

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ORGANİK IŞIK YAYAN CİHAZLARDA
KULLANILMAK ÜZERE OKZADİAZOL İÇEREN
KONJUGE BİLEŞİKLERİN SENTEZİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimyager Murat GÜLÇÜR
509051214**

**Anabilim Dalı: Kimya
Programı: Kimyagerlik**

Tez Danışmanı: Doç.Dr. Okan SİRKECİOĞLU

MAYIS 2006

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ « FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ORGANİK IŞIK YAYAN CİHAZLARDA KULLANILMAK
ÜZERE OKZADİAZOL İÇEREN KONJUGE
BİLEŞİKLERİN SENTEZİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Kimyager Murat GÜLÇÜR
509051214**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 5 Mayıs 2006
Tezin Savunulduğu Tarih : 12 Haziran 2006**

**Tez Danışmanı : Doç.Dr. Okan SİRKECİOĞLU
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Mustafa BULUT (M.Ü.)
Prof.Dr. Turan ÖZTÜRK (İ.T.Ü.)**

HAZİRAN 2006

ÖNSÖZ

Yıllardır birlikte çalıştığım, bana hocalığının yanında ağabeylik eden, maddi-manevi her konuda bana yardımcı olan değerli hocam Doç.Dr.Okan Sirkecioğlu'na teşekkür ederim.

Laboratuvarıda birlikte çalıştığım değerli arkadaşım Ar.Gör.İ. Volkan Kumbaracı başta olmak üzere; Ar.Gör. Abdullah Aydoğan'a, bu çalışma ve daha öncesinde bana yardımlarını esirgemeyen, zor günlerimde laboratuvarıda bulaşıklarımı yıkayan A.Dilek Tanrıgörür, Rubabe Şinasi ve diğer laboratuvar arkadaşlarıma teşekkür ederim.

İngiltere'de Durham Üniversitesi'nden Prof.Martin R. Bryce'a beni laboratuvarına davet ettiği ve malzeme kimyasında tecrübe kazandırdığı için teşekkürü bir borç bilirim. Aynı zamanda kendisini dünyadaki en iyi elektrokimyacılarından biri olarak gördüğüm Dr.Igor F.Perepichka'ya bana kazandırdığı teorik ve pratik bilgilerden dolayı teşekkür ederim.

Gerek İngilterede gerek Türkiyede bana her konuda yardımcı olan sayın Prof.Dr.Turan Öztürk'e teşekkür ederim.

Çok uzaklarda olmasına rağmen bana destek olan, moral veren Muazzez Doğan'a teşekkür ederim.

NMR spektrumlarının alınmasında bana her zaman yardımcı olan arkadaşım Ar.Gör.Hakan Durmaz'a teşekkür ederim.

UV spektrumlarımın alınmasında bana yardım eden değerli arkadaşım Binnur Aydoğan'a teşekkür ederim.

Değerli arkadaşlarım Gökhan Temel, Deniz Çorabatır, Volkan Can'a teşekkür ederim.

Son olarak beni bu günlere getiren, her zaman bana destek olan annem Necla Gülçür, babam İsmail Gülçür ve kardeşim Mert Gülçür'e teşekkür ederim.

HAZİRAN 2006

Murat GÜLÇÜR

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
TABLO LİSTESİ	viii
ÖZET	ix
SUMMARY	xi
1.GİRİŞ	1
2. TEORİK KISIM	2
2.1. Organik Işık Yayan Diyotlara Giriş	2
2.1.1. Konjuge polimer temelli ışık yayan diyotlar	3
2.1.1.1. PPV Oligomerlerin optik absorbsiyon spektrumu	6
2.1.1.2. Exciton bağlanma enerjisinin doğası	8
2.1.2. Konjuge polimerlerde elektrolüminesans	10
2.1.3. Malzemeler ve cihaz yapısı	14
2.1.3.1. Malzemeler ve verim	15
2.1.3.2. Cihaz ömrü ve kararlılığı	17
2.1.3.3. Görüntü teknolojileri	18
2.2 OLED Teknolojisinde Kullanılan Organik Malzemeler	18
2.2.1. Tiyofen ve pirol türevleri	19
2.2.2. Triarilamin türevleri	20
2.2.3. Dibenzotiyofen, karbazol ve floren türevleri	20
2.2.4. Tranmetallenmiş organik yapılar	21
2.2.5. Okzadiazol türevleri	22
2.3. Floresans Spektroskopisi	23
2.3.1. Floresans spektroskopisinin teorisi	23
2.3.2. Floresans oluşumun prensipleri	26
2.3.3. Floresans yayma	28
2.3.4. Fosforesans yayma	28
3.DENEYSEL KISIM	30
3.1. Genel Bilgiler	30
3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler	30
3.1.2. Kullanılan cihazlar ve yöntemler	30
3.1.2.1. FT-IR spektrofotometresi	30
3.1.2.2. NMR spektrometresi	31
3.1.2.3. Spektrofluorometre	31
3.1.2.4. Kolon kromatografisi	31
3.1.2.5. İnce kabaka kromatografisi	31
3.2. Bileşiklerin Sentezi	31

3.2.1. 2,6-di(2H-tetrazol-5-il)piridin sentezi	31
3.2.2. Antrasen-10-karbonil Klorür sentezi	32
3.2.3. 2,6-bis(5-(antrasen-10-il)-1,3,4-okzadiazol-2-il)piridin sentezi	32
3.2.4. 2,6-bis(5-(naftalen-2-il)-1,3,4-okzadiazol-2-il)piridin sentezi	33
3.2.5. 2,6-bis(5-(4-bromofenil)-1,3,4-okzadiazol-2-il)piridin sentezi	33
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	35
4.1. Sentezlenen Bileşiklerin Yapı analizleri	36
4.1.1. 2,6-di(2H-tetrazol-5-il)piridin yapı analizi	36
4.1.2. 2,6-bis(5-(4-bromofenil)-1,3,4-okzadiazol-2-il)piridin yapı analizi	37
4.1.3. 2,6-bis(5-(naftalen-2-il)-1,3,4-okzadiazol-2-il)piridin yapı analizi	38
4.1.4. 2,6-bis(5-(antrasen-10-il)-1,3,4-okzadiazol-2-il)piridin yapı analizi	40
4.2. Sentezlenen Bileşiklerin Absorpsiyon ve Emisyon Spektrumları	41
4.2.1. 2,6-bis(5-(4-bromofenil)-1,3,4-okzadiazol-2-il)piridin absorpsiyon ve emisyon spektrumları	41
4.2.2. 2,6-bis(5-(naftalen-2-il)-1,3,4-okzadiazol-2-il)piridin absorpsiyon ve emisyon spektrumları	42
4.2.3. 2,6-bis(5-(antrasen-10-il)-1,3,4-okzadiazol-2-il)piridin absorpsiyon ve emisyon spektrumları	43
4.2.4. Sentezlenen bileşiklerin absorpsiyon ve emisyon spektrumlarının karşılaştırılması	44
4.3. Gelecekte Yapılması Tasarlanan Türevlendirmeler ve Polimerizasyonlar	45
4.4. Sonuç	46
KAYNAKLAR	48
ÖZGEÇMİŞ	52

KISALTMALAR

OLED	: Organic Light Emitting Diode
PPV	: Parafenilen-vinilen
ITO	: İndiyum Kalay Oksit
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
UV-Vis	: Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
TFA	: Trifloroasetikasit
ES	: Elektron Sprey
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi
DMSO	: Dimetil Sülfoksit
DMF	: Dimetil Formamid

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	: OLED’lerde kullanılan bazı konjuge oligomerler.....	5
Şekil 2.2	: Beş halkalı PPV oligomerinin absorpsiyon spektrumu.....	7
Şekil 2.3	: 2 halkalı simulasyonlu absorpsiyon spektrumu.....	8
Şekil 2.4	: Temel ve uyarılmış elektronik hallerin geometrilerinde gözlenen titreşimlerin şematik gösterimi.....	10
Şekil 2.5	: Elektrolüminesans aygıtlarda kullanılan bazı yarı iletkenler.....	11
Şekil 2.6	: PPV ile yapılmış tek katmanlı polimer LED aygıtının şematik gösterimi.....	13
Şekil 2.7	: PPV için fotolüminesans (PL), elektrolüminesans (EL) ve absorpsiyon.....	1
Şekil 2.8	: EL diyotlarda ışık saçan (emisif) tabaka olarak kullanılan bazı konjuge polimerlerin yapıları.....	14
Şekil 2.9	: OLED temel şeması.....	15
Şekil 2.10	: OLED’lerde verim ve kararlılık diyagramı.....	16
Şekil 2.11	: Uzun alkil zinciri süstitüye edilmiş floren ve vinilen-fenilen polimerleri	19
Şekil 2.12	: Politiyofen, 3-süstitüye tiyofen, Poli-EDOT.....	19
Şekil 2.13	: Ditiyenyotiyo-fen-S,S-dioksit (DTTO) ve DTTO-Floren Kopolimeri ..	20
Şekil 2.14	: Trifenilamin fonksiyonlu politiyofen.....	20
Şekil 2.15	: Dibenzyotiyo-fen-S,S-dioksit – Floren – dibenzyotiyo-fen-S,S-dioksit trimeri.....	21
Şekil 2.16	: Transmetalleme ile iridyum kompleksi sentezi.....	21
Şekil 2.17	: Okzadiazollerin örnek isimlendirilmesi.....	22
Şekil 2.18	: Okzadiazollerin halka kapanma reaksiyonu ile sentezi.....	22
Şekil 2.19	: Dikarbohidrazit bileşiği sentezi.....	23
Şekil 2.20	: Tetrazol sentezi.....	23
Şekil 2.21	: Tetrazollerden 1,3,4-okzadiazol sentezi.....	23
Şekil 2.22	: Jablonski diyagramı.....	25
Şekil 2.23	: Moleküler elektronik enerji seviyeleri arası geçişler.....	26
Şekil 3.1	: Piridin-2,6-dikarbonitrilden ditetrazol piridin sentezi.....	31
Şekil 3.2	: Antrasen-10-karboksilli asitten asit klorürünün sentezi.....	32
Şekil 3.3	: Ditetrazolpiridin ve antrasen asit klorürün reaksiyonu.....	32
Şekil 3.4	: Ditetrazol ve naftoil klorür bileşiğinin reaksiyonu.....	33
Şekil 3.5	: Ditetrazol ve benzoil klorür bileşiğinin reaksiyonu.....	33
Şekil 4.1	: Bryce ve grubu tarafından sentezlenen bis(okzadiazol)-piridin bileşiği.....	35
Şekil 4.2	: Sentezlenen bis(okzadiazol)-piridin bileşikler.....	36
Şekil 4.3	: 2,6-di(2H-tetrazol-5-il)piridin bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	36
Şekil 4.4	: 2,6-bis(5-(4-bromofenil)-1,3,4-okzadiazol-2-il)piridin ¹ H-NMR spektrumu.....	37
Şekil 4.5	: 2,6-bis(5-(naftalen-2-il)-1,3,4-okzadiazol-2-il)piridin ¹ H-NMR Spektrumu.....	39

Şekil 4.6	: 2,6-bis(5-(naftalen-2-il)-1,3,4-okzadiazol-2-il)piridin ES ⁺ MS spektrumu.....	39
Şekil 4.7	: 2,6-bis(5-(antrasen-10-il)-1,3,4-okzadiazol-2-il)piridin bileşiğinin ¹ HNMR spektrumu.....	40
Şekil 4.8	: 2,6-bis(5-(4-bromofenil)-1,3,4-okzadiazol-2-il)piridin UV-Vis spektrumu.....	41
Şekil 4.9	: 2,6-bis(5-(4-bromofenil)-1,3,4-okzadiazol-2-il)piridin floresans spektrumu.....	41
Şekil 4.10	: 2,6-bis(5-(naftalen-2-il)-1,3,4-okzadiazol-2-il)piridin UV-Vis spektrumu.....	42
Şekil 4.11	: 2,6-bis(5-(naftalen-2-il)-1,3,4-okzadiazol-2-il)piridin floresans spektrumu.....	42
Şekil 4.12	: 2,6-bis(5-(antrasen-10-il)-1,3,4-okzadiazol-2-il)piridin bileşiğinin UV-Vis spektrumu.....	43
Şekil 4.13	: 2,6-bis(5-(antrasen-10-il)-1,3,4-okzadiazol-2-il)piridin bileşiğinin emisyon spektrumu.....	43
Şekil 4.14	: Sentezlenen fenil (a), naftil (b) ve antrasen (c) türevli bileşiklerin UV-Vis spektrumlarının karşılaştırılması.....	44
Şekil 4.15	: Sentezlenen fenil (a), naftil (b) ve antrasen (c) türevli bileşiklerin emisyon spektrumlarının karşılaştırılması.....	45
Şekil 4.16	: 2,6-bis(5-(4-bromofenil)-1,3,4-okzadiazol-2-il)piridin – Floren kopolimerizasyonu.....	45
Şekil 4.17	: Sentezlenen bis-okzadiazol temelli bileşiklerin tahmin edilen metal kompleks yapısı.....	46
Şekil 4.18	: 2,6-bis(5-(4-t-butilfenil)-1,3,4-okzadiazol-2-il)piridin bileşiği.....	46

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1.	: Benzenin floresansına süstitüsyonun etkisi.....	29
Tablo 4.1.	: Sentezlenen bileşiklerin spektroskopik dataları.....	44

ORGANİK IŞIK YAYAN CİHAZLARDA KULLANILMAK ÜZERE OKZADIAZOL İÇEREN BİLEŞİKLERİN SENTEZİ

ÖZET

1990 yılında Friend, indiyum kalay oksit (ITO) ve alüminyum elektrotların arasında olan saf poly(p-fenilen vinilen)'in yeşil elektrolüminesans cihazını bulmuştur. Bu buluş organik ışın saçan cihazların gelecekte ticari uygulamalarına vesile olmuştur. Son 20 yıldır organik ışık yayan diotlar (OLED), düz kare ekranlarda katot ışını tüplerinin (CRT) ve sıvı kristallerin (LCD) yerini alacak olması nedeniyle çok popüler olmuştur.

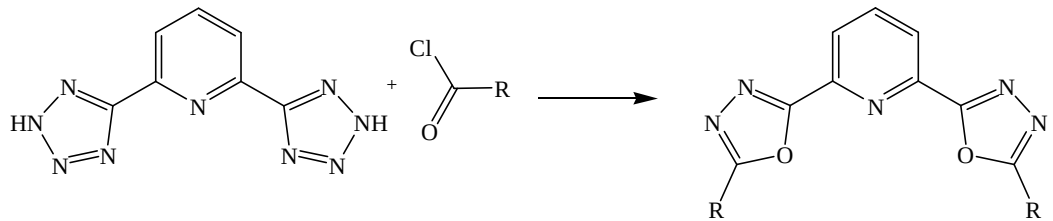
Elektrolüminesans; elektrik alandaki bir malzemeden saçılan ışıktır ve 1960'larda antrasenin tek kristal yapısında ilk olarak gözlenmiştir. Bu tip organik kristallerden kazanılan yüksek kuantum verimine rağmen yüksek voltaj kullanımı, kristal kalınlığının fazla olması ve elektrik temas kalitesinin düşük olmasından dolayı herhangi bir uygulamada kullanılmamıştır.

İlerleyen yıllarda bu yeni teknolojiyi ticarileştirmek için çeşitli çalışmalar yapılmış ve yapılmaktadır. Günümüzde ise OLED'ler yavaş yavaş hayatımızdaki yerini almaktadır. OLED'lerin düşük güç tüketimi, görüntü sistemlerindeki mükemmellik ve OLED üretimi ve geliştirilmesi için yapılan yatırımların büyüklüğü nedeniyle kısa bir süre sonra piyasadaki yüzde diliminin giderek artması beklenmektedir.

OLED üretiminde en gerekli olan cihaz ömrü ve renk yelpazesinin çeşitliliği en önemli kavramlardır. Bu faktörleri sağlayabilmek için OLED'de kullanılan organik malzemelerin çeşitliliği önemlidir.

Okzadiazoller, çok iyi bir elektron taşıyıcı grup olduğundan organik malzemelerin elektrolüminesans özelliklerini arttırdıkları literatürde bilinmektedir. Aynı şekilde piridin ve okzadiazol içeren organik yapıların OLED'lerde kullanımı Bryce ve grubu tarafından incelenmiştir.

Bu çalışmada organik ışık yayan cihazlarda kullanılmak üzere okzadiazol içeren konjuge organik malzemeler sentezlenmiştir.



Piridin ve okzadizol içeren organik malzemelerin konjugasyonunu arttırmak amacıyla fenil, naftil ve antrasen grupları bağlanmıştır.

Sentezlenen malzemelerin yapıları NMR spektroskopsisi ile aydınlatılmış, UV ve floresans özellikleri incelenmiştir.

SYNTHESIS OF OXADIAZOLE CONTAINING CONJUGATED COMPOUNDS TO USE IN ORGANIC LIGHT EMITTING DEVICES

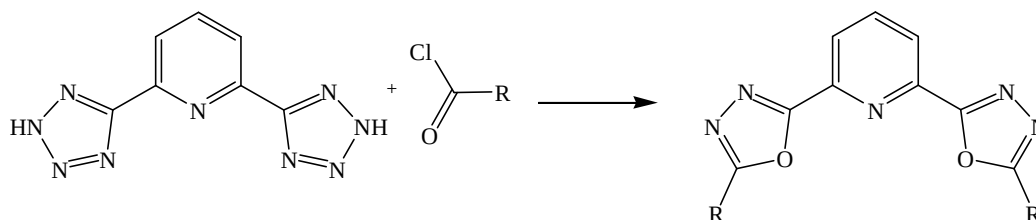
SUMMARY

In 1990 Friend and co-workers described a green electroluminescent device based on a layer of pure conjugated poly(p-phenylene vinylene) (PPV) placed between indium tin oxide (ITO) and Al electrodes. The device efficiency and relatively turn-on voltage promised commercial applications in the near future. During the last two decades organic light-emitting diodes (OLEDs) have attracted considerable interest owing to their promising applications in flat-panel displays by replacing cathode ray tubes (CRTs) or liquid crystal displays (LCDs). Electroluminescence is the emission of light from materials in an electric field, and in the 1960's this phenomenon was observed from single crystals of anthracene. Despite the high quantum efficiency obtained with such organic crystals, no application has emerged owing to the high working voltage required as a result of the large crystal thickness and poor electrical contact quality. Incoming years, a lot of work on this subject have been carried out for commercialization of this technology. And OLED technology is still developing. Nowadays, OLED's are taking part in our lives. It is expected that, because of low power consumption, perfect display quality of OLEDs and investments on R & D of OLED display technology, OLED's will be taking a big part of percentage in the near future.

Device's lifetime and the variety of colors of OLED's are the most important and required factors for commercializing of OLEDs. To prove these requirements, the variety of organic compounds used for OLED fabrication is important.

Oxadiazoles are very good electron transport agent and it is known that it increases the electroluminescent properties of organic compounds. Pyridine and oxadiazole derivatives are synthesized and examined for OLEDs by Bryce and co-workers.

In this work, we aimed to synthesize oxadiazole and pyridine derivatives to examine the usage in OLEDs.



To extend the conjugation of pyridine and oxadiazole functions containing compounds, we substituted the backbone with phenyl, naphthyl and anthryl groups. Synthesized compound's structures were proved by NMR and MS spectroscopy. And absorption and emission properties studied.

1.GİRİŞ

Organik ışıık yayan diyetler (OLED), 1990'ların başından beri gitgide artan bir popolariteye sahip olmuş ve řu anda da gerek bilimsel gerek ticari yatırımlar gözönüne alındığında, yakın gelecekte OLED görüntü teknolojisi kullanılarak üretilen bilgisayar monitörleri, cep telefonları ve televizyon gibi cihazlar evimizde olacağı tahmin edilmektedir.

OLED görüntü sisteminin en önemli özelliğı görüntü kalitesinin yanında çok az enerjiye ihtiyaç duymasıdır. Dolayısıyla, özellikle taşınabilen görüntülü cihazların elektrik tüketimleri minimuma inecek ve kullanım süresi artacaktır. Bu, kullanıcının memnuniyetinin yanında enerji sarfiyatını da minimuma indirecektir.

OLED cihazlar genel bir tanımla; şeffaf bir anot ve metal bir katot arasına koyulan organik konjuge bir bileşiğın, sisteme voltaj uygulanmasıyla, elektrolüminesans yaparak ışıık yaymasıdır. Tanımı basit olmasına rağmen OLED'lerin fabrikasyonu o kadar kolay değıldir ve ileri teknoloji gerektirir.

Günümüz elektronik pazarında en çok yatırım yapılan teknoloji OLED teknolojisidir. Firmalar bu teknolojiyi ticari hale getirebilmek için OLED'in açıklarını tamamlamaya çalışmaktadırlar. OLED teknolojisindeki en büyük sorun, üç ana renkten biri olan mavi rengin, diğeri ana renkler olan kırmızı ve yeşile göre ömrünün çok az olmasıdır. Yani, kırmızı ve yeşil renk veren OLED'ler 20000 saat çalışma ömrüne sahipken, mavi rengin ömrü sadece 6000-8000 saat arasındadır.

OLED'lerde kullanılan organik malzemeler genellikle iletken ve yarıiletken organik bileşiklerdir. Yayılan ışıığın dalga boyu, organik molekülün yapısına göre farklılık gösterir. Genellikle çok konjuge organik, aromatik bileşikler kullanılır. Bu konjuge yapılar daha çok floren, tiyofen, dibenzotiyofen, okzadiazol gibi konjugasyonu ve yapı üzerinde elektron taşınmasını kolaylaştıracak fonksiyonel gruplar içerir.

Bu çalışmada, OLED'in mavi renk ömrünü arttırmak amacıyla okzadiazol halkası içeren konjuge organik bileşikler sentezlenmiş ve fiziksel özellikleri ölçülmüştür.

2. TEORİK KISIM

2.1 Organik Işık Yayan Diyotlara Giriş

1990 yılında Friend, indiyum kalay oksit (ITO) ve alüminyum elektrotların arasında olan saf poli(p-fenilen vinilen)'in yeşil elektrolüminesans cihazını bulmuştur [1]. Bu buluş organik ışın saçan cihazların gelecekte ticari uygulamalarına vesile olmuştur. Böyle bir bilimsel ilerleme sadece mühendislik tekniklerini değil cihazların lüminesans rengi, efektiflik, yük-transfer özellikleri ve gelişmiş polimerizasyon tekniklerini de gerektirmektedir [2]. Günümüzde, polimer ışık yayan diyotlardaki gelişme diğer anabilim dallarının da araştırmalarına ilham kaynağı olmuştur. Geliştirilen ışık yayan cihazlarda polikarbazol, polifloren, politiyofen gibi çeşitli organik bileşikler kullanılmaktadır [3]. Polivinilen fenilen hala en çok kullanılan yeşil ışık yayan diyotlarda kullanılmaktadır.

Tanım olarak organik ışık yayan diyotlar (OLED), şeffaf bir yüzey üzerine, anot ve katot arasına organik bir malzeme koyulması ile elde edilir. Bu anot ve katota belli bir potansiyel uygulandığında ise organik malzeme elektrolüminesans yaparak ışık yayar. Son 20 yıldır organik ışık yayan diyotlar (OLED), düz kare ekranlarda katot ışını tüplerinin (CRT) ve sıvı kristallerin (LCD) yerini alacak olması nedeniyle çok popüler olmuştur.

Elektrolüminesans; elektrik alandaki bir malzemedan saçılan ışıktır ve 1960'larda antrasenin tek kristal yapısında ilk olarak gözlenmiştir. Bu tip organik kristallerden kazanılan yüksek kuantum verimine rağmen yüksek voltaj kullanımı, kristal kalınlığının fazla olması ve elektrik temas kalitesinin düşük olmasından dolayı herhangi bir uygulamada kullanılmamıştır. Buna rağmen bu çalışmalar organik elektrolüminesansın; yük emilimi, yük taşınımı, uyarılma oluşumu ve ışık yayılımı gibi temellerinin anlaşılmasında yardımcı olmuştur. İlk önemli gelişme, Kodak® laboratuvarlarından Tang ve Van Slyke tarafından başarılmış olup para n-hetero yapısında, ince film cihazların verimli ve düşük voltajla çalışan OLED oluşturduğu

yayınlanmıştır [4]. 1990'da polimerlerin elektrolüminesansının Cambridge Üniversitesinde keşfiyle başka bir teknolojik ilgi alanı doğmuştur.

Düz panel görüntü sistemleri için OLED'lerin kilit avantajları şunlardır:

- Kendi kendine ışık yayılımı
- Yüksek lüminesans verimi
- Bütün renkleri verebilme
- Geniş görüş alanı
- Yüksek kontrast
- Düşük enerji kullanımı
- Potansiyel geniş alanlı ekranlar
- Esneklik

Bütün renkleri gösteren ekranlar için kırmızı, mavi alt-piksellerin yanyana dizilmesiyle Kırmızı-Yeşil-Mavi (RGB) ayarlanabilir pikseller, beyaz OLED'lerin filtrasyonu, mavi ışık yayan OLED'lerin dönüşümü ve geniş bant OLED'lerinin filtrasyonu gibi girişimlerde bulunulmuştur [5].

2.1.1 Konjuge Polimer Temelli Işık Yayan Diyotlar

Organik konjuge polimerlerin elektrolüminesanslarıyla ilgili ilk rapordan beri ışık saçan diyotların (LED:Light Emiting Diode) dizaynı için birçok çalışma yapılmıştır. Bu konudaki araştırmaların hızlı ve önemli olan sürecinde düşük maliyetli, geniş ve düz panel göstergeler üretimi beklentisi içinde olunmuştur. Sonuç olarak organik LED araçların yakın gelecekte, inorganik benzerlerinden üstün bazı özellikleri nedeniyle (esneklik, geniş spektral aralık, vs.) rekabet içinde olacağı beklenmektedir.

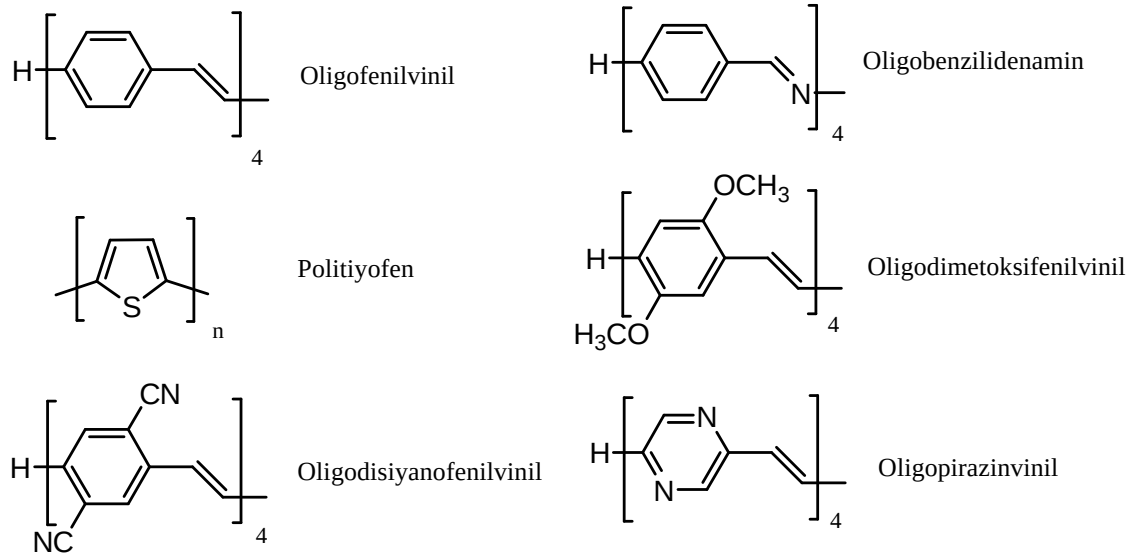
Basit organik LED aygıtlar, polimer yada oligomer filmin iki metalik tabaka arasına sandviçlenmesiyle üretilmiştir. Örneğin, polimer değerlik bandı içindeki boşluklara enjekte edilmek için yüksek fonksiyonlu metal (tipik olarak Indiyum Kalay Oksit) ve dış elektriksel alanda polimerin iletkenlik bandına elektron enjekte etmek için düşük fonksiyonlu metaller (Alüminyum yada Kalsiyum). Pozitif ve negatif polaronların etkisi altında gevşeyen yük taşıyıcıları, daha sonra polimer matriksi içinde, Kuantum etkinliğinin esas üst limiti olan %25 i sağlamak için gerekli olan singlet ve triplet polaron uyarılmalarının oranını 1:3 yapmak için zıt yöne sürüklenirler. Singlet uyarılmaların, polimerin uyarılmış haldeki band boşluğu arasındaki enerjiye denk gelen dalga boyundaki ışık saçılmasına sebep olur. Emisyon pikinin band genişliği,

polimer mikroboşluklarla birleştirilirse önemli derecede azaltılabilir. Poliparafenilvinil (PPV) ve türevleri, LED’lerde, luminesenslerinin yüksek verimi ve işlemlerinin kolaylığı nedeniyle aktif tabaka olarak kullanılmışlardır. İlk PPV-LED alet, % 0,01 seviyesindeki etkinlik değeriyle zayıf olarak nitelendirildi.(10.000 enjekte edilen elektrona karşılık 1 foton saçıldı.). Bu tip aletlerin performansını artırmak için bazı stratejiler uygulandı. Bunların arasında Kuantum kuyularında uyarılmaların tutulması ve böylece durdurulmuş taraflardaki ışık saçmayan bozulmaların engellenmesi, önemli etkiye sahiptir ve bu sayede elektrolüminesans etkinliğinin değerinde iki kademe yukarı çıkmıştır. Böyle bir sınırlama, polimer iskelet boyunca konjuge olmayan fraksiyonların termal dönüşümü sırasında sağlanabilir. İzlenen diğer bir başarılı yol ise yük taşıyıcı olarak cihazdaki iki farklı polimer tabaka ara yüzlerinin yada homopolimer kısımların arayüzlerinin birleştirilmesidir.

LED’lerde yüksek etkinliğin başarılması, ayrıca elektron ve boşluk enjeksiyon oranlarının doğru ayarlanmasına bağlıdır. Metal elektrotların Fermi enerjisi ve polimer tabakanın enerjisi arasındaki farkı en aza indirmeye çalışılmıştır. Bunu yapmanın etkili bir yolu, polimerlerin bant kenarlarının yerlerini iskeletin Π -donör yada Π -akseptör gruplarla türevlendirilmesiyle ayarlamaktır. Şunu belirtmek ilgiçtir ki PPV iskeleti üzerine siyano gruplarının aşılması, polimerin elektron ilgisi üzerinde kayda değer artışa neden olmuştur ve bu da Alüminyum gibi yüksek çevresel stabiliteye sahip elektron enjekte eden metal elektrotların kullanımına destek vermiştir. Bu bağlamda , PPV bazlı duble tabakalı aletler ve siyano katılmış türevleri, çok etkili bulunmuştur. Çünkü ikisi de metal-polimer arayüzündeki enerji bariyerini en aza indirerek ve polimer-polimer arayüzündeki yük taşıyıcıları sınırlandırarak Kuantum etkinliğinin artmasını sağlamaktadır. Bu değer bilinen en iyi miktarı %12 idi. Bu hususlar , yeni elektron ve boşluk taşıyıcı tabakaların bu aygıtlara konması yollarının geliştirilmesi yolunu açtı.

Politiyofen (PT) ve onun sübstitüye türevlerinin LED’lerde kullanımı son yıllarda ilgi çekmiştir. Politiyofen bazlı aletlerin yaydığı ışığın rengi, bütün görünür bölgeyi içermektedir. Tiyofen halkaları üzerindeki β -sübstitüentlerle azaltılmış band boşlukları ile kontrol edilerek bu sağlanmaktadır. Ayrıca Politiyofen zincirlerinin harmanını da içeren organik diyotların rengi, enerji bandları arası boşluğun çeşitlendirilmesiyle ayarlanabilir. Politiyofen bazlı organik ışık yayan diyotlar için

bir diğer çarpıcı özellik, polimerlerin sıkı yerleştirilmesiyle polarize ışık üretmenin mümkün olmasıdır. Organik LED performansının artırılması için yapılan araştırmalarda önemli bir iş, konjuge polimerlerin bu cihazlarda kullanılan geometrik, elektronik ve optik niteliklerinin iyi anlaşılmasıdır. Bunun için kapsamlı, teorik ve deneysel araştırmalar, uygun konjuge polimerleri gösterdi. Oligomer analogların temel avantajı, daha iyi hale getirilmiş çözünürlüğü ve uygulanabilirliği ile birlikte iyi belirlenmiş kimyasal yapılarıdır. Bu bölümde bazı hesaplamaların, ışık saçan diyotların içeriğinde fayda sağladığı gösterilmek istenmiştir. Bu amaçla elektro-optik cihazların gelişimindeki olağanüstü etkisi yüzünden Oligofenilvinil (PPV_n , n: fenil halkası sayısı) ve Oligotiyofenler (PT_n) ve türevleri üzerinde durulmuştur.



Şekil 2.1 OLED’lerde kullanılan bazı konjuge oligomerler

Teorik yaklaşımımızın genel özelliklerinin altını çizdikten sonra PPV oligomerlerin absorpsiyon spektrumu simule edilmiş ve deneysel bilgi ile karşılaştırılıp, bu polimerde gözlenen 4 absorpsiyon özelliğinin doğası tanımlanmıştır. Bu ya karşılık gelen en düşük enerji özelliğinin zincir uzunluğu ile değişimi üzerinde de durulmuştur. PPV ve PT oligomerleri ile uğraşarak, en düşük singlet uyarılmış hal (S_1) ve en düşük triplet uyarılmış halin (T_1) bağlı yerlerinin zincir uzunluğu ile değişimin araştırılmıştır. İkincisi, LED’lerin içeriğinde daha önemli bir rol oynamıştır. Çünkü bu hale elektron-boşluk çiftlerinin triplet olarak yeniden düzenlenmesiyle yada sistemler arası (crossing) çaprazlama prosesiyle ulaşılabilir. Ayrıca oligotiyofenlerde singlet-triplet sistemler arası crossing, zincir uzunluğundan etkilenmektedir. Daha sonraki alt bölümde , PPV oligomerinin S_1 ve T_1 hallerinde

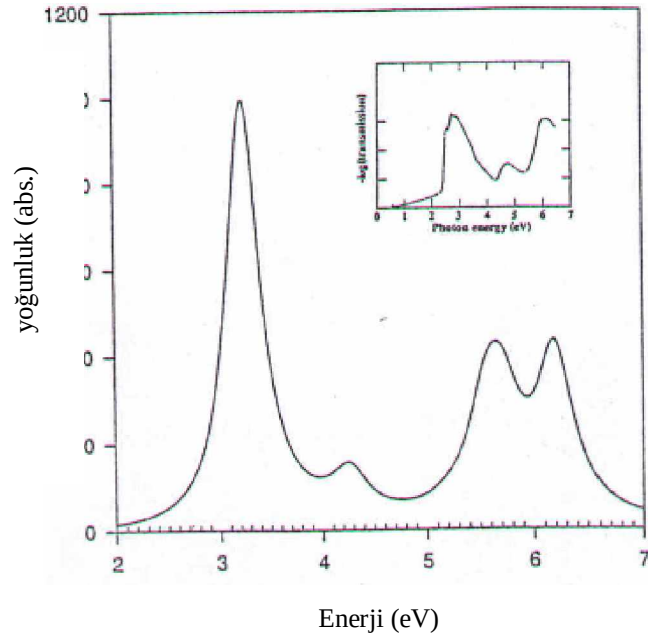
oluşan geometri gevşemesi fenomeninin karakterizasyonu üzerinde durulmuştur. Daha sonra Π -donör/akseptör grup eklenmesi yada iskelete Azot atomu bağlanmasıyla türevlendirilmiş halkalı PPV oligomerlerde sınır seviyelerin pozisyonları analiz edilmiştir [6]

2.1.1.1 PPV Oligomerlerin Optik Absorbsiyon Spektrumu

Beş halkalı PPV oligomerinin (polimerinin deneysel spektrumu ile birlikte) absorbsiyon spektrumu Şekil 2.2' de gösterilmiştir. 3.0 , 4.8 ve 6.1 civarında 3 farklı absorbsiyon bandı görülmüştür ve ayrıca 3.7 eV civarında zayıf bir pik vardır. Aynı şekilde, polimerin oligomerin absorbsiyon spektrumuna da 4 farklı absorbsiyon bandı hakimdir. Bu yüzden, polimerin absorbsiyon doğasını anlayabilmek için polimer ve oligomerin spektrumları arasında birebir uyduğunu söyleyebiliriz.

CI genişleme katsayısının analizi, en düşük enerji özelliğinin HOMO ve LUMO seviyeleri arasındaki elektron geçişinden kaynaklandığını göstermiştir. İkinci pik ise, her biri ayrıca delokalize seviyeleri içeren bazı konfigürasyonların karışımıyla sonucu çıkmıştır. Üçüncü band ise $l \rightarrow d^*$ ve $d^* \rightarrow l$ geçişleri sonucunda oluşmuştur (l ve d sırasıyla, lokalize ve delokalize seviyeleri göstermektedir). Sonuç olarak, en yüksek absorbsiyon piki, fenilen halkasındaki lokalize seviyeler arasındaki konfigürasyonların etkileşimi sonucunda oluşmuştur. İki spektrum karşılaştırılırken görülen absorbsiyon piklerinin bağıl yoğunluğundaki fark , geçiş enerjilerindeki kayma gibi, hesaplarımızda da geçerli olan sonsuz büyüklük etkisine bağlanmalıdır. Bununla birlikte, spektrumun zincir uzunluğu ile olarak değişimi (3'den 5'e giden fenilen halkası) deneysel olarak da görülebilmektedir ve Rice-Garstein'ın hesaplamalarının sonuçlarıyla da tamamıyla uyumaktadır.

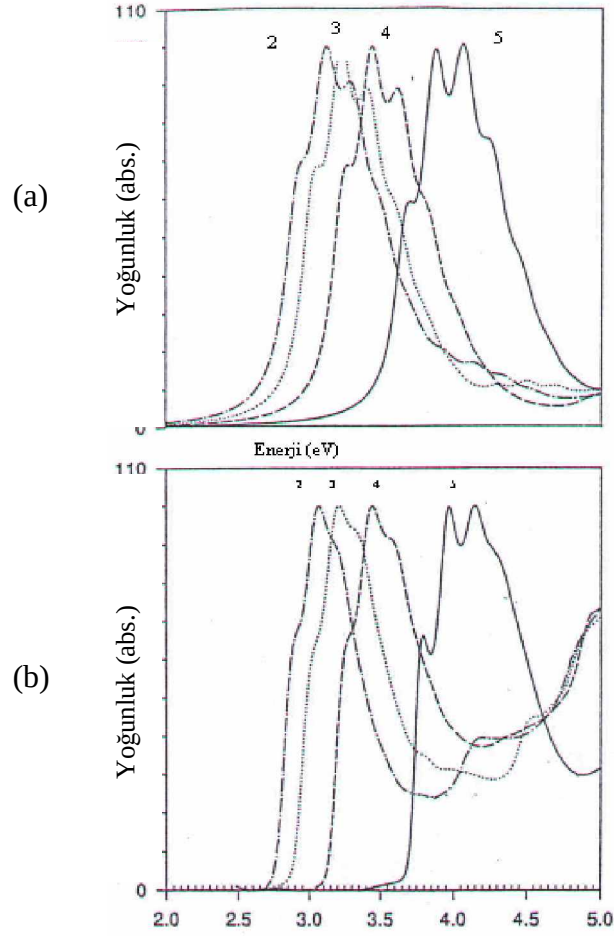
Işık saçan diyotlarda yer alan ışık saçılımı yapan singlet uyarılmış hal (S_1) üzerine yoğunlaşacağız. Şekil 2.3'te, 3'den 5'e kadar fenilen halkası içeren fenilvinilen oligomerinin iyi bir çözünürlükteki absorbsiyon spektrumu gösterilmiştir. Bunla birlikte ayrıca, Damping faktörü (absorbsiyonların bant genişliklerinin belirleyen) ve Huang-Rhys faktörü (Vibrasyonel ilerlemede bağıl yoğunlukları etkileyen) gösteren INDO/SCI simule spektrumu da gösterilmiştir. Deneysel ve teorik çalışmanın karşılaştırılınca aşağıdaki maddeler öne çıkmıştır:



Şekil 2.2 Beş halkalı PPV oligomerinin absorpsiyon spektrumu

1. Ölçülen ve simüle edilen spektrumlar arasındaki benzerlik, seçilen teorik yaklaşımı onaylamaktadır. (0.18 eV ta iki spektrumdaki uygunluğun aynı seviyede olmadığı daha sonra gösterilmiştir.)
2. Deneysel ve teorik bilgi, konjuge polimerlerin çoğunda zincir uzunluğu ile 0-0 geçiş enerjisi arasında lineer bir bağıntı olduğunu göstermektedir.
3. Zincir uzunluğu arttıkça , Huang-Rhys faktörü ile ilgili değerlerin azaldığı bulunmuştur. 0-0 geçişi için baskın yoğunluk gösteren PPV nin absorpsiyon spektrumunda bu değişim süreklidir.

Foto-üretken türlerin (kısa polienlerin polaron-exciton'larından uzun oligomerlerin soliton-antisoliton çiftlerine dek) doğası ile ilgili teorik ve deneysel bilgi , birbirini tutan bir tablo çizmektedirler [6].



Şekil 2.3 2 halkalı (a) Deneysel ve (b) INDO/SCI simülasyonlu absorpsiyon spektrumu.

2.1.1.2 Exciton Bağlanma Enerjisinin Doğası

Luminesans konjuge polimerlerin en düşük uyarılmış hallerindeki ışık saçan türlerin doğası ile ilgili konuyu elektron-elektron ve elektron-foton etkileşimini içeren teorik hesaplamaların yardımıyla ele alacağız. Özel olarak literatürde yer alan aşağıdaki savları gösteriyoruz:

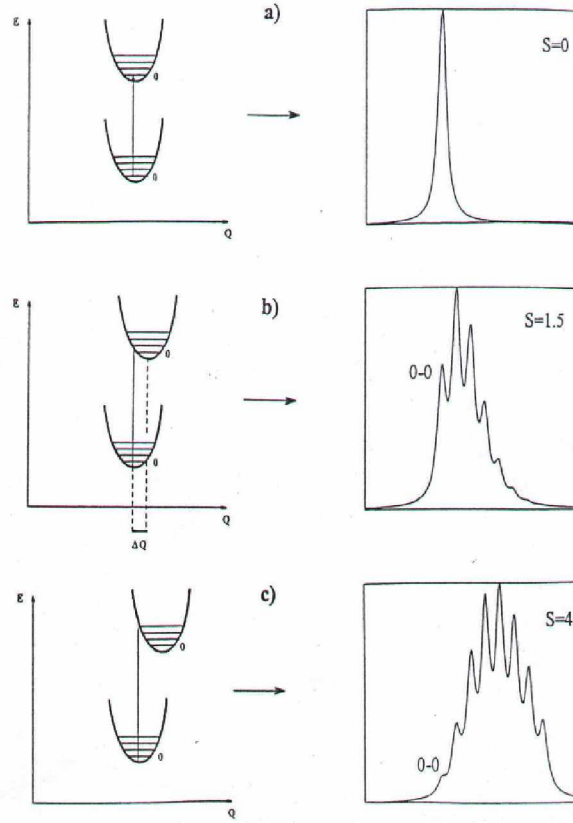
1. Uyarılmış haldeki serbest yük taşıyıcıları ve emisyon, bantlar arası bir prosestir.
2. Emisyon , birbirine 1 eV 'dan daha büyük değerlerde sıkıca bağlı elektron-boşluk çiftlerinden kaynaklanmaktadır.
3. Emisyon , 1 eV'un birkaç katı civarında bağlanma enerjisi ile zayıf bağlanmış polaron-exciton'un ışık saçan bozulmasıdır.

Polaron-exciton terimleri , foto-üretken yapıları elektron-boşluk çifti ile oluşan kafes gevşemesini anlatmaktadır. Bizim düşüncemize göre, fotoüretken türlerin yapısını

açıklamakta kullanılan her Hamiltonian , elektron-foton etkileşimlerini hesaba katmalıdır. Çünkü, bu Π -konjuge bileşiklerin temel özelliğine karşılık gelmektedir. Yukarıda bahsedildiği gibi, uyarılmış hallerde yer alan kafes gevşemenin ortaya çıkışı, deneysel optik absorpsiyon spektrumundaki titreşimsel değişimlerin görüntüsündedir. Aslında temel ve uyarılmış haldeki denge konumları aynıysa titreşimsel özellikler gözlenemez. Bu Şekil 2.4a'da gösterilmiştir.(Burada tekli aktif titreşimsel modun, elektronik uyarılma ile eşlendiği varsayılmıştır.) Vibrasyonel dalga fonksiyonlarının ortonormali, sadece aynı kuantum sayısındaki iki halin titreşimsel seviyeleri arasındaki geçişlere izin vermektedir. Tam tersine, uyarılmış haldeki denge geometrisinin oynaması, bazı titreşimsel özelliklerin görülmesine yol açar (Şekil 1.5b ve 2.5c) (genellikle temel halin ve çeşitli uyarılmış hallerin sıfırıncı vibrasyonel seviyeleri arasında) Franck-Condon yaklaşımı ile yaklaşımında, yoğunluklar, vibrasyonel dalga fonksiyonlarının örtüşmesiyle ölçülür. En düşük enerji geçişi (örneğin 0-0 geçişi), uyarılmış halin gevşemiş geometrisine olduğunu üzerinde durmak önemlidir.

Katı ve tamamen delokalize olmuş modellerde uyarılmış hal gevşemeleri, zincirdeki atom sayısının değişimiyle lineer olarak azalır. Bu özellik uzun konjuge zincirli polimerler için önemsizdir. Bununla birlikte konjuge makromoleküllerin absorpsiyon spektrumundaki titreşimsel ilerlemenin varlığı , uyarılmış hallerde kendi kendine lokalizasyon olduğunu açıklar.

Yukarıda PPV oligomerlerinin absorpsiyon spektrumlarının analizi izah edilmiştir. Bu spektrum $1B_u$ uyarılmış halindeki gevşeme enerjisini 0,30 eV seviyesinde üçlü, dördü ve beşli zincir oligomerleri için açıklamaktadır ve uzun zincir yapılarını kapsamamaktadır. Tam tersine aynı oligomerler için rapor edilen deneysel fotoluminesans spektrumunun temelinde emisyon sözkonusu olduğunda, $1B_u$ uyarılmış halinin toplam Huang-Rhys faktörü, zincir uzadıkça azalır. Zincir uzunluğunun tersiyle lineer olarak değişir. Uzun zincirlerde 0,2 eV civarı değer görülür. Absorpsiyon ve emisyon için bu zıt sonuçlar , absorpsiyon prosesinin konformasyonel düzensizlikten etkilendiğini gösterir. Ayrıca emisyon spektrumundaki sert iniş, en düzenli konjuge segmentlere doğru olan polaron-exciton göçü ile oluşmaktadır [6].

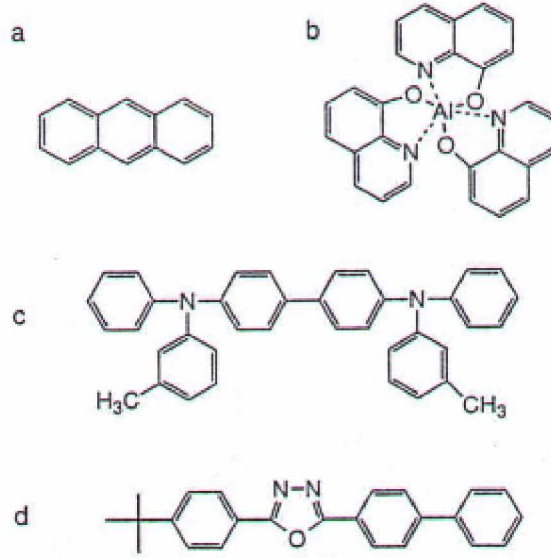


Şekil 2.4 Temel ve uyarılmış elektronik hallerin geometrilerinde gözlenen titreşimlerin şematik gösterimi

2.1.2 Konjuge Polimerlerde Elektrolüminesans

Konjuge polimerlere olan ilk ilgi kimyasal işlem görmüş poliasetilendeki metalik özellikler üzerine olan rapor ile başlamıştır. Polipirol ve polianilin gibi ilk evrede incelenmiş olan poliasetilen ve diğer birçok polimerin bu özellikler için uygun oldukları fakat birçok sebepten dolayı da yarı iletken olarak daha az umut verici oldukları ispatlanmıştır. Faydalı yarı iletken özellikleri bulunan konjuge polimerlerdeki gelişme yaklaşık on yıl sürmüştür. Poliasetilen ile üretilmiş olan diodlar üzerine yazılmış olan birçok rapor olmasına rağmen muhtemel faydalı özellikleri bulunan aletler ile ilgili ilk raporlar elektro kimyasal şekilde yerleştirilen poli(3-metiltiyofen) üzerine Koezuka ve diğerleri tarafından rapor edilen alan etki transistörleri (FET) ile 1980'lerin ortalarına dayanmaktadır. Çözünürlük işlemi görmüş konjuge polimerlerin kullanışlılığı ile, yeterli yarıiletken özellikleri bulunan konjuge polimerleri araştırma alanı hızla gelişmiştir. Örneğin; gelişmiş performanslı (FET) alan etki transistörleri birçok grup tarafından rapor edilmiştir. İşlem görmüş konjuge polimerlerin metalik özellikleri yarı iletkenlerde olduğu gibi diğer organik materyallerin özelliklerinden kolayca ayırt edilmelerine rağmen antrasen gibi

moleküler yarıiletkenler ile karşılaştırılmaları gerekmektedir. Moleküler yarıiletkenler 1960’lardan bu yana çok geniş şekilde incelenmişlerdir. Günümüzde yapılan laser printer ve xerographic® kopyalayıcıların birçoğunda bulunan ışık üretim şarjı ve transportu için olan aktif unsurlar gibi önemli uygulamalar bulunmuştur. Bu bölümde moleküler yarıiletkenler ve konjuge polimerler arasındaki paralelliklere değinilmektedir.

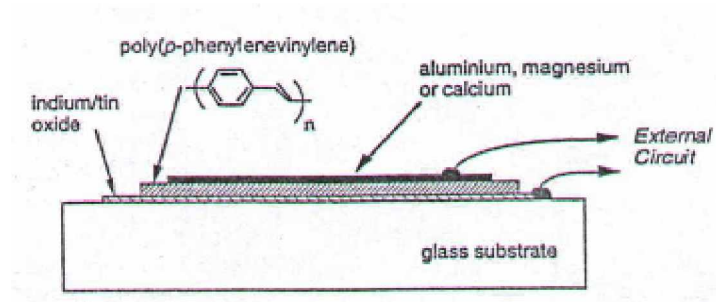


Şekil 2.5 Elektroluminesans aygıtlarda kullanılan bazı yarı iletkenlerin yapıları (a) Alq₃ (b) TPD (c) PBD (d) elektron transfer tabaka

Elektroluminesans , elektriksel uyarılma ile ışık üretimidir ; yarı iletkenlerde geniş olarak görülen bir fenomendir ve 1963’de Pope ve grubu tarafından organik yarıiletkenler üzerine rapor edilmiştir. Emisyonu 400 V gibi gereken yükseklikte voltaj ve gümüş elektrot kullanarak 10-20 mikrometre ve tek antrasen kristallerinden gözlemlenmiştir. Benzer incelemeler 1965 yılında sıvı elektrotlar kullanılarak Helfrich ve Scheneider tarafından yapılmıştır. Yüksek voltajlar elektrot yarı iletken bölgede yeterli elektrikli alan elde etmek için gereklidir ve ayrıca bu alanlardaki film kalınlığı ince olduğu için düşük voltaj kullanılmasına rağmen polimerler ile yapılan son zamanlardaki elektroluminesans aletleri çok farklı değildir. Bu aletler üzerine yapılan çalışmalar göstermiştir ki elektro parlaklık sağlayıcı süreç, elektronların bir elektrotdan diğerine enjeksiyonunu (rekombinasyon), birinin diğerini yakalamasını, rekombinasyon süreci ile üretilen uyarılmış hal (exciton) rediatif bozulmasını gerektirmektedir. Organik ince film elektroluminesans gelişimi ince film alet çalışmaları ile 1970’ lerde ilerleme göstermiştir. Vincett ve diğerleri bu aletleri ısı kullanarak yoğunlaştırılmış yarı

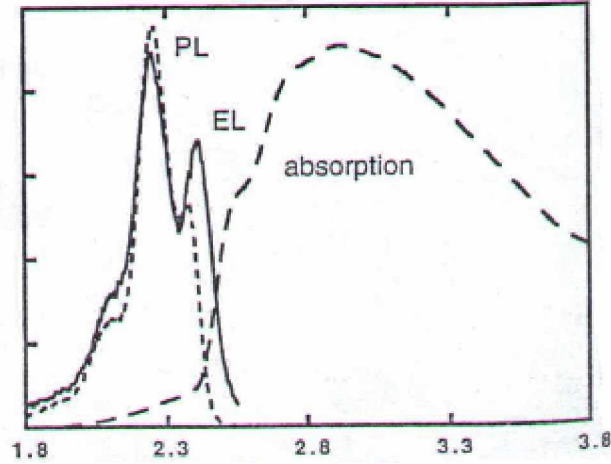
şeffaf altın elektrotlar ile okside olmuş alüminyum elektrotlar üzerine sublime edilmiş antrasen filmler kullanarak alet yapmışlardır ve voltajı 12 V gibi dikkate değer şekilde düşürebilmişlerdir. Bu aletlerin oldukça düşük ömürlü ve düşük verimli oldukları bildirilmektedir. Moleküler organik materyallere ilgi 8-hidroksikinolin alüminyum (Alq_3) emisif katman ve hole-transporting aromatik diamine tabakası içeren iki katman sublime edilmiş moleküler film aletlerindeki yeterli elektro parlaklığı gösteren Tang ve Van Slyke tarafından canlandırılmıştır. Indium – kalayoksit (ITO) hole-injecting elektrot, magnezyum –gümüş alaşım elektron – injecting elektrot olarak kullanılmıştır. Tang ve meslektaşlarının çalışmalarından bu yana, birçok diğer moleküler materyaller LED’lerde emisif tabaka ya da yük transporting olarak kullanılmıştır. Alq_3 ve TPD (yaygın olarak kullanılan hole-transporting materyal) yapıları Şekil 2.5’de 2-(4-bifenil)-5-(4-ter-butilfenil)-1,3,4-okzadiazol‘ da organik LED’lerde yaygın şekilde elektron – transporting katman olarak kullanılan oxadiazol türevi, oxadiazol (PBD) gösterilmektedir. Bu tip aletlerin gelişimi üzerine özellikle Japonya’da birçok aktivite olmuştur ve farklı yüzdelikte Kuantum yeterliliği ile çok yüksek düzeyde performans rapor edilmiştir.

Konjuge polimerlerden elde edilen elektroluminesans Şekil 2.6 ‘da gösterildiği gibi metalik elektrotlar arasında tek yarı iletken tabaka olarak poli(p-fenilvinilen) (PPV) kullanılarak ilk defa 1990 da rapor edilmiştir. PPV ‘de π and π^* durumları arasında yaklaşık 2.5 eV enerji boşluğu bulunmaktadır ve Şekil 2.7 de gösterildiği gibi bu enerjinin altında parlaklık üretmemektedir. PPV rigid-rod mikrokristalin yapılı çözümü güç bir materyaldir, bu yüzden de yaygın çözücülerde çözülmez ve ayrışamaz. Bunlar polimer filmler için mükemmel özelliklerdir, fakat işlem direkt bu madde ile yapılamaz. PPV, spin kaplama işlemi görmüş uygun precursor polimer filmlerinin kimyasal dönüşümü ile elde edilebilir. Bunun için çoğunlukla kullanılan yol, elverişli şekilde metanol çözeltisinde işlem gören ve 200 – 300 °C sıcaklıkta ısıya tabi tutularak PPV ye dönüştürülen Sülfonyum precursor kullanmaktır. Polimer işleme için alternatif strateji, polimer zincirine esnek yan grupları bağlamaktır, böylece polimer direkt olarak çözeltide işlenebilir olur. PPV’nin sıkça kullanılan türevi, yapısı Şekil 2.8 ‘de gösterilen poli(2-metoksi-5-(2’-etil) heksiloksi –p-fenilvinilen) (MEH-PPV)’dir.



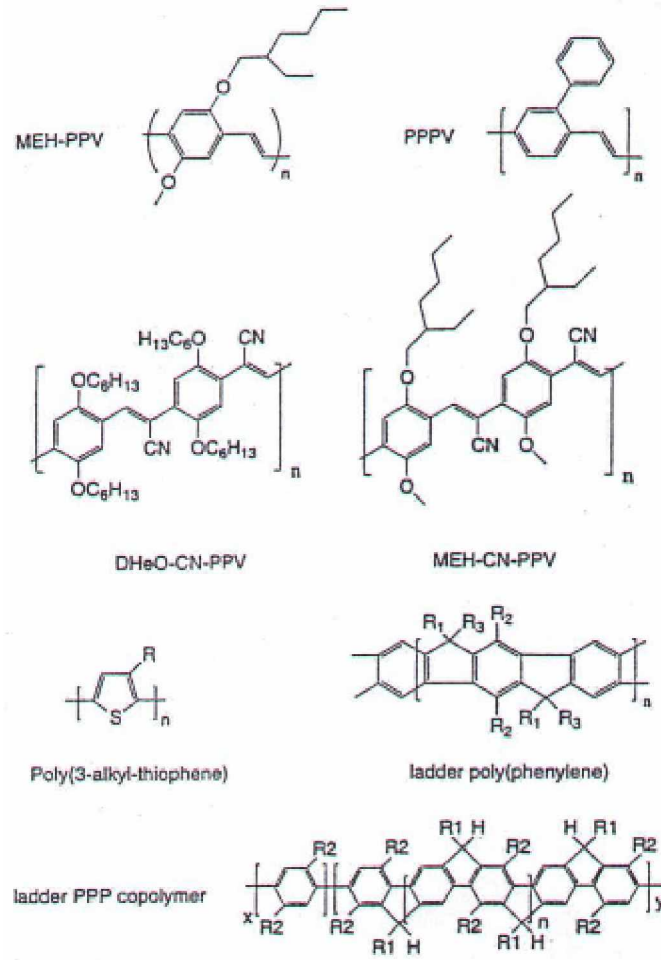
Şekil 2.6 PPV ile yapılmış tek katmanlı polimer LED aygıtının şematik gösterimi

LED prosesi, diyot zıt elektrotlardan pozitif ve negatif yük taşıyıcılarının enjeksiyonu elde etmek üzere yeterli şekilde çaprazlandığında başarıya ulaşmaktadır. Polimer tabaka bölümündeki zıt şekilde yüklenmiş taşıyıcıların ele edilmesi $\pi - \pi^*$ karşısındaki fotouyarılma tarafından üretilen singlet exciton formasyonu olarak sonuçlanabilir ve bu fotouyarılma tarafından üretilmiş olan aynı emisyon spektrum üretimini radiative şekilde bozabilir. PPV için absorpsiyon ve emisyon spektrumu Şekil 2.7’de gösterilmektedir. Absorpsiyon ve emisyon spektrumu singlet exciton ‘un uyarılmış durumda olduğu yerde moleküler yarı iletkenlerdeki optik geçişler gibi titreşimsel çiftleşmeye bağlı olarak genişleme göstermektedir.



Şekil 2.7. PPV için fotolüminesans (PL), elektrolüminesans (EL) ve absorpsiyon spektrumu

Fotouyarılma ve yük enjeksiyonu ile üretilen emisyon spektrumunun benzerliğine dikkat edilmesi gerekmektedir.

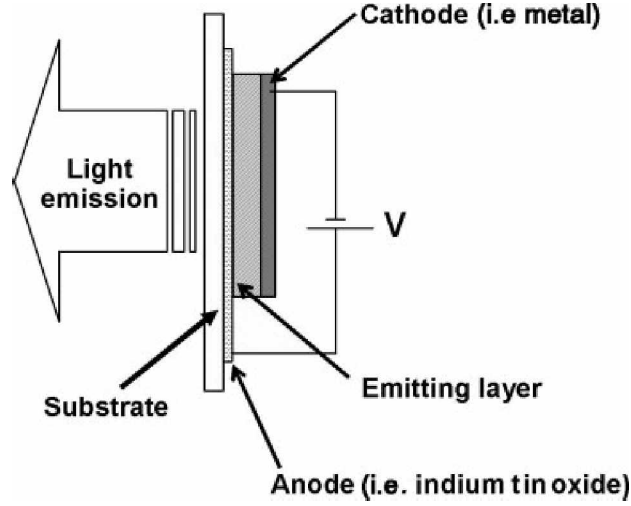


Şekil 2.8. EL diyotlarda ışık saçan (emisif) tabaka olarak kullanılan bazı konjuge polimerlerin yapıları

Alüminyum negatif elektrotlardan imal edilmiş PPV ‘yi temel alan ilk basit LED’lerin yeterlilik düzeyleri her 10^4 yük enjekte edilerek 1 foton üretilen alet düzeninde oldukça düşüktür. (Kuantum verimi:0.01%) [7].

2.1.3 Malzemeler ve Cihaz Yapısı

OLED’lerin temel yapısında, organik malzeme sandviç gibi iki elektrotun arasına sıkıştırılmıştır (Şekil 2.9). Organik elektrolüminesans malzemeler Π konjuge yapılarıdır ve neredeyse yalıtkandır. Anot saydamdır ve genellikle indiyum kalay oksit (ITO) anot olarak kullanılır. Katot reflektif ve metal olmakla, aradaki organik malzemenin kalınlığı çok azdır (100-150 nm).



Şekil 2.9 OLED temel şeması

Elektrotlara voltaj uygulandığında yükler organik malzeme içine ve anottaki deliklere enjekte edilmiş olur. Genellikle elektron sekme prosesinden meydana gelen yükler malzemenin içine doğru ilerler ve excitonları oluşturmak üzere birleşirler. Diodtaki tekrar birleşim alanının yeri, organik malzemenin yük mobilitesi ve elektrik alan distribüsyonunun fonksiyonudur. Difüzyondan sonra, eksitonlar tekrar birleşir ve foton yayılır. Yayılan ışığın rengi elektrolüminesans molekülün HOMO ve LUMO enerji farkına bağlıdır [8].

2.1.3.1 Malzemeler ve Verim

OLED malzemelerinin gereksinimleri; katı fazda yüksek lüminesans, yüksek kuantum verimi, iyi taşıyıcı mobilitesi (hem n hem p cinsinde), iyi film oluşturabilme özelliği, iyi ısısal ve oksidatif stabilite ve iyi renk saflığı olarak sıralanabilir.

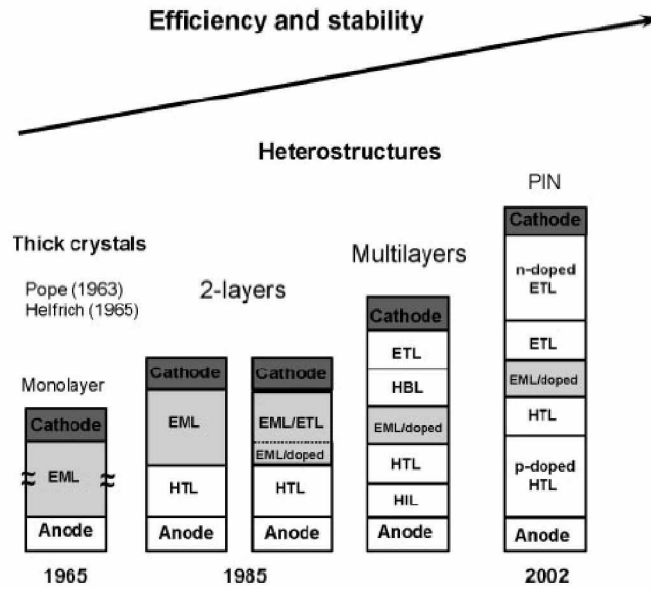
Tang ve van Slyke tarafından geliştirilen birinci nesil cihazlar floresan malzeme bazlı idi. Bu durumda yayılan ışık tek eksitonların birleşmesinin sonucuydu ve kuantum verimi %25'ti.

İkinci nesil cihazlarda ise bütün excitonların yayılan triplet seviyelerine dönüştürülebildiği fosforesans malzemeler kullanılır. Bu malzemeler floresans malzemelerden 4 kat daha verimlidir. İridyum ve platin gibi ağır metallerin varlığında spin yörünge çiftleşmesi artar ve sistemler arası triplet geçişlere neden olur. Baldo ve grubu cihaz verimini arttıran yeşil fosforesans boyaların kullanılabilirliğini yayınlamıştır.

Yüksek verimli yeşil ve kırmızı elektrofosforesansların iç kuantum verimleri %100'e yaklaşmaktadır. En yüksek lüminesans 70 lm/W ile Ikai ve grubu tarafından bulunmuştur. Burada tris(2-fenilpiridin)iridyum(III) fosforesans boya olarak kullanılmıştır.

OLED'lerde kullanılan malzemeler amorf yada yarı kristal (SM) filmlerdir. SM-OLED için tipik p tipi malzemeler ise tris(8-hidroksikinolato)alüminyum(III) (Alq3) gibi metal şelatları yada triazoller ve okzadiazoller içerir. Işık yayan tabakanın çeşitli organik boyalarla doplanmasıyla verim daha da yükseltilebilir. Genellikle doplama katsayısı kütlece %1-2 civarındadır ve bu çözelti cihazın ömrünü artırmakla birlikte rengin ayarlanabilmesi imkanını da verir.

Çok katmanlı bir cihazda OLED'lerin elektrolüminesans veriminin arttığı gözlenmiştir (Şekil 2.10). Yük taşıyıcılarının hapsedme katsayısı taşıyıcıların yokolma katsayısını arttırır. Karşılaştıracak olursak, PLED teknolojisi daha basit, iki veya üç polimer katmanından oluşmuş yapılardır. Güncel olarak, Leo ve grubu tarafından önerilen; elektriksel olarak doplanmış ışık yayıcı tabakanın p-i-n kavşağı adı verilen bir yapıda birleştirilmesi ilkesine dayanan, düşük güçle çalışan görüntü sistemleri gelecek vadede bir çalışma olarak görülmektedir.



Şekil 2.10 OLED'lerde verim ve kararlılık diyagramı

Yayınların bir çok çalışmada cihazların yapılarında ışık, substrat yönünden (alt yayılım) yani cam tabaka üzerinden görünür. Fakat ışığın son kaplanan tabakadan da yayılması mümkün olan (üst yayılım) cihazlar üretmek mümkündür. Üst tarafından

ışık yayan OLED'lerin yapısı, silikon aktif matriks adreslemesi gibi arkaplan elektronik sistemlerle daha kolay uygulama alanı bulur. Fakat klasik metal, opak üst elektrot yerine şeffaf elektrot gereklidir. Bir çok çalışmada şeffaf üst elektrotlar yarı şeffaf metal elektrotların indiyum kalay oksit birikimiyle elde edilmektedir [8].

2.1.3.2 Cihaz Ömrü ve Kararlılığı

OLED'ler gibi popüler optik teknolojilerin bir başka önemli basamağı, üç farklı ana rengin farklı bozunma zamanlarını uzatmaktır. Bu tip teknolojilerde değişik ölçüm türlerinden ziyade yarı parlaklık zamanı terminolojisi kullanılmaktadır. Görüntü uygulamalarında genellikle taşınabilen elektronik cihazlar haricinde 100 cd m^{-2} kadar gerekli bir parlaklığa sahip bir cihazın ömrü 20000 saatten fazladır. Bu derece yüksek parlaklık seviyesinde olan bir OLED'in her pikselinin lüminesansının çok yüksek olması gerekir. Karşıt olarak da lüminesansı yüksek olan cihazların ömrü daha kısa olmaktadır.

Degradasyon fenomeni çalışma ve saklama koşulları, çalışma voltajı gibi parametrelere bağlıdır. Küçük organik molekül yapıları bir OLED'de üç belirgin degradasyon mekanizması vardır:

- Koyu nokta degradasyonu
- Katostrofik eklikliği
- İntrinsik Degradasyon

İlk iki bozunma mekanizması cihazın üretim koşullarının (temiz oda, eldiven kutusu gibi) iyileştirilerek ve sıkılaştırarak çözülmüştür. İntrinsik degradasyon ise hala mavi rengin eldesinde büyük sorunlara neden olmaktadır.

Cihazların ömrünü, oksidasyona dayanıklı malzemeler kullanımı ve enkapsülasyon prosesini iyileştirilerek artırma çalışmaları yapılmaktadır. Yüksek camsı geçiş sıcaklığı çalışır durumda olan LED'in kararlı olması açısından gereklidir. Literatürde gelişmiş RGB cihazların ömrüne ilişkin yayınlar mevcuttur ve 20000 saat ve en az 100 cd.m^{-2} lüminesans ile çalışan cihazlar mevcuttur. Buna rağmen mavi rengin ömrü diğerlerine göre daha kısadır ve zamanla renkte kırmızıya kayma görülür. Verimli ve kararlı mavi fosforesans malzemeler henüz bulunamamıştır ve kimyagerler için çok önemli bir çalışma alanı haline gelmiştir. Yüksek sıcaklıklarda cihaz ömürleri kısalmış ve çoğu yeni geliştirilen cihazda oda sıcaklığında 6000-8000 saat arasındadır. Bu süre OLED teknolojisini evlere televizyon ve monitör gibi

sistemlerle getirmek için yeterli değildir. Diğer görüntü sistemlerinden farklı olarak OLED görüntü sistemleri esnek substratlar üzerinde de kullanılabilmektedir. Fakat sınırlı ömründen dolayı henüz piyasada uygulamalarına rastlanmamaktadır. Esnek yüzey üzerinde OLED enkapsülasyonu da endüstriyel olarak gelecek vadeden bir konudur [8].

2.1.3.3 Görüntü Teknolojileri

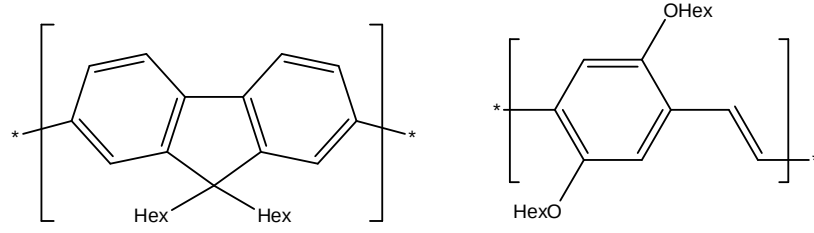
1980'lerin ortalarından beri görüntü sistemleri malzeme bilimi açısından çok çekici olmuştur. Bunun en büyük örneği sıvı kristal teknolojisidir. LCD ve OLED teknolojilerinin ortak noktası katot ışını tüpünün (CRT) bulunmamasıdır. CRT aktif piksel alanının görüntülenmesini sağlar. OLED cihazların en önemli özelliği ışık yayması, yani ilave bir ışık kaynağına gerek duymaması ve kapatıldığında tamamen siyah olmasıdır. Likit kristal sistem ise geçirgendir ve siyah ışığın tamamen görünmemesine izin vermez. Yani ekrandaki görüntüdeki siyah bölgeler OLED sistemlerdeki gibi siyah değil, fume rengi gibi görünür. Buna rağmen bu iki cihazda çok büyük benzerlikler görülmekte ve OLED'in endüstriyelendirilmesinde yol katedilmektedir [8].

2.2 OLED Teknolojisinde Kullanılan Organik Malzemeler

OLED'lerde ışık yayılımını ve yayılan ışığın dalga boyunu ayarlamak amacıyla organik bileşiklerin kullanıldığı önceki bölümlerde belirtilmişti. Bu organik bileşikler çok çeşitli olmakla birlikte, genellikle yüksek konjugasyona sahip olmaktadır.

OLED'lerin polimer bazlı yada küçük organik molekül bazlı olabileceği de daha önceki bölümlerde belirtilmişti. Polimer esaslı OLED'lerde genellikle, sübstitüye polifloren, polikarbazol ve politiyofenler gibi iletken özellikleri öne çıkan polimerler kullanılmaktadır. Bu polimerlerin çözünürlüğünü ve yaydığı ışığın dalga boyunu, polimer üzerinde çeşitli modifikasyonlar yaparak değiştirmek mümkündür [8].

OLED'lerde kullanılan polimer ve daha küçük organik moleküller genellikle aromatik ve sert bir yapıya sahip olduklarından çözünürlük en büyük problem olarak görülmektedir. Bu malzemelerin çözünürlüğünü arttırmak için genellikle bileşikler uzun alkil gruplarıyla (hekzil, oktil gibi) sübstitüye edilmektedir (Şekil 2.11).



Şekil 2.11 Uzun alkil zinciri süstitüye edilmiş floren ve vinilen-fenilen polimerleri

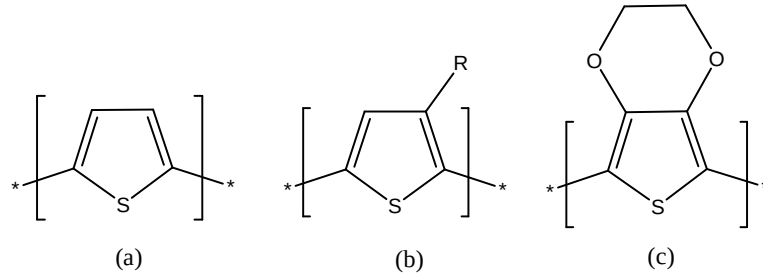
OLED’lerde kullanılan organik fonksiyonel bileşiklere örnek olarak;

- Tiyofen ve pirol türevleri
- Triaril amin türevleri
- Dibenzotiyofen, Karbazol ve floren türevleri
- Transmetallenmiş organik yapılar
- Okzadiazol Türevleri

verilebilir.

2.2.1 Tiyofen ve Pirol Türevleri

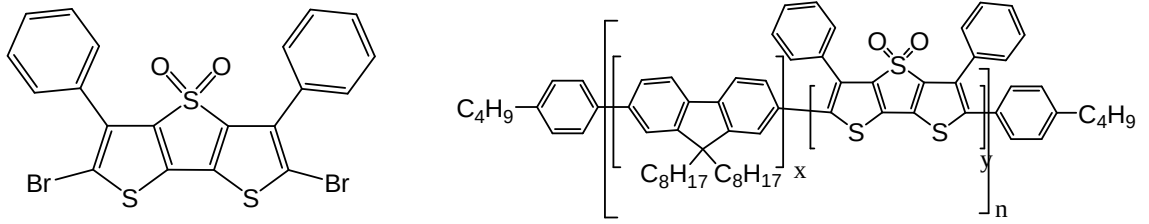
Tiyofen ve pirol türevleri organik elektronik malzemelerde en çok kullanılan omurga yapısı olarak örnek verilebilir. Özellikle politiyofenler iletken polimer kimyasında çok önemli bir yere sahiptir. Politiyofenler ve polipiroller, polimer bazlı OLED’lerde sıkça kullanılmaktadır (Şekil 2.12). Buna neden olarak düşük HOMO-LUMO enerji farkı, yüksek konjugasyon ve elektrokromik etkileri söylenebilir [9].



Şekil 2.12 (a) Politiyofen (b) 3-süstitüye tiyofen (c)Poli-EDOT

Tiyofen türevlerinin fotokimyasal ve fotofiziksel özelliklerine literatürde sıkça rastlanmaktadır [9]. Bu polimerlerin elektrolüminesans dalga boyu, yani ışığın rengi, süstitüye gruplara göre değişim göstermekte olup, maviden kırmızıya çok geniş bir aralığı kapsamaktadır.

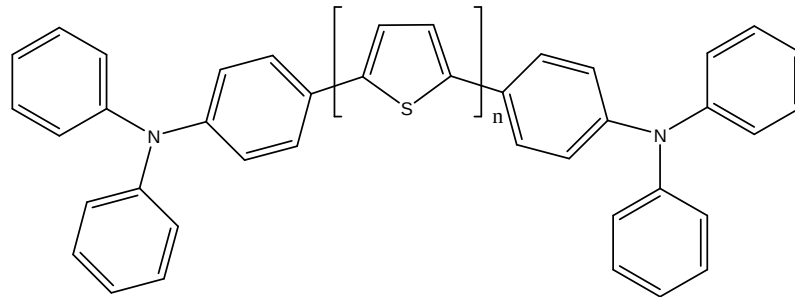
Tiyofenler kadar ilgi çekici olan bir başka tiyofen türevi ise ditiyeniotiyoferen bileşikleridir. Bu bileşikler hem elektrokimyasal hem fotokimyasal özellikleri literatürde incelenmiştir. Aynı dibenzotiyofenlerde olduğu gibi DTT bileşiklerinin de kükürt atomunun oksidasyonu bileşiğin ışık yayma özelliklerini değiştirmektedir (Şekil 2.13). Bu konuyla ilgili çalışmalar halen devam etmektedir [10].



Şekil 2.13 Ditiyeniotiyoferen-S,S-dioksit (DTTO) ve DTTO-Floren Kopolimeri

2.2.2 Triarilamin Türevleri

Trifenil amin türevleri OLED yapısında kullanılmak üzere sentezlenen bir çok bileşikte görülmektedir. Triaril amin içeren bileşikler genellikle kırmızı ışık dalga boyunda elektrolüminesans vermektedir. Bu nedenle triaril amin türevleri kırmızı ışık yayan bir çok OLED’de kullanılmaktadır. Triarilamin bileşiklerinde azot üzerindeki bağ yapmamış elektron çifti diğer aromatik halkalar üzerinde rahatça hareket edebilmekte ve konjugasyonu artırıcı yönde özellik kazandırmaktadır (Şekil 2.14) [10].



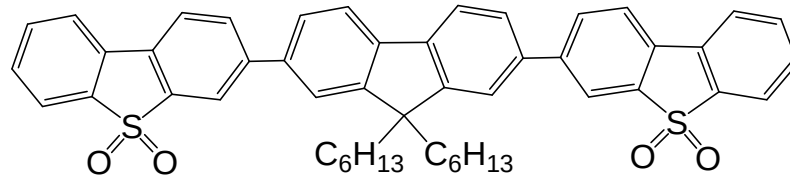
Şekil 2.14 Trifenilamin fonksiyonlu politiyofen

2.2.3 Dibenzotiyofen, Karbazol ve Floren Türevleri

Dibenzotiyofen, karbazol ve florenler, konjuge ve düzlemsel olmaları yanında floresans özellikleri çok yüksektir. Aynı tiyofen ve pirol türevlerinde olduğu gibi bu bileşiklerde iletken polimer kimyasında çok önemli yere sahiptir.

Dibenzotiyofenlerin ve karbazollerin, florenle olan kopolimerleri literatürde çalışılmış olup elektrolüminesans özellikleri belirtilmiştir [12].

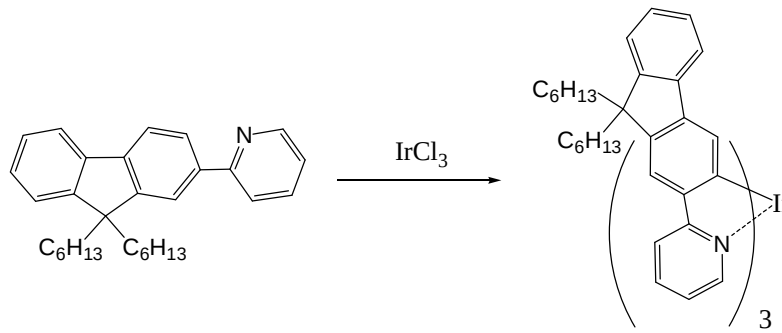
Dibenzotiyofenlerin, kükürt atomunun oksitlenmesiyle elde edilen dibenzotiyofen-S,S-dioksit bileşiği de OLED’lerde kullanılmaktadır. Kükürt grubunun okside edilmesi, halkadaki elektron yoğunluğunu kendi üzerine çekmekte ve molekülün floresans özelliklerini etkilemektedir (Şekil 2.15). [13]



Şekil 2.15 Dibenzotiyofen-S,S-dioksit – Floren – dibenzotiyofen-S,S-dioksit trimeri

2.2.4 Tranmetallenmiş Organik Yapılar

Tranmetallenmiş organik yapılardan en çok bilineni aromatik gruplarla süstitüye edilmiş piridin iridyum kompleksidir. 2 konumundan aromatik bir gruba süstitüye edilmiş piridin bileşiği iridyum triklorür reaksiyona sokulduğunda; iridyum, piridin azot atomundan koordinatif bağ, piridine komşu karbon atomundan da kovalent bağ vermek üzere bağlanır ve koordinasyon sayısı 6 olduğundan üç tane molekülü kendine bağlar (Şekil 2.16). İridyum bağlanmış ve bağlanmamış halinde bileşiğin floresans ve elektrolüminesans özellikleri birbirinden çok farklıdır [14].

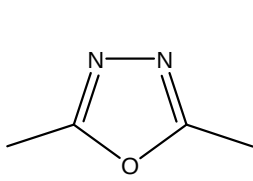


Şekil 2.16 Transmetalleme ile iridyum kompleksi sentezi

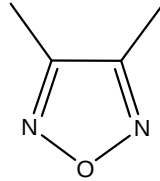
İridyum, platin gibi ağır atomların bağladığı bileşiklerin singlet eksitonlarının yaydığı ışığı artırır. Dolayısıyla kuantum verimi çok yükselir. Bu tip transmetallemeyle oluşturulan OLED’lere ikinci nesil diyotlar denir ve hala üzerinde bir çok çalışmalar yapılmaktadır.

2.2.5 Okzadiazol Türevleri

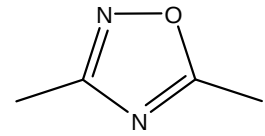
Okzadiazoller, beş üyeli heterosiklik yapılarıdır. İki adet azot, bir oksijen ve iki karbon atomlarının değişik kombinasyonlarıyla oluşmuştur. Literatürde en çok rastlanan okzadiazol türevleri şekilde belirtilmiştir. Literatürde 1,3,4-okzadiazollere mükemmel elektron taşıyıcı fonksiyonality olarak rastlanmaktadır. Okzadiazol fonksiyonality bağlı olduğu grubun elektrolüminesans ve fotolüminesans özelliklerini artırır. 1,2,4-okzadiazoller ise daha çok ilaç aktivitesi gösteren bileşiklerde kullanılır. Aynı zamanda sigara katkı maddesi olarak da kullanılmaktadır.



2,5-dimetil-1,3,4-okzadiazol



3,4-dimetil-1,2,5-okzadiazol

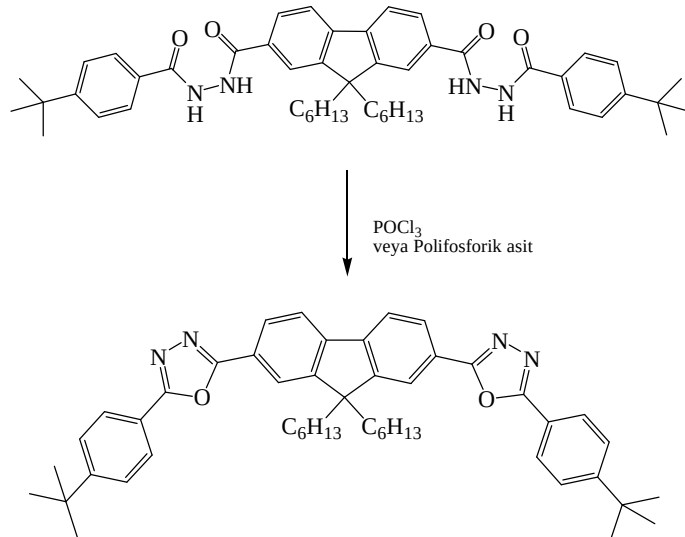


3,5-dimetil-1,2,4-okzadiazol

Şekil 2.17 Okzadiazollerin örnek isimlendirilmesi

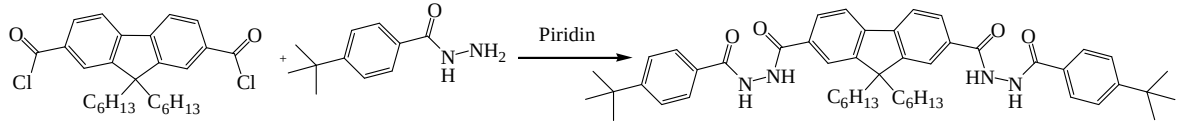
Okzadiazoller isimlendirilirken, 1 numaraya oksijen atomu gelecek şekilde, oksijen ve azot atomlarının pozisyonları belirtilerek adlandırılır (Şekil 2.17).

1,3,4-okzadiazollerin sentezi genellikle karbohidrazid bileşiklerinin halka kapanma reaksiyonuyla gerçekleştirilir [15]. (Şekil 2.18)



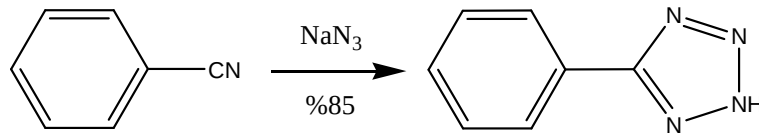
Şekil 2.18 Okzadiazollerin halka kapanma reaksiyonuyla sentezi

Halka kapatma reaksiyonu ile okzadiazol sentezi en çok kullanılan yöntemdir. Çünkü, dikarbohidrazid bileşiği bir asit klorür ve asit-hidrazit ile kolay ve yüksek verimde sentezlenir. (Şekil 2.19) [16]



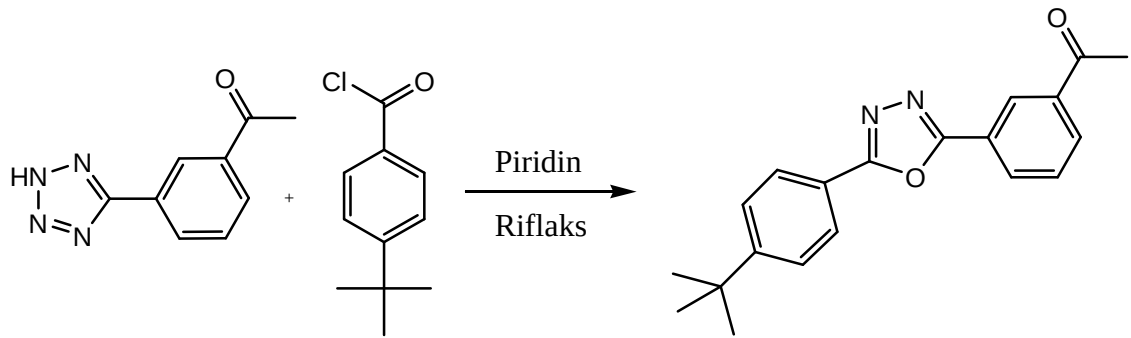
Şekil 2.19 Dikarbohidrazit bileşiği sentezi

1,3,4-okzadiazollerin diğer bir sentez yöntemi ise tetrazollerin asit klorürleriyle olan reaksiyonudur. Bu sentez yöntemi, tetrazollerin sentezinin kolay olmaması nedeniyle çok tercih edilmez. Tetrazoller ise en basit ve kolay olarak siyano fonksiyonel grubunun sodyum azid ile reaksiyonundan elde edilir. (Şekil.2.20) [17]



Şekil 2.20 Tetrazol sentezi

Tetrazollerden yüksek verimle 1,3,4-okzadiazoller sentezlenebilmektedir. Reaksiyon genellikle piridin içinde ve reflaks sıcaklığında yapılır. (Şekil 2.21) [17]



Şekil 2.21 Tetrazollerden 1,3,4-okzadiazol sentezi

2.3 Floresans Spektroskopisi

2.3.1 Floresans Spektroskopisinin Teorisi

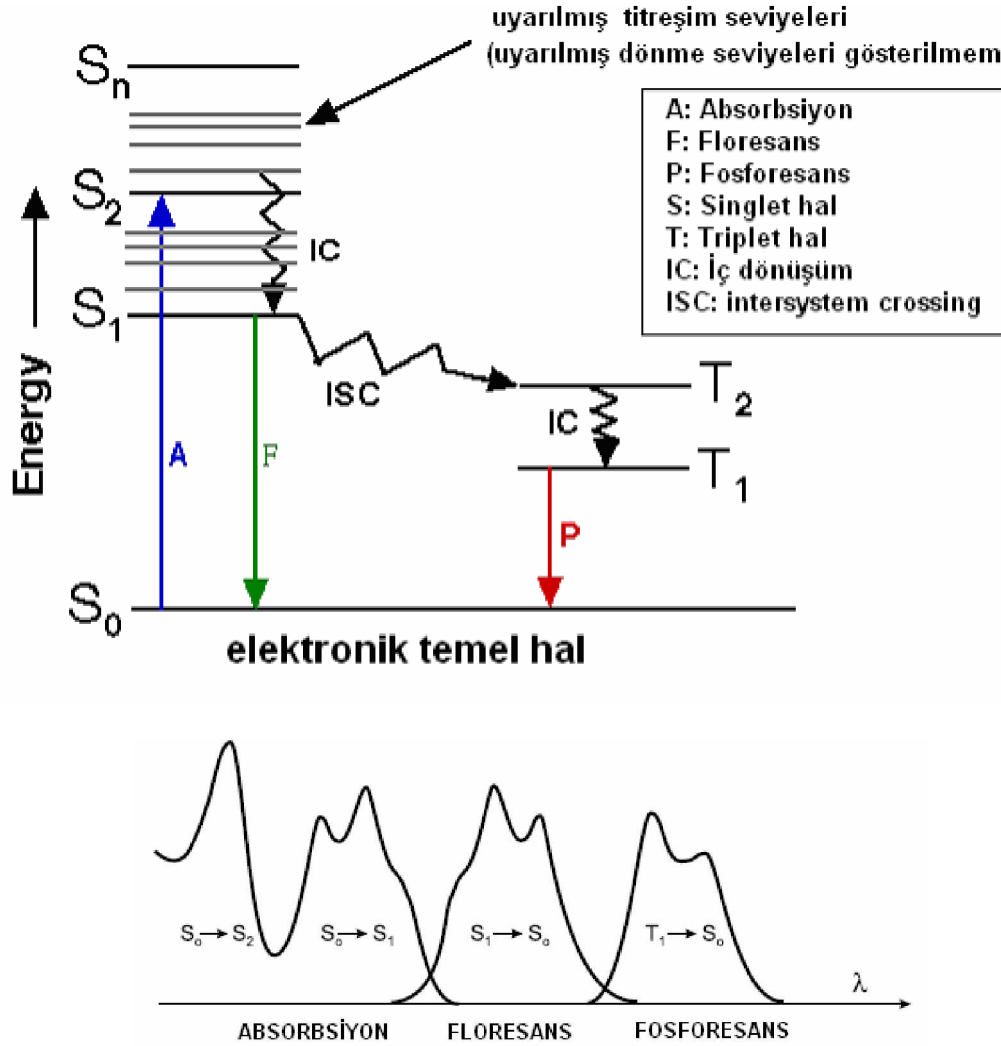
Fotonların bir molekül tarafından soğurulması olarak tanımlanan ışık absorpsiyonu sonucu, molekül temel enerji durumundan uyarılmış duruma geçer. Bu durumda yaklaşık 10^{-9} saniye kalan molekül enerjisini radyasyon (ışık ile) ya da radyasyonsuz olarak ortama aktararak tekrar kararlı durum olan temel duruma döner. Radyasyon

ile uyarma sonucu molekülün enerjisini ortama radyasyon olarak yayması olayı fotolüminesans ya da lüminesans olarak adlandırılır. Lüminesans; uyarılmış enerji seviyesinin durumuna göre iki şekilde olabilir: Floresans veya fosforesans [18].

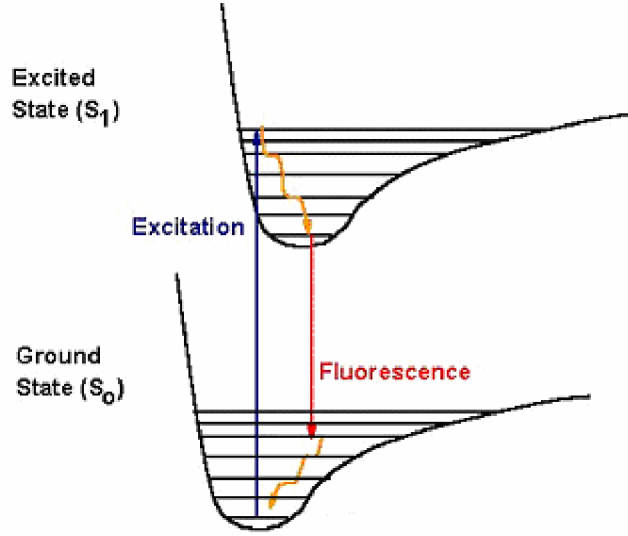
Temel seviyedeki bir organik molekül, S_0 olarak adlandırılan singlet temel elektronik durumda bulunur. Uyarılmış singlet durumda, yüksek-enerji orbitalindeki bir elektron ile düşük-enerji orbitalindeki ikinci bir elektron zıt spin yönelimlerine sahiptirler. Singlet durumu belirleyen zıt spin yönelimli bu elektronlara “çiftlenmiştir” denir. Floresans; ışık ile uyarılan aromatik organik bir molekülün, birinci uyarılmış singlet elektronik durumdan ışıma yapması olayıdır. Singlet uyarılmış durumdan, singlet temel duruma dönüş, zıt yönelimli elektronların yönelimlerini değiştirmelerini gerektirmezken, triplet durumda bu zorunludur. Pauli Dışarlama İlkesi’ne göre aynı spin yönelimine sahip iki elektronun bir arada bulunmaları yasaklanmıştır. Bu durumda elektronlar çiftlendiklerinden floresansda, kuantum mekaniğince izinli geçişler söz konusudur. Triplet durumda bu elektronlar “çiftlenmemişlerdir”, yani aynı spin yönelimine sahiptirler. Triplet seviyeden yapılan ışımlar fosforesans olarak adlandırılır. Floresans ve fosforesans mekanizması ilk kez Alexander Jablonski tarafından önerilen enerji seviyeleri diyagramı ile açıklanmaya çalışılmıştır (Şekil 2.22).

Şekilde temel, 1. ve 2. uyarılmış elektronik seviyeler S_0 , S_1 ve S_2 ile gösterilmiştir. Floresans özellik gösteren molekülü tanımlayan florofor, uyarıldığı herhangi bir elektronik enerji seviyesinin 0.,1.,2.,...vs titreşim enerji seviyelerinden birinde bulunur. Belirtilmesi gereken bir diğer nokta da çeşitli elektronik enerji seviyeleri arasındaki geçişlerin dik olmasıdır, bu geçişler 10^{-15} saniye gibi kısa bir sürede gerçekleşir. Molekül uyarılmış hale o kadar hızlı geçer ki çekirdek koordinatları değişmez. Bu FRANCK-CONDON yasası olarak adlandırılır. Uyarılma 10^{-15} saniyede gerçekleşen oldukça hızlı bir prosestir. Böylece singlet uyarılmış hal için potansiyel enerji diyagramı, temel hal ile tam simetrik değildir (Şekil 2.23). Temel halden uyarılma ilk singlet uyarılmış halin en düşük enerjili durumuyla sonuçlanmak zorunda değildir. İlk singlet uyarılmış halin en düşük enerji seviyesine geçişler emisyonla kıyaslandığında oldukça hızlı gerçekleşir. Singlet uyarılmış halin en düşük enerji seviyesinden emisyon 10^{-9} saniyede gerçekleşir. Bu yüzden, bu seviye ilk absorpsiyon haline göre yarı kararlı bir durum sergiler. Bu yarı kararlı durum uyarılmış denge hali olarak düşünülebilir ve çoğunlukla Franck-Condon uyarılmış

hali olarak adlandırılır. Temel halde, normal sıcaklıklarda çoğu elektron en düşük enerji seviyelerini tercih edeceğinden, absorpsiyon genelde bu seviyelerden gerçekleşir. Uyarılmış hal titreşim enerjisi, uyarılma sırasında kullanılan ışığın dalga boyuna bağlıdır. Bununla birlikte, floresans ile temel enerji düzeyine dönüş her zaman uyarılmış denge halinden gerçekleşir. Franck-Condon prensibine göre, uyarılmış denge halinden, temel hale geçişte de çekirdekler arası mesafe değişmez.



Şekil 2.22 Jablonski diyagramı



Şekil 2.23: Moleküler elektronik enerji seviyeleri arası geçişler

Bazı istisnalar dışında, katı fazdaki moleküller uyarıldıktan sonra enerjilerinin bir kısmını titreşim veya ısı olarak ortama aktarırlar ve bu şekilde S_1 elektronik enerji seviyesine dönerler. Bu işlem iç dönüşüm olarak adlandırılır ve 10^{-12} saniye gibi kısa bir süre içinde gerçekleşir. Proteinlerin uyarılmış düzeyde bulunma süreleri olarak tanımlanan “lifetime”, yaklaşık 10^{-8} olduğundan iç dönüşüm, emisyon dan daha kısa bir süre içerisinde gerçekleşir. S_1 seviyesinde bulunan moleküller T_1 ’e geçerek oradan ışık yayabilirler. Bu işlem de çapraz geçiş olarak adlandırılır [19].

Floresans yayılımının üç önemli karakteristik özelliği:

1. Stoke’s kayması floroforun uyarma enerjisinden daha düşük bir enerji ile yayılım vermesi olarak tanımlanabilir. Bu durum, yayılım spektrumunun absorbans spektrumuna oranla daha büyük dalga boyuna (düşük enerjiye) kayması olarak, spektrum üzerinde açıkça görülür.
2. Floroforun enerjisinin bir kısmını hızlı bir şekilde ortama aktararak S_1 ’e inmesi nedeniyle oluşan emisyon spektrumunun dalga boyu, uyarma dalga boyundan bağımsızdır.
3. Floresans spektrumu, absorbansın ayna görüntüsüdür.

2.3.2 Floresans Oluşumun Prensipleri

Genellikle temel durumda yani en düşük enerjili halde tüm elektronları çiftleşmiş halde bulunan moleküller floresans veya fosforesans ışın yaymaktadırlar. Moleküler floresans olayı moleküldeki bağ elektronlarının, özellikle Π bağ elektronlarının bir

foton ile etkileşmesinden oluşmaktadır. Çiftleşmiş spinli elektronların moleküler elektronik durumu, singlet hal olarak adlandırılır. Normal halde moleküldeki elektronlar en düşük enerjili temel singlet durumdadır. Ve spinleri birbirine zıttır. Gönderilen elektromanyetik radyasyonun enerjisi, molekülün temel durumu ile eksite durumu arasındaki farka eşdeğer ise elektronların biri veya birkaçı bu enerjiyi absorblar ve temel durumdan eksite singlet duruma yükselir. Elektronik seviyeler arasındaki enerji farkı UV veya görünür alandaki enerjilere eşdeğer olduğundan, enerji seviyeleri geçişlerine neden olan alan bu alandadır. Bu geçiş sırasında elektronların spininde bir değişiklik olmamış, aynı yönde kalmıştır. Eksite singlet hale yükseltilmiş, elektronun spini temel durumdaki elektronun spini ile çiftleşmiş halde kalır, sistemler arası bir geçiş yoktur [19].

Uyarılmış triplet durumunda ise elektronlardan birinin spini yön değiştirir. Aynı kuantum sayılı iki elektron bir orbitalde bulunamayacağından yeni bir orbitale yükselir. Uyarılmış triplet durumunda elektronların spinleri çiftleşmemiştir, paralel haldedir. Triplet seviyeye çıkmak üzere spinini ters döndüren elektron bu iş için bir enerji harcamıştır. Bu nedenle triplet durumunun enerjisi singlet durumunkinden biraz daha düşüktür. Singlet temel durumdan doğrudan doğruya eksite triplet duruma geçiş olmaz. Ancak eksite singlet durumdan eksite triplet duruma geçiş olabilmektedir. Uyarılmış triplet durumda elektronun spininin başlangıçtaki yönüne dönmesine bir direnç olduğundan bu durumun ömrü eksite singlet halin ömründen daha uzun sürmektedir.

Molekülün temel hale geçişte seçtiği yol, uyarılmış halin en kısa süreli olduğu yoldur. Yani eğer floresans yayma ile deaktivasyon işlemi radyasyonsuz yola kıyasla daha çabuk oluyorsa floresans yayar. Radyasyonsuz yol daha hızlı ise ışın yayma ya çok azdır ya da yoktur.

Eğer uyarılmış singlet hal nispeten dayanıksızsa molekül temel duruma genellikle radyasyon yaymaksızın döner. Temel duruma dönmenin dışında uyarılmış veya temel durumların çeşitli titreşim seviyelerinden en düşük seviyeye inişlerde ya da bir uyarılmış singlet halden bir başkasına veya uyarılmış triplet hale geçişlerde de enerji kayıpları olmaktadır.

Radyasyon yaymaksızın ortaya çıkan başlıca enerji kaybı durumları şunlardır:

1. Titreşimsel dinlenme (vibrational relaxation : VR)

2. İç dönüşüm (internal conversion: IC)
3. Sistemler arası geçiş (intersystem crossing : ISC)
4. Enerji transferi (energy transfer)

2.3.3 Floresans Yayma

Molekül eğer göreceli olarak daha dayanıklı bir uyarılmış singlet durumda ise uyarılmış singlet durumun en düşük titreşim seviyesinden temel elektronik hale dönüş floresans yayma ile olur (Şekil 2.22). Düşük konsantrasyonlarda, düşük sıcaklıkta ve yoğun çözücülerde çalışılarak uyarılmış singlet durum daha dayanıklı hale getirilebilir. Bunun sonunda çarpışma ile olan enerji kaybı azaltılarak floresans yayma arttırılabilmektedir [20].

Uyarılmış singlet halin titreşim seviyelerine uyarılmış bir molekül önce radyasyon yaymaksızın bu durumun en düşük titreşim seviyesine indiği ve sonra floresans yaydığı için, floresans yayma ile sonuçlanan geçişler absorbsiyon geçişlerinden daha düşük enerjilidir. Bu nedenle floresans ışının dalga boyu absorbe edileninkinden daha uzun olmakta yani emisyon spektrumu uyarılma spektrumundan daha uzun dalga boyunda ortaya çıkmaktadır. Bazı özel durumlarda ise temel halin bazı üst titreşim seviyelerinde bulunan moleküller de olabilir. Enerji diyagramında (Şekil 2.22) görüldüğü gibi böyle bir seviyeden S_1 haline uyarılma ve buradan temel durumun en düşük enerji seviyesine dönüş de mümkün olabilir. Bu durumda ise uyarılma spektrumunun en uzun dalga boyundan daha kısa dalga boyunda floresans yayılması nedeniyle uyarılma ve emisyon spektrumlarında çakışmalar gözlenebilir.

2.3.4 Fosforesans Yayma

Molekülün daha dayanıklı bir uyarılmış singlet durumda olması halinde önce singlet halden triplet duruma bir sistemler arası geçiş olur ve daha sonra temel duruma geçiş, fosforesans yayma ile olur. Uyarılmış triplet durumun en düşük enerji seviyesi en uzun ömürlü olan haldir. Dış koşullara bağlı olarak buradan ya fosforesans yayma ya da moleküller arası çarpışma ile temel duruma geçiş olur.

2.3.5 Floresansı Etkileyen Faktörler

Bir bileşiğin floresans gösterip göstermemesi ve floresans ışını şiddeti hem molekül yapısı hem de kimyasal çevreye bağlı olmaktadır.

2.3.5.1 Yapısal Faktörler

Bir molekülün floresans gösterebilmesi için ilk koşul UV veya görünür alandaki radyasyonun absorblanmasıdır. Bu absorblama ne kadar kuvvetli olursa yayılan floresansın şiddeti de o kadar kuvvetli olur. En düşük enerjili elektronik geçişleri $\Pi \rightarrow \Pi^*$ olan moleküllerin hem ϵ değerleri hem de floresans etkinlikleri yüksek olmaktadır.

Basit alifatik yapıli bileşikler absorbladıkları enerjiyi ışıın yaymaksızın harcarlar ve floresans göstermezler. Ketonlar, aldehitler, karboksilli asitler, amidler, esterler gibi Π bağılı heteroatom içeren ve endüşük enerjili geçişleri $n \rightarrow \Pi^*$ olan bileşikler genellikle absorbladıkları enerjiyi iç dönüşüm şeklinde harcarlar ve az floresans gösterirler. Polienler ve aromatikler ile bunların türevleri ise floresans gösteren bileşiklerdir. Özellikle bunlardan düzlemsel ve katı yapıda olanların floresans etkinliğı en yüksektir.

Benzenin kendisi zayıf floresans gösterir. Benzen halkasının sübstitüsyonu sübstitüye olan gruba göre floresansı olumlu veya olumsuz yönde etkiler. Örneğın, orto ve para yönlendiricilerinden $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NRR}'$, $-\text{OR}$ gibi sübstitüentler floresansa ya etkili olmazlar ya da arttırırlar. $-\text{COOH}$, $-\text{NO}$, $-\text{RCO}$, $-\text{CHO}$, $-\text{N}=\text{N}$, $-\text{I}$, $-\text{Br}$, $-\text{Cl}$ gibi meta yönlendiriciler ise floresansı azaltıcı etki gösterirler. Bazı sübstitüentlerin benzenin floresansına etkisi Tablo 2.1'de verilmiştir [21].

Tablo 2.1: Benzenin floresansına sübstitüsyonun etkisi

Bileşik	Formül	Floresansın dalga boyu, nm	Floresansın bağıl şiddeti
Benzen	C_6H_6	270-310	10
Anisol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$	285-345	20
Anilin	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	310-405	20
Fenol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	285-365	18
Toluen	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	270-320	17
Klorobenzen	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	275-354	7
Bromobenzen	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	290-380	5
Benzoik asit	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	310-390	3
Nitrobenzen	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	-	0

3.DENEYSEL KISIM

3.1 Genel Bilgiler

3.1.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Piridin-2,6-dikarbonitril	Aldrich
Sodyum Azid	Merck
Piridin	JT Baker
Antrasen-10-karboksilik Asit	Aldrich
Tiyonil Klorür	Acros
Dimetilformamid (DMF)	Lab-Scan
Hekzan	JT Baker
Etil Asetat	JT Baker
Metanol	JT Baker
Amonyum Klorür	Merck
Diklormetan	Lab-Scan
4-bromobenzoil klorür	Acros
2-naftoil klorür	Fluka
Kloroform	JT Baker

Reaksiyonlarda kullanılan piridin, katı sodyum hidroksit üzerinde 3 gün bekletilerek, dimetilformamid 3A° moleküler sieve içinde 3 gün bekletilerek kurutulup, hekzan, etil asetat, metanol ve diklormetan normal damıtılarak kullanılmış, diğer kimyasallar satın alınan ambalajından direk olarak, saflaştırılmadan kullanılmıştır.

3.1.2 Kullanılan Cihazlar ve Yöntemler

3.1.2.1 FT-IR Spektrofotometresi

FT-IR spektrumları Jasco 5300 model spektrofotometre ile katı halde ölçülmüştür.

3.1.2.2 NMR Spektrometresi

NMR spektrumları 250 MHz Bruker AC-3000 cihazında alınmış, döteryo-çözücü olarak CDCl_3 ve DMSO-d_6 kullanılmıştır.

3.1.2.3 Spektroflorometre

Emisyon spektrumları Jasco DH-700 cihazında 1 cm'lik quartz hücrelerde, oda sıcaklığında, çözücü olarak kloroform kullanılarak alınmıştır.

3.1.2.4 Kolon Kromatografisi

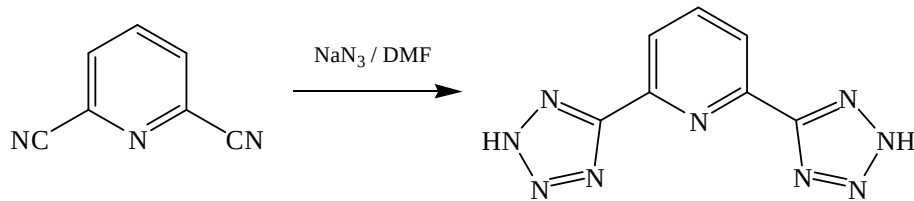
Kolon kromatografisi yöntemi, sentez ürünlerinin fraksiyonlandırılarak ayrılması amacı ile kullanıldı. Adsorban olarak Merck firmasının, Kieselgel 100 (0.063-0.200mm, 70-230 mesh ASTM) alındı. Adsorban, dibine az miktarda pamuk yerleştirilmiş cam kolonlara, yürütücü çözelti sistemiyle karıştırılarak konulur, ayrılacak madde, adsorban üzerine konulan deniz kumu (kolon kromatografi için özel yıkanmış) üzerine düzgün bir şekilde ilave edilir ve fraksiyonlar ayrılarak kolondan toplanır.

3.1.2.5 İnce Kabaka Kromatografisi

Reaksiyon ilerleyişini kontrol etmek amacıyla bu yöntemden sıklıkla yararlanılmıştır. Çalışmalarda (G.Merck 5554) hazır plakalardan yararlanıldı. Sentezler süresince reaksiyonlardaki gelişmeler ve elde edilen maddelerin saflıkları, ince tabaka kromatografisi ile (TLC), değişik çözücü sistemleri kullanılarak kontrol edilmiştir. Kromatogramlar UV ışık altında incelendiğinde maddelere ait lekeler çeşitli renklerde gözlenmiştir.

3.2 Bileşiklerin Sentezi

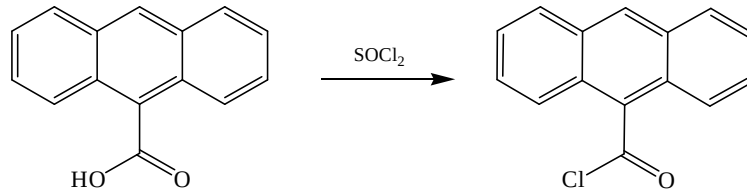
3.2.1 2,6-di(2H-tetrazol-5-il)piridin Sentezi



Şekil 3.1 Piridin-2,6-dikarbonitrilden ditetrazol piridin sentezi

2 gram piridin-2,6dikarbonitril (15,4 mmol), 3.02 g (46,4 mmol) sodyum azid ve 2.46 g amonyumklorür (46,4 mmol) reaksiyon balonuna kondu, 50 ml DMF ilave edilip ultrasonik banyoda 5 dakika karıştırıldıktan sonra 105 C'lik yağ banyosunda 40 saat karıştırıldı. Daha sonra karışım 600 ml suya döküldü. Açık sarı olan karışım %10'luk HCl çözeltisi ile pH 4'e getirildiğinde beyaz madde çöktü. Çökelmenin tamamlanması için 2 saat beklendi. Süzmeyi kolaylaştırmak için üstteki su dekante edildi ve süzüldü. Ele geçen beyaz macunumsu katı bol suyla yıkandı ve 50 C'de vakumda kurutuldu (Verim %80). Ele geçen maddenin yapısı, çözünürlüğü çok az olduğundan dolayı FT-IR ile aydınlatıldı.

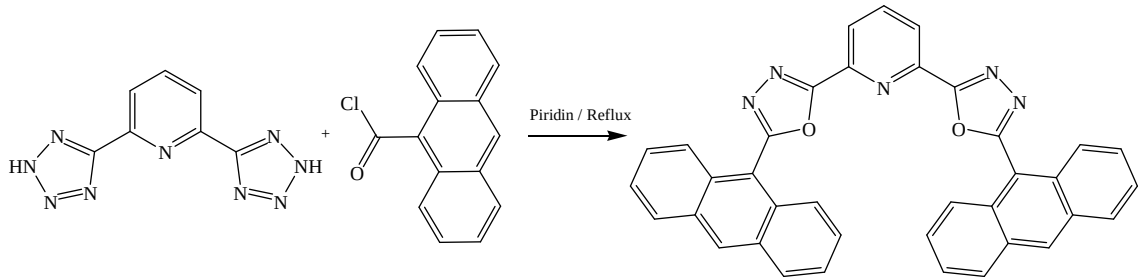
3.2.2 Antrasen-10-karbonil Klorür Sentezi



Şekil 3.2 Antrasen-10-karboksilli asitten asit klorürünün sentezi

3 gram antrasen-10-karboksilik asit (13,4 mmol), kuru bir balona alınıp, 40 ml tiyonil klorürde çözülerek azot altında 24 saat riflaks edildi. Tiyonil klorür fazlası döner buharlaştırıcı ile uçuruldu. Tiyonil klorürden tamamen kurtulmak için 5-6 defa diklor metan eklenip uçuruldu. Koyu yeşil renkli, antrasen-10-karbonil klorür bileşiği saflaştırılmadan diğer reaksiyonlarda kullanıldı.

3.2.3 2,6-bis(5-(antrasen-10-il)-1,3,4-okzadiazol-2-il)piridin Sentezi

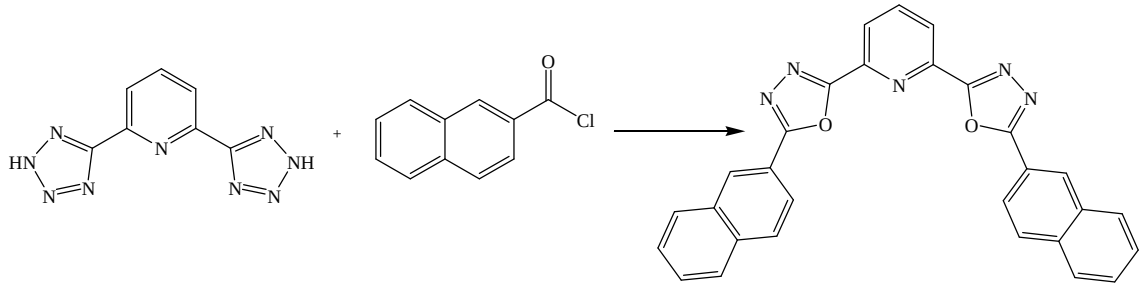


Şekil 3.3 Ditetrazolpiridin ve antrasen asit klorürün reaksiyonu

Kuru bir 2 boyunlu reaksiyon balonuna, 0.5 gram 2,6-di(2H-tetrazol-5-yl) piridin (2,3 mmol) ve 1.2 gram antrasen-10-karbonil klorür koyuldu. Sisteme vakum verilip, balon azotla dolduruldu. Bu işlem 3 kez tekrarlandı. Daha sonra kuru piridinden 20

ml eklenip azot altında 24 saat riflaks edildi. Ele geçen karışım 300 ml hekzanda çöktürüldü. Katı süzülüp hekzanla yıkandı. Ele geçe ham ürün kolon kromatografisiyle 1:20 metanol: diklormetan çözücü sistemiyle saflaştırıldı (Verim: %45). Maddenin yapısı ^1H NMR ile aydınlatıldı.

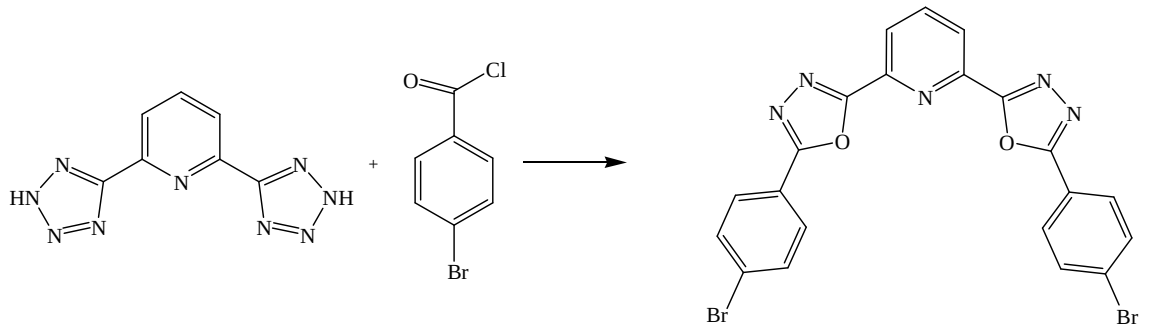
3.2.4 2,6-bis(5-(naftalen-2-il)-1,3,4-okzadiazol-2-il)piridin Sentezi



Şekil 3.4 Ditetrazol ve naftoil klorür bileşiğinin reaksiyonu

Kuru bir 2 boyunlu reaksiyon balonuna, 0.5 gram 2,6-di(2H-tetrazol-5-yl)piridin (2,3 mmol) ve 0.974 gram 2-naftoil klorür (5,11 mmol) koyuldu. Sistem vakuma alınır, balon azotla doyurulur. Bu işlem 3 kez tekrarlandı. Daha sonra kuru piridinden 20 ml eklenip azot altında 24 saat riflaks edildi. Balon dibindeki çökelti süzülüp önce, piridini uzaklaştırmak için hekzanla yıkandı. Daha sonra 1 M K_2CO_3 çözeltisi ile yıkandı ve 1:1 kloroform:etilasetat çözücü sisteminde kristallendirildi (Verim: %50).

3.2.5 2,6-bis(5-(4-bromofenil)-1,3,4-okzadiazol-2-il)piridin Sentezi



Şekil 3.5 Ditetrazol ve benzoilklorür bileşiğinin reaksiyonu

Kuru bir 2 boyunlu reaksiyon balonuna, 0.5 gram 2,6-di(2H-tetrazol-5-yl)piridin (2,3 mmol) ve 1.121 gram 4-bromobenzoil klorür (5,1 mmol) koyuldu. Sistem vakuma alınır, balon azotla doyurulur. Bu işlem 3 kez tekrarlandı. Daha sonra kuru piridinden 20 ml eklenip azot altında 24 saat riflaks edildi. Ele geçen karışım 300 ml hekzanda çöktürüldü. Çökelti süzülüp, piridinden kurtulmak için hekzanla piridin kokusu

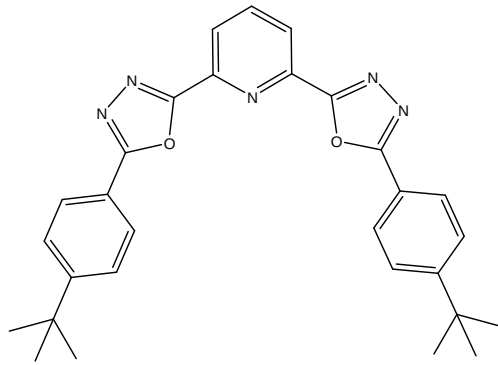
gidene kadar yıkandı ele geçirilen ham ürün 1 M K_2CO_3 çözeltisiyle yıkanıp, 1:1 kloroform:etilasetat çözücüsünden kristallendirildi (Verim: %55).

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada sentezlenen bis-diokzadiazol-piridin bileşikleri, OLED teknolojisinde kullanılmak amacıyla sentezlenmiştir. Yüksek konjugasyona sahip oldukları için floresans ve elektrolüminesans özellikleri oldukça iyidir. Aynı zamanda bu bileşiklerin metal komplekslerinin de çok iyi optik özellikleri olacağı tahmin edilmektedir.

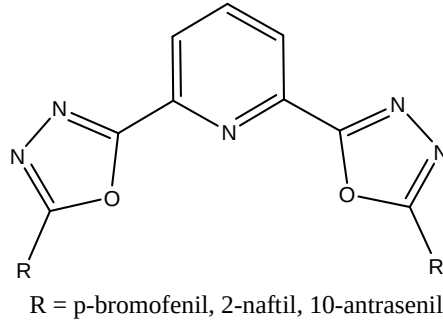
Bu tezde kullanılan sentez yöntemleri daha önce piridin ve türevlerine uygulanmamıştır.

Literatürde daha önce Bryce ve grubu tarafından buna benzer bir malzeme sentezlenmiş ve fotokimyasal özellikleri incelenmiştir. Bu incelemelerde sentezlenen piridin ve okzadiazol temelli organik bileşik emisif tabakada değil, elektron boşluk verici tabakada kullanılmış ve çok iyi sonuçlar elde edilmiştir (Şekil 4.1)[15].



Şekil 4.1 Bryce ve grubu tarafından sentezlenen bis(okzadiazol)-piridin bileşiği

Bu çalışmada sentezlenen bileşikler (Şekil 4.2) daha önce literatürde bilinmemekte olup, malzemelerin emisyon analizleri yapılmış olup, elektrolüminesans özellikleri ölçümleri yurtdışında gerçekleştirilecektir.

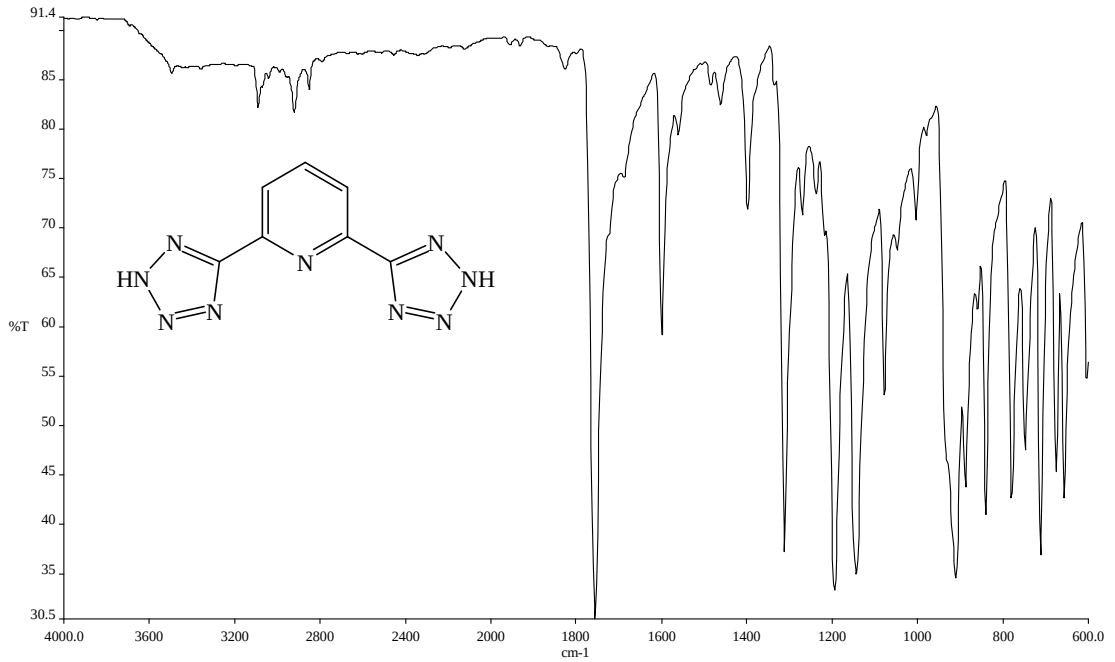


Şekil 4.2 Sentezlenen bis (okzidiazol)-piridin bileşikleri

4.1 Sentezlenen Bileşiklerin Yapı analizleri

4.1.1 2,6-di(2H-tetrazol-5-il)piridinin Yapı Analizi

Literatür prosedürünün modifiye edilmesiyle sentezlenen 2,6-di(2H-tetrazol-5-il)piridin bileşiğinin ciddi çözünürlük sorunu mevcuttur. Sadece piridin çözücüsünde kısmen çözünmektedir. Dolayısıyla, sadece katı halin FT-IR analizi yapılabilmektedir (Şekil 4.3). Sentezlenen bileşiğin TLC kromatogramında, yüksek polaritedeki yürütücü sistemlerinde yürütülerek saf olduğu tespit edilmiştir.



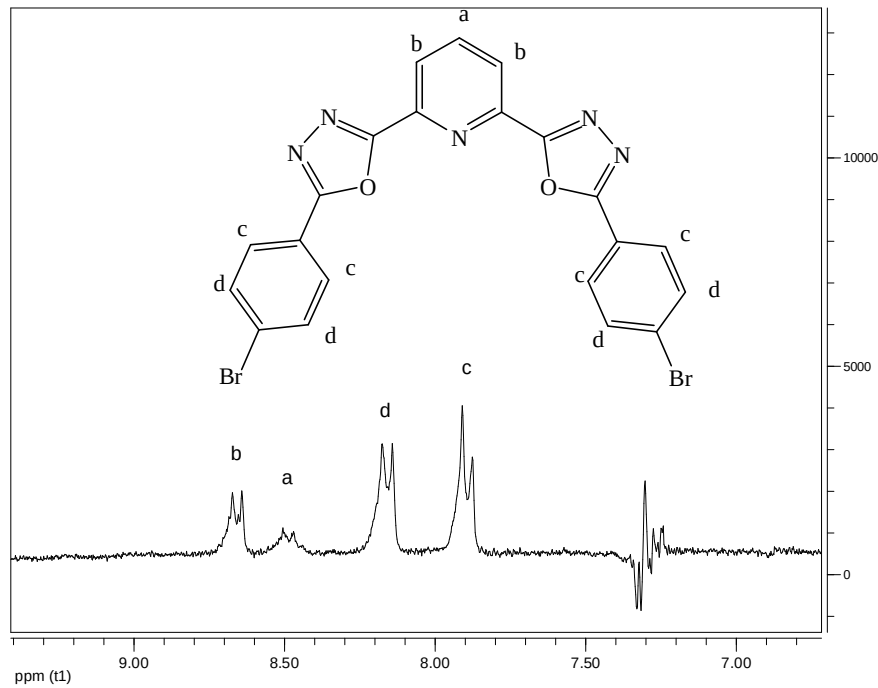
Şekil 4.3 2,6-di(2H-tetrazol-5-il)piridin bileşiğinin FT-IR spektrumu

Elde edilen spektrumlara bakılarak başlangıç maddesi olan piridin-2,6-dikarbonitril bileşiğinin tamamen tükendiğini, 2240-2260 cm^{-1} 'de siyano grubuna ait sinyallerin olmamasından anlamaktayız. 3300-3400 cm^{-1} arasındaki zayıf sinyaller tetrazol halkasındaki N-H titreşim sinyalleri, 650-700 cm^{-1} arasındaki keskin sinyaller ise N-

H gerilme sinyallerini vermektedir. 3000 cm^{-1} 'deki sinyaller aromatik piridin halkası hidrojenlerinin titreşim sinyalleridir. 1600-1700 cm^{-1} arasındaki keskin pikler C=N bağının titreşim sinyalleridir. Belirtilen bu sinyaller ile tetrazol bileşiğinin sentezlendiği ısıtılarak diğer sentez aşamalarına geçilmiştir.

4.1.2 2,6-bis(5-(4-bromofenil)-1,3,4-okzadiazol-2-il)piridinin Yapı Analizi

Sentezlenen 2,6-bis(5-(4-bromofenil)-1,3,4-okzadiazol-2-il)piridin bileşiğinin çözünürlük sorunları bulunmaktadır. Bileşik DMSO, DMF gibi çözücülerde bile çok az çözünmektedir. Bu nedenle ^1H -NMR ile yapı analizi yapmak için DMSO ve kloroformdaki çözünürlük çok az olduğundan yeterli yorum yapılamamış fakat maddenin ancak trifloroasetik asit – kloroform karışımında çözündüğü tespit edilmiş ve ^1H -NMR analizi döteryokloroform ve trifloroasetik asit karışımında alınabilmiştir (Şekil 4.4).



Şekil 4.4 2,6-bis(5-(4-bromofenil)-1,3,4-okzadiazol-2-il)piridin ^1H -NMR spektrumu

Şekil 4.4'te görülen 2,6-bis(5-(4-bromofenil)-1,3,4-okzadiazol-2-il)piridin bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda piridin 4 konumundaki proton 8,5 ppm'de triplet, piridin 3 ve 5 konumlarındaki -b ile gösterilen- iki proton da 8,67 ppm'de dublet sinyal vermiştir. Bu spektrumda da yine TFA içinde ölçüm yapıldığından b protonları, okzadiazol halkasındaki azotların etkisinden dolayı daha yüksek ppm değerlerinde çıkmıştır. Yapıdaki aromatik fenil halkasının protonları ise 7,9 ve 8.1 ppm'de dublet

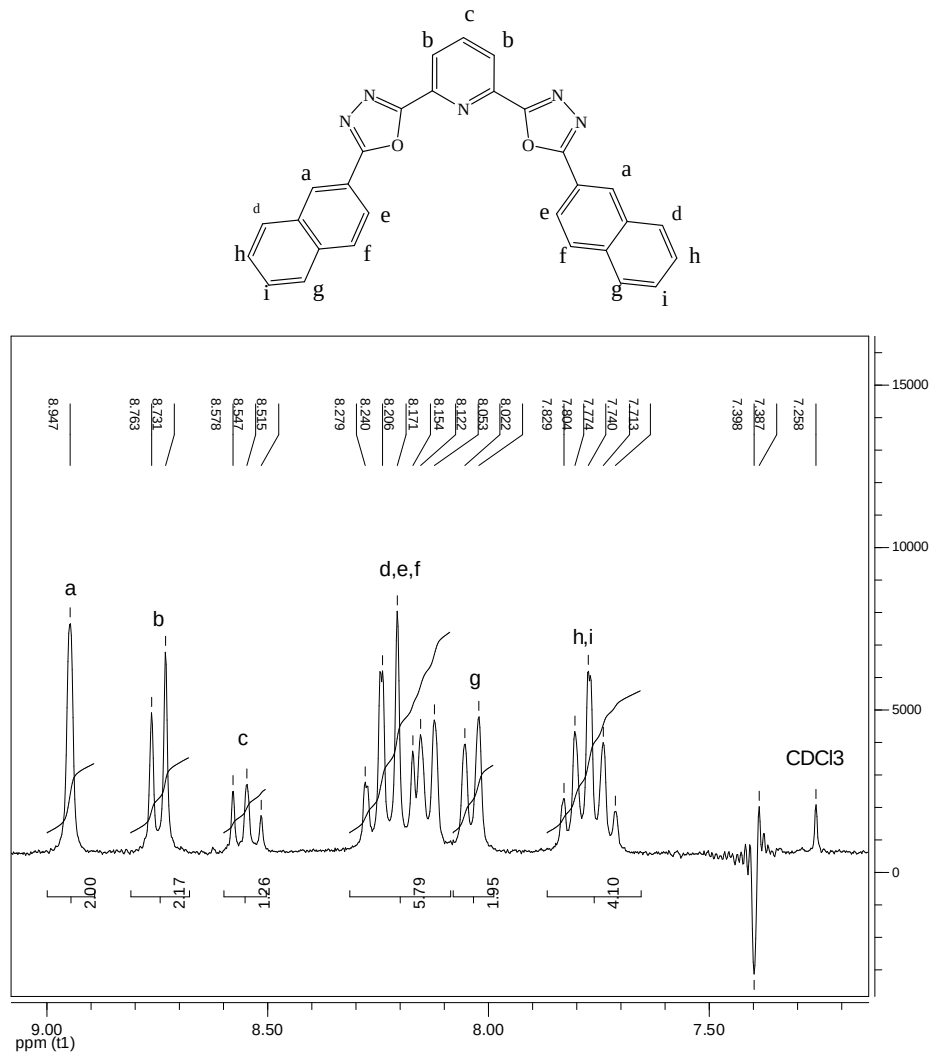
sinyali vermiştir. Spektrumun tam integrasyonu yapıldığında yapıdaki toplam proton sayısı olan 11 proton sayısı doğrulanmıştır.

4.1.3 2,6-bis(5-(naftalen-2-il)-1,3,4-okzadiazol-2-il)piridinin Yapı Analizi

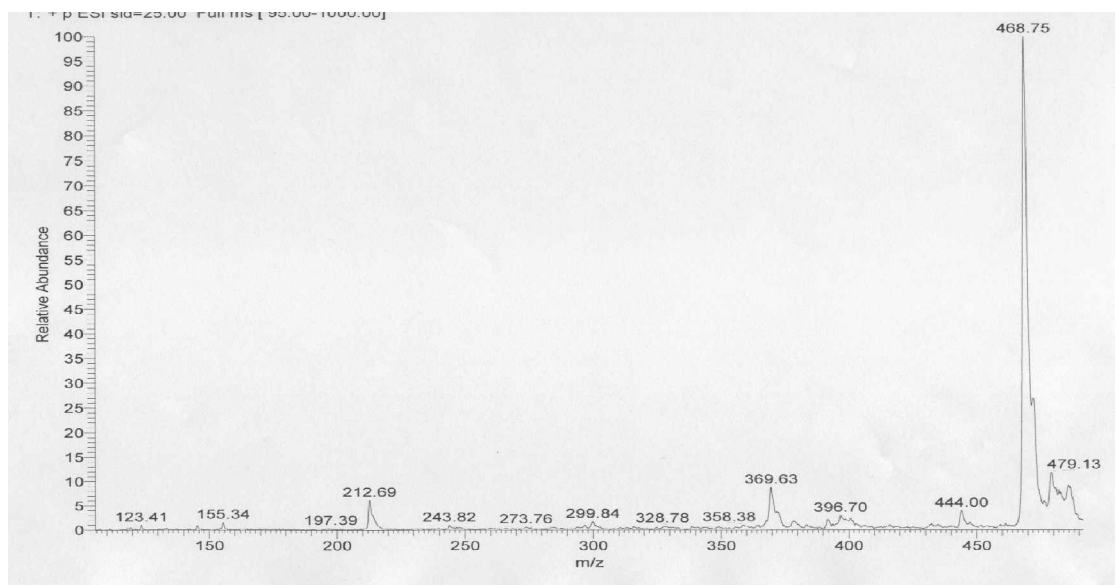
2,6-bis(5-(naftalen-2-il)-1,3,4-okzadiazol-2-il)piridin bileşiğinde de çözünürlük sorunu görülmektedir. DMSO, DMF ve kloroformda çok az çözünmektedir ve yapı analizini $^1\text{H-NMR}$ ile yapmaya yetmemektedir. Bu bileşiği de yine TFA ve kloroform karışımında $^1\text{H-NMR}$ ölçümü yapılmıştır (Şekil 4.5).

Bu spektrumda, normal piridin ve naftalen türevlerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarından bazı farklılıklar gözlenmektedir. Piridin 4 konumundaki c protonu 8,5 ppm'de b protonlarının yarılmasıyla bir triplet verir. Piridin 3 ve 5 konumlarındaki b protonları yapı simetrik olduğu için eşdeğerdir ve 8,7 ppm'de piridin 4 numaralı protonundan etkilenerek dublet verir. Normalde piridin 3 konumundaki protonlar çok daha düşük ppm'lerde çıkmaktadır. Bu yapının NMR analizinde çözücü olarak TFA kullanımdan yapıdaki okzadiazollerde bulunan azot atomlarını protonlanır, yapı yüksek konjugasyondan dolayı rezonansla kararlılık kazanır ve okzadiazolun karbon atomları artı yüklenerek çok elektron çekici duruma gelirler. Bu nedenle protonlanmış azotların yanında bulunan karbon atomlarına komşu hidrojenler daha yüksek ppm'lerde sinyal verirler. Naftalenin 1 konumundaki a protonu 8,9 ppm'de singlet; d,e,f ve g protonları 8,27-8,00 ppm arasında içiçe geçmiş dubletler verirler. h ve i protonları ise birbiri içine geçmiş iki dublet şeklinde bir multipleti 7,8-7,7 ppm aralığında verir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunun integral alanı da hesaplandığında yapının toplam proton sayısı olan 17 bulunur.

Yapının ES^+ MS ve MS-MS analizleri de yapılmıştır. Molekül ağırlığı olan 468 m/e oranı spektrumdan görülmektedir (Şekil 4.6).



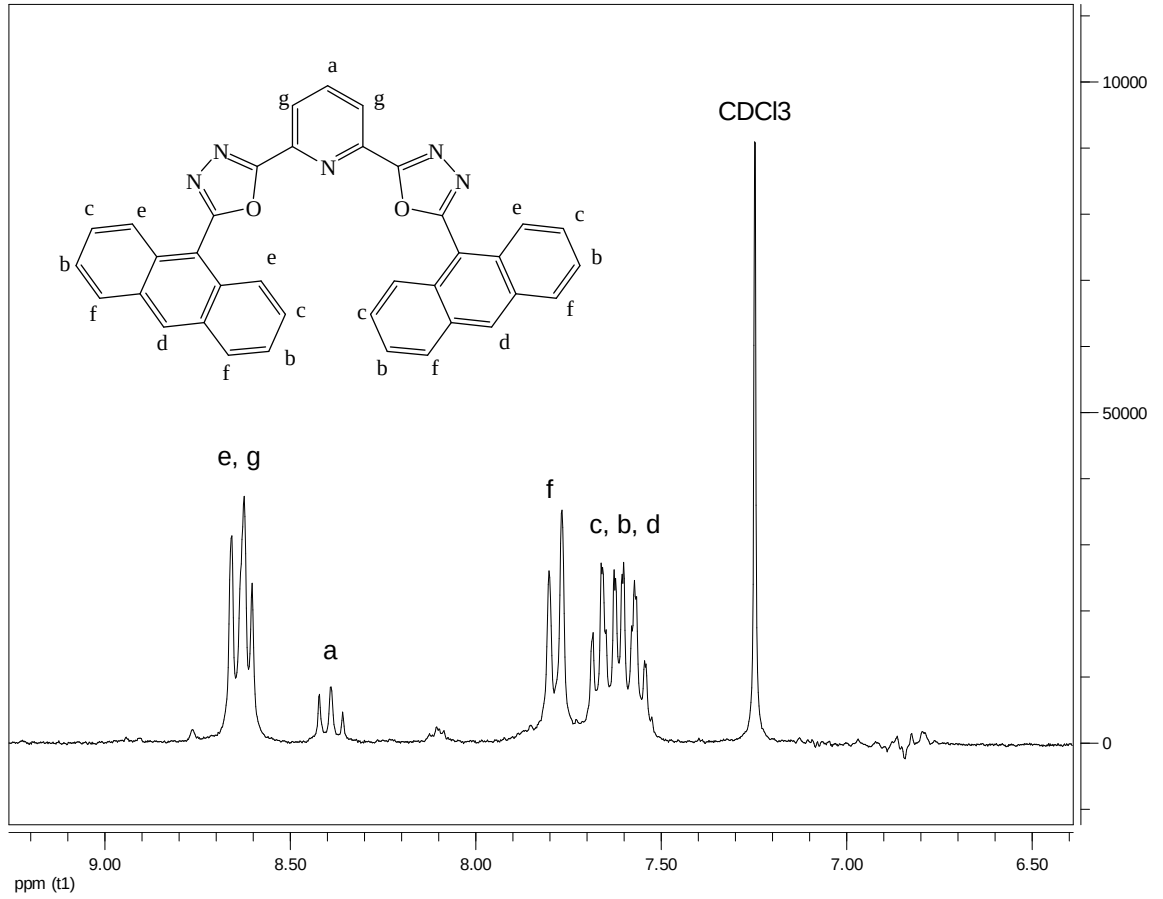
Şekil 4.5 2,6-bis(5-(naftalen-2-il)-1,3,4-okzadiazol-2-il)piridin ^1H -NMR Spektrumu



Şekil 4.6 2,6-bis(5-(naftalen-2-il)-1,3,4-okzadiazol-2-il)piridin ES^+ MS spektrumu

4.1.4 2,6-bis(5-(antrasen-10-il)-1,3,4-okzadiazol-2-il)piridinin Yapı Analizi

2,6-bis(5-(antrasen-10-il)-1,3,4-okzadiazol-2-il)piridinin de diğerleri gibi çözünürlük problemi vardır ve ^1H -NMR analizinde TFA-kloroform karışımı kullanılmıştır (Şekil 4.7). Bu spektrumda a ile gösterilen piridin 4 konumundaki proton 8,4 ppm’de triplet sinyal verir. Piridin 3 ve 5 konumundaki g protonları ve antrasenin 1 ve 8 konumundaki e protonlarının dublet sinyalleri iç içe girmiş halde 8,6-8,7 ppm’de görülür. Antrasenin 4 ve 5 konumundaki f protonları 7,8 ppm’de dublet, ve antrasenin kalan 2, 3, 7 ve 8 pozisyonlarındaki protonlar iç içe girmiş multipletler olarak 7,5-7,7 ppm de görülür. Piridin 4 protonu esas alınarak yapılan integrasyonda yapıdaki toplam 21 proton olduğu doğrulanır.



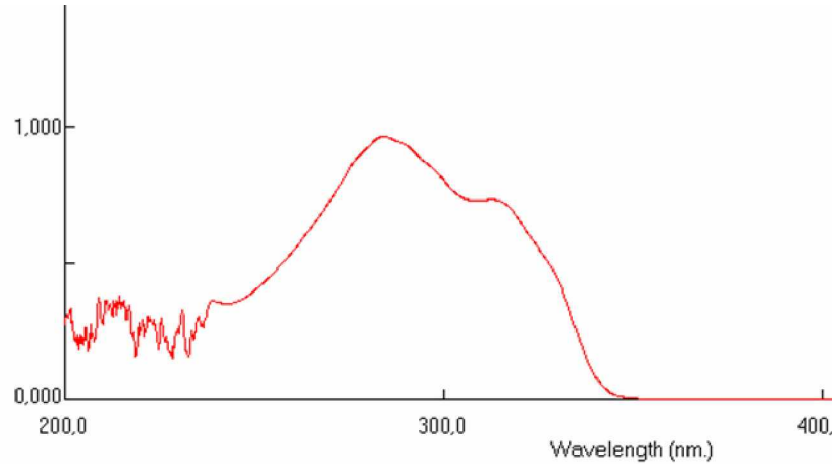
Şekil 4.7 2,6-bis(5-(antrasen-10-il)-1,3,4-okzadiazol-2-il)piridin bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

4.2 Sentezlenen Bileşiklerin Absorpsiyon ve Emisyon Spektrumları

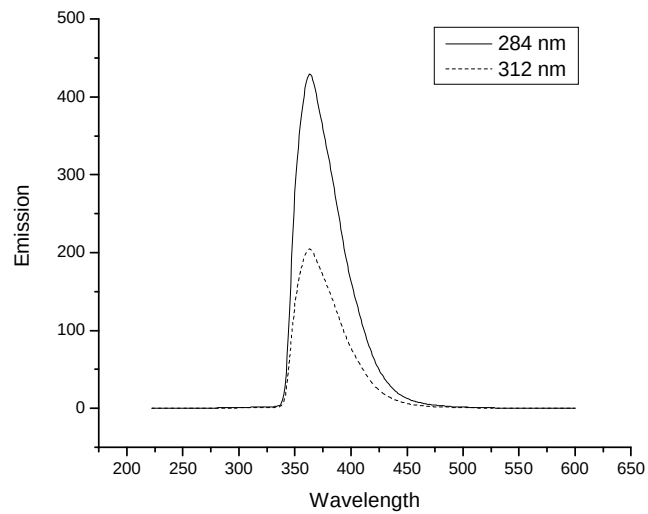
4.2.1 2,6-bis(5-(4-bromofenil)-1,3,4-okzadiazol-2-il)piridinin Absorpsiyon ve Emisyon Spektrumları

2,6-bis(5-(4-bromofenil)-1,3,4-okzadiazol-2-il)piridinin UV-Vis spektrumu, $5,532 \cdot 10^{-5}$ M, kloroformdaki çözeltisinden ölçülmüştür (Şekil 4.8).

Spektrumdan da görüldüğü gibi en çok absorpsiyonu 284 nm dalga boyunda 0,9686 olarak yapmıştır. Buradan hesaplanan ϵ değeri $17508,03 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 'tür. Aynı bileşiğin emisyon spektrumları yine aynı konsantrasyonda, oda sıcaklığında ölçülmüştür. Uyarma dalga boyu olarak UV spektrumunda görülen maksimum noktaları seçilmiştir (Şekil 4.9).



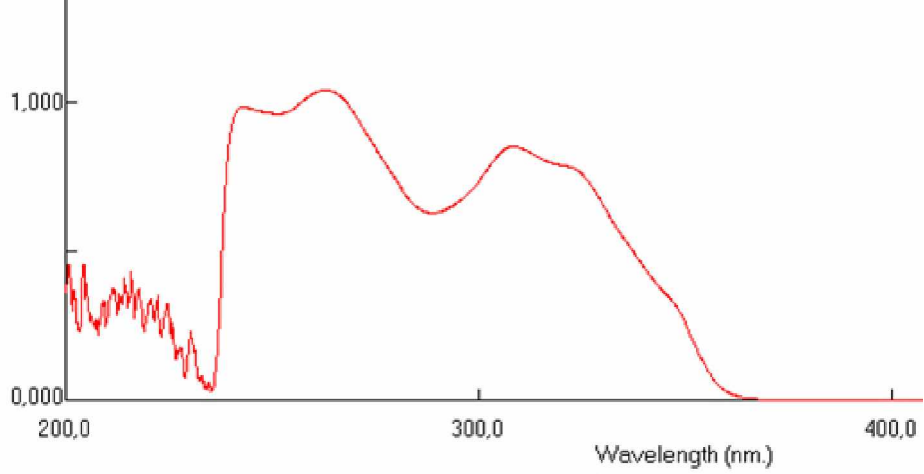
Şekil 4.8 2,6-bis(5-(4-bromofenil)-1,3,4-okzadiazol-2-il)piridinin UV-Vis spektrumu



Şekil 4.9 2,6-bis(5-(4-bromofenil)-1,3,4-okzadiazol-2-il)piridinin floresans spektrumu

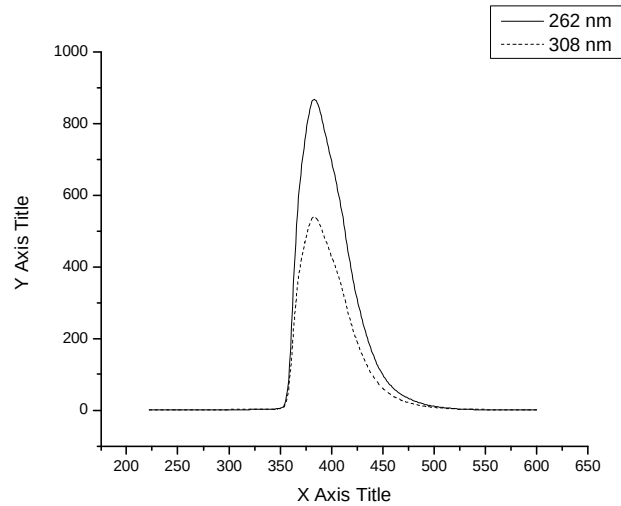
4.2.2 2,6-bis(5-(naftalen-2-il)-1,3,4-okzadiazol-2-il)piridinin Absorpsiyon ve Emisyon Spektrumları

2,6-bis(5-(naftalen-2-il)-1,3,4-okzadiazol-2-il)piridinin absorpsiyon ve emisyon spektrumları $4.741 \cdot 10^{-5}$ M kloroformdaki çözeltisinde, oda sıcaklığında alınmıştır (Şekil 4.10).



Şekil 4.10 2,6-bis(5-(naftalen-2-il)-1,3,4-okzadiazol-2-il)piridinin UV-Vis Absorpsiyonu

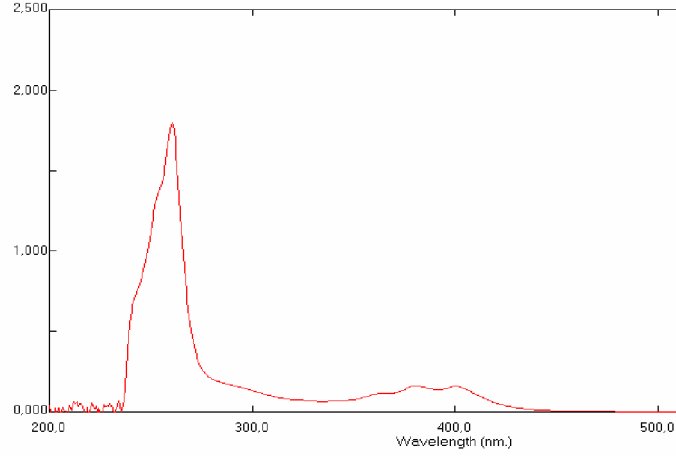
Grafikten de görüleceği gibi 262 nm dalga boyunda 1,0431 absorbans yapmıştır. Bu verilere göre en yüksek absorpsiyonu yaptığı 262 nm dalga boyunda ϵ değeri $2197,805 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ olur.



Şekil 4.11 2,6-bis(5-(naftalen-2-il)-1,3,4-okzadiazol-2-il)piridinin floresans spektrumu

4.2.3 2,6-bis(5-(antrasen-10-il)-1,3,4-okzadiazol-2-il)piridinin Absorpsiyon ve Emisyon Spektrumları

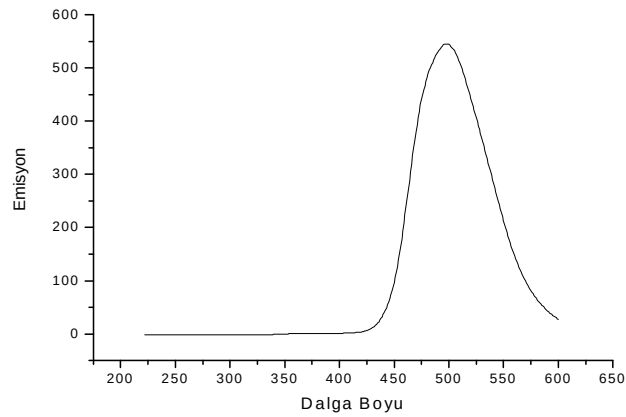
2,6-bis(5-(antrasen-10-il)-1,3,4-okzadiazol-2-il)piridin bileşiğinin UV spektrumu Şekil 4.12’de görülmektedir.



Şekil 4.12 2,6-bis(5-(antrasen-10-il)-1,3,4-okzadiazol-2-il)piridin bileşiğinin UV spektrumu

Şekildeki UV-Vis spektrumu $4,978 \cdot 10^{-5}$ M çözeltide, oda sıcaklığında alınmıştır. Yapı yüksek konjugasyonundan dolayı sentezlenen diğer bileşiklere göre daha yüksek dalga boyunda absorpsiyon yapmaktadır. 380-400 nm arasında 0.16 kadar, 260 nm’de ise 1,79 kadar absorbans yapmaktadır. 260 nm’deki absorpsiyona göre ϵ değeri hesaplandığında $36078,04 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ bulunur.

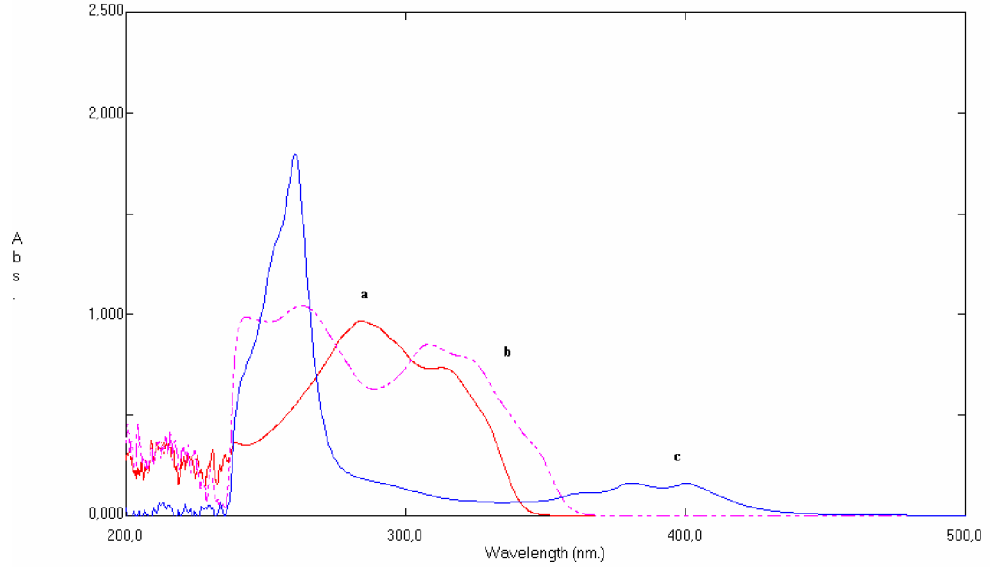
2,6-bis(5-(antrasen-10-il)-1,3,4-okzadiazol-2-il)piridin bileşiğinin 260 nm’de uyarılmış halinin emisyonu Şekil 4.13’de görülmektedir.



Şekil 4.13 2,6-bis(5-(antrasen-10-il)-1,3,4-okzadiazol-2-il)piridin bileşiğinin emisyon spektrumu

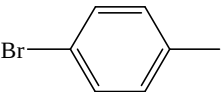
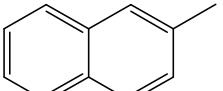
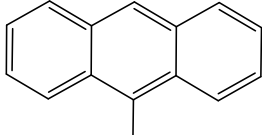
4.2.4 Sentezlenen Bileşiklerin Absorpsiyon ve Emisyon Spektrumlarının Karşılaştırılması

Sentezlenen 4-bromo-fenil, 2-naftil ve antril sübstitüye, üç ana bileşiğin absorpsiyon spektrumlarının karşılaştırılması Şekil 4.14’de verilmiştir. Bu absorpsiyon grafiğinden, -bilindiği gibi- konjugasyonun arttıkça absorplanan dalga boyunun görünür bölgeye kaydığı görülmektedir.



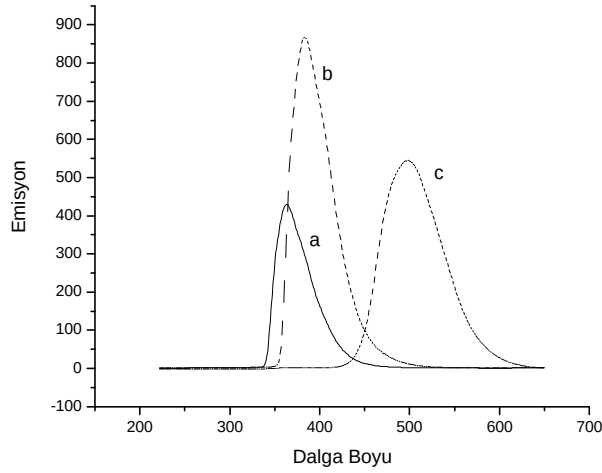
Şekil 4.14 Sentezlenen fenil (a), naftil (b) ve antrasen (c) türevli bileşiklerin UV-Vis spektrumlarının karşılaştırılması

Tablo 4.1 Sentezlenen bileşiklerin spektroskopik dataları

Fonksiyonalite	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$ (M ⁻¹ cm ⁻¹)	λ_{emisyon} (nm)
	284	17508,03	364
	262	21997,80	387
	380	36078,04	498

Sentezlenen 4-bromo-fenil, 2-naftil ve antril sübstitüye, üç ana bileşiğin emisyon spektrumlarının karşılaştırılması Şekil 4.15’te verilmiştir. Bu spektrumlardan hareketle aynı absorpsiyon spektroskopisinde olduğu gibi, konjugasyonun yayılan

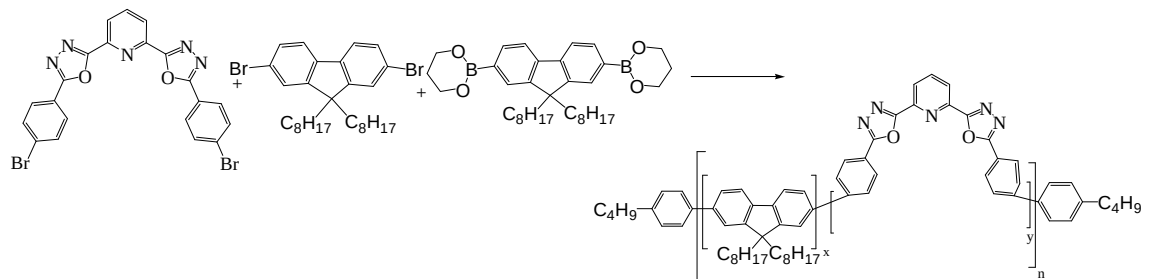
ışığın dalga boyuyla doğru orantılı olduğu görülebilir. 2,6-bis(5-(4-bromofenil)-1,3,4-okzadiazol-2-il)piridin bileşiği 364 nm’de mor, 2,6-bis(5-(naftalen-2-il)-1,3,4-okzadiazol-2-il)piridin bileşiği 387 nm’de mor, 2,6-bis(5-(antrasen-10-il)-1,3,4-okzadiazol-2-il)piridin de 498 nm’de yeşil ışık yaymaktadır (Tablo 4.1). Sentezlenen malzemelerin elektrolüminesans dalga boylarının da bu değerlere yakın olacağı tahmin edilmektedir.



Şekil 4.15 Sentezlenen fenil (a), naftil (b) ve antrasen (c) türevli bileşiklerin emisyon spektrumlarının karşılaştırılması

4.3 Gelecekte Yapılması Tasarlanan Türevlendirmeler ve Polimerizasyonlar

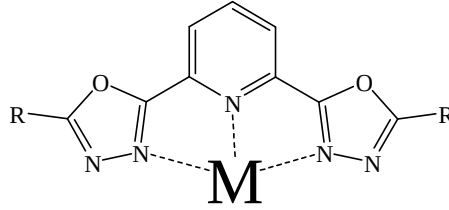
Sentezlenen 2,6-bis(5-(4-bromofenil)-1,3,4-okzadiazol-2-il)piridin bileşiğinin florenle kopolimerizasyonu yapılacaktır. Kopolimerizasyon reaksiyonu yapılırken 2,6-bis(5-(4-bromofenil)-1,3,4-okzadiazol-2-il)piridin bileşiğinin florene göre oranı değiştirilerek (%1, %5, %10, %25 ve %50) polimerizasyonlar Suzuki çapraz bağlanma reaksiyonu ile gerçekleştirilecektir (Şekil 4.16).



Şekil 4.16 2,6-bis(5-(4-bromofenil)-1,3,4-okzadiazol-2-il)piridin – Floren kopolimerizasyonu

Sentezlenecek olan polimerlerden OLED cihazlar hazırlanacak ve elektrolüminesans özellikleri incelenecektir.

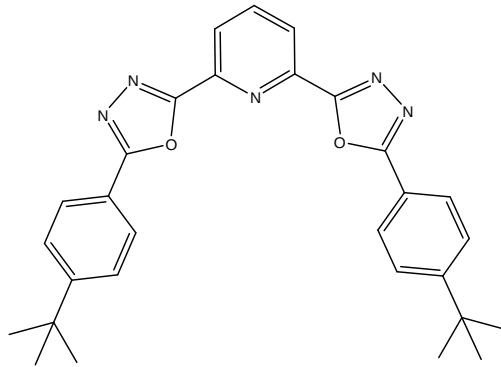
Aynı zamanda sentezlenen yapılarıdaki azot atomlarının metal katyonlarla etkileşerek oluşan metal komplekslerinin özellikleri incelenecektir (Şekil 4.17).



Şekil 4.17 Sentezlenen bis-okzadiazol temelli bileşiklerin tahmin edilen metal kompleks yapısı

4.4 Sonuç

Bu çalışmada, daha önceleri literatürde bulunmayan çeşitli, bis-okzadiazol piridin bileşikleri sentezlenmiştir. Sentezlenen malzemelerin yapı analizleri doğrulanmış ve emisyon-absorpsiyon özellikleri incelenmiştir. Sentezlenen malzemelerin fotofiziksel özellikleri ve OLED cihaz fabrikasyonu, yurtdışında yeterli cihaz olanakları bulunmadığından yurtdışında yapılacaktır. 2002 yılında Bryce ve grubu tarafından yayınlanan makalede 2,6-bis(5-(4-t-butilfenil)-1,3,4-okzadiazol-2-il)piridin (Şekil 4.18) bileşiği sentezlenmiş ve fotofiziksel özellikleri incelenmiştir.



Şekil 4.18 2,6-bis(5-(4-t-butilfenil)-1,3,4-okzadiazol-2-il)piridin bileşiği

Bu çalışmada 2,6-bis(5-(4-t-butilfenil)-1,3,4-okzadiazol-2-il)piridin bileşiğinin çok yüksek kuantum verimi olduğu ve elektron boşluk / transfer katmanı olarak mükemmel işlev gördüğü belirtilmiştir. Bu yayındaki verilerden yola çıkarak, bu çalışmada sentezlenen bis-okzadiazol piridin türevlerinin de aynı mükemmellikte işlev göreceği tahmin edilmektedir. Aynı zamanda sentezlenen malzemelerin

literatürdekilerden daha konjuge olduğu da göz önüne alınacak olursa, sentezlediğimiz malzemelerin sadece elektron boşluk / transfer katmanı olarak değil, emisif tabaka olarak da kullanılabileceği tahmin edilmektedir.

Sentezlenen malzemelerin elektrolüminesans ve kuantum mekaniksel özelliklerine göre OLED cihazlarda kullanım olasılıklarına karar verilecektir. Bu malzemelerle ilgili çalışmalar halen araştırma grubumuz tarafından devam ettirilmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **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.
- [2] **Roncali, J.,** 1992. Conjugated Poly(Thiophenes) - Synthesis, Functionalization, and Applications, *Chemical Reviews*, 92, 4, 711-738.
- [3] **Garnier, F.,** 1999. Organic-based electronics a la carte, *Accounts of Chemical Research*, 32, 3, 209-215.
- [4] **Tang, C.W. and Vanslyke, S.A.,** 1987. Organic Electroluminescent Diodes. *Applied Physics Letters*, 51, 12, 913-915.
- [5] **Saianeck, W. R., Stafstrom, S., and Bredas, J. L.,** 1997. Conjugated Polymer Surfaces and Interfaces: Electronic and Chemical Structure of Interfaces for Polymer Light Emitting Devices, Cambridge Univ. Press, Cambridge, U.K.
- [6] **Bredas, J.L., Cornil, K., Meyers, F., Beljonne, D.,** 1998. Electronic Structure and Optical Response of Highly Conjugated Polymers and Oligomers, in *Handbook of Conducting Polymers*, pp. 1-26, Eds. Skotheim, T.A., Elsenbaumer, R.L., Reynolds, J.R., Marcel Dekker, New York-Basel.
- [7] **Friend, R. H., Greenham, N. C.,** 1998. Electroluminescence in Conjugated Polymers, in *Handbook of Conducting Polymers*, pp. 823-846, Eds. Skotheim, T.A., Elsenbaumer, R.L., Reynolds, J.R., Marcel Dekker, New York-Basel.
- [8] **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.
- [9] **Perepichka, I.F., Perepichka, D.F., Hong, M., Wudl, F.,** 2005. Light Emitting Polythiophenes, *Advanced Materials*, 17, 1-25.
- [10] **Ozturk, T., Ertas, E., and Mert, O.,** 2005. Dithienothiophenes, *Tetrahedron*, 61, 47, 11055-11077.

- [11] **Segura, J.L.**, 1998. The chemistry of electroluminescent organic materials, *Acta Polymer*, 49, 319 – 344.
- [12] **Tavasli, M., Bettington, S., Bryce, M.R., Batsanov, A.S., Monkman, A.P.**, 2005. Practical syntheses of N-hexylcarbazol-2-yl- and -3-yl-boronic acids, their cross-coupled products and a derived tris-cyclometalated (pyridin-2-yl)carbazole iridium(III) complex, *Synthesis-Stuttgart*, 10, 1619-1624.
- [13] **Perepichka, I.I., Perepichka, I.F., Bryce, M. R. and Pallsson, L.O.**, 2005. Dibenzothiophene-S,S-dioxide–fluorene co-oligomers. Stable, highly-efficient blue emitters with improved electron affinity, *Chemical Communications*, 3397–3399.
- [14] **Tavasli, M., Bettington, S., Bryce, M.R., Al-Attar, H.A., Dias, F.B., King, S., Monkman, A.P.**, 2005. Oligo(fluorenyl) pyridine ligands and their tris-cyclometalated iridium(III) complexes: synthesis, photophysical properties and electrophosphorescent devices, *Journal of Materials Chemistry*, 15, 46, 4963-4970.
- [15] **Wang C.S., Jung, G.Y., Hua, Y., Pearson, C., Bryce, M.R., Petty, M.C., Batsanov, A.S., Goeta, A.E., and Howard, J.A.K.**, 2001. An efficient pyridine and oxadiazole containing hole-blocking material for organic light-emitting diodes: Synthesis, crystal structure, and device performance, *Chemistry of Materials*, 13, 4, 1167-1173.
- [16] **Oyston, S., Wang, C.S., Hughes, G., Batsanov, A.S., Perepichka, I.F., Bryce, M.R., Ahn, J.H., Pearson, C., Petty, M.C.**, 2005. New 2,5-diaryl-1,3,4-oxadiazole-fluorene hybrids as electron transporting materials for blended-layer organic light emitting diodes, *Journal of Materials Chemistry*, 15, 1, 194-203.
- [17] **Jiang, X., Register, R.A., Killeen, K.A., Thompson, M.E., Pschenitzka, F., Sturm, J.C.**, 2000. Statistical copolymers with side-chain hole and electron transport groups for single-layer electroluminescent device applications, *Chemistry of Materials* 12, 9, 2542-2549.
- [18] **Rendell, D.**, 1987. Fluorescence and Phosphorescence, Published on behalf of ACOL, Thames Polytechnic, London.
- [19] **Lakowicz, I.R.**, 1986. Principles of Fluorescence Spectroscopy, Plenum Press, New York and London.

- [20] **Ewing, G.W.**, 1985. Instrumental Methods of Chemical Analysis, 5 nd. Ed.,
Mc Graw-Hill Book Comp., New York.
- [21] **Skoog, D.A., West, M.D.**, 1980. Principles of Instrumental Analysis, 2nd. Ed.,
Sounders College, Philadelphia.

ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında İstanbulda doğdu. 1998 yılında Nevzat Ayaz Lisesinden mezun oldu ve aynı yıl İ.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümünü kazandı ve bir yıl İngilizce hazırlık okudu. 2003 yılında kimya bölümünden mezun oldu. 2004 yılında İ.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Organik Kimya Anabilim Dalında araştırma görevlisi oldu. 2005 yılında Prof. Martin R. Bryce'ın davetlisi olarak İngilterede, Durham Üniversitesinde 4 ay ortak araştırma yaptı.