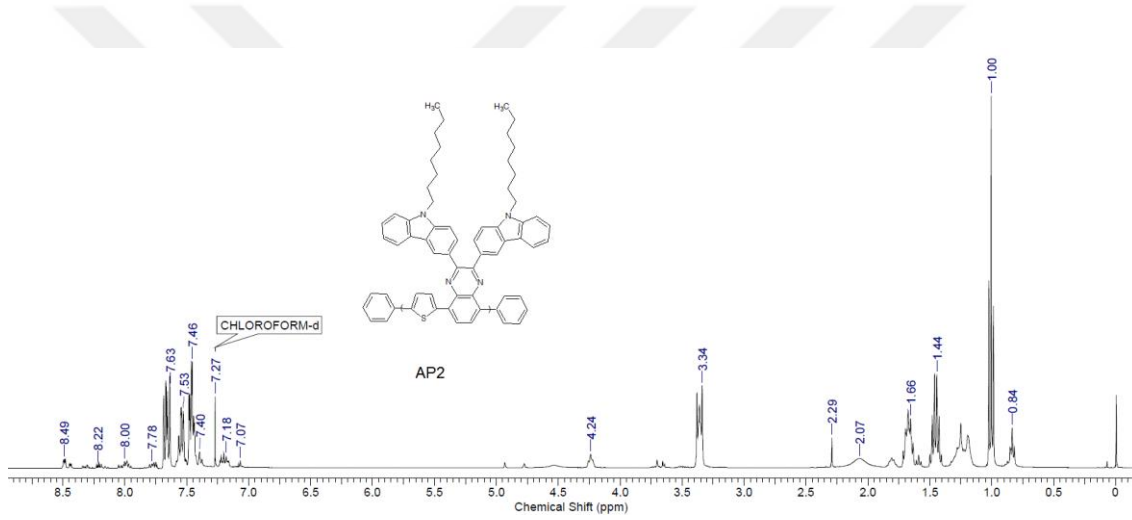


Şekil 24. 2 No'lu çıkış bileşiğine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

İki farklı tiyofen türevi ile 2 nolu çıkış bileşiğinin Suzuki kondenzasyonundan oluşan AP-1 ve AP-2 polimerlerine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarına bakıldığında, meydana gelen temel farklılık polimerizasyon sonucu piklerin yayvanlaşması olarak söylenebilir. 2 bolu bileşikteki elektronegatif brom atomunun ve elektron donör özellikteki tiyofen grubunun bağlanması ile 8,64 ppm'deki pikin 8,50 ppm civarına kaydığı gözlenmiştir. Bunun yanında aromatik bölgede tiyofen gruplarına ait piklerin 7,60 ppm civarında gözlenmiştir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumları polimerizasyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini kanıtlamıştır (Şekil 25, Şekil 26).

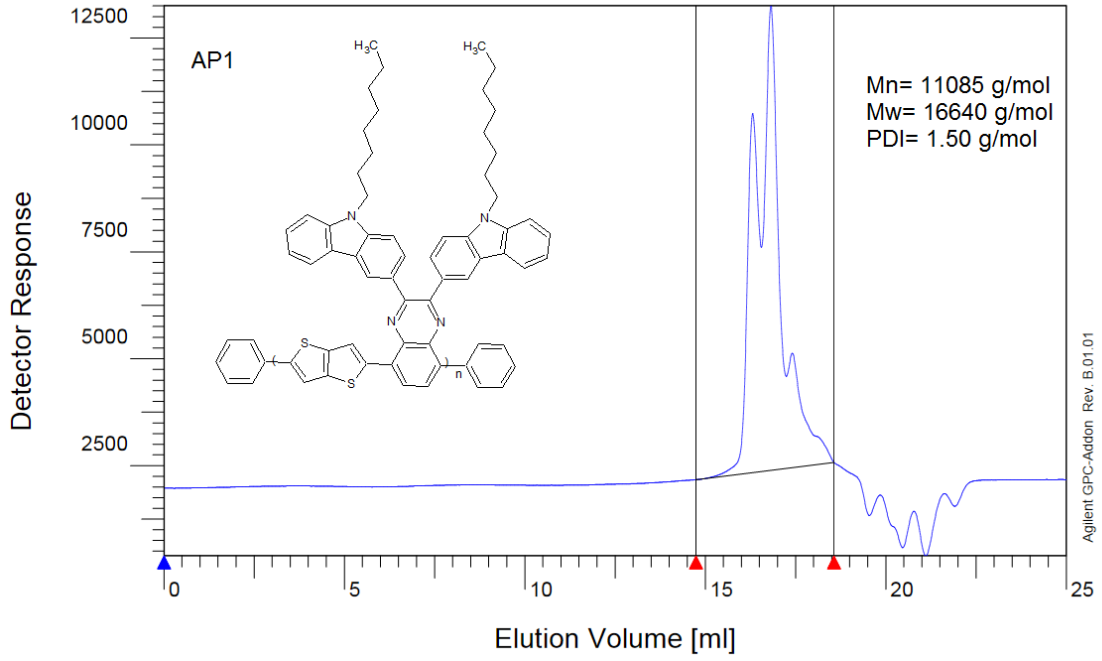


Şekil 25. AP1 polimerine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

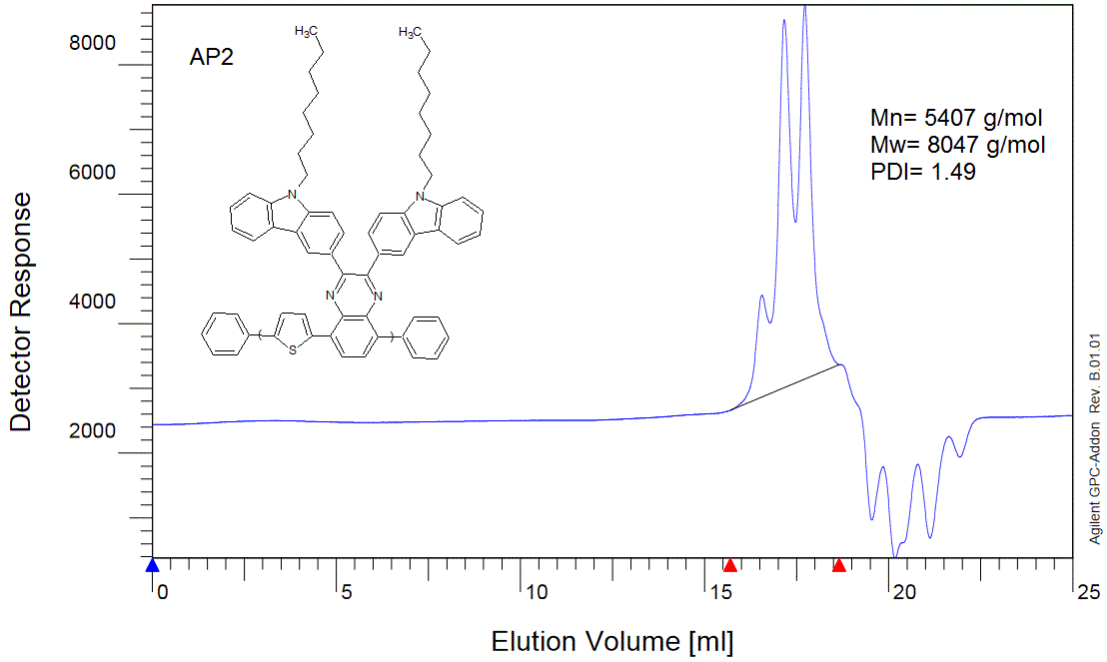


Şekil 26. AP2 polimerine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

Elde edilen AP-1 ve AP-2 polimerlerin molekül ağırlığı (M_n , M_w) ve molekül ağırlığı dağılımı (PDI) optoelektronik performansını etkileyen en önemli parametrelerden birisidir. Polimerlerin molekül ağırlığı dağılımı ölçümleri Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) tekniği ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 27-28). Tiyenotiyofen tekrarlanan birimlere sahip AP-1 polimerinin 11.000 civarında bir molekül ağırlığına sahipken, tiyofen tekrarlanan birime sahip AP-1 polimerinde M_w değerinin 5400 civarında olduğu tespit edilmiştir. Kromatogramlara bakıldığında her iki polimerde de 3 fraksiyon bulunduğu ve dar bir molekül ağırlığı dağılımına sahip oldukları (PDI: 1,5) görülmüştür.



Şekil 27. AP1 polimerine ait GPC kromatogramı.

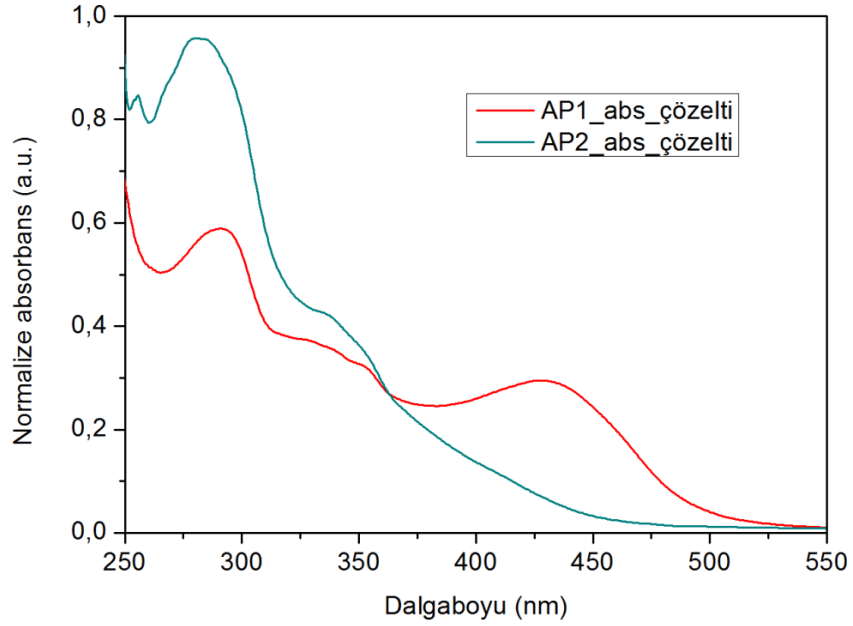


Şekil 28. AP2 polimerine ait GPC kromatogramı.

FT-IR, ¹H-NMR ve GPC ölçümleri polimerlerin başarılı bir şekilde sentezlendiğini açıkça göstermiştir.

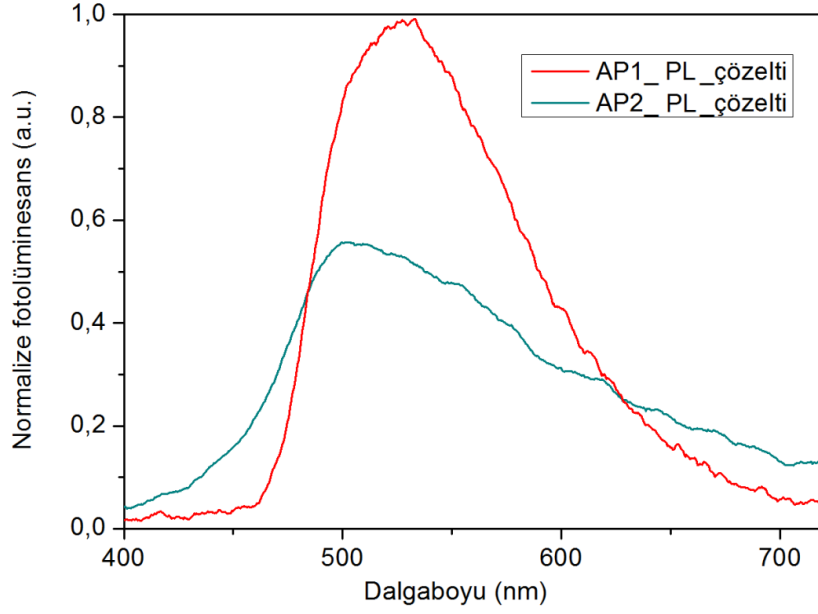
AP1 ve AP2 polimerlerinin optik davranışlarının belirlenmesinde UV-Vis absorpsiyon ve floresans teknikleri kullanılmıştır. Ölçümler hem çözelti içerisinde hem de film yüzeyinde katı fazda gerçekleştirilmiştir (Şekil 29-31). Absorpsiyon spektrumlarına bakıldığında, daha

kuvvetli bir elektron-donör olan tiyenyotiyofen tekrarlanan birimlere sahip AP1 polimerinin 500 nm'ye kadar ışığı absorpladığı buna karşılık AP2 polimerinin 450 nm civarına kadar zayıf bir absorpsiyon bandına sahip olduğu görülmüştür. Bu durum tiyofen-donör kinoksalin akseptör grup etkileşiminin sınırlı olması anlamına gelir ve bu durum dezavantaj gibi görünse de özellikle optoelektronik sistemlerde rekombinasyonu sınırladığından avantaj olarak karşımıza çıkmaktadır.



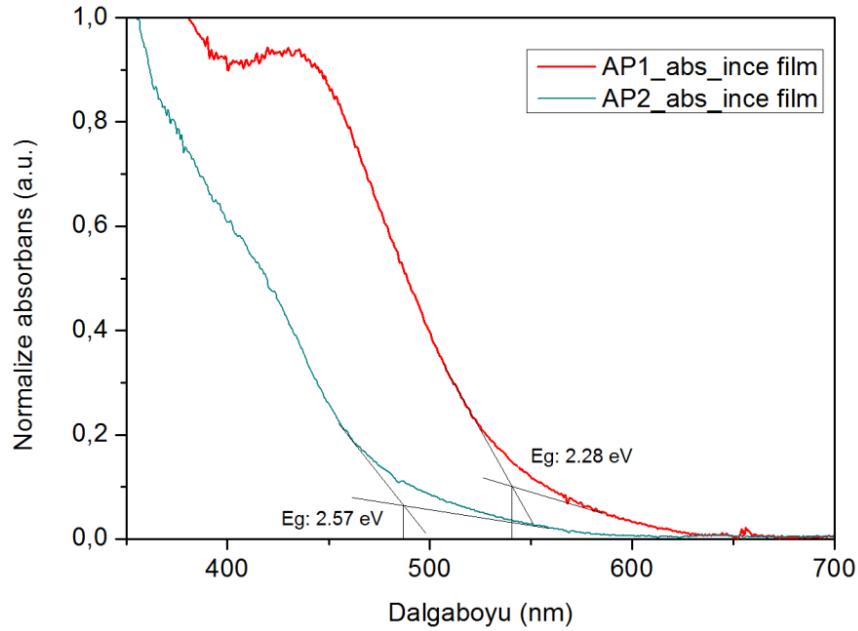
Şekil 29. AP1 ve AP2 polimerinin diklorometan içerisindeki UV-Vis absorpsiyon spektrumları.

AP1 ve AP2 nin en düşük enerjili absorpsiyon bandından uyarılmaları ile alınan fotoluminesans ölçümlerinde AP1 in 450-650 nm aralığında geniş ve şiddetli bir ışımaya yaptığı, buna karşılık daha zayıf donör-akseptör etkileşiminden dolayı AP2 deki floresans bandınının 30-40 nm'lik maviye kayma ile daha zayıf bir şekilde oluştuğu gözlenmiştir (Şekil 4.8.).



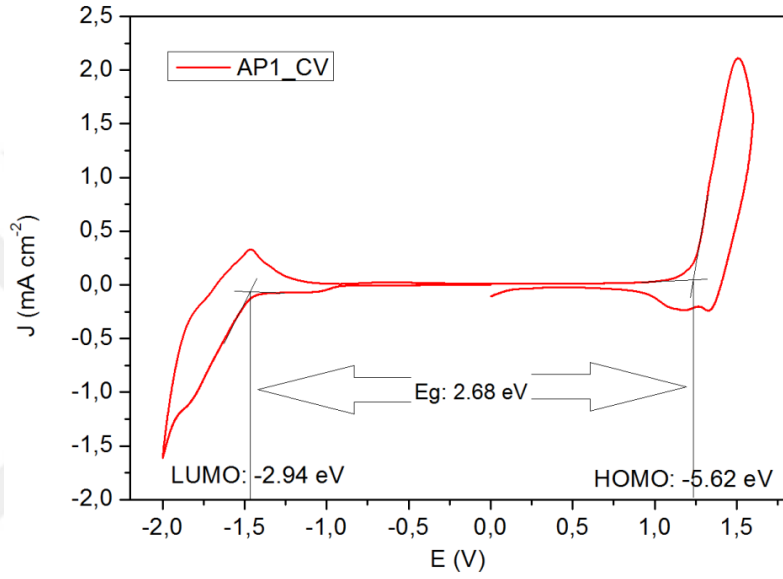
Şekil 30. AP1 ve AP2 polimerinin diklorometan içerisindeki PL spektrumları.

Yapılan ölçümler sonucunda AP polimerlerinin ince film yüzeyinde alınmış UV-Vis absorpsiyon spektrumunun en düşük enerjili bandının onset değerinden faydalanılarak optik band boşluğu değeri AP1 polimeri için 2.28 eV ve AP2 polimeri için ise 2.57 eV olarak hesaplanmıştır.

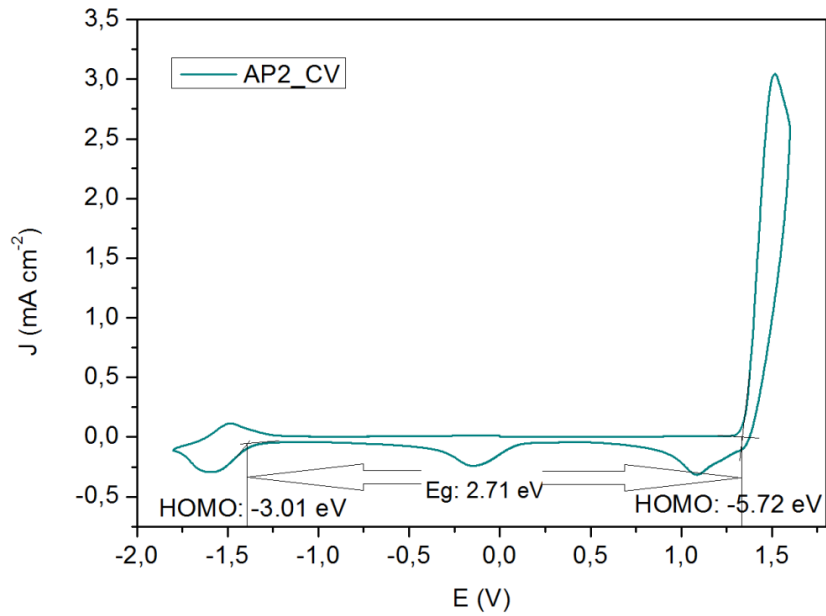


Şekil 31. AP1 ve AP2 polimerinin ince film yüzeyinde alınmış PL spektrumları.

Diğer yandan, elektrokimyasal karakterizasyon ise döngüsel voltametri (CV) tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümlerde, klorofom kullanılarak (1 mL) hazırlanan AP1 ve AP2 polimer çözeltilerinin (5 mg) çalışma elektrotu yüzeyine damlatma tekniğiyle kaplanmasından sonra, 0,1M TBAPF6 (tetrabütülamonyumhekzaflorofosfat) içeren asetonitril içerisinde katodik ve anodik taramaları gerçekleştirilmiştir. Gözlenen yükseltgenme/indirgenme piklerinin onset (pikin başlangıç noktası) değerinden faydalanılarak AP1 ve AP2 polimerlerine ait en yüksek enerjili dolu orbital (HOMO), en düşük enerjili boş orbital (LUMO) seviyeleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 32 ve Şekil 33'te görülmektedir.



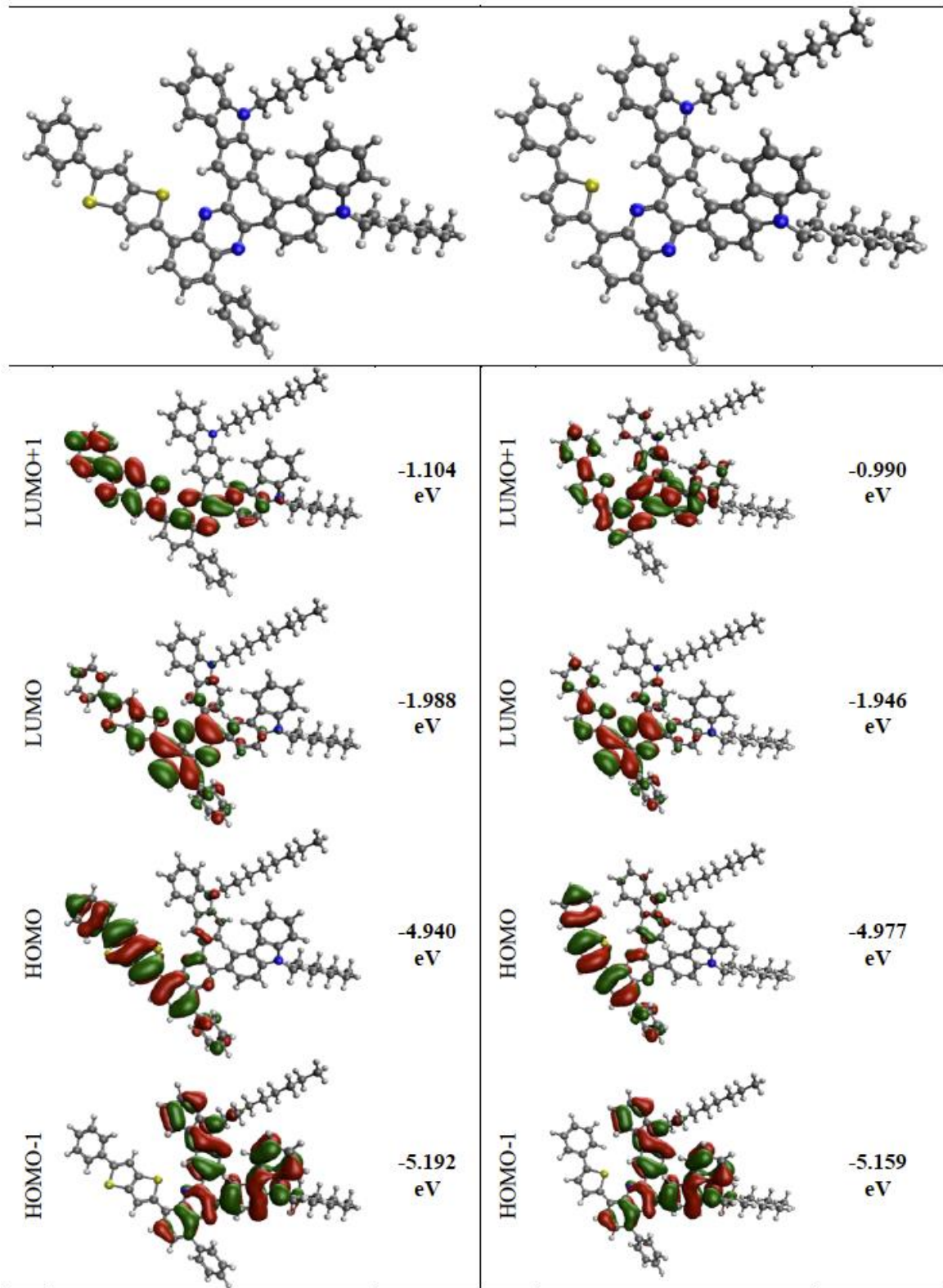
Şekil 32. AP1 polimerinin döngüsel voltamogramı.



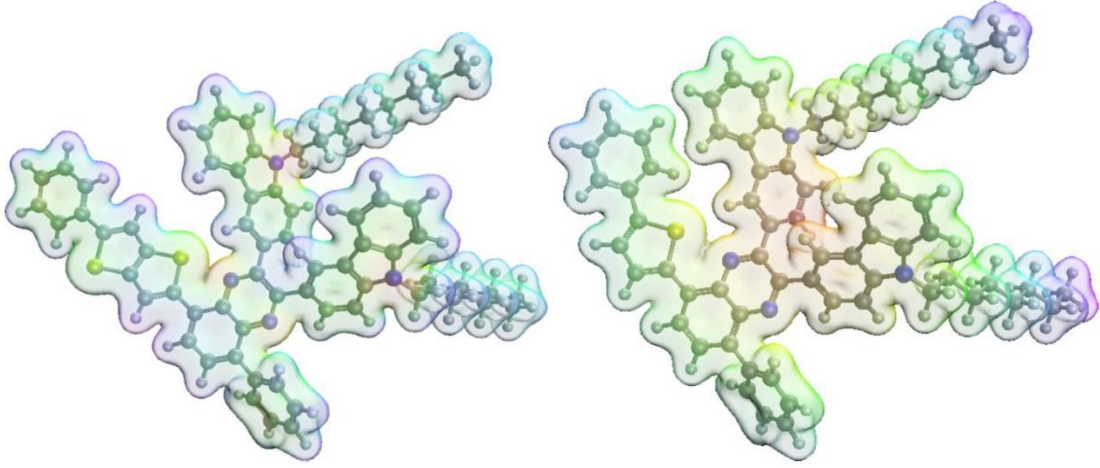
Şekil 33. AP2 polimerinin döngüsel voltamogramı.

AP1 ve AP2 bileşiklerinin teorik hesaplamaları, B3LYP/6,31G(d,p) temel seti kullanılarak yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) ile hesaplanmıştır (Şekil 34-35). Termokimyasal olarak AP1'in toplam moleküler enerjisi -97089.25 eV iken, AP2'nin -84180.16 eV'dir. Tiyenotiyofen içeren bileşik, tiyofen içeren bileşiğe göre daha düşük enerjiye sahiptir. Dipol moment değerleri, AP1 için 6,24, AP2 için 5,46 Debye'dir. AP1 bileşiği AP2'den daha polar bir yapıya sahiptir. AP1'in bant boşluğu 2.95 eV, AP2'nin 3.03 eV'dir. Bant boşluğu daraldıkça re-aktivite ve kararlılık artmaktadır. Bu sebeple AP1 bileşiği, AP2'ye göre daha kararlıdır.





Şekil 34. AP1 ve AP2 bileşiklerinin optimize geometri ve moleküler orbitallerinin gösterimi.



Şekil 35. AP1 ve AP2'nin elektron yoğunluk gösterimi (Mor-Mavi: Elektrofil bölge, Yeşil: Nötr bölge, Kırmızı: Nükleofil bölge).

Sonuç olarak HOMO ve LUMO'daki yük dağılımları moleküllerin optoelektronik uygulamalarda kullanımları için oldukça önemlidir. Teorik hesaplamalara bakıldığında yüklerin HOMO ve LUMO'da farklı bölgelerde yoğunlaşması ideal donör-akseptör davranışı için bipolar özelliğe sahip olduklarının kanıtıdır. Bu durum projenin nihai hedefi olan OLED uygulamalar için avantaj teşkil edebilecek bir özelliktir.

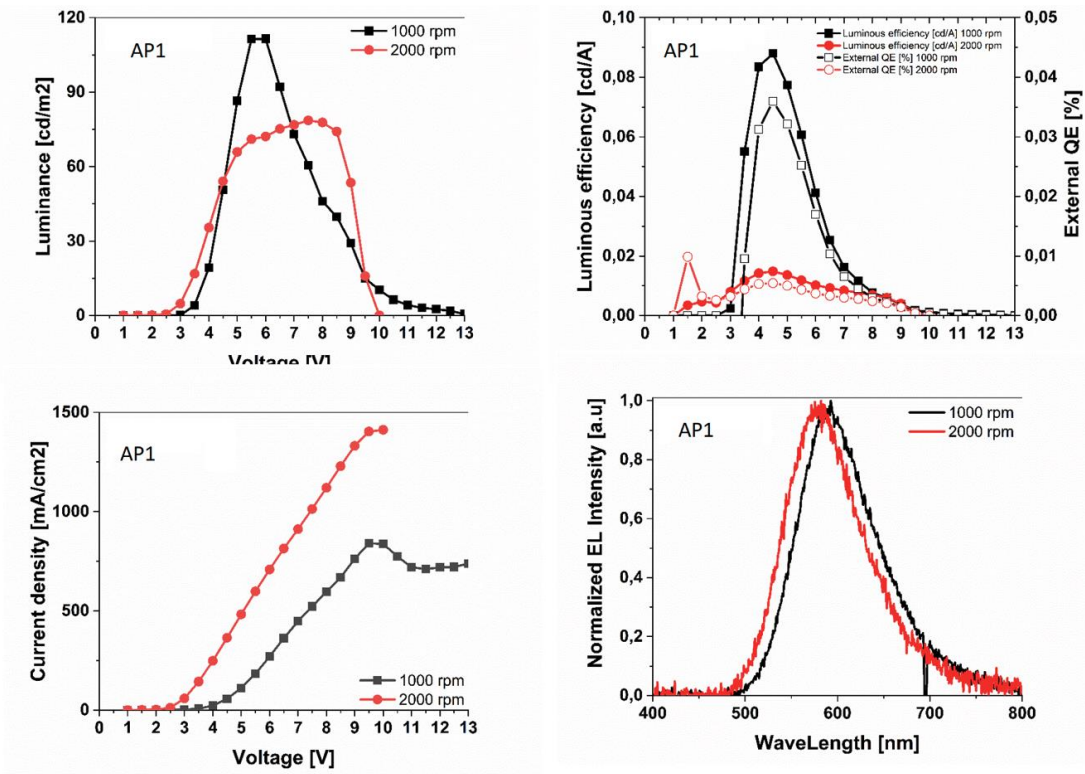
4.2. AP1 ve AP2 Polimerlerinin OLED Uygulamaları

Gerçekleştirilen optimizasyon çalışmaları sonrası OLED aygıt mimarisi ve hazırlanma şartları:

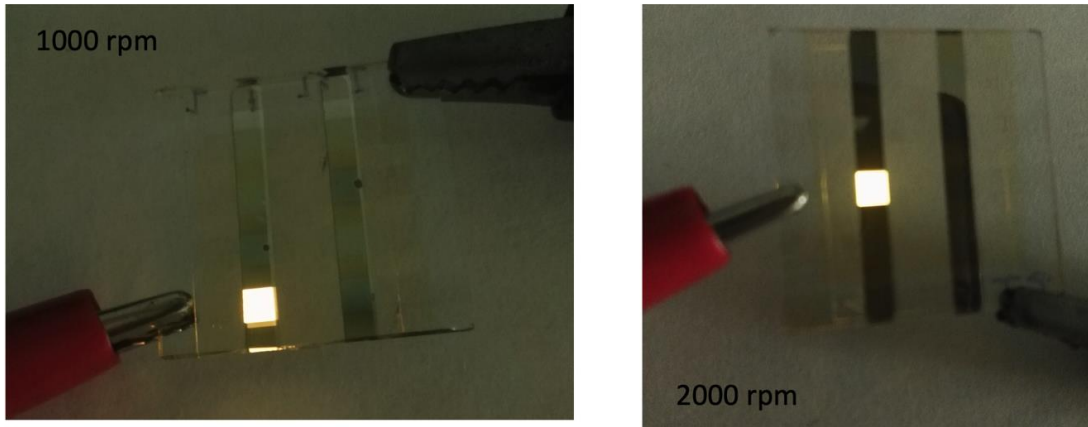
1) ITO/PEDOT:PSS 400rpm_4+3000_30+110C 30 dak/1000 rpm AP1 **DCB 8 mg in DCB+80°C 10 dak /AlQ₃ 30 nm/LiF/Al**

2) ITO/PEDOT:PSS 400rpm_4+3000_30+110C 30 dak/1000 rpm AP2 **DCB 8 mg in DCB+80C 10 dak /AlQ₃ 30 nm / TPBİ10 nm/LiF/Al**

şeklinde belirlenmiştir.

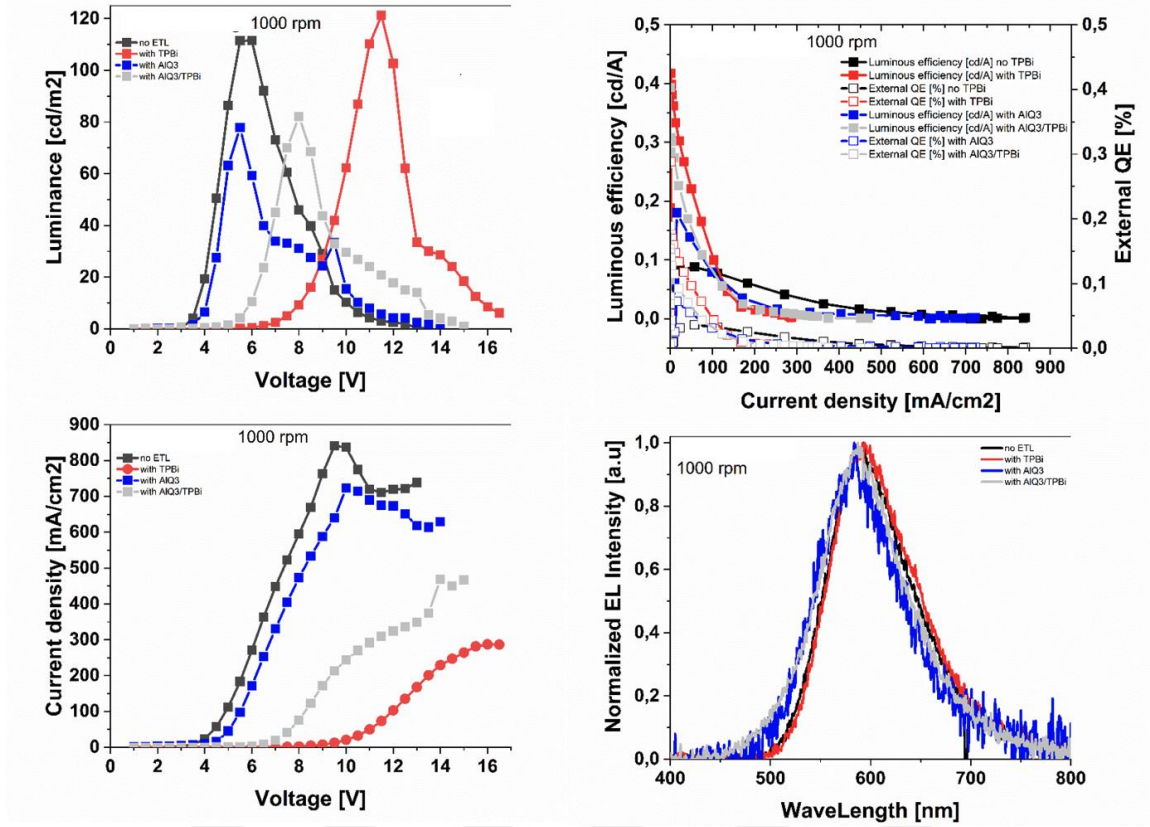


Şekil 36. AP1'in aktif tabakada kullanılması ile elde edilen OLED cihazın performansı.

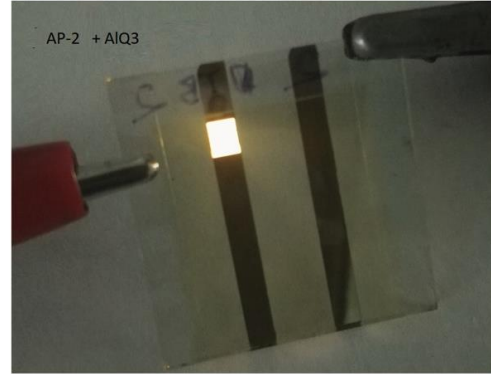
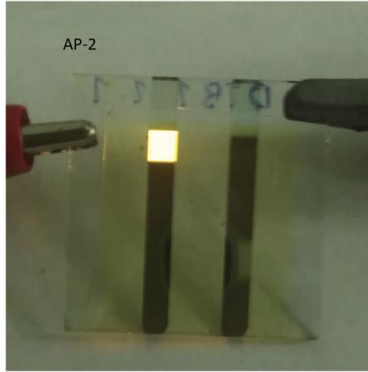


Şekil 37. AP1'in aktif tabakada kullanılması ile elde edilen OLED cihazın görüntüsü.

AP-2



Şekil 38. AP2'nin aktif tabakada kullanılması ile elde edilen OLED cihazın performansı.



Şekil 39. AP2'in aktif tabakada kullanılması ile elde edilen OLED cihazın görüntüsü.

İki farklı polimerin aktif tabakada kullanılması ile hazırlanan OLED cihazların 4 V civarında 500-700 nm aralığında elektrolüminesans vererek sarı-yeşil renkte ışık verdikleri görülmüştür. AP1 polimerinden elde edilen OLED cihazın 8 V civarında 120 Cd/m² ışık yayarak doygunluğa ulaştığı görülürken bu değer AP2 polimerinden hazırlanan OLED cihazda 85 Cd/m² olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlara göre AP1 ve AP2 polimerinden

hazırlanan OLED cihazların özellikle aydınlatma amaçlı kullanılabilir aday cihazlar oldukları görülmektedir.



BEŞİNCİ BÖLÜM

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında OLED uygulamalarında aktif tabakada kullanılmak üzere iki yan grupta karbazol ve ana zincirde tiyofen-kinoksalin donör-akseptör konjuge yapı içeren iki farklı polier sentezlenmiş ve ayrıntılı bir şekilde karakterize edilmiştir.

5.1. Sonuçlar

- İlgili tez çalışmasında AP1 ve AP2 polimerlerinin sentezinde suzuki bağlanma reaksiyonu kullanılmış ve GPC ile yapılan molekül ağırlığı tayininde her iki polimerin de 1.5 PDI gibi dar bir molekül ağırlığı dağılımına sahip olduğu, AP1 için 11.000 civarında AP2 için ise 5.400 civarında bir molekül ağırlığına erişildiği gözlenmiştir.
- AP1 ve AP2 polimerlerinin optik karakterizasyonunda UV-Vis absorpsiyon ve fotoluminesans teknikleri kullanılmış ve AP1 polimerinde tekrarlanan birimdeki daha kuvvetli elektron-donör yapı olan tiyenyotiyofen grubuna bağlı olarak AP1 yapısına göre yaklaşık 50 nm'lik bir kayma ile 500 nm'ye kadar absorpsiyon bandına sahip olduğu görülmüştür.
- İnce film yüzeyinde yapılan absorpsiyon bandı ölçümlerinde AP1 ve AP2'nin band boşluğu değerleri sırası ile 2.28 ve 2.57 eV olarak bulunmuştur.
- AP1 ve AP2 polimerlerinin CV ile gerçekleştirilen elektrokimyasal karakterizasyonunda gözlenen yükseltgenme ve indirgenme pikleri donör-akseptör bipolar davranışın göstergesidir ve bu yöntemle hesaplanan HOMO-LUMO band boşluğu değeri 2.68 ve 2.71 eV olarak bulunmuştur.
- Elektrokimyasal ve optik ölçümler teorik DFT hesaplamaları ile desteklenmiş ve her iki ölçümde elde edilen sonuçlar ile örtüştüğü gözlenmiştir.
- AP1 ve AP2 polimerler ile hazırlanan OLED cihazları, yaklaşık 4 V'da ve 500-700 nm aralığında sarı-yeşil elektrolüminesans yaydıkları gözlenmiştir.
- AP1 polimeri ile hazırlanan OLED cihazı 8 V civarında 120 Cd/m² ışık yayarak doyumluğa ulaştığı gözlenirken, AP2 polimerinden hazırlanan OLED cihazda bu değer 85 Cd/m² olarak kaydedilmiştir.

5.1. Öneriler

Elde edilen sonuçlara göre AP1 ve AP2 polimerinden hazırlanan OLED cihazların özellikle aydınlatma teknolojisinde kullanılabilecekleri görülmüştür. Bunun yanında bu polimerler uygun HOMO-LUMO bant aralıklarından ve elektronik özelliklerinden dolayı elektrokromik cihazlar ve güneş hücreleri gibi diğer optoelektronik uygulamalarda da kullanılabilecek potansiyele sahiptir.



KAYNAKÇA

- Adachi, C., Baldo, M. A., Thompson, M. E., & Forrest, S. R. (2001). Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light-emitting device. *Journal of Applied Physics*, 90(10), 5048-5051. <https://doi.org/10.1063/1.1409582>
- Brédas, J.-L., Beljonne, D., Coropceanu, V., & Cornil, J. (2004). Charge-Transfer and Energy-Transfer Processes in π -Conjugated Oligomers and Polymers: A Molecular Picture. *Chemical Reviews*, 104(11), 4971-5004. <https://doi.org/10.1021/cr040084k>
- Burroughes, J. H., Bradley, D. D. C., Brown, A. R., Marks, R. N., Mackay, K., Friend, R. H., Burns, P. L., & Holmes, A. B. (1990). Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature*, 347(6293), 539-541. <https://doi.org/10.1038/347539a0>
- Chatterjee, T., & Wong, K.-T. (2019). Perspective on Host Materials for Thermally Activated Delayed Fluorescence Organic Light Emitting Diodes. *Advanced Optical Materials*, 7(1), 1800565. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adom.201800565>
- Geffroy, B., le Roy, P., & Prat, C. (2006). Organic light-emitting diode (OLED) technology: materials, devices and display technologies. *Polymer International*, 55(6), 572-582. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/pi.1974>
- Hartman, W. A., & Armstrong, H. L. (1967). Electroluminescence in Organic Polymers. *Journal of Applied Physics*, 38(5), 2393-2395. <https://doi.org/10.1063/1.1709898>
- Jadoun, S., & Riaz, U. (2020). Conjugated Polymer Light-Emitting Diodes. In *Polymers for Light-Emitting Devices and Displays* (pp. 77-98). <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/9781119654643.ch4>
- Jankus, V., Chiang, C.-J., Dias, F., & Monkman, A. P. (2013). Deep Blue Exciplex Organic Light-Emitting Diodes with Enhanced Efficiency; P-type or E-type Triplet Conversion to Singlet Excitons? *Advanced Materials*, 25(10), 1455-1459. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adma.201203615>
- Jiang, H.-J., & Zhang, J.-l. (2014). Synthesis, characterization, and electroluminescence of fluorene and carbazole-based blue light-emitting polymers with different noncoplanar molecular architectures. *Polymers for Advanced Technologies*, 25(6), 644-650. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/pat.3263>
- Kim, K.-H., Huh, S.-Y., Seo, S.-m., & Lee, H. H. (2008). Solution-based formation of multilayers of small molecules for organic light emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 92(9), 093307. <https://doi.org/10.1063/1.2890845>
- Kopola, P., Tuomikoski, M., Suhonen, R., & Maaninen, A. (2009). Gravure printed organic light emitting diodes for lighting applications. *Thin Solid Films*, 517(19), 5757-5762. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.03.209>
- Köhler, A., Wilson, J. S., & Friend, R. H. (2002). Fluorescence and Phosphorescence in Organic Materials. *Advanced Materials*, 14(10), 701-707. [https://doi.org/https://doi.org/10.1002/1521-4095\(20020517\)14:10<701::AID-ADMA701>3.0.CO;2-4](https://doi.org/https://doi.org/10.1002/1521-4095(20020517)14:10<701::AID-ADMA701>3.0.CO;2-4)
- Lajoie, T. W. (2015). Conjugated Polymer Brushes as Molecular Wires in Electronic Devices: Synthesis, Device Design, and Characterization.
- Li, G., Chang, W.-H., & Yang, Y. (2017). Low-bandgap conjugated polymers enabling solution-processable tandem solar cells. *Nature Reviews Materials*, 2(8), 17043. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2017.43>
- Liu, X., Sun, Y., Perez, L. A., Wen, W., Toney, M. F., Heeger, A. J., & Bazan, G. C. (2012). Narrow-Band-Gap Conjugated Chromophores with Extended Molecular Lengths.

- Journal of the American Chemical Society*, 134(51), 20609-20612.
<https://doi.org/10.1021/ja310483w>
- Liu, Z., Zhang, L., Gao, X., Zhang, L., Zhang, Q., & Chen, J. (2016). Highly efficient green PLED based on triphenylaminesilole-carbazole-fluorene copolymers with TPBI as the hole blocking layer. *Dyes and Pigments*, 127, 155-160.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2015.12.028>
- Liu, Z., Zhang, L., Gao, X., Zhang, Q., & Shi, S. (2018). Synthesis and characterization of novel red-emitting conjugated polymers based on triphenylaminesilole-carbazole-fluorene. *Materials Chemistry and Physics*, 212, 208-213.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.01.060>
- Lo, S.-C., Male, N. A. H., Markham, J. P. J., Magennis, S. W., Burn, P. L., Salata, O. V., & Samuel, I. D. W. (2002). Green Phosphorescent Dendrimer for Light-Emitting Diodes. *Advanced Materials*, 14(13-14), 975-979.
[https://doi.org/https://doi.org/10.1002/1521-4095\(20020705\)14:13/14<975::AID-ADMA975>3.0.CO;2-D](https://doi.org/https://doi.org/10.1002/1521-4095(20020705)14:13/14<975::AID-ADMA975>3.0.CO;2-D)
- Luo, J., Zhu, J., Lin, F., Xia, J., Yang, H., JinyuYang, Wang, R., Yuan, J., Wan, Z., Li, N., Brabec, C. J., & Jia, C. (2022). Molecular Doping of a Hole-Transporting Material for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells. *Chemistry of Materials*, 34(4), 1499-1508.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c02920>
- Mucur, S. P., Kök, C., Bilgili, H., Canımkuşbey, B., & Koyuncu, S. (2018). Conventional and inverted organic light emitting diodes based on bright green emissive polyfluorene derivatives. *Polymer*, 151, 101-107.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.07.063>
- Park, J.-H., Cho, N. S., Jung, Y. K., Cho, H.-J., Shim, H.-K., Kim, H., & Lee, Y. S. (2007). Polymeric light emitting properties and structural relationships of fluorene-based conjugated copolymers containing various hole transporting derivatives. *Organic Electronics*, 8(2), 272-285.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.orgel.2006.08.002>
- Pecher, J., & Mecking, S. (2010). Nanoparticles of Conjugated Polymers. *Chemical Reviews*, 110(10), 6260-6279.
<https://doi.org/10.1021/cr100132y>
- Peng, F., Li, N., Ying, L., Zhong, W., Guo, T., Cui, J., Yang, W., & Cao, Y. (2017). Highly efficient single-layer blue polymer light-emitting diodes based on hole-transporting group substituted poly(fluorene-co-dibenzothiophene-S,S-dioxide) [10.1039/C7TC02515G]. *Journal of Materials Chemistry C*, 5(37), 9680-9686.
<https://doi.org/10.1039/C7TC02515G>
- Piravadi Mucur, S., Kacar, R., Meric, C., & Koyuncu, S. (2017). Thermal annealing effect on light emission profile of polyfluorenes containing double bond subunit. *Organic Electronics*, 50, 55-62.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.orgel.2017.07.026>
- Pope, M., Kallmann, H. P., & Magnante, P. (1963). Electroluminescence in Organic Crystals. *The Journal of Chemical Physics*, 38(8), 2042-2043.
<https://doi.org/10.1063/1.1733929>
- Sergent, A., Zucchi, G., Pansu, R. B., Chaigneau, M., Geffroy, B., Tondelier, D., & Ephritikhine, M. (2013). Synthesis, characterization, morphological behaviour, and photo- and electroluminescence of highly blue-emitting fluorene-carbazole copolymers with alkyl side-chains of different lengths [10.1039/C3TC00060E]. *Journal of Materials Chemistry C*, 1(19), 3207-3216.
<https://doi.org/10.1039/C3TC00060E>

- Shi, J., & Tang, C. W. (1997). Doped organic electroluminescent devices with improved stability. *Applied Physics Letters*, 70(13), 1665-1667. <https://doi.org/10.1063/1.118664>
- Usluer, Ö., Demic, S., Kus, M., Özel, F., & Serdar Sariciftci, N. (2014). White organic light emitting diodes based on fluorene-carbazole dendrimers. *Journal of Luminescence*, 146, 6-10. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.09.044>
- Xu, Y., Guan, R., Jiang, J., Yang, W., Zhen, H., Peng, J., & Cao, Y. (2008). Molecular design of efficient white-light-emitting fluorene-based copolymers by mixing singlet and triplet emission. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 46(2), 453-463. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/pola.22396>
- Zhao, X., & Zhan, X. (2011). Electron transporting semiconducting polymers in organic electronics [10.1039/C0CS00194E]. *Chemical Society Reviews*, 40(7), 3728-3743. <https://doi.org/10.1039/C0CS00194E>



