



**T. C.
SIVAS CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BAZI FOSFORESAN
İRİDYUM(III) KOMPLEKSLERİNİN
OPTOELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Sangar Mohammed Mahmood MAHMOOD
(20219209007)**

**Kimya Ana Bilim Dalı
Tez Danışmanı: Doç. Dr. Ayhan ÜNGÖRDÜ**

**SIVAS
EKİM 2024**

Sangar Mohammed Mahmood MAHMOOD'un hazırladığı “**Bazı fosforesan iridyum(III) komplekslerinin optoelektronik özelliklerinin incelenmesi**” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA ANA BİLİM DALI**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı **Doç. Dr. Ayhan ÜNGÖRDÜ**
Sivas Cumhuriyet Üniversitesi

Jüri Üyesi **Prof. Dr. Hülya YEKELER**
Sivas Cumhuriyet Üniversitesi

Jüri Üyesi **Prof. Dr. Emre BİÇER**
Sivas Bilim ve Teknoloji Üniversitesi

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Nevcihan GÜRSOY
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Senatosu'nun 20.08.2014 tarihli ve 7 sayılı kararı ile kabul edilen Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırlanmıştır.

*Bu tez, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (CÜBAP) Komisyonu tarafından **F-2024-709** Nolu proje kapsamında desteklenmiştir.*



Bütün hakları saklıdır.

Kaynak göstermek koşuluyla alıntı ve gönderme yapılabilir.

© Sangar Mohammed Mahmood MAHMOOD, 2024

Çalışma sırasında bana destek olan aileme ve tüm arkadaşlarıma...

ETİK

Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- ✓ Bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- ✓ Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- ✓ Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere, bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu ve atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- ✓ Bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- ✓ Tezin herhangi bir bölümünü, Cumhuriyet Üniversitesi veya bir başka üniversitede, bir başka tez çalışması olarak sunmadığımı; beyan ederim.

02.10.2024

Sangar Mohammed Mahmood MAHMOOD

KATKI BELİRTME VE TEŞEKKÜR

Bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, tezin her aşamasında yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Doç. Dr. Ayhan ÜNGÖRDÜ'ye teşekkür ederim.



ÖZET

BAZI FOSFORESAN İRİDYUM(III) KOMPLEKSLERİNİN OPTOELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Sangar Mohammed Mahmood Mahmood

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ayhan ÜNGÖRDÜ

2024, 56+xiii sayfa

Organik ışık yayan diyot (OLED) yapıları, çeşitli alanlardaki potansiyel uygulamaları nedeniyle kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır. OLED'lerin katmanlarında organik veya metal merkezli organik bileşiklerin kullanıldığı bilinmektedir. OLED malzemeleri içinde iridyum(III) bileşikleri birçok avantajı nedeniyle büyük ilgi görmektedir. Bu tezde, teorik kimyasal yöntemlerle yirmi beş fosforesan iridyum(III) kompleksinin OLED davranışları tahmin edildi. Tüm teorik hesaplamalar Gaussian 16 ve Amsterdam Modeling Suite 2023 programlarında B3LYP hibrit fonksiyoneli ile yapıldı. Gaussian programı kullanılarak yapılan hesaplamalarda metal olmayan atomlar için 6-31G(d) temel seti, iridyum metali için LANL2DZ temel seti tercih edilirken, Amsterdam Modelling Suite programı ile yapılan hesaplamalarda ise tüm atomlar için TZP temel seti kullanıldı. Teorik olarak elde edilen sonuçlardan, Ir6, Ir7, Ir22-Ir25 komplekslerinin anot olarak indiyum kalay oksit bazlı OLED'de boşluk enjeksiyon katmanı malzemeleri için iyi bir aday olarak önerilebileceği görüldü. İncelenen kompleksler içerisinde Ir16 ve Ir17 komplekslerinin elektron taşıma katmanı malzemeleri için en uygun adaylar olduğu, Ir16 kompleksinin ise hem boşluk transfer katmanı hem de ambipolar malzeme olarak kullanılabileceği belirlendi. Ayrıca, Ir4, Ir7, Ir8 ve Ir23 komplekslerinin boşluk engelleyici tabaka bileşikleri olarak tercih edilebileceği öngörüldü. Çalışılan komplekslerin singlet-triplet geçişlerinin analizinden, incelenen tüm Ir(III) komplekslerinin yüksek verimli fosforesan OLED molekülleri olarak kullanılabileceği söylenebilir.

Anahtar kelimeler: İridyum(III) kompleksleri, fosforesans, Marcus teorisi, ISC, OLED.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF OPTOELECTRONIC PROPERTIES OF SOME PHOSPHORESCENT IRIIDIUM(III) COMPLEXES

Sangar Mohammed Mahmood Mahmood

Master of Science Thesis

Department of Chemistry

Supervisor: Doç. Dr. Ayhan ÜNGÖRDÜ

2024, 56+xiii pages

Organic light-emitting diode (OLED) structures have been widely examined because of their potential applications in various fields. It is known that organic or metal-mediated organic compounds are used in the layers of OLEDs. Within OLED materials, iridium(III) compounds have attract much attention owing to their many advantages. In this thesis, we predicted the OLED behaviors of twenty-five phosphorescent iridium(III) complexes by theoretical chemical methods. All theoretical calculations were made with the B3LYP hybrid functional via Gaussian 16 and Amsterdam Modeling Suite 2023 programs. While the 6-31G(d) basis set for non-metal atoms and LANL2DZ basis set for iridium metal was preferred in the computations carried out by using Gaussian program, whereas in the calculations performed with the Amsterdam Modelling Suite program, the TZP basis set was used for all atoms. From the obtained results, it is seen that Ir6, Ir7, Ir22-Ir25 complexes can be proposed as good candidate for hole injection layer materials in OLED based on indium tin oxide as an anode. Within complexes investigated, it has been determined that Ir16 and Ir17 complexes are the most suitable candidates for electron transport layer materials, whereas Ir16 complex can be used as both a hole transfer layer and ambipolar materials. Furthermore, it has been predicted that Ir4, Ir7, Ir8, and Ir23 complexes could be preferred as hole blocking layer molecules. From the analysis of the singlet-triplet transitions of the complexes studied, it could be said that all Ir(III) complexes studied could be used as highly efficient phosphorescent OLED molecules.

Key Words: Iridium(III) complexes, phosphorescence, Marcus theory, ISC, OLED.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	viii
ABSTRACT	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. OLED Cihazlarına Giriş.....	1
1.1.1. OLED cihazların ışık verme prensibine giriş	2
1.1.2. OLED cihazının yapısı	5
1.2. OLED Materyalleri	7
1.2.1. Floresan OLED materyalleri	8
1.2.2. Fosforesan OLED materyalleri.....	11
1.2.3. TADF OLED materyalleri.....	12
1.3. Işık yayma mekanizmasına göre OLED türleri	16
1.3.1. Birinci nesil OLEDler.....	16
1.3.2. İkinci nesil OLEDler	16
1.3.3. Üçüncü nesil OLEDler	16
1.3.4. Yük taşıma/enjeksiyon materyalleri	17
1.3.5. Yük engelleme materyalleri.....	23
1.4. İridyum Kompleksleri	25
1.4.1. Fosforesan iridyum(III) kompleksleri	26
2. YÖNTEM VE TEKNİKLER.....	28
2.1. Yoğunluk Fonksiyonel Teori (DFT) Yöntemi	29
2.2. Temel Setler	30
2.1. Yöntem ve Temel Set Belirleme	31
2.2. Marcus teorisi.....	31
3. BULGULAR ve TARTIŞMA	34
3.1. Moleküler yapı ve sınır moleküler orbitalleri	34
3.2. Reorganizasyon enerjileri ve diğer kuantum kimyasal parametreler.....	42
3.3. TADF ve Fosforesan özellikleri.....	46
4. SONUÇLAR.....	48
KAYNAKLAR.....	49

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 OLED'lerin sınıflandırılması.....	2
Şekil 1.2 Organik elektrolüminesans mekanizması.....	3
Şekil 1.3 a) LED çalışma prensibi. b) Bir foton emisyonu eşliğinde bir elektron-boşluk çiftinin ışımsal rekombinasyonu. c) Işımsal olmayan rekombinasyon.....	4
Şekil 1.4 OLED çalışma prensibi: a) basit bir OLED yapısı. b) bir OLED'in enerji diyagramı.	4
Şekil 1.5 Elektro-üretmiş eksitonların spin durumu.....	5
Şekil 1.6 OLED cihazının tipik yapıları	6
Şekil 1.7 OLED cihaz türleri.	7
Şekil 1.8 OLED gelişiminin ilk aşamasında geliştirilen birkaç floresan materyal.....	9
Şekil 1.9 Bazı tipik dalga boyu ayarlanabilir metal komplekslerinin kimyasal yapıları.13	
Şekil 1.10 Üçüncü nesil organik elektrolüminesans materyaller	15
Şekil 1.11 OLED'lerin emisyon katmanlarında oluşan eksitonlardan ışık emisyonu mekanizması.	17
Şekil 1.12 Çalışılan iridyum(III) komplekslerinin 2D gösterimi.	27
Şekil 3.1 Çalışılan Ir1-Ir12 komplekslerinin optimize edilmiş yapıları.	35
Şekil 3.2 Çalışılan Ir13-Ir25 komplekslerinin optimize edilmiş yapıları.	36
Şekil 3.3 Çalışılan Ir1-Ir3 komplekslerinin HOMO-LUMO dağılımları, enerjileri ve enerji boşlukları	38
Şekil 3.4 Çalışılan Ir4-Ir6 komplekslerinin HOMO-LUMO dağılımları, enerjileri ve enerji boşlukları	38
Şekil 3.5 Çalışılan Ir7-Ir9 komplekslerinin HOMO-LUMO dağılımları, enerjileri ve enerji boşlukları	39
Şekil 3.6 Çalışılan Ir10-Ir12 komplekslerinin HOMO-LUMO dağılımları, enerjileri ve enerji boşlukları	39
Şekil 3.7 Çalışılan Ir13-Ir15 komplekslerinin HOMO-LUMO dağılımları, enerjileri ve enerji boşlukları	40
Şekil 3.8 Çalışılan Ir16-Ir18 komplekslerinin HOMO-LUMO dağılımları, enerjileri ve enerji boşlukları.	40
Şekil 3.9 Çalışılan Ir19-Ir21 komplekslerinin HOMO-LUMO dağılımları, enerjileri ve enerji boşlukları	41
Şekil 3.10 Çalışılan Ir22-Ir25 komplekslerinin HOMO-LUMO dağılımları, enerjileri ve enerji boşlukları	41

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1 Çalışılan Ir(III) kompleksleri için hesaplanan tanımlayıcılar	45
Çizelge 3.2 Oda sıcaklığında incelenen Ir(III) bileşikleri için deneysel ve hesaplanan değerler	47



KISALTMALAR DİZİNİ

LED	: Işık Yayan Diyot
OLED	: Organik Işık Yayan Diyot
HOMO	: En Yüksek Enerjili Dolu Moleküler Orbital
LUMO	: En Düşük Enerjili Boş Moleküler Orbital
ITO	: İndiyum Kalay Oksit
HIL	: Boşluk Enjeksiyon Katmanı
HTL	: Boşluk Taşıyıcı Katmanı
HBL	: Boşluk Bloklayıcı Katman
EIL	: Elektron Enjeksiyon Katmanı
ETL	: Elektron Taşıyıcı Katman
EBL	: Elektron Bloklayıcı Katman
EL	: Yayıcı Katman
TADF	: Termal Gecikmeli Aktif Floresans
DFT	: Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
B3LYP	: Becke-3-parametrelili-Lee-Yang-Parr
IQE	: Dahili Kuantum Verimi
eV	: Elektronvolt
λ_e	: Elektron reorganizasyon enerjisi
λ_h	: Boşluk reorganizasyon enerjisi
ISC	: Sistemler arası geçiş
RISC	: Ters sistemler arası geçiş
TTA	: Triplet-triplet durum yok oluşu
SOC	: Spin-yörünge eşleşmesi
HTM	: Boşluk taşıma malzemesi
ETM	: Elektron taşıma malzemesi

1. GİRİŞ

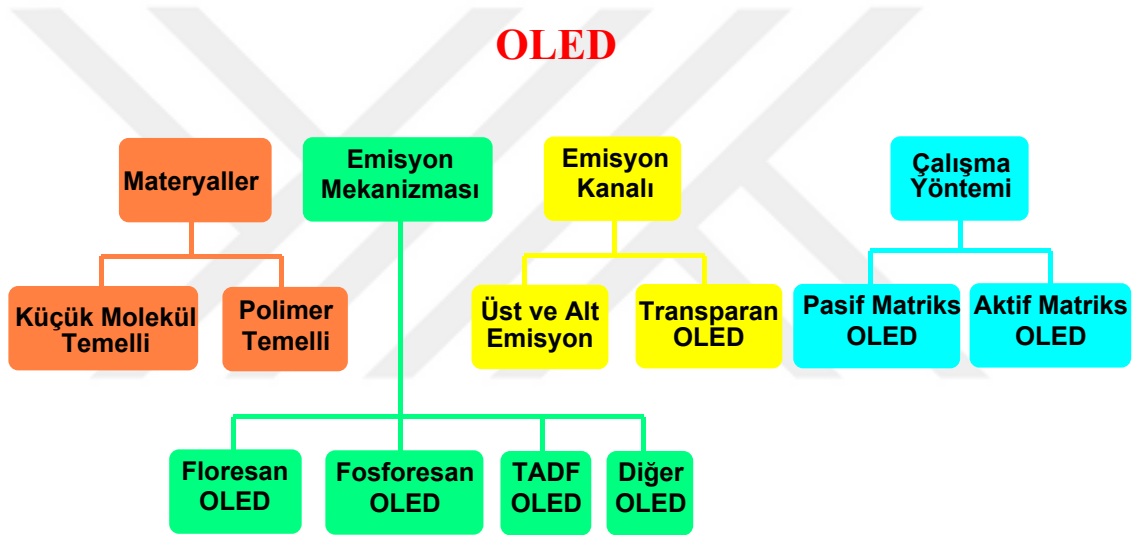
Organik ışık yayan diyotlar (OLED'ler), organik yarı iletkenlerin elektrolüminesansına dayanır; bu, yarı iletken özelliklere sahip organik, tipik olarak polimerik ve küçük moleküler malzemelerin elektrik alanının uyarılması altında ışık yayması olgusunu ifade eder. OLED'ler, düşük çalışma voltajı, yüksek ışık verimliliği, hızlı tepki süresi, aktif ışık yayma, tamamen katı hal, vakumsuz işleme, düşük sıcaklık direnci ve esneklik dahil olmak üzere birçok avantajlı özelliğe sahip esnek alt tabakalara sahip hafif, ultra ince cihazlar haline getirilebilir. Bu avantajlar OLED'lere düz panel ekran, esnek yüzey aydınlatması ve katı hal aydınlatması gibi sektörlerde çok geniş uygulama olanakları sağlamıştır[1].

Cihazın çalışma prensibine göre, organik elektrolüminesan malzemelerin ve cihazların araştırılması öncelikle aşağıdaki birkaç yönü içerir: aktif katman malzemeleri (floresan malzemeler ve fosforesan malzemeler dahil olmak üzere üç ana renk ışık yayan malzeme, kırmızı, yeşil ve mavi), cihaz üretimi için uyumlu malzemeler (boşluk ve elektron enjeksiyonu ve taşıma malzemeleri), arayüz malzemeleri (anot ve katot arayüz modifikasyon malzemeleri), elektrot malzemeleri (ITO elektrotları, metal elektrotlar), cihaz mühendisliği, uygulama teknolojileri (polisilikon TFT, metal oksit TFT, organik TFT, vb.) ve enkapsülasyon teknolojisi (cam alt tabakalar, esnek alt tabakalar vb. için). ışık verimliliği, renk saflığı ve cihaz kararlılığı, organik elektrolüminesan malzemelerin ve cihazların genel performansını değerlendirmek için önemli parametrelerdir[2]. Ticarileştirme açısından, verim ve maliyet iki önemli husustur.

1.1. OLED Cihazlarına Giriş

Bilim ve teknolojinin hızla gelişmesi ve daha rahat bir yaşam tarzı için günlük gereksinimlerin sürekli artmasıyla birlikte elektronik ürünler hızla gelişmiştir. Birçok elektronik ürün arasında, ekran teknolojisi en önemli unsurlardan biridir. Plazma ekran panellerinin geniş ölçekli uygulamasından sonra, araştırmacılar OLED'lerin yeni nesil teknoloji olabileceğini keşfettiler. Önceki ekran malzemeleriyle karşılaştırıldığında OLED malzemeler geniş görüş ağısına, iyi esnekliğe, düşük güç tüketimine, hızlı tepki süresine (onlarca nanosaniye içinde), geniş spektral genişliğe (görünür ışık bölgesinde tam kapsama), “gerçek siyah” renge, kendinden ışıklı özelliklere ve basit hazırlama sürecine sahiptir. Bu da ekran endüstrisinin geniş alan, esneklik, ultra ince ve düşük maliyet gibi gereksinimlerini karşılamalarını sağlar[2].

Uygulama ve sanayileşmeyi tartışmadan önce, ilk olarak OLED'in temel çalışma prensibi ve genel cihaz yapısı tanıtılmalıdır. Bu amaçla, öncelikle OLED alanında kullanılan çeşitli terminolojinin anlamını, yani hangi sıfatların OLED'lerin hangi kategorizasyonunu yansıttığını kavramamız gerekir. İlk olarak, ışık yayan katmanda kullanılan malzemelere göre, OLED'ler küçük molekül temelli ve polimer temelli kategorilere ayrılabilir ve bu malzemelerin farklı ışık yayma mekanizmalarına göre, floresan OLED'ler, fosforesans OLED'ler, TADF OLED'ler vb. olarak daha da ayrılabilirler. İkinci olarak, cihaz yapısı açısından, farklı ışık emisyon kanallarına göre, OLED'ler üst ve alt emisyon OLED'leri ve şeffaf OLED'ler olarak ayrılabilir. Son olarak, çalıştırma yöntemine bağlı olarak OLED'ler pasif matris OLED'ler ve aktif matris OLED'ler olarak ikiye ayrılabilir (Şekil 1.1).



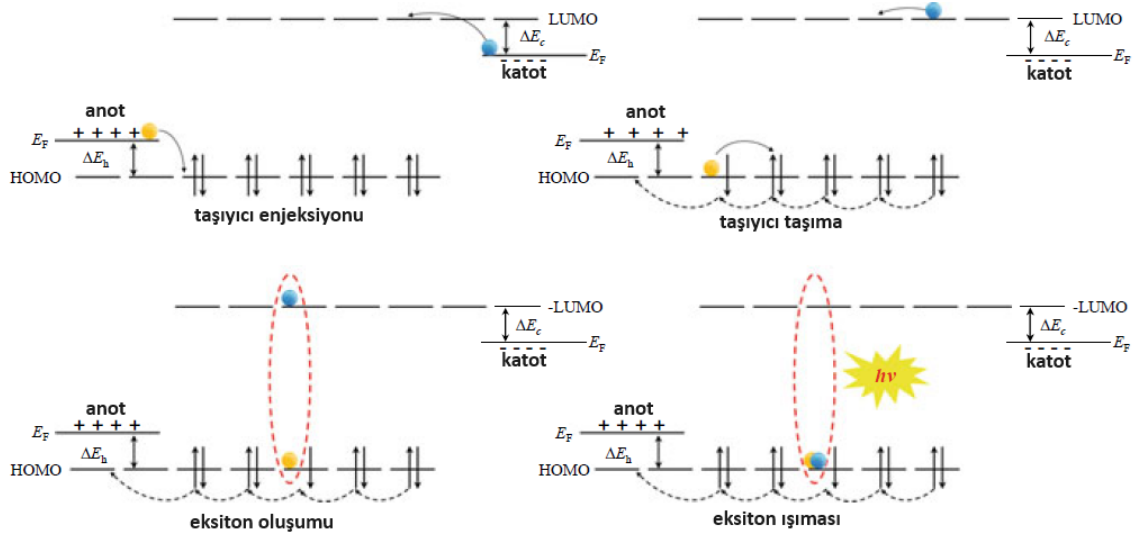
Şekil 1.1 OLED'lerin sınıflandırılması.

1.1.1. OLED cihazların ışık verme prensibine giriş

OLED cihazları, esas olarak harici elektrik alanı tarafından sağlanan voltajın etkisi altında anottan elektronlar ve katottan boşluklar elde eder. Daha sonra elektronlar ve boşluklar, organik aktif katmanda birleşerek bir eksiton oluşturmada önce sırasıyla, bir elektron ve bir boşluk, elektron ve boşluk taşıma katmanlarından geçer. OLED'lerde, eksitonlar son derece kararsızdır ve kısa süre içinde enerjisini serbest bırakır ve elektrolüminesans (EL), bu eksitonların uyarılmış durumdan temel duruma radyatif olarak gevşemesiyle meydana gelir[3].

Araştırmacılar şu anda elektronların ve boşlukların sırasıyla organik moleküllerin HOMO ve LUMO'ları üzerinde hareket ettiği konusunda hemfikirdir; bu da harici voltaj altında

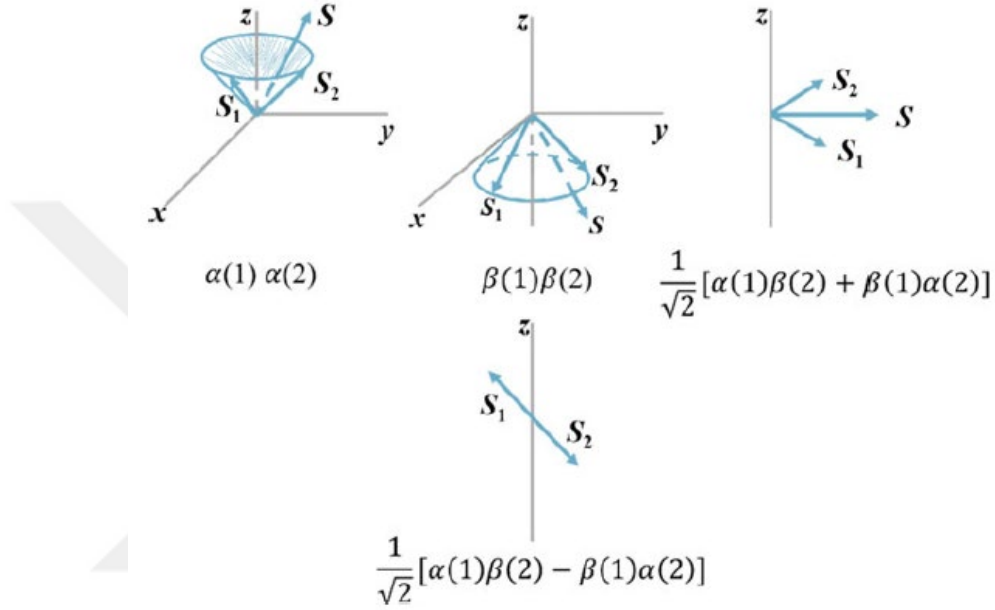
katottan gelen elektronların organik malzemenin LUMO'suna, anottan gelen boşlukların ise organik malzemenin HOMO'suna ulaşacağı anlamına gelmektedir[4]. Elektronlar ve boşluklar rekombinasyon bölgesinde birbirleriyle birleşerek lüminesan moleküllere enerji aktaran son derece kararsız eksitonlar elde edilir. Bu da lüminesan moleküllerin uyarılmış duruma geçmesine yol açar ve son olarak uyarılmış durumdaki lüminesan moleküller orijinal duruma geri yayılır. Bu süreçte lüminesans olgusu meydana gelir. Lüminesan molekülün uyarılmış ve temel halleri arasındaki enerji farkı, fotonun dalga uzunluğunu ve dolayısıyla yayılan ışığın rengini belirler (Şekil 1.2-4).



Şekil 1.2 Organik elektrolüminesans mekanizması.

Elektron ve boşluk aktif katmana girdikten sonra, foton emisyonunu gerçekleştirmenin genellikle iki yolu vardır[5]: Birincisi, iki taşıyıcının doğrudan konak tarafından yakalanması ve ikisi arasındaki rekombinasyondan sonra enerjinin konak molekülüne aktarılması ve onu uyarılmış bir durumda bırakması, bunu konak molekülünden dopant molekülüne enerji aktarımının izlemesi, dopantın uyarılmasına neden olması ve dopantın geçişinin ardından ışık yaymasıdır; diğeri ise iki taşıyıcının konak malzemeden geçmeden dopant malzeme tarafından yakalanması ve ikisinin rekombinasyonunun dopant malzemede gerçekleşmesidir. Bu yolda, ara enerji aktarım süreci atlanır ve enerji doğrudan dopant molekülüne aktarılır, bu da onun uyarılmasına, geçişine ve ışık emisyonuna neden olur.

Eksiton oluşumu sürecinde, elektronlar ve boşluklar α ve β olmak üzere iki olası spin durumuna sahip olduğundan, eksiton için üç triplet durumu da dahil olmak üzere 4 spin durumu vardır. Triplet durumunun $\alpha(1)\alpha(2)$, $\beta(1)\beta(2)$, $1/\sqrt{2} [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]$ ve singlet durumunun $1/\sqrt{2} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$ vektör gösterimleri Şekil 1.5'te gösterilmiştir. Her durum eşit olasılıkla gerçekleştiğinden, teoride elektriksel uyarım altında singlet eksitonların %25'i ve triplet eksitonların %75'i üretilebilir.



Şekil 1.5 Elektro-üretilmiş eksitonların spin durumu[4].

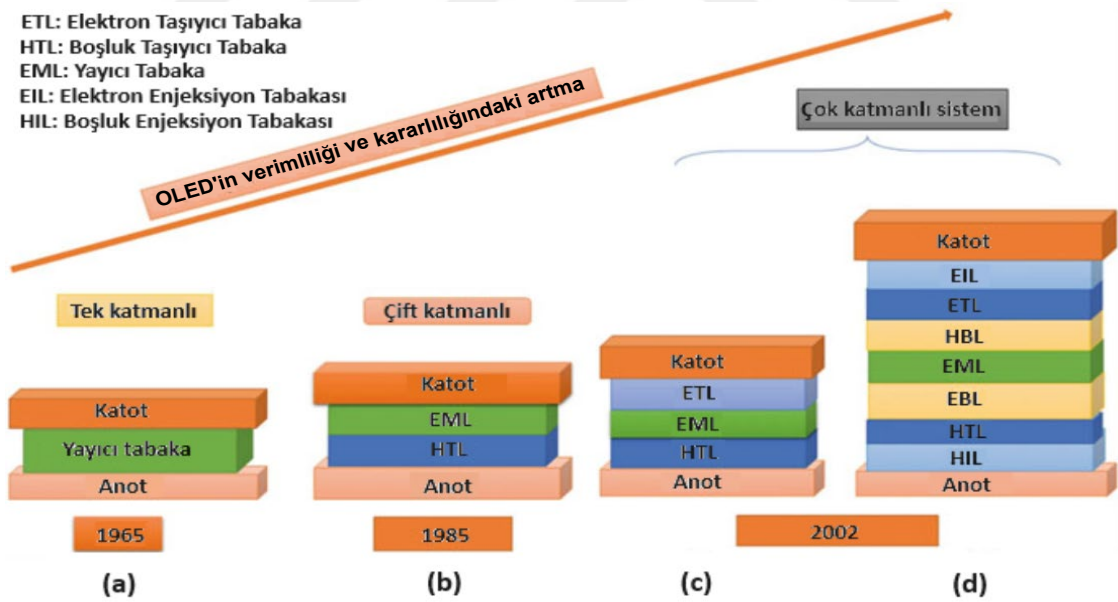
Eksitonun farklı spin durumlarının bir sonucu olarak, OLED tarafından yayılan ışık floresans ve fosforesans olarak ikiye ayrılır. Singlet durumdaki eksitonların enerjisiyle yayılan ışık floresan, singlet ve triplet durumdaki eksitonların enerjisiyle aynı anda yayılan ışık ise fosforesandır. Eksitonların oluşturduğu singlet ve triplet durumların sayısı 1:3 gibi sabit bir orana sahip olduğundan, teorik bir bakış açısıyla, sadece singlet eksitonları kullanan floresan cihazların iç kuantum verimliliği %25 iken, fosforesans yayan cihazların iç kuantum verimliliği maksimum %100'dür[7].

1.1.2. OLED cihazının yapısı

En basit OLED cihazı, ilk olarak Pope tarafından önerilen tek katmanlı bir cihazdır ve yapısı Şekil 1.6'a da gösterilmiştir: Katot ve anot arasına tek katmanlı bir organik tabaka yerleştirilmiştir. Bu yapı çoğunlukla OLED gelişiminin ilk aşamalarında kullanılmıştır. Bu yapıda sadece tek bir organik madde katmanı olduğundan, cihazda çeşitli işlevleri

gerçekleştirmek için organik malzeme(ler)in aynı anda çeşitli mükemmel özelliklere sahip olması gerekir ki, bu genellikle mümkün değildir. Örneğin, taşıyıcıların taşınması genellikle tek yönlü olmaktadır, bu nedenle dengeli yük taşınması elde etmek neredeyse imkansızdır. Bu nedenle, tek yönlü cihazlar günümüzde yalnızca malzeme test yapısı olarak kullanılmaktadır. Daha verimli cihazlar, katot ve anot arasına sıkıştırılmış iki veya daha fazla katmandan oluşur.

İlk çift katmanlı OLED cihazı 1987 yılında rapor edilmiştir[8]. Bu, tek katmanlı cihazların getirdiği sınırlamaları büyük ölçüde ele almış, lüminesansı ve dolayısıyla ekran performansını geliştirmiştir. Bu yapı Şekil 1.6'da (b) ve (c)'de gösterilmektedir. Daha dengeli yük taşınımı elde etmek için, tek katmanlı bir cihaz temelinde işlevsel bir katman olarak başka bir organik malzeme eklenir. Organik fonksiyonel katmanlar, malzemelerin yük taşıma özelliklerine göre boşluk tipi ve elektron tipi olarak ikiye ayrılır. Örneğin, Şekil 1.6b'de ışık yayan malzemenin kendisi boşlukları etkili bir şekilde taşıyabilir. Bu nedenle elektronları taşıyabilen başka bir organik işlevsel katmana ihtiyaç duyarken, Şekil 1.6c'deki yapı bunun tam tersi olup bir boşluk taşıma katmanı içerir.

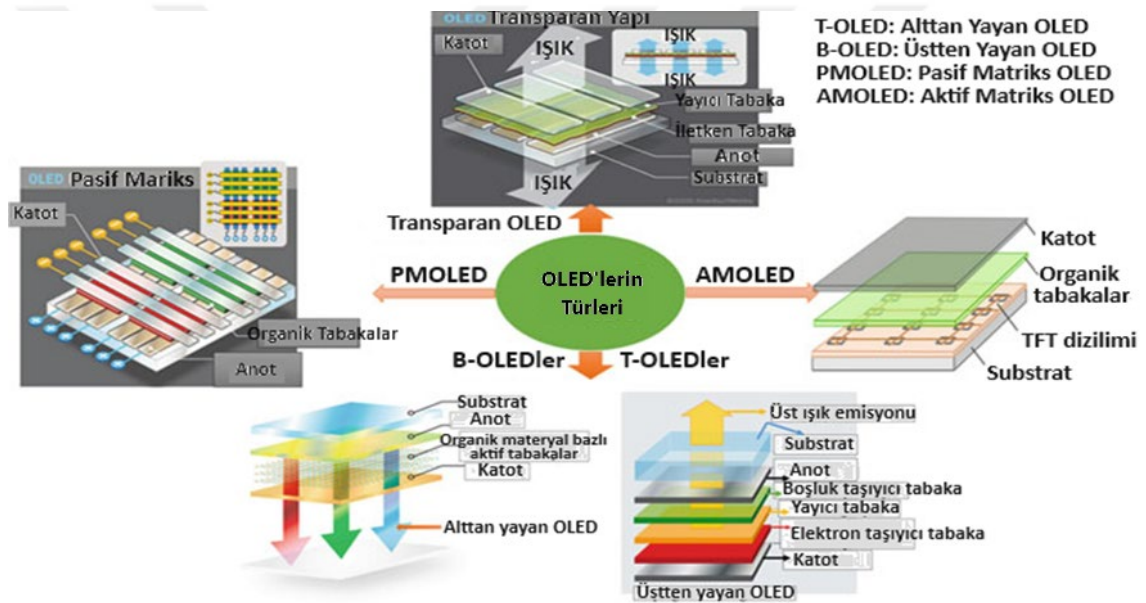


Şekil 1.6 OLED cihazının tipik yapıları[9].

Araştırmacılar çok katmanlı yapıların araştırılmasında giderek daha derinlemesine çalışmışlardır. Şekil 1.6c, bir boşluk taşıma katmanı (HTL), bir yayıcı katman (EL) ve bir elektron taşıma katmanından (ETL) oluşan üç katmanlı bir cihaz yapısını göstermektedir. Araştırmaların derinleşmesiyle birlikte, araştırmacılar cihazı yapmak için farklı

özelliklere sahip daha fazla organik fonksiyonel katman kullanmışlardır. Böyle çok katmanlı bir yapıda, her organik işlevsel katman kendi özelliklerine göre daha arıtılmış bir işleve sahiptir. Bu katmanların ortak çalışması, yük taşıyıcılarının rekombinasyon aralığını etkili bir şekilde sınırlayabilir. Sonuç olarak, rekombinasyon olasılığı büyük ölçüde artar ve cihazın performansı iyileştirilir[10]. Şekil 1.6'da çok katmanlı OLED cihazının yapısı gösterilmektedir. Bu çok katmanlı yapı, günümüzde verimli OLED cihazları yapmak için en yaygın kullanılan yapıdır.

OLED'in yapısı, çalışma tekniği ve emisyon kanalına göre de sınıflandırılabilir. Şekil 1.7'de gösterildiği gibi, bu sınıflandırma koşulları altında OLED cihazlarının tipik mimarileri gösterilmektedir.



Şekil 1.7 OLED cihaz türleri[9].

1.2. OLED Materyalleri

OLED'lerin hazırlanması ve optimizasyonunda, yayıcı sistemi tutan yayıcı katmanın mantıklı tasarımı, OLED cihazlarında yüksek verimliliği gerçekleştirmenin anahtarıdır. Bu nedenle, ışıldayan malzemenin seçimi çok önemlidir ve özellikleri cihazın performansını belirlemede en önemli faktörlerden biridir. 30 yılı aşkın süredir devam eden derinlemesine araştırmaların ardından çeşitli elektrolüminesan malzemeler geliştirilmiş ve OLED cihazların performansı önemli ölçüde iyileştirilmiştir. Tam renkli ekran için gerekli olan üç ana renk olan kırmızı, yeşil ve mavi arasında yeşil OLED en iyi ışık verimliliğini göstermiştir. Sürekli araştırmalarla, kırmızı ışık malzemelerinin ve

cihazlarının türleri ve miktarları büyük ölçüde geliştirilmiş ve böylece kırmızı ışık cihazlarının verimliliği büyük ölçüde artmıştır. Buna karşılık, mavi ışık malzemeleri, kırmızı ve yeşil ışık malzemelerine kıyasla elde edilmesi daha zor olan büyük bant boşluklarına sahiptir. Alken, alkin ve floren gibi yaygın konjugatlar, sınırlı derecede kendi kendine konjugasyon nedeniyle genellikle mavi-mor bölgede yer alır ve spektrumu mavi ışık bölgesini kırmızıya kaydırmak için diğer konjuge birimlerle bağlanmalıdır. Yeni mavi ışık malzemelerinin düz panel ekranlar ve diğer ürünler için uygulanabilir hale getirilmesi için kararlılık, renk saflığı ve kuantum verimliliği gibi zorlukların da ele alınması gerekmektedir. Bu nedenle, mavi ışık OLED cihazlarının performansının iyileştirilmesi için çok alan vardır ve mavi malzemeler üzerine yapılan araştırmalar en aktif araştırma alanlarından biridir.

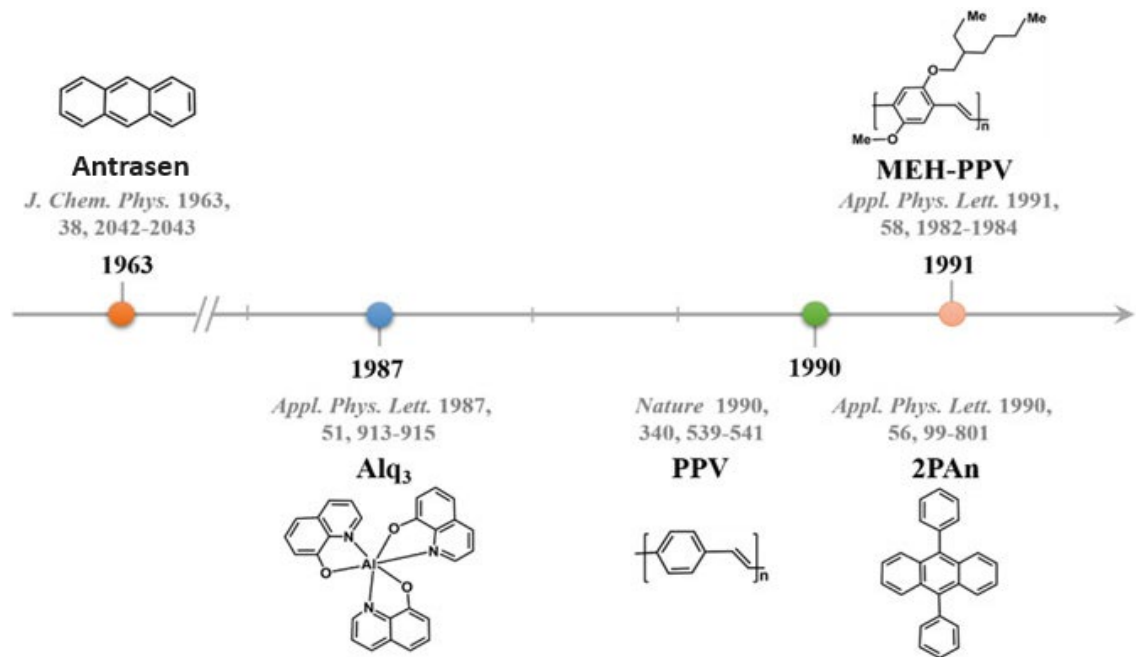
1.2.1. Floresan OLED materyalleri

1963 yılında Pope ve arkadaşları, tek kristal antrasende elektrolüminesans gözlemlemişlerdir[11]. Onlar, ilk olarak süblimasyon ve çözelti yöntemleri ile 10-20 m kalınlığında antrasen tek kristalleri hazırladılar. Gümüş macun (epoksi reçine bazlı) elektrotlar kullanarak, yaklaşık 400 V DC voltajda antrasen tek kristalleri tarafından elektrolüminesansın ilk kez gerçekleştirilmesi sağlanmıştır. Bilindiği gibi, organik ve inorganik elektronik malzemeler arasındaki temel bir fark, yükün kristalize inorganik yarı iletkenlerdeki daha delokalize enerji bantlarının aksine organik malzemelerdeki lokalize durumlar arasında atlama yoluyla taşınmasıdır. Bu, organik maddenin yük-taşıyıcı hareketliliğinin ve dolayısıyla iletkenliğinin önemli ölçüde daha düşük olmasına neden olur ve Pope ve arkadaşlarının emisyon oluşturmak için 400 V kullanmak zorunda kalmalarının ana nedenidir. Bununla birlikte, organik maddelerin doğası gereği daha düşük yük taşıyıcı hareketliliği, araştırmacıların organik madde temelli sistemlerde büyüleyici ışık yayan olguları araştırmasını engellememiştir.

Piper ve arkadaşları, parlaklık ve voltaj arasındaki ilişkiyi analiz ederek bu olguyu açıklamak için ilk kez hızlanma-çarpışma uyarma mekanizmasını tanıtmış ve taşıyıcıların önce antrasen kristalleri içinde üretildiğini, elektrik alan tarafından hızlandırıldığını, elektron-boşluk çiftleri oluşturmak için yüksek kinetik enerjiye sahip birbirleriyle çarpıştığını ve son olarak elektron-boşluk çiftlerinin yeniden birleşerek ışık yaydığını öne sürmüştür[11, 12].

Tang ve arkadaşları, ilk kez 1987 yılında çift katmanlı organik ince filmde yapılmış yeşil bir elektrominesans cihazı rapor ettiklerinde bir atılım gerçekleşti[8]. Cihazda anot olarak indiyum kalay oksit (ITO) kullanıldı ve boşluk taşıma katmanı olarak kullanılan anot üzerinde sadece 75 nm kalınlığında amorf iğne deliği içermeyen aromatik diamin ince film tabakası buharlaştırıldı. Ardından, elektron taşıma katmanı ve ışık yayan katman olarak kullanılan aromatik diamin film üzerine sadece 60 nm kalınlığında 8-hidroksikinolin alüminyum (Alq₃) film buharlaştırıldı. Katot olarak bir magnezyum-gümüş alaşımı kullanıldı. Bu çift katmanlı film yapısı, çalışma voltajını başarıyla 5,5 V'a düşürdü. Harici kuantum verimliliği %1,0 ve yüksek radyatif lüminesans (>1000 cd m⁻²), 550 nm dalga boyunda elde edildi. Bu gelişme, organik malzemeleri ekranlar için gerçekçi bir aday haline getirdi ve OLED'lerde hızlı bir araştırma artışını başlattı. O zamandan beri OLED teknolojisinin araştırılması ve geliştirilmesi hem akademide hem de endüstride sürekli olarak gelişti.

Mavi ışık emisyonu için, ilk keşifler esas olarak antrasen türevlerine dayanıyordu. Bu malzemeler tipik olarak mükemmel yük taşıma özellikleri, geniş bant aralığı, iyi kimyasal ve termal kararlılık sergilemektedir[13]. Emisyon rengi, 9- veya 10- pozisyonuna hacimli sübstituentler eklenerek maviden koyu maviye değiştirilir. Floresan yayıcıya dayalı katkısız bir cihaz için %2,82'lik bir EQE, 452 nm'lik bir emisyon dalga boyu ve CIE koordinatları (0,71, 0,21) olan 2PAn Şekil 1.8'de gösterilmiştir[14].



Şekil 1.8 OLED gelişiminin ilk aşamasında geliştirilen birkaç floresan materyal.

Organik küçük moleküllere ek olarak, konjuge polimerik malzemeler de yük taşıma ve kuantum verimliliğini artırma beklentisiyle kullanılmıştır. 1990 yılında Burroughes ve arkadaşları, yayıcı malzeme olarak poliparafenilen vinilen (PPV) kullanmış ve yaklaşık 14 V DC voltajda %0,05 kuantum verimliliği ile sarı-yeşil ışık emisyonu elde etmiştir[15]. PPV, elektrolüminesan cihazların hazırlanmasında lüminesan malzeme olarak kullanıldığı bildirilen ilk polimerdir. PPV aynı zamanda en çok çalışılan, yaygın ve yoğun olarak incelenen polimerdir ve heterojen polimer elektrolüminesan malzemeler olarak umut verici olarak kabul edilir. Klasik PPV malzemeleri çözünmez ve erimezdır. Bu da ışık yayan cihazların gereksinimlerini karşılayamaz. Kimyasal ve fiziksel modifikasyonlar yoluyla farklı yapı ve özelliklere sahip PPV'lerin tasarımı ve sentezi daha sonra popüler hale gelmiştir. Örneğin, ünlü bir PPV türevi olan poli-2-metoksi-5-(2'-etilheksiloksi)-1,4-fenilen (MEH-PPV), 1991 yılında Braun ve arkadaşları, tarafından 3 V AC voltajında turuncu-sarı ışık yayan bir OLED cihazı yapmak için rapor edilmiştir[16]. 1992 yılında Gustafsson ve arkadaşları, esnek ve bükülebilir bir OLED cihazı hazırlamak için esnek bir alt tabaka olarak polietilen tereftalat (PET) ve boşluk enjekte eden şeffaf elektrot olarak katkılı polianilin (PANI), ışık yayan katman olarak MEH-PPV ve elektron enjeksiyon elektrodu olarak kalsiyum kullandılar[17]. 2-3 V gerilim altında, turuncu-sarı ışık gözlemlendi ve EQE yaklaşık %1,0 idi. Bu, OLED'lerin esnek cihazlar yapma kabiliyetini göstermiştir. Bu da OLED'lerin uygulanması için yeni bir alana işaret etmektedir.

Bu zaman diliminde (1980'lerin sonundan 1990'ların başına kadar) elde edilen sonuçlar bu alanı bir araştırma merkezi haline getirmiştir. Yeni yayıcı materyal ve cihazların araştırılmasında, küçük molekül ve polimer malzeme ve cihazların keşfi uluslararası arenada çok aktif bir alan haline gelmiş ve 1992 yılında Amerika Birleşik Devletleri tarafından kimyadaki en iyi on başarıdan biri olarak değerlendirilmiştir. Birçok akademik kurum ve uluslararası üne sahip bazı elektronik ve kimya şirketleri bu alandaki araştırmalara yatırım yapmıştır.

1994 yılında Kido ve arkadaşları, ilk olarak beyaz ışık yayan bir organik elektrolüminesan cihazı rapor etmişlerdir[18]. Onlar, boşluk taşıma katmanını ve aynı zamanda yayıcıyı yapmak için poli-N-vinilkarbazol (PVK) ince filmlerde mavi, yeşil ve turuncu floresan boya karıştırdılar. Boşluk engelleyici katman olarak 1,2,4-triazol türevi (TAZ) ve elektron taşıma katmanı olarak Alq3 kullandılar. Cihaz, cam/ITO/PVK/TAZ/Alq3/Mg:Ag'den oluşan çok katmanlı bir yapıya sahipti ve 14 V'luk bir çalışma voltajı altında

geniş bir görünür ışık bölgesini kapsayan beyaz ışık emisyonu ve 3400 cd m^{-2} 'ye kadar parlaklık üretti. Bu yüksek parlaklıktaki beyaz ışık emisyonu, tek bir ışık yayan katman oluşturmak için polimer filmin çeşitli renklerde floresan bileşiklerle katkılanmasıyla elde edildi. Bu sonuç OLED'lerin ticari aydınlatma alanındaki uygulamalarına ışık tutmuş ve OLED'lerin daha da geliştirilmesini önemli ölçüde teşvik etmiştir.

1.2.2. Fosforesan OLED materyalleri

İlk aşamada incelenen ışıldayan malzemelerin tümü floresan malzemelerdir. Işık yaymak için yalnızca singlet eksitonlar kullanılabildiğinden, teorik maksimum iç kuantum verimliliği yalnızca %25 iken, triplet eksitonların %75'i radyatif olmayan geçişler yoluyla enerjilerini kaybetmiştir. Buna dayanarak, araştırmacılar triplet eksitonlardan nasıl yararlanılacağını ve eksitonların kullanım oranının nasıl artırılacağını incelemeye başladılar. O zamandan beri, OLED'ler fosforesans dönemine girmiştir.

1996 yılında Hoshino ve arkadaşları, inert poli-metil metakrilat (PMMA) filmine benzofenon (BP) katkılmış ve elektrolüminesans spektrumunun benzofenonun fosforesans spektrumu ile aynı olduğunu bulmuşlardır[19]. Bu da ışık yayanın benzofenondaki triplet eksitonlar olduğunu göstermiştir. Ancak, triplet eksitonların kaynağı belirlenemediği için yaygın bir ilgi görmemişti. 1998 yılına gelindiğinde Ma ve arkadaşları, ağır metal atomu osmiyum(II) içeren kompleksleri PVK ince filmine dahil ederek yayıcıyı oluşturmuş, elektron taşıma katmanı olarak 2-(4-bifenil)-5-(4-tert-butilfenil)-1,3,4-oksadiazol (PBD) kullanmış ve ITO/Os:PVK/PBD/Al yapısına sahip bir OLED cihazı yapmışlardır[20]. Kırmızı elektrolüminesans, 10 V DC voltajında gözlemlenmiştir. Elektrolüminesans verimliliği %1'den az olmasına rağmen, deneyler yüksek triplet elektrolüminesans verimliliğine sahip geçiş metal malzemelerinin organik elektrolüminesans cihazların ışık yayan katmanını yapmak için kullanılabileceğini kanıtlamıştır. Böylece ağır metal, fosforesan elektrolüminesans cihazlar için bir emsal oluşturmuş ve elektrolüminesans verimliliğini artırmak için yeni bir yol açmıştır. Aynı yıl, Baldo ve arkadaşları, platin oktaetilporfirin (PtOEP) katkılı Alq3 kullanarak elektrofosforesan bir cihazı başarıyla imal etmiştir[21]. PtOEP katkılama konsantrasyonu %6 olduğunda, EQE %4'e ulaştı ki bu o zamanki kırmızı floresan organik elektrolüminesans cihazlardan çok daha yüksekti. Bir yıl sonra Baldo ve arkadaşları, tris(2-fenilpiridin)(Ir(ppy)3) (CBP) ile katkılanmış 4,4'-N,N'-dikarbazol bifenil kullanmış, maksimum %8,0 EQE ve 100000 cd m^{-2} tepe parlaklığı elde eden yeşil bir

elektrofosforesan cihaz yapmışlardır[22]. 2001 yılında Evrensel Ekran Şirketi (Universal Display Corporation) ile Baldo ve arkadaşları, mavi fosforesan organik elektrolüminesans cihazı (FIrpic) bildirmişlerdir[23]. İridyum kompleksinin triplet eksitonlarının enerjisini artırmak için 2-fenilpiridin ligandının benzen halkasına iki elektron çeken grup (flor) eklediler ve böylece renk koordinatları (0,16, 0,29) olan gök mavisi (475 nm dalga boyu) bir OLED cihazı elde ettiler. Cihaz için harici kuantum verimliliği % (5.7 ± 0.3) idi.

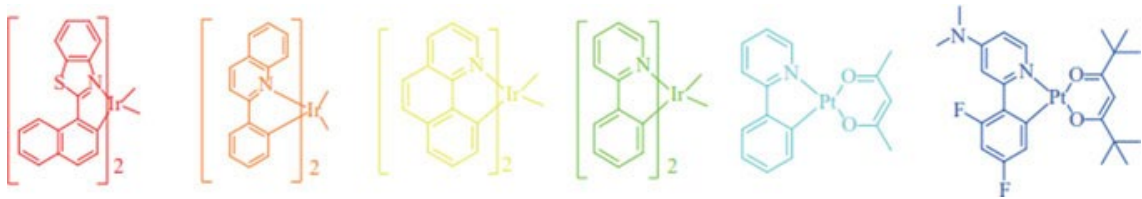
O zamandan beri, cihaz yapısını optimize etmek için sürekli çaba sarf edilmiştir. 2016 yılına gelindiğinde, Kim ve arkadaşları, lüminesans malzeme olarak FIrpic kullanarak EQE'yi %34,1'e yükseltmiştir[24]. Daha yüksek EQE, sistemler arası geçiş oranını artıran ve singlet eksitonların triplet eksitonlara dönüştürülebildiği ağır metal atomlarının neden olduğu güçlü spin-orbital çiftleşme etkisine bağlanmıştır. Teorik olarak, bu tür fosforesan malzemelerin iç kuantum verimliliği %100,0'e ulaşabilir ve maksimum dış kuantum verimliliği %30,0-40,0'dır[25]. Bu deney aynı zamanda triplet eksitonların dahil olduğu fosforesan malzemelerin elektrolüminesans verimliliğini önemli ölçüde artırmayı mümkün kıldığını kanıtlamıştır.

1.2.3. TADF OLED materyalleri

İkinci nesil ışık yayan malzeme olan fosforesan malzemeler, OLED'lerin performansını etkili bir şekilde artıran T_1 eksiton enerjisini atlama sorununu çözmüştür. Öte yandan, fosforesan malzemelerin mavi ışık cihazlarında hala birçok sorunu vardır. Örneğin, fosforesan cihazlar önemli ölçüde triplet-triplet yok oluşuna (TTA) sahiptir. Bu da cihaz verimliliğinde ve kararlılığında bir azalmaya neden olur. Yapısal açıdan bakıldığında, fosforesan malzemeler esas olarak 4d ve 5d geçiş metal atomları ve organik yapılardan oluşur. Ağır metal atomları içeren bu kompleksler temel olarak düzlemsel yapıya sahip platin(II), paladyum(II), altın(III), osmiyum(II), rutenyum(II), oktahedral yapıya sahip iridyum(III) vb. içerir[26-30]. Bileşiğin rengi büyük ölçüde siklometalik ligandın enerjisine bağlıdır[31]. Bu nedenle, cihazın lüminesans rengi siklometalik ligand ve yardımcı ligandlar değiştirilerek düzenlenebilir. Bununla birlikte, fosforesan elektrolüminesans cihazlarında kullanılan soy metaller yenilenebilir değildir[32, 33]. Bu da maliyet azaltma ve sürdürülebilir kalkınma için elverişsizdir. Bu nedenle fosforesan OLED'lerin uygulanmasını sınırlar. Nispeten kısa kullanım ömrünün yanı sıra, bu sorunlar tipik fosforesan malzemelerin cihaz hazırlama sırasında kararlılık, renk saflığı ve parlaklık gereksinimlerini karşılayamamasına neden olmakta ve bu arada fosforesan

malzemelerin beyaz aydınlatma ve tam renkli ekran alanındaki uygulamalarını sınırlamaktadır. Bu sorunları etkili bir şekilde çözmek için araştırmacılar, floresan OLED'lerde T_1 eksitonlarının kullanımını iyileştirmek için farklı yöntemler keşfetmeye başladılar. Şimdiye kadar, küçük molekülü floresan malzemelerde T_1 eksiton kullanımını artıracak birkaç yol vardır. Bunlardan başlıca üçü triplet-triplet durum yok oluşu (TTA), termal aktif gecikmeli floresans (TADF) ve lokal yük transferi hibrit uyarılmış durumdur (HLCT). Bu tezde, en çarpıcı ve en yaygın olarak çalışılmış olan TADF tartışılmıştır.

2012 yılında Adachi'nin grubu, gecikmeli floresan (DF) olarak bilinen mikrosaniye zaman ölçeğinde ek ışık üreten karbazolil disiyanobenzenlere (CDCB'ler) dayalı bir dizi bileşik bildirmiştir[34]. Cihazın ışıldayan rengi, karbazol gruplarının veya sübstitüentlerin sayısı değiştirilerek ayarlanabilir. Yeşil, turuncu ve gök mavisi elektrolüminesan cihazın maksimum EQE'leri sırasıyla ($\%19,3 \pm 1,5$), ($\%11,2 \pm 1,0$) ve ($\%8,0 \pm 1,0$) idi. Lüminesans açısından, bu malzemeler termal olarak aktive edilmiş gecikmeli floresan (TADF) materyaller olarak adlandırılır. TADF materyallerinden yapılan OLED cihazlarının mükemmel ışık yayma özellikleri nedeniyle, farklı alanlardaki araştırmacıların yoğun ilgisini çekmiş ve üçüncü nesil OLED malzemeleri olarak kabul edilmişlerdir. Şekil 1.9 üçüncü nesil organik ışıldayan malzemeleri göstermektedir. TADF molekülleri, en düşük enerjili singlet durum (S_1) ile en düşük enerjili triplet durum (T_1) arasında küçük bir enerji boşluğuna sahip olanları ifade eder. T_1 eksitonlarının ömrü yeterince uzun olduğunda, spin-yasaklı ters sistemler arası geçiş (RISC) süreci termal olarak etkinleştirilebilir ve triplet eksitonlar, temel duruma radyatif olarak gevşedikleri S_1 durumuna dönüşebilir. Bu da $\%100$ 'lük teorik bir IQE'ye yol açar.



Şekil 1.9 Bazı tipik dalga boyu ayarlanabilir metal komplekslerinin kimyasal yapıları[4].

İdeal bir donör-alıcı (donor-acceptor) temelli TADF malzeme sistemi tasarlamak için birkaç koşulun dikkate alınması gerekir: (1) Singlet ve triplet durumlar arasında küçük bir enerji seviyesi farkı (E_{ST}) vardır, bu da RISC sürecini daha verimli hale getirir; (2)

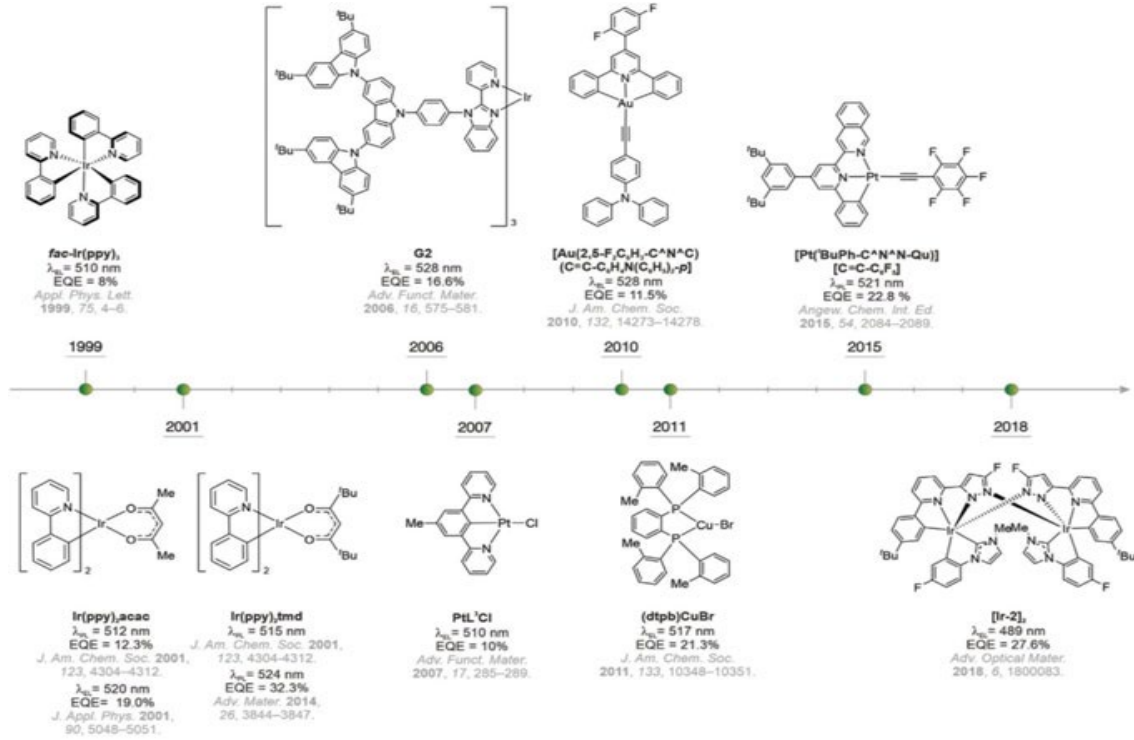
uygun HOMO ve LUMO: HOMO ve LOMO arasında daha az örtüşme E_{ST} 'yi azaltabilirken, Franck-Condon prensibine göre, radyatif (ışınımsal) geçiş oranını da azaltır; (3) yüksek bir singlet enerji seviyesi ve kararlı bir triplet enerji seviyesi, singlet durum luminesansından tam olarak yararlanmak için triplet durumun enerjisini temel duruma geri aktarmak için azaltabilir; (4) donör ve alıcı arasındaki uygun sterik engel ve sterik bozulma, HOMO ve LUMO enerji seviyelerinin ayrılmasını iyileştirebilir; (5) iyi film oluşturma özellikleri; ve (6) mükemmel foto ve elektrokimyasal kararlılık.

İlk TADF sistemi 2009 yılında Japonya'dan Adachi'nin grubu tarafından rapor edilmiştir[35]. Onlar, polivinilkarbazol (PVCz) filmlerdeki SnF_2 -OEP komplekslerini katkılayarak, altı tip kalay diflorür (IV) porfirin kompleksinin TADF davranışını incelediler. Araştırmacılar, sıcaklık arttıkça TADF fraksiyonunun önemli ölçüde arttığını ve 400 K'de güçlü bir TADF olgusu gözlemlendiğini keşfettiler. Bu, o zamanki nispeten düşük ışık kuantum verimliliğine (%2,43) ve EQE'ye (%0,3) rağmen, yeni nesil OLED malzemelerinin başlangıcına işaret etmektedir.

Bir yıl sonra Deaton ve arkadaşları, bis(fosfin) diarilamid temelli binükleer bakır(I) komplekslerinde TADF olgusunu rapor etmişlerdir[36]. Onlar, buhar biriktirme tekniklerini kullandılar ve %25 [N,N-di(p-toli)amino]fenil]sikloheksan (TAPC) içeren 4,4'-di(9H-karbazol-9-il)-1,1'-bifenil (CBP) konakçı içeren OLED cihazları ürettirtiler. Düşük akım yoğunluğunda %16,1'lik maksimum EQE gösterilmiştir, bu da triplet eksitonların TADF tarafından verimli bir şekilde kullanılabileceğini göstermiştir. Daha sonra Adachi ve arkadaşları, büyük ilgi gören metal içermeyen saf organik malzemelere dayalı TADF OLED cihazlarını rapor ettiler[34]. Bu çalışmada, tasarım konseptini önermişlerdir: Birincisi, termal aktivasyon altında RISC'yi kolaylaştırmak için daha küçük bir ΔE_{ST} elde etmek üzere malzemenin elektron dalga fonksiyonunu ve boşluk dalga fonksiyonunu ayırmak; ikincisi, radyatif olmayan geçişi bastırmak ve ışık verimliliğini artırmak amacıyla orbital örtüşmeyi ve yapı sertliğini artırmak için daha sıkı düzenlenmiş donör-alıcı birimleri kullanmaktır.

2015 yılında, Lee'nin araştırma grubu, (4s,6s)-2,4,5,6-tetrakis(9H-karbazol-9-il)-izoftalonitril (4CzIPN) için bipolar bir konak malzeme olarak 3-3-(karbazol-9-il)fenil]piridinil[3',2':4,5]furo[2,3-b]piridin (3CzPFP) kullanmıştır[37]. %1'lik düşük bir katkılama konsantrasyonunda, $(31,2 \pm 0,5)$ kadar yüksek bir EQE'ye sahip yeşil bir TADF cihazı elde edildi. Bir yıl sonra, Wu'nun araştırma grubu spirociklik akridinetriazin

yapısına dayanan mavi TADF moleküllerini rapor etmiştir[38]. Cihaz maksimum değer gösterdi. Bunu takiben, Liao'nun grubu 2019 yılında kırmızı TADF malzemesi 11,12-Bis(4-(difenilamino) fenil) dibenzo[a, c] fenazin-3,6-dikarbonitril (TPA-PZCN) tasarladı ve sentezledi. TPA-PZCN temelli OLED cihazları maksimum %28,1 EQE değerine ulaşmıştır[39] (Şekil 1.10).



Şekil 1.10 Üçüncü nesil organik elektrolüminesan materyaller[40].

Genel olarak “üçüncü nesil” OLED materyalleri olarak kabul edilen TADF malzemeleri muazzam bir gelişme göstermiş ve yüksek performanslı OLED'lere başarıyla uygulanmıştır. Şimdiye kadar, saf TADF organik malzemeler kullanılarak %30'dan fazla EQE'ye sahip yüksek verimli floresan OLED'ler başarıyla üretilmiştir. Verimlilik, fosforesan soy metal Ir bazlı ticarileştirilmiş yayıcılarla karşılaştırılabilir düzeydedir, bu da TADF temelli OLED'leri sadece malzeme açısından değil performans açısından da karşılaştırılabilir hale getirmektedir. Ayrıca, organik TADF malzemesinin kimyasal yapısı çeşitlidir ve kolayca ayarlanabilir. Bu da OLED ve katı hal aydınlatma teknolojilerinde kullanım için ek avantajlardır. Bununla birlikte, molekül içi yük transferi yoluyla verimli TADF organik molekülleri elde etmek, eksitonların güçlü lokalizasyonu ve yüksek elektron değişim enerjisi nedeniyle hala zordur.

TADF malzemelerinin derinlemesine hesaplamalı tahmini ve optimizasyonu, bu alanın gelecekteki gelişimine önemli bir katkı sağlayabilir. Örneğin, kuantum kimyasal hesaplamalar verimsiz molekülleri tarayabilir ve deneysel çabaların daha umut verici moleküler adaylara odaklanmasını sağlayabilir. Kuantum kimyasal hesaplamalar için, yoğunluk fonksiyonel teorisi genellikle TADF moleküllerinin singlet ve triplet geçiş enerjilerini tahmin etmek için kullanılır ve ilgili fonksiyonun optimum şekilde ayarlanması, TADF sistemlerinin geçiş enerjisini daha etkili bir şekilde tahmin etmek için umut verici bir yöntemdir[41].

1.3. Işık yayma mekanizmasına göre OLED türleri

1.3.1. Birinci nesil OLEDler

İlk nesil OLED ekranlar floresan OLED olarak adlandırılır ve organik yayıcılar kullanır. Farklı katlı durumlar arasında sistemler arası geçiş (ISC) temel fizik yasaları nedeniyle imkânsız olduğundan, yalnızca $S_1 \rightarrow S_0$ geçişine izin verilir ve bu geçişle ışımaya yapılır. Elektriksel bir uyarım üzerine, oluşan eksitonların sadece %25'i singlet durumdadır ve bunlar yayılır. Geri kalan %75'i triplet durumdadır ve ışık emisyonuna katılmazlar. Bu nedenle floresan OLED'lerin dahili kuantum verimliliği (IQE) %25'tir ve sonuç olarak harici kuantum verimliliği (EQE) yüzde birkaç ile sınırlıdır.

1.3.2. İkinci nesil OLEDler

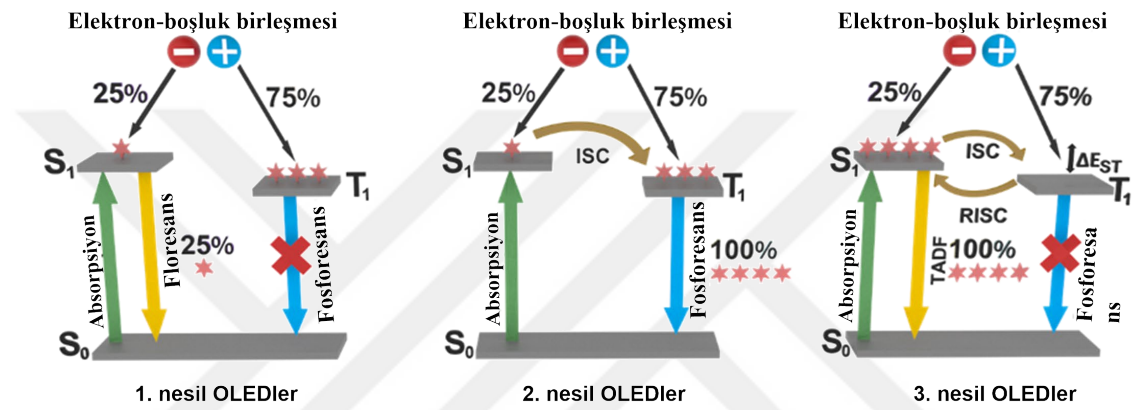
Eksitonların geri kalan %75'ini kullanmak için metal-organik hibrit kompleksler keşfedilmiştir ve bu materyaller ikinci nesil OLED yayıcılar olarak adlandırılmıştır. İridyum ve platin gibi nadir metallerin varlığı çok güçlü spin-yörünge eşleşmesine neden olduğundan, fosforesan yayıcılarda $T_1 \rightarrow S_0$ geçişi radyatif (ışınımsal) hale gelir ve S_1 ile T_1 arasında ISC işlemi de gerçekleşir. Bu yaklaşım teorik olarak ışık emisyonu için oluşan eksitonların %100'üne kadar ve IQE'nin %100'üne kadar kullanılmasına izin verir. En iyi fosforesan OLED'lerin EQE değerleri yaklaşık %30'dur.

1.3.3. Üçüncü nesil OLEDler

Birinci ve ikinci nesil yayıcılarla ilgili sorunlar, yapısında metal bulunmayan diğer verimli yayıcılar üzerinde yoğun araştırmalar yapılmasını teşvik etmiştir. Umud verici olgulardan biri termal olarak aktive edilmiş gecikmeli floresandır (TADF). Uygun tasarım sayesinde TADF yayıcılar S_1 ve T_1 durumları (ΔE_{ST}) arasında çok küçük bir enerji farkına sahiptir. Triplet durumdaki eksiton ömrü yeterince uzun olduğunda, RISC

sürecine izin verilir ve termal olarak etkinleştirilir. Triplet eksitonlar singlet eksitonlara dönüştürülür ve ardından gecikmiş floresan emisyonu meydana gelir. IQE'nin teorik maksimum değeri %100'dür.

Bütün üç nesil OLED türlerinde ışığın oluşması için molekül bir şekilde uyarılmalıdır. Bu uyarılma, yayıcı tabakada yer alan molekül, elektron ve boşlukların rekombinasyonu sonucunda, eksiton oluşturur ve bu eksitonun durulması Şekil 1.11'de gösterildiği gibi üç farklı şekilde gerçekleşir. Bunun sonucunda ışık ortaya çıkar. Üç nesil OLEDde ışığın yayılma mekanizma Şekil 1.11'de gösterilmiştir.



Şekil 1.11 OLED'lerin emisyon katmanlarında oluşan eksitonlardan ışık emisyonu mekanizması.

1.3.4. Yük taşıma/enjeksiyon materyalleri

Yayıcı materyaller bir OLED cihazı için en önemli ve en temel bileşendir. Ancak, bu materyallerin potansiyelinden daha iyi faydalanabilmek için uygun yük taşıma ve yük enjeksiyon materyallerinin seçilmesi de bir o kadar önemlidir.

• Boşluk enjeksiyonu

Boşluk enjeksiyonunu iyileştirmek için tipik yöntemler şunlardır: (1) oksijen plazması veya UV ozon ile alt tabaka işlemi; (2) boşluk enjeksiyon katman(lar)ının yerleştirilmesi; (3) boşluk taşıma malzemelerinin kısmi oksidasyonu; ve (4) silikon içeren triamin boşluk taşıma malzemeleri ile kendi kendine monte edilen ITO elektrotları gibi anot arayüz işlemi veya boşluk taşıma katmanı ile yayıcı arasında inorganik ara katmanların kullanılması. Örneğin, ITO/PEDOT:PSS temelli anotlar için, iki değerlikli geçiş metal bileşikleri veya oksit tabanlı bir katman eklemek yüzey özelliklerini değiştirebilir ve elektrodu daha seçici hale getirmek için elektronları engelleyebilir.

Bilim insanları 1990 yılında poliparastirenin (PPV) iyi elektrolüminesans özelliklerine sahip olduğunu keşfettiğinden beri, polimer ışık yayan diyotlara büyük ilgi göstermiştir. Geleneksel poli[2-metoksi-5-(2'-etilheksiloksi)-1,4-stiren vinilen] (MEH-PPV) polimer ışık yayan malzemelerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, MEH-PPV dahil çoğu ışık yayan kopolimer için, yüksek LUMO enerji seviyeleri boşlukların enjeksiyonu ve taşınması için daha elverişlidir, bu da dengesiz bir boşluk ve elektron enjeksiyon oranına neden olur, böylece cihazın ışık verimliliğini azaltır.

Wu ve arkadaşları, bipolar floren kopolimerlerinin MEH-PPV ile karıştırılmasının elektrolüminesans cihazların ışık verimliliğini önemli ölçüde artırabileceğini bulmuştur[42]. Bu iyileştirme karmaşık yapısal modifikasyon gerektirmez, ancak fonksiyonel polimerlerle karıştırmanın en basit yolu ile elde edilebilir. Araştırmacılar, Suzuki birleştirme reaksiyonu yoluyla boşluk taşıyıcı trifenilamin ve elektron taşıyıcı 1,2,4-triazolü floren kopolimerinin polimer zincirine doğrudan bağlayarak bipolar birimler içeren bir floren sentezlemişlerdir. Bipolar floren kopolimerleri, sırasıyla boşluk ve elektron taşıyabilen yapısal birimler içerdiğinden elektron ve boşluk enjeksiyon yeteneğini geliştirir. Bu sadece polimer zincirleri arasında π istiflenmesini etkili bir şekilde önlemekle kalmaz, aynı zamanda düzlemsel olmayan yapı nedeniyle bipolar birimlerde eksimer oluşumunu da engeller. Geleneksel MEH-PPV ile karıştırıldıktan sonra, iyileştirilmiş elektron ve boşluk enjeksiyon oranları nedeniyle cihazın performansı önemli ölçüde iyileştirilmiştir.

2010 yılında Park ve arkadaşları, fenotiyazin ve fenoksazin kullanarak OLED'ler için 1-PNA-BPBPOX adında yeni bir tür boşluk enjeksiyon malzemesi sentezlemişlerdir[43]. Camsı geçiş sıcaklığının tris(N-(naftalin-2-il)-N-fenilamino)trifenilamin (2-TNATA)'den daha yüksek olduğu ve 1-PNA-BPBPOX için daha iyi stabilite sağladığı bulunmuştur. 1-PNA-BPBPOX'un HOMO enerji seviyesi 4,9 eV olup, yaygın olarak kullanılan ITO (4,8 eV) ve NPB'nin (5,4 eV) HOMO'ları arasında yer almaktadır. OLED cihazları için boşluk enjeksiyon malzemesi olarak kullanıldığında, cihaz verimleri 2-TNATA ile 2,1 lm/W'dan daha yüksek olan 2,8 lm/W'a (1-PNA-BPBPOX) ulaşmıştır.

İnorganik yarı iletkenlerle karşılaştırıldığında, organik yarı iletkenler çözelti temelli teknikler kullanılarak daha kolay işlenebilir ve daha iyi esnekliğe sahiptir, ancak tipik olarak zayıf moleküller arası etkileşimlere ve düşük içsel taşıyıcı yoğunluğuna sahiptirler, bu da ince filmlerinin düşük elektrik iletkenliğine neden olur. Bu sorunları çözmek için

araştırmacılar, organik ince filmlerin iletkenliğini iyileştirmek ve taşıyıcı yoğunluğunu artırmak için esas olarak yüksek performanslı konuk malzemeleri katkılama yöntemini benimsemektedir. Şimdiye kadar, OLED cihazlarında, organik radikal öncüleri, elektron iletkenliğini artırmak ve elektron enjeksiyon performansını artırmak için esas olarak elektron taşıma malzemeleri olarak kullanılmıştır, ancak boşluk taşıma malzemelerindeki uygulamalarına çok fazla dikkat edilmemiştir. 2017 yılında Guo ve arkadaşları, boşluk enjeksiyonunu teşvik etmek ve cihaz performansını iyileştirmek için ilk kez yeni bir dopant türü olarak kararlı organik radikal öncüleri kullandı[44]. Araştırmacılar, boşluk enjeksiyon katmanı olarak kararlı bir organik radikal TTM-1Cz ile katkılanmış, yaygın olarak kullanılan bir boşluk enjeksiyon malzemesi olan HAT-CN kullanarak, son derece düşük çalışma voltajına sahip yüksek verimli OLED cihazlarının elde edilebileceğini bulmuşlardır. Ayrıca araştırmacılar, elektron ekstraksiyonu ve boşluk enjeksiyonunun anahtarının organik radikaller ve organik yarı iletkenler arasındaki verimli yük transferinde yattığını göstermiştir. Buna ek olarak, çalışma OLED cihazlarının boşluk enjeksiyon verimliliğinin organik radikallerin enerji seviyesinin ayarlanmasıyla daha da geliştirilebileceğini göstermiştir.

Ohisa ve arkadaşları, OLED'lerde MoO_3 birimleri içeren heteropoliasit-fosfomolibdrik asitten (PMA) oluşan boşluk enjeksiyon katmanlarını incelemiştir[45]. Çalışma PMA'nın birçok mükemmel özelliğe sahip olduğunu ortaya koymuştur. O, organik çözücülerde iyi çözünürlüğe sahiptir, pürüzsüz filmler oluşturabilir ve görünür ışık bölgesinde yüksek şeffaflığın yanı sıra uygun bir iş fonksiyonuna (WF) sahiptir. Çalışma ayrıca bu özelliklerin tavlama atmosferi ve film oluşturma sıcaklığı ile ilişkili olduğunu ortaya koymuştur. Poli(3,4-etilendioksitiyofen), poli(4-stirenesülfonat) ve buharlaştırılmış MoO_3 gibi geleneksel boşluk enjekte eden malzemeler kullanan OLED cihazlarıyla karşılaştırıldığında, optimize edilmiş OLED cihazları daha düşük çalışma voltajı ve daha yüksek kararlılık göstermiştir. PMA ticari olarak temin edilebilen ve uygun maliyetli bir malzeme olduğu için OLED cihazlarının üretiminde yaygın olarak kullanılan bir boşluk enjeksiyon malzemesi haline gelmiştir. Diğer potansiyel adaylar arasında geçiş metali dikalkojenitleri (TMDC) tek katmanlar, işlevselleştirilmiş grafen veya grafen oksitler bulunmaktadır. Bu malzemeler mükemmel fiziksel ve yarı iletken özelliklere sahiptir ve farklı elektroniklerde benimsenmiştir. Bunların elektriksel ve morfolojik özellikleri veya diğer fonksiyonel malzemelerle karıştırılmış bileşikler uygun şekilde ayarlandığında, geniş uygulama olanaklarına sahip olabilirler.

- **Boşluk taşıma**

Boşluk taşıma malzemeleri (HTM'ler) esas olarak cihazlardaki boşlukların taşınma oranını artırmak ve taşıyıcıların maksimum rekombinasyonunu sağlamak için ışık yayan katmandaki elektronları engellemek için kullanılır. Aynı zamanda, ideal bir boşluk taşıma malzemesi, enjeksiyon işleminde boşlukların enerji bariyerini azaltma ve böylece enjeksiyon verimliliğini artırma ve cihazın parlaklığını ve ömrünü iyileştirme rollerine de hizmet etmelidir.

Malzemeler tarafında, boşluk taşıma materyalleri genellikle şunları içerir: (1) aromatik triaminler: Bu bileşikler düşük iyonizasyon enerjisine sahiptir ve transfer sürecinde reorganizasyon enerjisi düşüktür, bu da boşluk taşınmasına elverişlidir. Bununla birlikte, camsı geçiş sıcaklıkları düşüktür. Bu nedenle, son yıllarda, yüksek erime noktası ve yüksek camsı geçiş sıcaklığı genellikle boşluk taşıma malzemeleri için kullanılmıştır ve eşleştirilmiş bağlantı, yıldız, spiral ve dallanma gibi belirli uzamsal konfigürasyonlara sahip bileşikler camsı geçiş sıcaklığını, iyi film oluşumunu ve yüksek boşluk taşıma yeteneğini artırabilir; (2) yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahip triarilamin içeren konjuge polimerler; (3) karbazol bileşikler: Bu bileşikler, özel topolojileri nedeniyle çok yüksek bir boşluk taşıma kapasitesine sahiptir; (4) organosilikon boşluk taşıma malzemeleri: ITO üzerinde oluşturdukları filmler elektrot düzlüğünü önemli ölçüde iyileştirir; ve (5) organometalik kompleksler.

Polistiren sülfonat katkılı poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT-PSS) en yaygın kullanılan HTL malzemelerinden biridir. Bununla birlikte, alt tabaka ile arayüzey kimyasal tepkimesi, elektronik özellik bozulması ve uzun süreli hava kararsızlığı gibi birçok nedenden dolayı düşük cihaz kararlılığından muzdariptir. PEDOT:PSS'nin yerini alması amacıyla yıllar içinde başka HTL'ler de geliştirilmiştir. Örneğin, organik çözücüye dirençli çapraz bağlı perflorosiklobütan (PFCB), triflorovinil eterin (TFVE) radikal aracılı termal döngüsel polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. PFCB polimerleri, HTL malzemeleri olarak cihazların işlenebilirliğini, kimyasal direncini, dayanıklılığını, termal kararlılığını ve optik özelliklerini etkili bir şekilde geliştirebilir[46].

Son yıllarda, polifenilen vinilenin polimer zincirlerine çeşitli süstitüent grupların eklenmesiyle, bu polimerler, polimer zincirleri arasındaki etkileşimi azaltabilen ve eksitonların kendi kendine söndürülmesini önleyebilen yük taşıma ve taşıyıcı engelleme gibi özel özelliklere sahiptir. 2004 yılında Kimoto ve arkadaşları, metal iyonlarıyla

koordine edilmiş yapısal bir birim olarak benzilamin içeren bir polimer boşluk taşıma malzemesi bildirmiş ve daha yüksek elektrolüminesans verimliliği elde etmek için sadece metal iyonlarıyla koordine edilmesi gerektiğini bulmuşlardır[47].

Trimerik inden ve türevleri de iyi enerji seviyesi eşleştirme özellikleri ve yüksek boşluk hareketlilikleri nedeniyle HTM olarak kullanılmıştır[48]. CuSCN gibi inorganik boşluk taşıma malzemelerinin de cihaz performansını artırdığı gösterilmiştir[49].

Deneyisel araştırmaların yanı sıra, Maebienne ve arkadaşları, tetrafenilbenzidin (TPB) bazlı boşluk taşıma malzemelerinin (HTM'ler) temel durum oksidasyon potansiyeli ile HOMO enerjisi arasındaki ilişkiyi hesaplamak için LC- ω PBE prensibini kullanmıştır[50]. Hesaplama, HTM'lerin uyarma enerjisi ve boşluk (hole) reorganizasyon enerjisi eğilimlerinin, deneyden elde edilen enerji seviyesi ve boşluk hareketliliği eğilimi ile tutarlı olduğunu göstermektedir. Bu ilişkileri kullanarak, yeni TPB tabanlı HTMs malzemelerinin enerjilerini analiz ettiler. TPB ile karşılaştırıldığında, TPBC gibi floren gruplarına sahip TPB türevleri daha düşük hole reorganizasyon enerjisine ve daha düşük HOMO enerji seviyesine sahipti. Buna ek olarak, TPBC'nin aynı absorpsiyon bölgesindeki molar yok olma katsayısı daha düşüktür. Bu da görünür bölgede daha düşük absorpsiyon ile sonuçlanır. Daha da ilginç, bu malzeme TPB'ye göre gelişmiş bir boşluk hareketliliğine sahiptir ve bu da cihazın lüminesans performansını etkili bir şekilde artırabilir.

Son 1-2 on yılda, organik güneş pilleri ve perovskit güneş pillerinin güç dönüşüm verimliliğindeki artış nedeniyle, fotovoltaik cihazlar için çeşitli elektron ve boşluk taşıma malzemeleri geliştirilmiştir. Bu taşıma malzemelerinden bazılarının elektrokimyasal, fotofiziksel ve morfolojik özellikleri, elektrolüminesans cihazlarının gereksinimlerini karşılayabilir. Bu nedenle araştırmacılar, cihaz performansını potansiyel olarak artıracak bu malzemelerin OLED cihazlarındaki uyumluluğunu incelemelidir.

• Elektron taşıma

Elektron taşıma malzemeleri (ETM'ler) elektronları taşımak ve boşlukları engellemek için kullanılır. Bununla birlikte, iyi taşıma özellikleri gösteren çeşitli HTM seçenekleriyle karşılaştırıldığında, tipik mevcut elektron taşıma malzemelerinin elektron hareketliliği, yaygın olarak kullanılan boşluk taşıma malzemelerinin boşluk hareketliliğinden genellikle bir ila iki büyüklük sırası daha düşüktür. Bu nedenle, kararlı performansa ve yüksek elektron hareketliliğine sahip elektron taşıma malzemelerinin geliştirilmesi büyük

önem taşımaktadır. Hem inorganik hem de organik ETM'ler geçtiğimiz birkaç on yıl boyunca araştırılmıştır. Bu malzemeler genellikle şunları içerir: (1) büyük konjugat yapılara sahip düzlemsel aromatik bileşikler: İyi elektron kabul etme kabiliyetine sahiptirler ve belirli bir ileri voltaj altında elektronları etkili bir şekilde taşıyabilirler; (2) yüksek Eİ ve İE ve iyi termal kararlılık ve film oluşturma özelliklerine sahip Alq3 gibi metal kompleksleri. Kimyasal modifikasyonla sentezlenen bir dizi bileşik daha iyi performansa sahip olabilir; (3) oksadiazoller: Organik küçük molekülü oksadiazoller yüksek Eİ ve elektron hareketliliğine sahiptir; yıldız şeklinde oksadiazoller yüksek Eİ ve İE'nin yanı sıra yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahiptir; ve oksadiazol polimerleri yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahiptir, kristalleşmesi zordur ancak katkılanması kolaydır ve organik çözeltilerde kolayca çözülür; (4) azot içeren beş ve altı üyeli heterosiklik bileşikler; (5) siyano ve imin içeren elektron taşıyıcı malzemeler; (6) perflorlu elektron taşıyıcı malzemeler; (7) organoboron elektron taşıyıcı malzemeler; ve (8) tiyofen oligopolimerler.

İnorganik ETM olarak titanyum temelli metal-organik çerçevelerden (MOFler) hazırlanan gözenekli anataz nanokristaller (nano-TiO₂), MIL-125, iyi taşıyıcı taşıma özellikleri göstermiştir. İnorganik malzemelerin iyi kararlılığı, yüksek performanslı ve güvenilir OLED cihazları elde etmek için faydalıdır[51]. Farklı ETM türleri arasında, son araştırmaların odak noktası esnek sentezleri, ayarlanması kolay özellikleri ve basit film oluşum süreçleri nedeniyle organik malzemelere kaymıştır. Güçlü elektron çeken gruplara sahip organik π -konjuge sistemlerin tasarımı ve sentezi, organik elektron taşıma malzemelerinin hazırlanması için önemlidir.

2011 yılında Sun ve arkadaşları, fosforesan elektrolüminesans cihazları için umut verici bir ETM olan triaril-boronitriazin (B3T) adlı yeni bir organik küçük molekül sentezlemiştir[52]. Molekül üç elektron kabul eden bor merkezine sahiptir ve çok yüksek bir triplet enerji seviyesine (3,07 eV) sahipken, HOMO enerji seviyesi (6,73 eV) ve LUMO enerji seviyesi (3,25 eV) nispeten düşüktür. Elektron taşıma katmanı olarak bu malzeme kullanılarak imal edilen fosforesan OLED cihazları, ekran uygulamaları için uygun parlaklık seviyelerine ulaşan harici kuantum verimlilikleri göstermiştir.

Ruden ve arkadaşları, fenilfosforil içeren iki yeni elektron taşıma malzemesi sentezlemiştir[53]: 2,6-bis(4-(difenilfosforil)fenil)piridin (BM-A11) ve 2,4-bis(4-(difenilfosforil)fenil)piridin (BM-A10). İki molekülün boşlukları engellemek için

yeterince düşük HOMO enerji seviyelerine ve eksiton söndürmeyi önlemek için yeterince yüksek triplet enerji seviyelerine sahip olduğu ve bu sayede mükemmel elektron taşıma/boşluk engelleme malzemeleri olduğu bulunmuştur. İki malzeme benzer yapılara ve benzer elektronik özelliklere sahip olmasına rağmen, elektron taşıma katmanı olarak kullanılan OLED cihazlarının performansında önemli farklılıklar vardır. Bunun nedeni, merkezi piridin halkası ile benzen halkalarını birbirine bağlayan konumların farklı olması, bunun da uzaysal düzenlemede farklılığa ve dolayısıyla iki molekülün π -konjuge sistemlerinin örtüşme derecesine yol açmasıydı. Bu durum, elektron taşıma özellikleri ve genel cihaz performansı açısından ikisi arasında büyük bir farka yol açmaktadır.

2021 yılında Chen ve arkadaşları [93] 1,3-fenilen, 4,6-difenil-1,3,5-triazin-2 temelli birimleri 10-(naftil-2-il)-antrasen-9-il ile birleştirme reaksiyonu yoluyla birleştirmiş ve düşük moleküler ağırlık, yüksek camsı geçiş sıcaklığı ve yüksek elektron hareketliliği gösteren NaAN-m-TRZ adlı bir ETM elde etmiştir[54]. Ultraviyole fotoelektron spektroskopisiyle elde edilen veriler, NaAN-m-TRZ'nin HOMO enerji seviyesinin -5,76 eV ve LUMO enerji seviyesinin -2,84 eV olduğunu göstermiştir. Uzun yükü sınırlı akım modeli kullanılarak, %50 Liq katkılı NaAN-m-TRZ'nin elektron hareketliliği $\sim 7,2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ kadar yüksekti ve bu da fosforesan OLED cihazlarında triplet-polaron yok oluşunu bastırabilirdi. Bu HTM kullanılarak hazırlanan yeşil fosforesan cihazlar, yüksek cihaz kararlılığı ile birlikte gelişmiş ışık verimliliği ve güç verimliliği sergilemiştir.

1.3.5. Yük engelleme materyalleri

OLED cihazındaki yük taşıyıcılarını ışık yayan katmanda daha iyi hapsedmek ve taşıyıcıların rekombinasyon olmadan diğer katmanlara girmesini önlemek için, bu da ışık verimliliğinin azalmasına neden olur, cihaza seçici kontaklar olarak da bilinen bir yük engelleme malzemesi eklemek gerekir. Yük engelleme malzemeleri ve yük taşıma malzemeleri yakından ilişkilidir. Genel olarak, yük taşıma malzemesi, enerji transferi yoluyla lüminesansın emilmesini önlemek için geniş bir bant aralığına sahiptir. Bu arada, yük taşıma malzemesinin de ilgili elektrotlardan taşıyıcıların enjeksiyonunu kolaylaştırmak için uygun bir enerji seviyesine sahip olması gerekir. Bu nedenle, HTM'lerin LUMO enerji seviyesi elektron engelleme rolünü belirli bir ölçüde yerine getirmek için genellikle yüksektir, ETM'lerin HOMO enerji seviyesi ise boşluk engelleme rolünü belirli bir ölçüde yerine getirmek için genellikle düşüktür. Bununla birlikte, tüm yük taşıma malzemeleri aynı anda ikili rollere hizmet edemez, yani bazıları iyi yük taşıma

özelliklerine sahiptir, ancak ters yük engelleme yeteneği zayıftır. Bu nedenle, bir yük engelleme katmanı eklemek cihazın ışık verimliliğini etkili bir şekilde artırabilir. Genel olarak, iyi bir boşluk engelleyici malzeme şunları gerektirir: (1) boşluğu etkili bir şekilde engellemek için düşük bir HOMO enerji seviyesi, böylece eksiton yalnızca ışık yayan katmanda yeniden birleşir; (2) büyük bir elektron afinitesi ve yüksek elektron hareketliliği; ve (3) iyi kararlılık, düzgün yoğun bir film oluşturabilir.

Yaygın olarak kullanılan boşluk engelleyici malzemelerin örnekleri aşağıdaki gibidir: (1) BCP, elektron taşıma katmanına eksiton/boşluk taşınmasını engelleyebilir; (2) düşük Eİ, yüksek İE ile TPBI, BCP'ye göre büyük bir gelişme; ve (3) organik bor boşluk engelleyici malzemeler: TBB, FTBB, TFBD, TFPB ve diğer malzemeler ve çok katmanlı bir yapı oluşturmak için F2PA ve TPD gibi boşluk taşıma özelliklerine sahip bazı bileşikler EL cihazları, ışık yayan katmandaki boşluğu etkili bir şekilde engelleyebilir.

İşlenmesi kolay ve esnek polimerler, yüksek ısı direnci, iyi kararlılık, ayarlanabilir lüminesans rengi ve gelişmiş hafif polimer ışık yayan diyotlarda diğer polimerlerle iyi uyumlulukları nedeniyle yük engelleme veya taşıma katmanları olarak yoğun ilgi görmüştür. Şimdiye kadar, polifloren (PF), poli-p-fenilen tereftalamid (PPP), politiyofen (PT) gibi kopolimerler ve bunların çözünebilir türevleri elektron veya boşluk taşıma malzemelerini sentezlemek için benimsenmiştir. Yüksek floresan kuantum verimliliğine sahip PF ve türevleri en yaygın kullanılan mavi ışık polimerlerinden biridir, ancak eksiklikleri de vardır. Bu tür malzemelerin spektral kararlılığı zayıftır, çünkü keton kusurları veya uzun dalga boylu eksitonlar katı hallerinde kolayca oluşur. Bu nedenle, yüksek verimli ışık yayan cihazlar elde etmek için ışık yayan katmandaki boşlukların ve elektronların enjeksiyonunda ve taşınmasında polimerin dengesini korumak gerekir. PT ve PF'nin hem elektron zengini hem de boşluk taşıyıcı olduğu gerçeğine dayanarak, daha büyük bir elektron afinitesi elde etmek için, elektron çeken grupların ana zincire veya yan zincire eklenmesi gerekir. Yukarıdaki analize dayanarak, Yang ve arkadaşları, en yaygın kullanılan elektron enjeksiyon ve boşluk engelleme malzemeleri olan 5-difenil-1,3,4-oksadiazol (OXD) türevlerini incelemiş ve yüksek floresan kuantum verimine, mükemmel elektron afinitesine ve iyi kimyasal ve termal stabiliteye sahip olduklarını bulmuşlardır[55]. Boşluk engelleyici katman olarak OXD kullanıldığında cihazın performansı önemli ölçüde artmıştır.

Okumoto ve arkadaşları, yeni bir amorf boşluk engelleyici küçük moleküler malzeme sınıfı tasarlamış ve sentezlemiştir[56]: TBB, FTBB, TFB ve TFPB. Yüksek oksidasyon potansiyeli ve büyük HOMO-LUMO enerji boşluğu gibi özelliklere sahip oldukları ve OLED'lerde iyi boşluk engelleyici malzemeler olarak kullanılabilecekleri bulunmuştur.

Bazı OLED cihazlarının düşük EQE'sine neden olan ana faktörlerden biri, lüminesan malzemenin dengesiz yük enjeksiyonu ve taşınmasıdır. Bu dengesizlik temel olarak lüminesan malzemenin HOMO'su ile ITO'nun iş fonksiyonu arasındaki ve lüminesan malzemenin LUMO moleküler orbitali ile metal katodun iş fonksiyonu arasındaki farklı enerji bariyerlerinden kaynaklanmaktadır. Moleküler ve polimerik 1,3,4-oksadiazol (OXD) türevleri, yüksek floresan kuantum verimi ve yüksek termal ve kimyasal kararlılığa sahip en çok çalışılan elektron enjeksiyonu ve boşluk engelleme malzemeleri arasındadır. Bunlar arasında 1,3-bis(2-(4-tert-butilfenil)-1,3,4-oksadiazol-5-il) benzen (OXD-7), çeşitli lüminesan malzemeler içeren LED cihazlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Wang ve arkadaşları, OXD-7 temelinde piridin içeren dioksijen bileşik sistemi PDPyDP'ye dayanan yeni bir boşluk engelleyici malzeme üzerinde çalışmıştır[57]. Araştırmacılar, ışık yayan malzeme olarak MEH-PPV kullanıldığında, termal buharlaştırma yöntemiyle hazırlanan elektron taşıma/bosluk engelleme katmanı olarak PDPyDP içeren OLED cihazlarının, OXD-7 kullanan cihazdan daha iyi lüminesans performansı gösterdiğini göstermiştir.

1.4.İridyum Kompleksleri

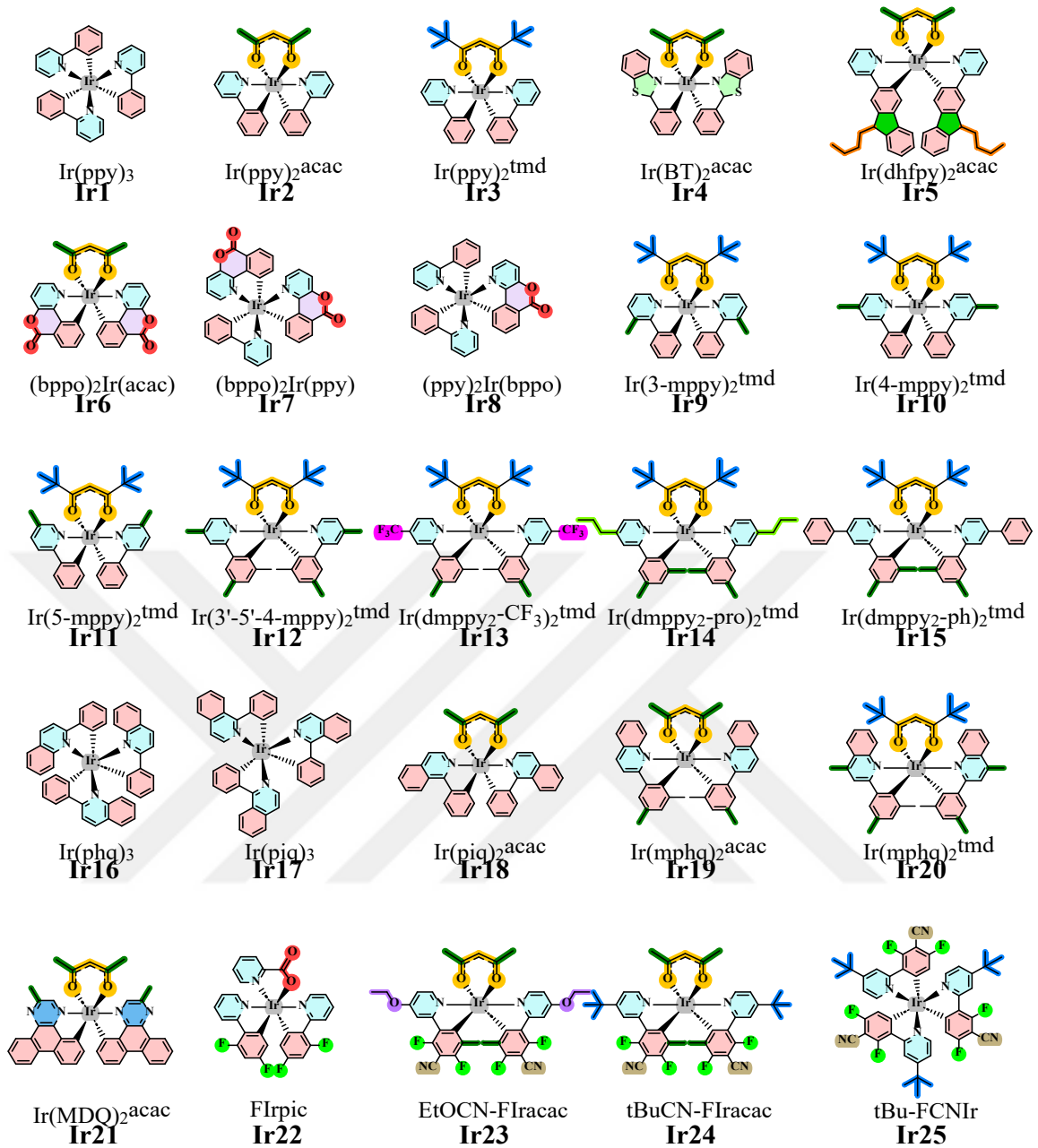
İridyum (Ir) 9. grup bir geçiş metalidir. Kobalt ve rodyumdan sonra 6. periyotta yer alır, $[Xe]4f^{14}5d^76s^2$ elektronik konfigürasyonuna ve 77 atom numarasına sahiptir. İngiliz kimyager Tennant tarafından 1804 yılında platinde bir safsızlık olarak keşfedilen bu metal, dikkate değer kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip, inert ve korozyona dayanıklı bir metaldir.

İridyum kimyası son derece çeşitli ve ilginçtir: bileşiklerinde tüm oksidasyon durumlarını (-1–+9), üç koordinasyon sayısını (4, 5 ve 6) ve çeşitli koordinasyon geometrilerini sergiler. Bununla birlikte, +1 ve +3 en yaygın oksidasyon durumlarıdır. Bir d^8 elektron sistemi olan +1 oksidasyon durumunda iridyum, stereokimyası sırasıyla kare düzlemsel veya trigonal bipiramidal olan tetra-koordinat veya penta-koordinat bileşikler oluşturur. Ir(III) bir $5d^6$ elektron konfigürasyonuna sahiptir; neredeyse tüm kompleksleri hekza-koordinat ve oktahedraldir[58].

Organometalik kimyada, Ir(I) ve Ir(III) kompleksleri, onları katalizden optoelektronığe kadar uzanan bir dizi alanda uygulamalar için uygun kılan inanılmaz bir dizi özellik göstermiştir. Bu tezin odak noktası optoelektronik uygulamalar olduğundan, sadece fosforesan Ir(III) bileşikleri üzerinde durulmuştur.

1.4.1. Fosforesan iridyum(III) kompleksleri

Fosforesan Ir(III) kompleksleri, keşfedildiklerinden bu yana biyolojik etiketler, ışıkla çalışan katalitik su indirgemesi için fotosensitizerler, singlet oksijen sensitizerleri ve sensörler gibi birçok uygulamada yaygın olarak kullanılmaktadır[59-62]. Bununla birlikte, Ir(III) kompleksleri için en umut verici ve halihazırda ticari olarak mevcut olan uygulama, organik ışık yayan diyotlar (OLED'ler) ve ışık yayan elektrokimyasal hücreler (LEEC'ler) dahil olmak üzere elektrolüminesan cihazlarda yayıcı olarak kullanılmalarıdır[63, 64]. Bu alanın büyümesi çoğunlukla birçok Ir(III) bileşiğinin çekici fotofiziksel ve elektrokimyasal özellikleriyle ilgilidir. Özellikle, bu komplekslere ilgi, kimyasal ve fotokimyasal kararlılıklarından, ışıldayan uyarılmış durumlarından, yüksek fotolüminesans kuantum veriminden ve ligand yapısı kontrolü yoluyla kolay renk ayarlamalarından kaynaklanmaktadır. Ağır metal tarafından indüklenen güçlü spin-yörünge eşleşmesi (SOC) nedeniyle emisyonun triplet doğası, fosforesan türler için oldukça kısa sayılabilecek ve bu nedenle OLED uygulamaları için cazip olan, ancak görüntüleme ve teşhislerde kullanılan organik floresan boyalara kıyasla nispeten uzun olan ve bu nedenle biyo-görüntülemeye arka plan emisyonunu ortadan kaldırmak için çok önemli olan uyarılmış durum sürelerine yol açar. Elektrolüminesan cihazlarda, triplet durumdan gelen lüminesans, elektronlar ve boşluklar rekombine (birleştiğinde) olduğunda üretilen hem singlet hem de triplet eksitonların toplanmasına izin verir ve %100'e kadar iç verimliliğe ulaşır[65, 66]. Bu şekilde luminesan özellik gösteren iridyum kompleksleri fosforesan iridyum kompleksleri olarak bilinir. Bu tezde incelenen fosforesan iridyum(III) komplekslerinin iki boyutlu yapısı Şekil 1.14'te verilmiştir.



Şekil 1.12 Çalışılan iridyum(III) komplekslerinin 2D gösterimi.

Bu tezin amacı, Şekil 1.12’de verilen yirmi beş fosforesan Ir(III) kompleksinin OLED davranışlarını hesaplamalı kimya araçları ile ayrıntılı olarak tartışmak ve elde edilen sonuçlardan en iyi OLED tasarımı için öngörüler sunmaktır.

2. YÖNTEM VE TEKNİKLER

Hesaplamalı kimya, kimyasal bir sistemin kuantum mekaniksel yöntemler kullanılarak teorik olarak çözülmesidir. Bir elektron-bir çekirdek sistemi olan çok basit bir sistemi, yani hidrojen atomunun tam olarak çözümü kolaydır. Ancak elektron-elektron itme terimi nedeniyle birden fazla elektronlu sistemlerin tam olarak çözülmesinin zordur. Bununla birlikte, bazı yaklaşık yöntemlerin kullanılması yaklaşık çözümlerine yol açar, ancak hesaplamaları çok büyük ve karmaşıktır. Bu sistemlerin çözümü oldukça karmaşık ve zor olduğu için daha büyük kimyasal sistemlerin manuel olarak çözülmesi son derece zordur. Bu nedenle, bu hesaplamalar hesaplamalı olarak gerçekleştirilir. Kuantum mekaniksel yaklaşık yöntemler, sistem için çözüm üretmek üzere bir dizi talimat olarak hesaplamalı bir şekilde uygulanır. Hesaplamalı olarak çözülen sistemler sistemin teorik çözümünü verse de deneysel sonuçlar kadar güvenilir değildir. Ancak çok yavaş reaksiyonların veya çok yüksek sıcaklık, basınç vb. koşullarda gerçekleştirilen reaksiyonların ve pahalı reaksiyonların çözümünde çok yardımcı olurlar[67].

Hesaplamalı kimya sadece ucuz, daha az zaman alan ve kullanıcı dostu bir dal olarak değil, aynı zamanda kimyasal sistemlerin araştırılması ve geliştirilmesinde yol haritası olarak da yardımcı olmaktadır.

Genellikle hesaplamalı olarak araştırılan konular şunlardır:

- a) Moleküler Geometri:** Bu bize moleküllerin şekli, bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları hakkında bilgi verir.
- b) Moleküllerin Enerjileri:** Bu bize dengede hangi izomerin tercih edildiğini söyler. Kompleksleşme, adsorpsiyon, distorsiyon vb. enerjileri.
- c) Geçiş Durumunun Enerjileri:** Reaktan ve geçiş halinin enerjisinden, bize bir reaksiyonun ne kadar hızlı gitmesi gerektiğini söyler.
- d) Kimyasal Reaktivite:** Bu bize bir molekülde elektronların nerede yoğunlaştığını (nükleofilik bölgeler) ve nereye gitmek istediklerini (elektrofilik bölgeler) söyler. Böylece, çeşitli reaktiflerin bir moleküle nerede saldıracağını tahmin etmemizi sağlar.
- e) IR, UV ve NMR Spektrumları:** Molekülün çeşitli spektrumlarının belirgin yoğunluklarla hesaplanmasına yardımcı olur.

f) Bir Substratın Bir Enzimle Etkileşimi: Bir molekülün bir enzimin aktif bölgesine nasıl uyduğunu görerek daha iyi ilaçlar tasarlamaya yardımcı olur.

g) Maddenin Fiziksel Özellikleri: Bir maddenin fiziksel özellikleri, tek tek moleküllerin özelliklerine ve moleküllerin yığın malzeme içinde nasıl etkileşime girdiğine bağlıdır.

Bu konuları incelemek için hesaplamalı kimyacılar bir dizi yöntem önermişlerdir. Bu yöntemler şunlardır:

- 1) Moleküler mekanik (MM) yöntemi
- 2) ab-initio yöntemi
- 3) Yarı ampirik yöntem (SE)
- 4) Yoğunluk fonksiyonel teori (DFT) yöntemi

Bu tezde, bu yöntemlerden sadece DFT yöntemi ile hesaplamalar yapılmıştır. Bu sebeple DFT yöntemi hakkında yüzeysel bilgi verilecektir.

2.1. Yoğunluk Fonksiyonel Teori (DFT) Yöntemi

Fen bilimleri ve mühendislikte, bilimsel ve teknolojik ilerlemenin anahtarının, maddenin özelliklerini atomlar ve moleküller düzeyinde anlamak ve kontrol etmek olduğu birçok alan vardır. Yoğunluk fonksiyonel teorisi, atomların ve moleküllerin kuantum davranışını tanımlayan temel denklem olan Schrödinger denklemine pratik değere sahip ortamlarda çözümler bulmak için olağanüstü derecede başarılı bir yaklaşımdır. Bu yaklaşım, kuantum mekanik teorisinin ön saflarında bulunan az sayıda fizikçi ve kimyager tarafından uygulanan uzmanlaşmış bir sanattan, kimya, fizik, malzeme bilimi, kimya mühendisliği, jeoloji ve diğer disiplinlerdeki çok sayıda araştırmacı tarafından düzenli olarak kullanılan bir araca hızla dönüşmüştür.

Organik ışıık yayan diyotlar (OLEDler) gibi optoelektronik malzemeler üzerine yapılan hesaplamalı kimya çalışmalarında reorganizasyon enerjisi, iyonlaşma enerjisi, uyarılmış durumlar (singlet ve triplet durumlar) ve temel durum hesaplamaları gibi birçok hesaplamada deneysel sonuçlarla uyumlu sonuçlar verdiğiinden dolayı Yoğunluk Fonksiyonel Teori (DFT) yöntemi sıklıkla kullanılmaktadır[68]. İridyum komplekslerinin optoelektronik özelliklerinin araştırılması üzerine olan bu tezde de hesaplamalar DFT yöntemi ile yapılmıştır.

2.2. Temel Setler

Tezde kullanılan temel setler 6–31G(d), LANL2DZ ve TZP temel setleridir. Bu kısımda sadece bu temel setler üzerinde durulacaktır.

6–31G* veya **6–31G(d)**: Bu, altı d-fonksiyonu içeren bölünmüş bir değerlik temel setidir. Her atomun değerlik kabuğu üç Gaussiandan oluşan bir iç kısma ve bir Gaussian'dan ve dolayısıyla '31'den oluşan bir dış kısma bölünmüştür. Çekirdek orbitallerinin her biri altı Gaussiandan oluşan bir temel fonksiyonla temsil edilir.

LANL2DZ: Kimyasal olarak çok önemli olmayan çekirdek elektronlar, orbitallerinin doğru bir şekilde tanımlanması için çok sayıda temel fonksiyon gerektirir. Bu normalde üçüncü ve daha üst sıradaki elementler için geçerlidir. Çekirdek (iç) orbitaller çoğu durumda kimyasal bağlardaki değişikliklerden önemli ölçüde etkilenmez. Etkin Çekirdek Potansiyeli (ECP) yaklaşımları, iç kabuk elektronlarının gerçek parçacıklar yerine ortalama bir potansiyelmiş gibi ele alınmasını sağlar. Bu ayrım, iç elektronların çoğu durumda göz ardı edilebileceğini göstermektedir. Değerlik elektronları tarafından hissedilen potansiyeli yaklaşık olarak ifade eden bir sözde potansiyelin kullanımı ilk olarak 1934 yılında Fermi tarafından önerilmiştir. Sözde potansiyeller kullanılarak, bunları tanımlamak için genellikle çok sayıda ilkel gerektiren çekirdek temel fonksiyonlara olan ihtiyaç ortadan kaldırılır. Rölativistik etkileri ECP'ye dahil etmek oldukça kolayken, tüm elektron rölativistik hesaplamaları çok pahalıdır. Rölativistik etkiler daha ağır atomların tanımlanmasında çok önemlidir ve neyse ki ECP hesaplamaları basitleştirir ve aynı zamanda popüler rölativistik olmayan ab initio paketleriyle daha doğru hale getirir. Geri kalan elektronlar (yani değerlik elektronları) için temel fonksiyonlar sağlanmalıdır. Bunlar, belirli ECP'lerle kullanım için optimize edilmiş özel temel setleridir. Bunlardan biri LANLD2Z (Los Alamos National Laboratory 2 double zeta) temel setidir. LANL2DZ temel seti, özellikle geçiş metalleri ve ağır elementler içeren moleküler sistemlerin hesaplamalı kimya simülasyonlarında sıkça kullanılan bir temel settir. Bu set, hesaplama maliyetini düşürürken, özellikle elektron yoğunluğunun çekirdeğe yakın bölgelerde iyi bir tanımlama sağlar.

TZP: Gaussian programı dışında program kullananların karşılaştığı diğer temel setler mevcuttur. Bu temel setlerde; en küçük temel set, nötr atomun/atomların dolu orbitallerinin minimum tanımı için yalnızca yeterli fonksiyonları kullanır ve bu, minimum veya *Tek Zeta (SZ)* temel seti olarak adlandırılır. Zeta terimi, STO temel

fonksiyonlarının üssünün sıklıkla Yunanca ζ harfiyle gösterilmesinden kaynaklanmaktadır. Temel set boyutunda üçüncü adım *Üçlü Zeta (TZ)* dır. Böyle bir temel set, SZ temel setinin üç katı kadar fonksiyon içerir; yani ikinci sıra elementleri için altı s-fonksiyonu ve üç p-fonksiyonu. Çekirdek orbitallerinden bazıları, yalnızca değerlik bölünerek, üçlü bölünmüş değerlik temel seti üretilerek tekrar kurtarılabilir. Yine TZ terimi her iki durumu da kapsayacak şekilde kullanılmaktadır. Seçilen sp-temel setine polarizasyon fonksiyonları eklenebilir. Bir TZ sp-temeline iki set polarizasyon fonksiyonu eklenirse, Üçlü Zeta artı Polarizasyon (TZP)-tipi temel seti elde edilir.

2.1. Yöntem ve Temel Set Belirleme

Son zamanlarda, organik ışık yayan diyot materyallerinin geometrik yapıları ve elektronik özellikleri üzerine deneysel çalışmalara ek olarak teorik çalışmalara da verilmektedir. Bu çalışmaların teorik kısımlarında genel olarak DFT yöntemi kullanılmaktadır[69-71].

B3LYP, hibrid DFT fonksiyonlarından biridir. OLED ile ilgili önceki çalışmalarda yük transfer parametrelerinin hesaplanmasında B3LYP fonksiyonu başarılı şekilde kullanılmıştır. Bu yüzden incelenen iridyum(III) komplekslerinin yük transfer özellikleri aynı fonksiyonla belirlenmiştir. Temel set olarak Gaussian hesaplamalarında iridyum dışındaki atomlar için 6-31G(d), buna karşın iridyum metali için LANL2DZ temel seti kullanılmıştır. Öte yandan Amsterdam Modeling Suite (AMS) 2023[72] programında tüm atomlar için TZP temel seti kullanılmıştır.

Detaylı bir şekilde söylemek gerekirse, bu çalışmada, incelenen türlerin yapıları GaussView 6[73] programıyla çizildi. Hesaplamaların bir kısmı Gaussian 16[74] paket programında B3LYP/6-31G(d)-LANL2DZ(Ir) seviyesinde gerçekleştirildi. Hesaplamaların tamamı vakumda (gaz fazında) yapılmıştır. Ayrıca, Amsterdam Modeling Suite 2023[72] programında, maliyeti yüksek olan singlet temel durum (S_0), en düşük enerjili singlet durum (S_1) ve en düşük enerjili triplet durum (T_1) enerjileri B3LYP/TZP seviyesinde elde edilmiştir.

2.2. Marcus teorisi

Bileşiklerin OLED performanslarını yorumlamak için hesaplamalı kimya araçları genellikle yük aktarım oranlarını (k) kullanır. Yük aktarım oranları aşağıda verilen Marcus denklemi[75-77] yardımıyla tahmin edilebilir.

$$k_{e/h} = \frac{4\pi^2}{h} V_{e/h}^2 \frac{\exp(-\lambda_{e/h} / 4k_B T)}{\sqrt{4\pi\lambda_{e/h} k_B T}} \quad [2.28]$$

Burada T sıcaklık, k_B Boltzmann sabiti, h Planck sabiti, $\lambda_{e/h}$ elektron ve boşluk reorganizasyon enerjileri ve $V_{e/h}$ elektron ve boşluk için etkin transfer integralleridir. Eşitliğe göre elektron ve boşluk için yük transfer oranları ($k_{e/h}$), sabit sıcaklıkta λ ve V 'ye bağlıdır. k 'nın yüksek olması için λ küçük, V büyük olmalıdır. Ayrıca tasarlanan moleküller kristal olmayabilir ve yük transfer integralinin çok sınırlı olduğunu belirtmek gerekir[78, 79]. Bu nedenle, bu tezde incelenen moleküllerin yük aktarım hızlarını yorumlamak için reorganizasyon enerjileri dikkate alınmıştır.

Moleküllerin tek nokta (single point) enerjileri aracılığıyla; reorganizasyon enerjileri ($\lambda_{e/h}$), adyabatik veya dikey iyonlaşma potansiyel enerjileri ($IP_{a/v}$), adyabatik veya dikey elektron ilgi enerjileri ($EA_{a/v}$) ve mutlak sertlik (η) aşağıda verilen denklemlerle hesaplanabilir[80-83].

$$\lambda_e = (E_0^- - E_-^-) + (E_-^0 - E_0^0) \quad [2.29]$$

$$\lambda_h = (E_0^+ - E_+^+) + (E_+^0 - E_0^0) \quad [2.30]$$

$$IP_a = E_+^+ - E_0^0 \quad [2.31]$$

$$IP_v = E_0^+ - E_0^0 \quad [2.32]$$

$$EA_a = E_0^0 - E_-^- \quad [2.33]$$

$$EA_v = E_0^0 - E_0^- \quad [2.34]$$

$$\eta = (IP_a - EA_a) / 2 = (E_+^+ + E_-^- - 2E_0^0) / 2 \quad [2.35]$$

Yukarıda belirtilen denklemlerde; E_0^- ve E_0^+ , sırasıyla, optimize edilmiş nötr moleküller aracılığıyla hesaplanan anyon ve katyonun enerjileridir. E_-^- ve E_+^+ , sırasıyla optimize edilmiş anyon ve katyon yapıları aracılığıyla elde edilen anyon ve katyonun enerjileridir. E_-^0 ve E_+^0 , sırasıyla, anyon ve katyon durumlarında elde edilen nötr moleküllerin enerjilerini gösterir. Son olarak, E_0^0 nötr bileşiğin temel durumdaki enerjisidir.

Fosforesan ve termal olarak aktive edilmiş gecikmeli floresan (TADF) malzemelerin moleküler tasarımı, yüksek verimli fosforesan ve TADF yapılarının geliştirilmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Bu amaç için, malzemenin küçük bir singlet-triplet enerji aralığına (ΔE_{ST}) sahip olması arzu edilir. Çünkü küçük ΔE_{ST} 'nin hem sistemler arası geçiş

(ISC) hem de ters sistemler arası geçiş (RISC) süreçlerini kolaylaştırdığı ve bunun da daha yüksek eksiton üretimi ile sonuçlandığı bilinmektedir. Singlet-triplet enerji boşlukları aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanabilir:

$$\Delta E_{ST} = (E_{S_1} - E_{T_1}) \quad [2.36]$$

Burada, E_{S_1} ilk uyarılmış singlet halin enerjisini belirlerken, E_{T_1} ilk uyarılmış triplet halin enerjisini gösterir. TADF en düşük triplet halden en düşük singlet hale yukarı dönüşümün ters sistemler arası geçiş sürecini kullanır. Ayrıca, ters sistemler arası geçişin singlet durumdan triplet duruma sistemler arası geçiş (ISC) ile rekabet ettiğini bilmek önemlidir. Ayrıca, TADF ve fosforesan verimliliklerinin sırasıyla ters sistemler arası geçiş hız sabiti (k_{RISC}) ve sistemler arası geçiş hız sabiti (k_{ISC}) yardımıyla tahmin edildiği bilinmektedir. Bu oranlar, aşağıda verilen denklemler ile Fermi'nin altın kuralına göre hesaplanır.

$$k_{RISC} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{1}{3} \left| \langle S_1 | \hat{H}_{SO} | T_1 \rangle \right|^2 \rho_{FCWD} \quad [2.37]$$

$$k_{ISC} = 3k_{RISC} \left[\exp \left(\frac{-\Delta E_{ST}}{k_B T} \right) \right]^{-1} \quad [2.38]$$

Burada, $\langle S_1 | \hat{H}_{SO} | T_1 \rangle$ ilk singlet (S_1) ve ilk triplet (T_1) durum enerjileri arasındaki SOCME olarak adlandırılan spin-yörünge kuplajı (SOC) matris elemanını belirler ve ρ_{FCWD} Franck-Condon ağırlıklı durum yoğunluğunu gösterir. $\langle S_1 | \hat{H}_{SO} | T_1 \rangle$ en düşük triplet uyarılmış halden en düşük singlet uyarılmış hale geçiş için bir olasılık olarak dikkate alınabilir ve ρ_{FCWD} bu sürece bağlı termokinetik bariyeri gösterir. Termokinetik bariyer basit bir şekilde aşağıdaki denklemle tanımlanabilir.

$$\rho_{FCWD}^{CMT} = \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda_M k_B T}} \exp \left(-\frac{(\Delta E_{ST} + \lambda_M)^2}{4\lambda_M k_B T} \right) \quad [2.39]$$

Burada λ_M Marcus reorganizasyon enerjisini tanımlar ve λ_M Eşitlik 2.40'ta verilen formül aracılığıyla elde edilebilir:

$$\lambda_M = E_{S_1/T_1} - E_{S_1/S_1} \quad [2.40]$$

Burada, E_{S_1/S_1} ve E_{S_1/T_1} , sırasıyla, optimize edilmiş S_1 ve T_1 durumları kullanılarak hesaplanan uyarılmış durumların enerji değerlerini gösterir.

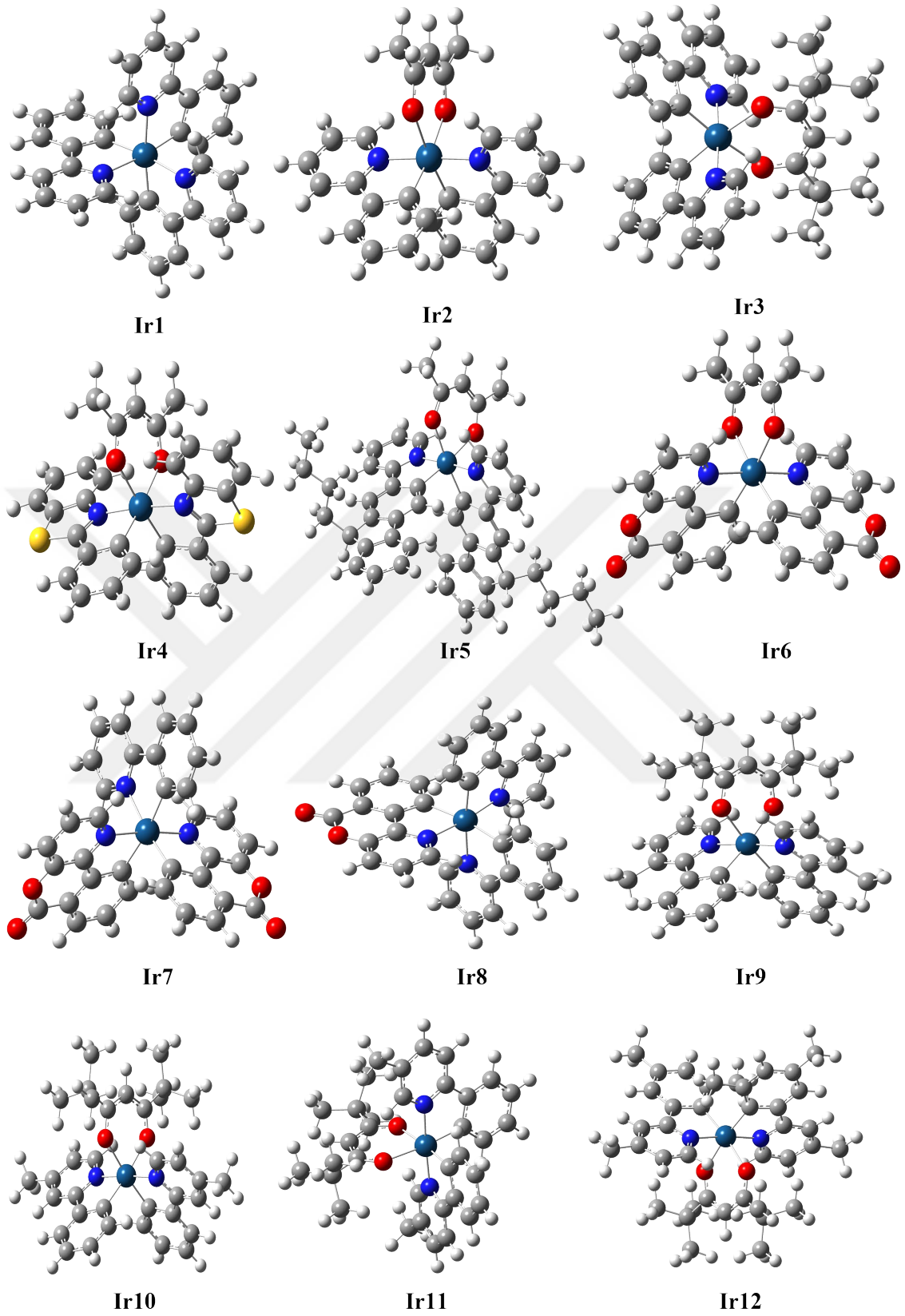
3. BULGULAR ve TARTIŞMA

3.1. Moleküler yapı ve sınır moleküler orbitalleri

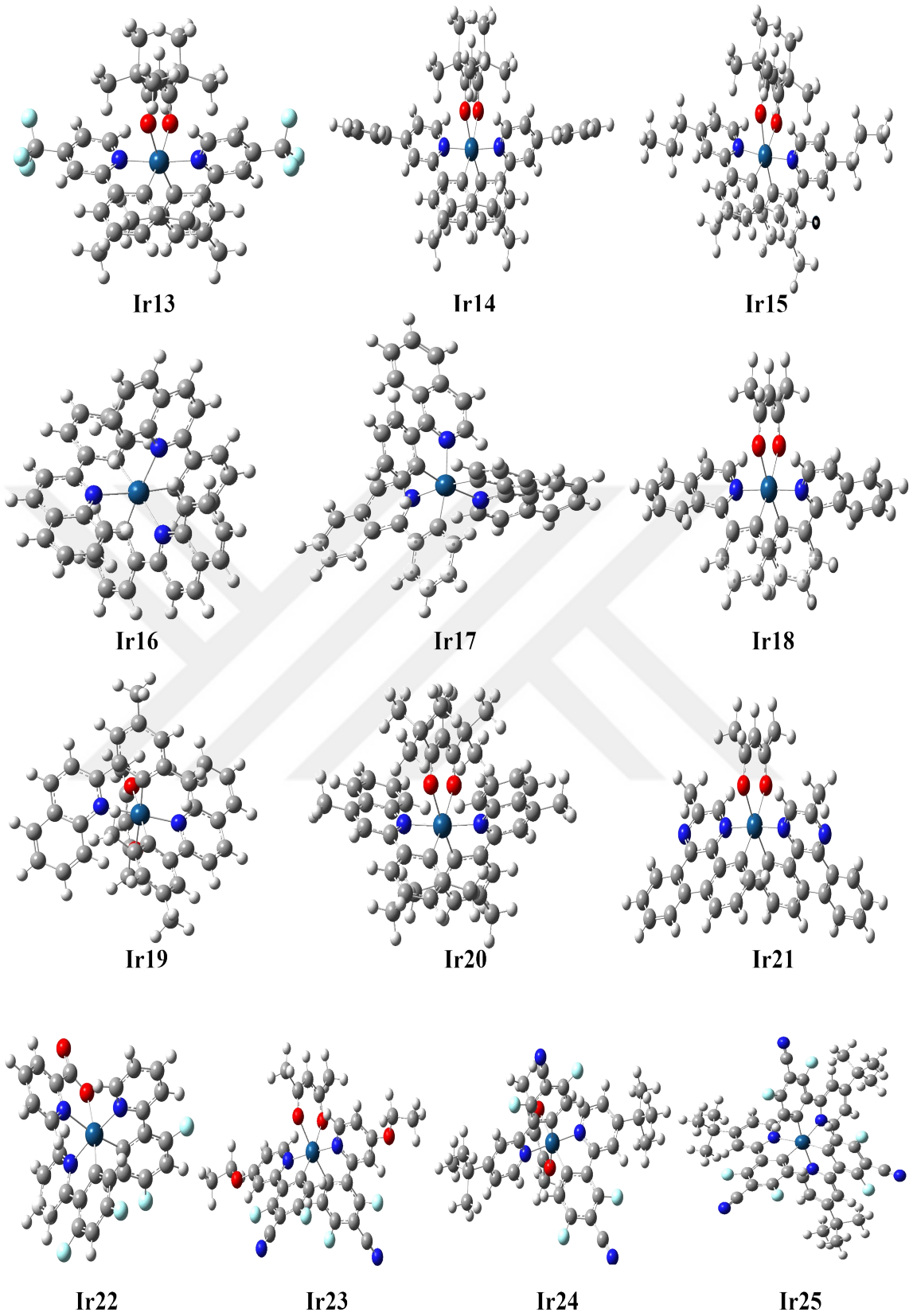
İridyum periyodik tablodaki 77. elementtir ve sembolü Ir olarak gösterilir. İridyumun elektron konfigürasyonu $[Xe] 4f^{14} 5d^7 6s^2$ olarak bilinir. İridyum(III) metal merkezi d^6 elektronik konfigürasyonuna sahiptir ve iridyum(III) komplekslerinin çoğu oktahedral bir geometrilili altı koordinasyon sayısına sahiptir. Tüm iridyum(III) kompleksleri düşük spinli $(t_{2g})^6$ konfigürasyonuna sahiptir ve çoğu renksiz ya da soluk sarı renktedir. Bu tezde incelenen iridyum(III) komplekslerinin optimize edilmiş yapıları Gaussian programı kullanılarak belirlenmiş ve elde edilen yapılar Şekil 3.1-2'de gösterilmiştir. Şekil 3.1-2'de gösterilen yapılar göz önüne alındığında, tüm moleküllerin oktahedral bir yapı ile altı koordinasyon sayısına sahip olduğu açıkça görülmektedir. Bu nedenle, incelenen tüm bileşiklerin iridyum(III) kompleksleri olduğu rahatlıkla söylenebilir.

Sınır moleküler orbitaller (MO'lar) en yüksek dolu moleküler orbitalleri (HOMO'lar) ve en düşük boş moleküler orbitalleri (LUMO'lar) ifade eder. Sınır MO'ların dağılımlarının, enerji seviyelerinin ve enerji boşluklarının analizi, cihaz simülasyonları için çok yararlı bilgiler sağlar. Yarı iletken yapılarda olduğu gibi, OLED cihazlarının performansı da elektrotlara ve elektrot iş fonksiyonlarına bitişik OLED katmanının sınır moleküler orbital enerji seviyelerinin hizalanmasına bağlıdır. Açıkça söylemek gerekirse, bir metalden bitişik bir malzemeye akım enjeksiyonu, değiştirilmiş termiyonik emisyon modeli kullanılarak tanımlanabilir. Bu modele göre, enjeksiyon akımının yoğunluğu, metal iş fonksiyonu ile moleküllerin MO enerji seviyeleri arasındaki enerji bariyerine üstel olarak bağlıdır.

Yüksek performanslı OLED'ler üretmek için, anot elektrodunun çalışma fonksiyonu, anot elektroduna bitişik olan boşluk enjeksiyon katmanı (HIL) bileşiğinin HOMO enerji seviyesi ile eşleşmeli ve katot elektrodunun çalışma fonksiyonu, bitişikindeki elektron enjeksiyon katmanı malzemesinin LUMO enerji seviyesine eşdeğer olmalıdır. Örneğin, indiyum ve kalay karışımından oluşan bir oksit olan indiyum-kalay-oksitin (ITO), 4,2-5 eV aralığında bir çalışma fonksiyonuna sahip şeffaf bir anot elektrodu olduğu bilinmektedir.



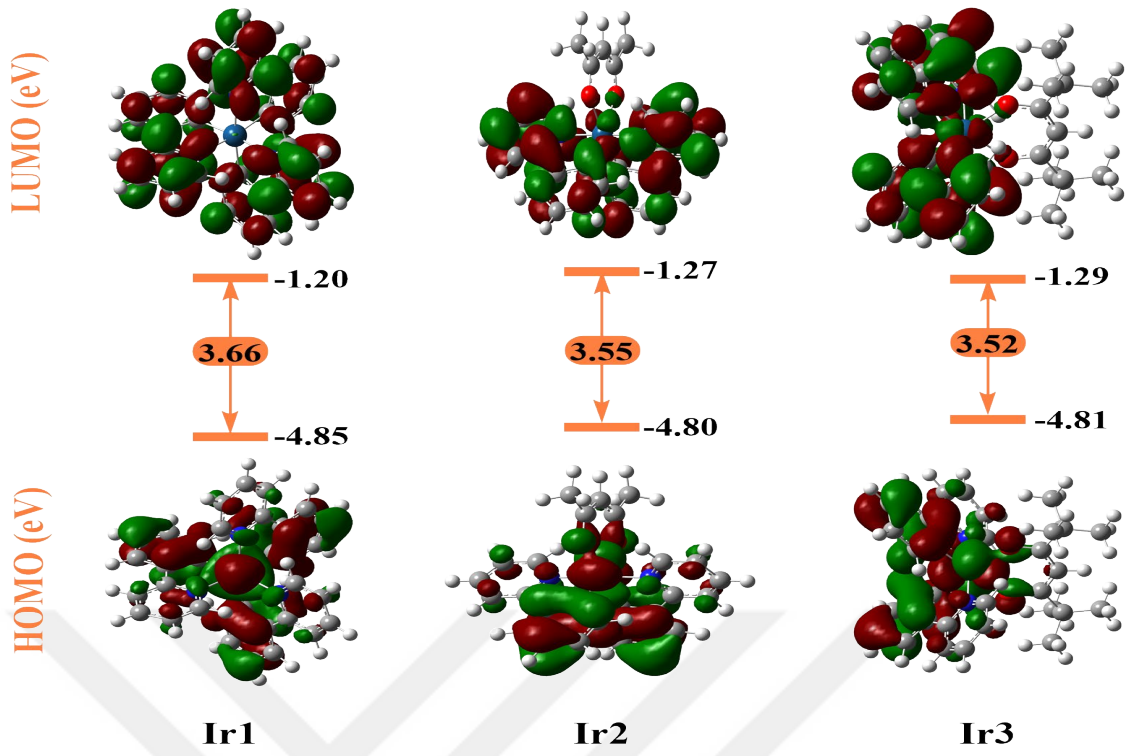
Şekil 3.1 Çalışılan Ir1-Ir12 komplekslerinin optimize edilmiş yapıları.



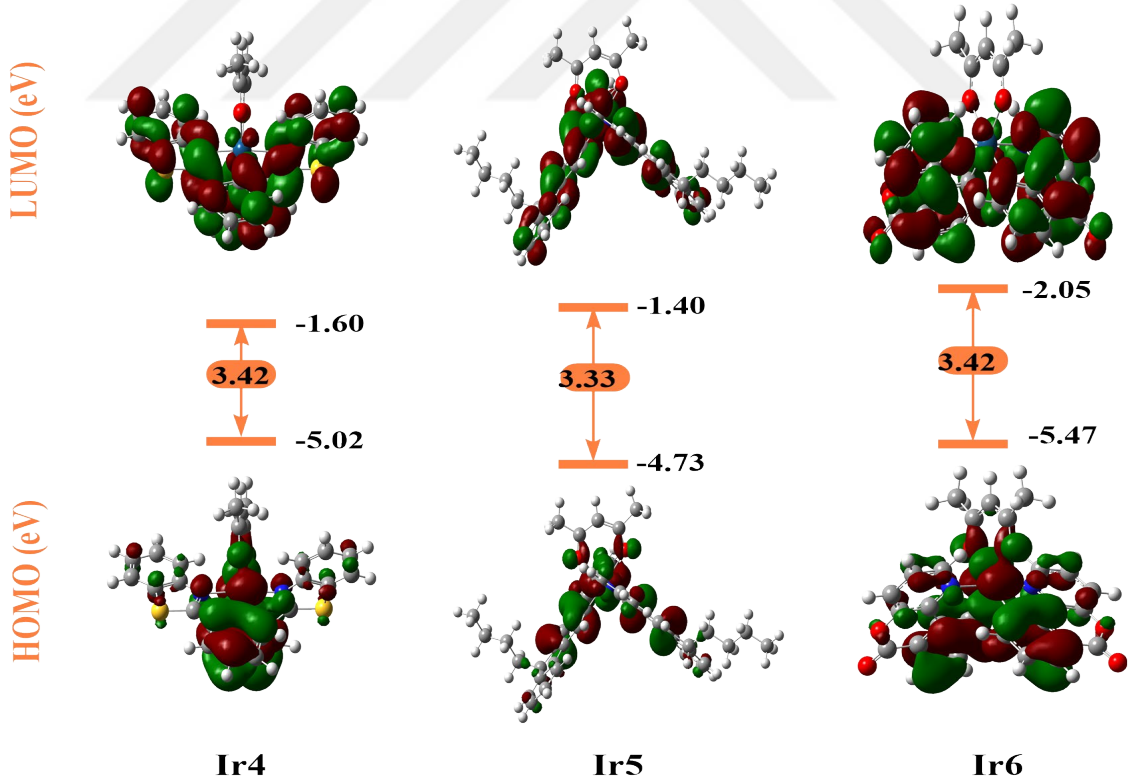
Şekil 3.2 Çalışılan Ir13-Ir25 komplekslerinin optimize edilmiş yapıları.

İndiyum-kalay oksit anotlu bir organik ışık yayan diyotta verimli yük enjeksiyonu elde etmek için, HIL molekülünün en yüksek dolu MO enerji değeri yaklaşık 4,2–5 eV aralığında olmalıdır. Daha detaylı ifade etmek gerekirse, HIL bileşiğinin HOMO enerji değerinin negatif 4,2–5 eV aralığına düşerse, ITO’dan HIL’e boşluk enjeksiyonu kolaylaşacak ve OLED’in performansı büyük ölçüde artacaktır. Benzer şekilde, katot iş fonksiyonuna göre belirlenen elektron enjeksiyon katmanı moleküllerinin OLED performansını etkilemesi beklenmelidir. Çalışılan iridyum(III) moleküllerinin sınır moleküler orbital enerji değerleri Gaussian programı kullanılarak hesaplanmış ve elde edilen enerji seviyeleri Şekil 3.3-10’da verilmiştir.

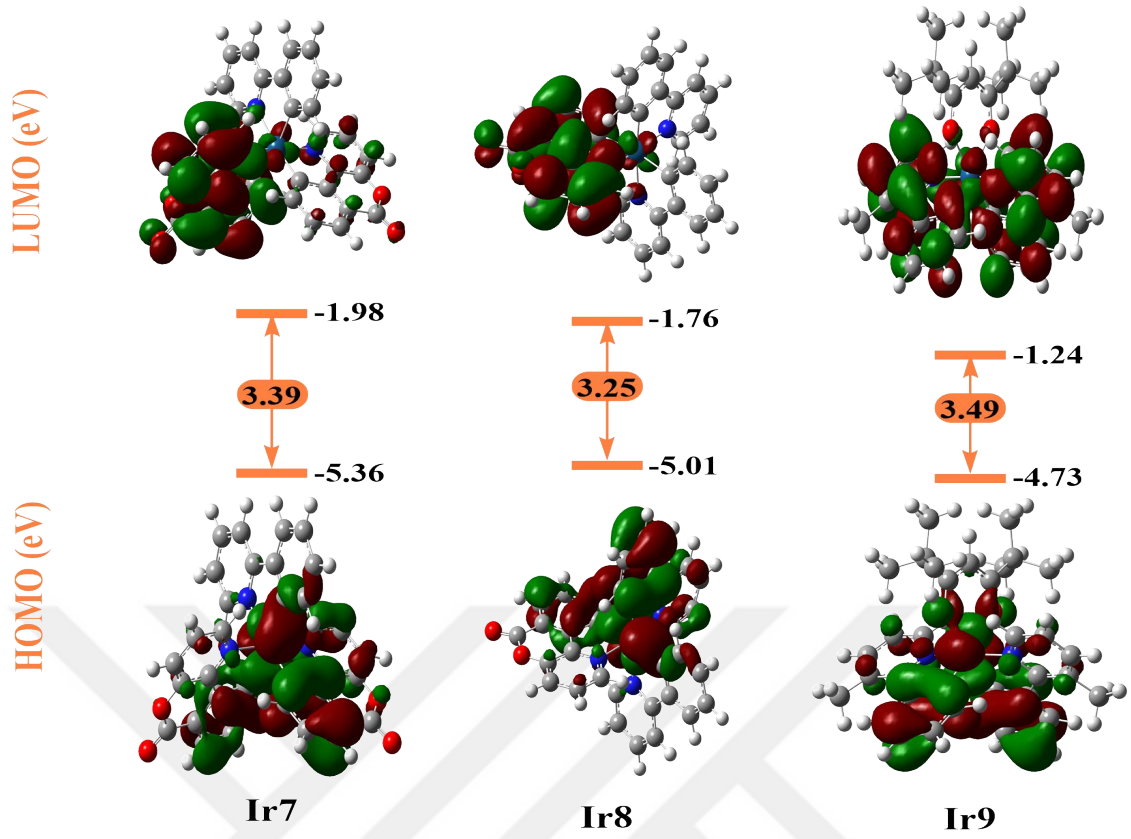
Şekil 3.3-10’da verilen sınır moleküler orbital enerji seviyelerine bakıldığında, genel olarak liganda bağlı elektron çekici grupların HOMO ve LUMO enerji seviyelerini azalttığı, buna karşın elektron salıcı grupların ise HOMO ve LUMO enerji seviyelerini artırdığı görülmektedir. Ir1 kompleksini referans alırsak, bu kompleksin iskeletine benzer olan iridyum komplekslerinde sınır orbitallerinin enerji azalması ya da artması açıkça görülebilir. Örneğin, Ir1 ile Ir7 kompleksini kıyasladığımızda, Ir1 kompleksine göre yapıya elektron çekici O- atomların bağlanmış olduğu Ir7 kompleksindeki HOMO ve LUMO enerji seviyelerinin daha az olduğu görülür. Öte yandan, Ir1 ile Ir17 kompleksini kıyasladığımızda, Ir17 kompleksindeki elektron salıcı aril- gruplarının ligandlarda olması Ir17 kompleksinin sınır orbital enerji seviyelerinin Ir1’e göre yüksekte olmasını sağlar. Son olarak Ir1 ile Ir25 komplekslerini kıyasladığımızda, Ir25 molekülünde, *tert*-butil- gibi elektron salıcı gruplar olsa da elektron çekici F- ve CN- gibi grupların fazla olmasından dolayı, elektron çekici grupların baskınlığı söz konusu olmuştur. Bundan dolayı Ir1’e göre Ir25 kompleksinin HOMO ve LUMO enerjisi seviyelerinin oldukça düştüğü görülmektedir.



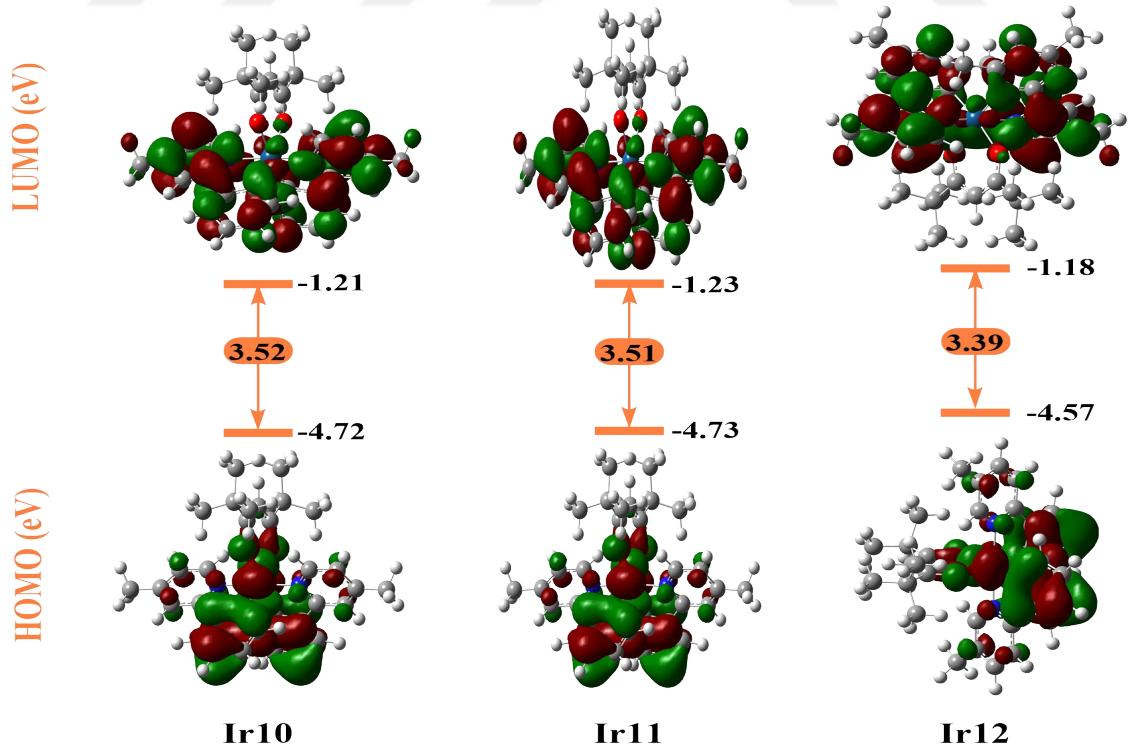
Şekil 3.3 Çalışılan Ir1-Ir3 komplekslerinin HOMO-LUMO dağılımları, enerjileri ve enerji boşlukları



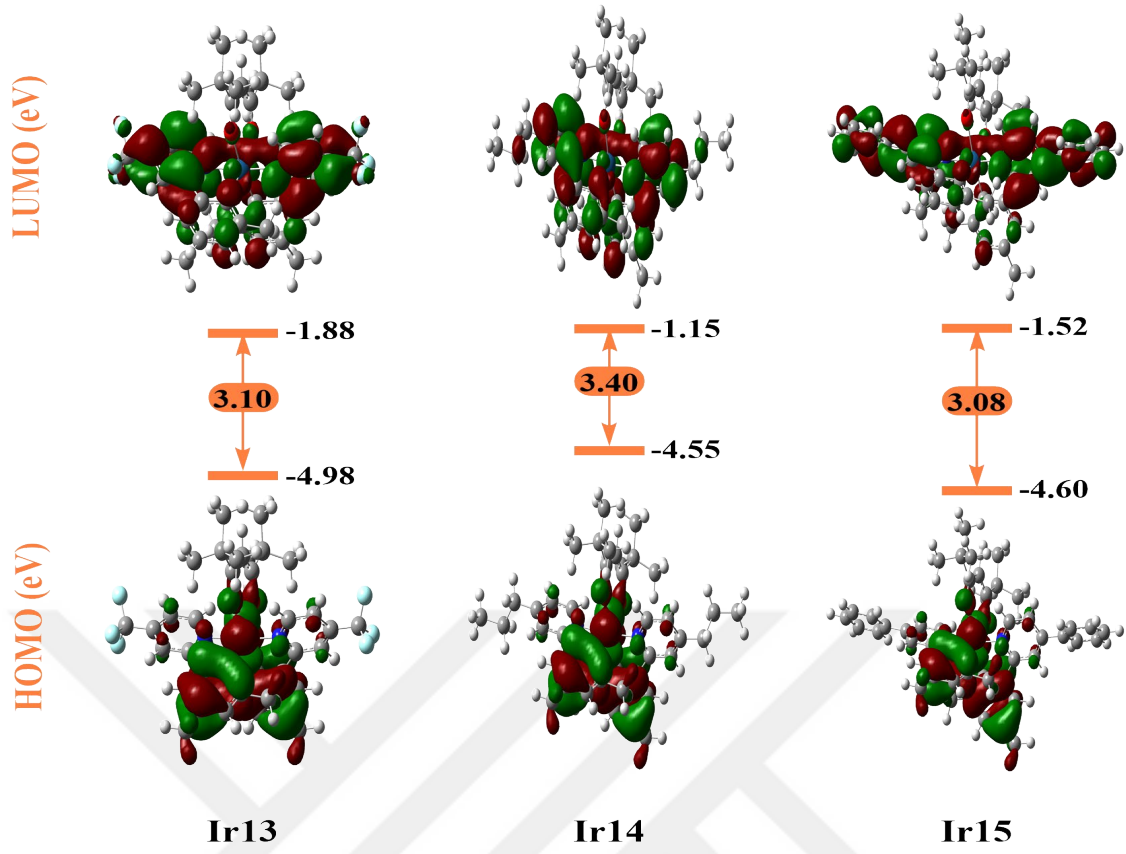
Şekil 3.4 Çalışılan Ir4-Ir6 komplekslerinin HOMO-LUMO dağılımları, enerjileri ve enerji boşlukları



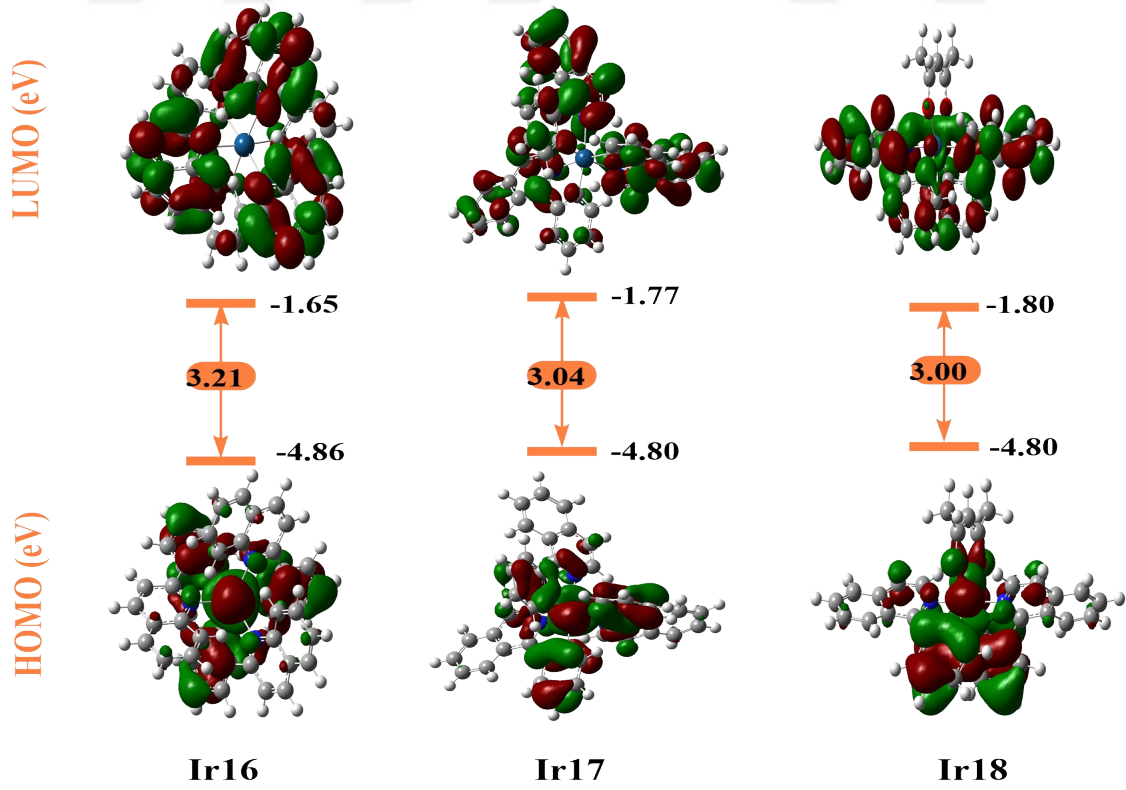
Şekil 3.5 Çalışılan Ir7-Ir9 komplekslerinin HOMO-LUMO dağılımları, enerjileri ve enerji boşlukları



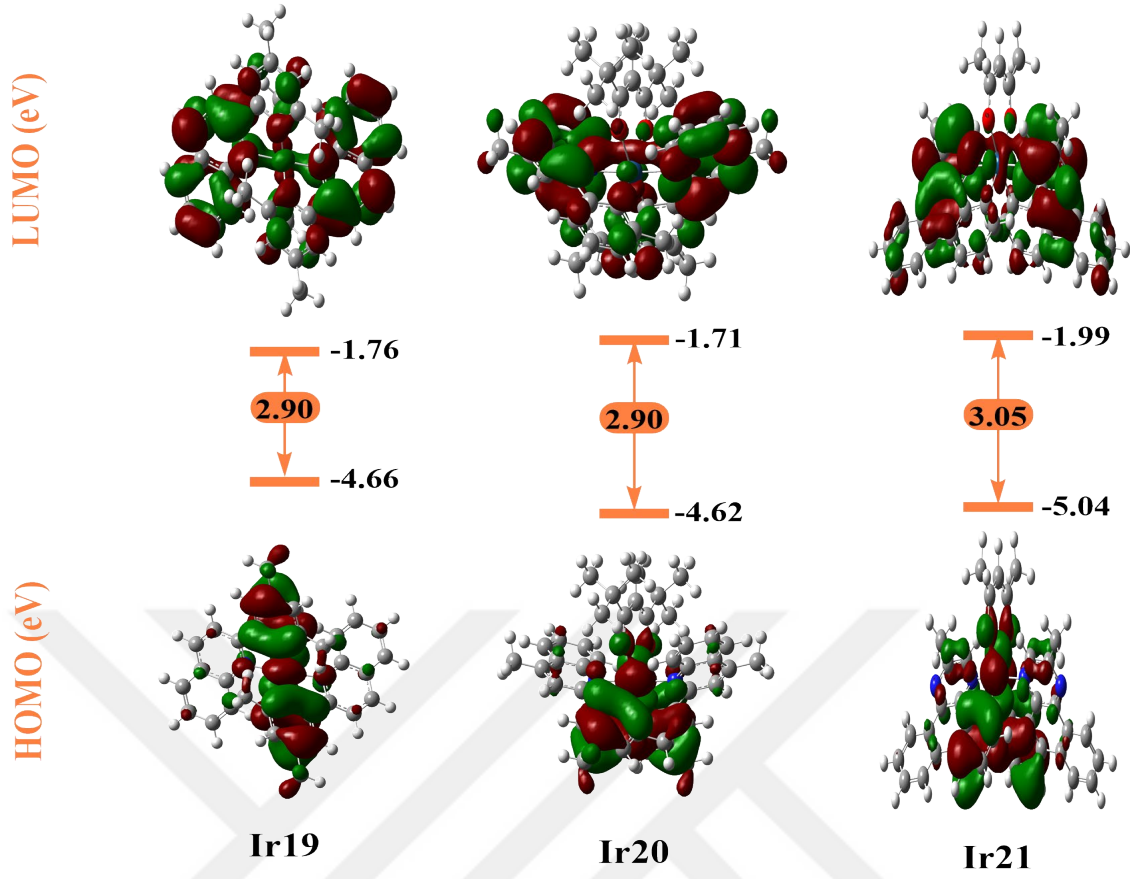
Şekil 3.6 Çalışılan Ir10-Ir12 komplekslerinin HOMO-LUMO dağılımları, enerjileri ve enerji boşlukları



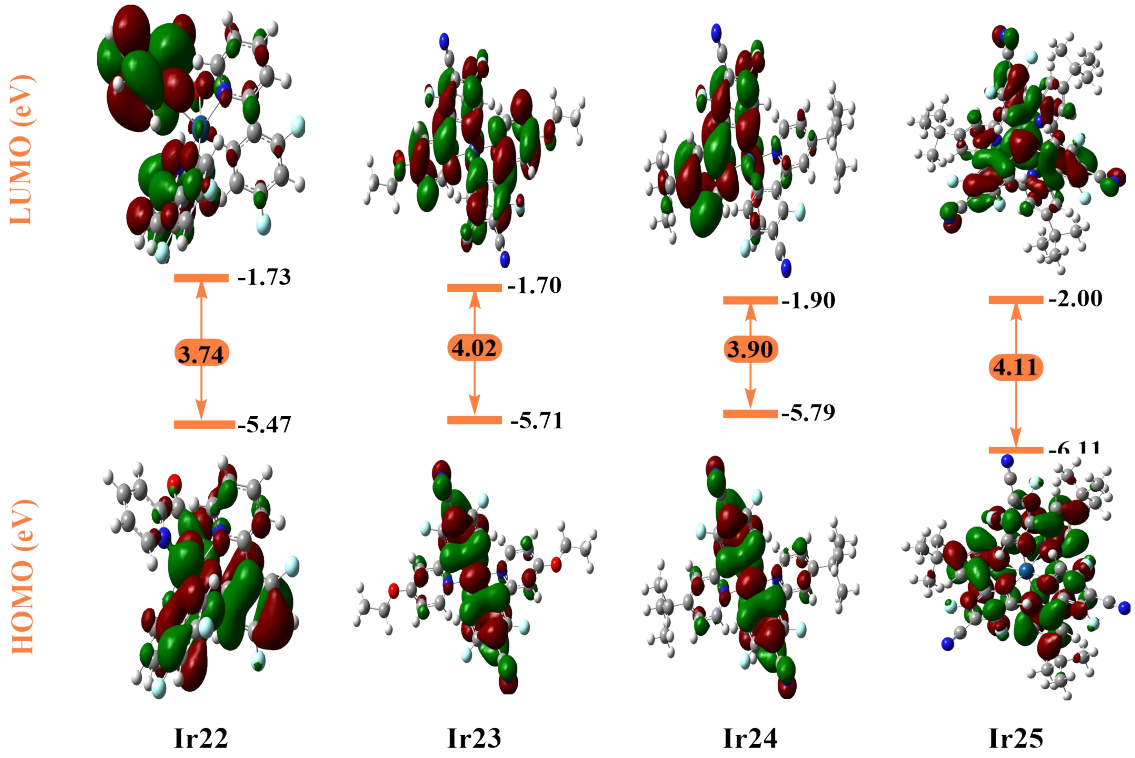
Şekil 3.7 Çalışılan Ir13-Ir15 komplekslerinin HOMO-LUMO dağılımları, enerjileri ve enerji boşlukları



Şekil 3.8 Çalışılan Ir16-Ir18 komplekslerinin HOMO-LUMO dağılımları, enerjileri ve enerji boşlukları.



Şekil 3.9 Çalışılan Ir19-Ir21 komplekslerinin HOMO-LUMO dağılımları, enerjileri ve enerji boşlukları



Şekil 3.10 Çalışılan Ir22-Ir25 komplekslerinin HOMO-LUMO dağılımları, enerjileri ve enerji boşlukları

Şekil 3.3-10'da gösterilen sınır moleküler orbital enerjilerinin negatif değerlerinden, Ir6, Ir7, Ir22, Ir23, Ir24 ve Ir25 bileşikleri hariç incelenen tüm Ir(III) komplekslerinin HOMO enerji seviyelerinin neredeyse 4,2-5 eV aralığında olduğu açıktır. Bu nedenle, söz konusu komplekslerin indiyum-kalay oksit anot ile oluşturulan OLED yapısında iyi bir HIL bileşiği olarak önerilebileceği belirtilmelidir. Aynı tablodaki komplekslerin LUMO enerji değerlerine bakılarak bu değerlere yakın katot iş fonksiyonuna sahip katot metalleri belirlenebilir.

Moleküler cihazlarda elektron taşınımını anlamak için, sınır moleküler orbitallerin dağılımını yorumlamak gerekir. Sınır moleküler orbitallerin uzaysal ayrımının düşük singlet-triplet boşluğunun elde edilmesine yol açtığı ve bunu molekül içi yük transferi (ICT) sisteminin oluşturulmasının izlediği iyi bilinmektedir. Ek olarak, bileşiğin ΔE_{ST} değerinin yeterince küçük olması durumunda TADF malzemesi olarak kullanılabileceğini vurgulamak önemlidir. İncelenen iridyum(III) moleküllerinin sınır MO dağılımları Gaussian programı kullanılarak elde edilmiş ve elde edilen sınır moleküler orbital dağılımları Şekil 3.3-10'da gösterilmiştir. Şekil 3.3-10'da dağılımlardan, Ir7, Ir8, Ir15 ve Ir22 bileşiklerinde sınır MO'ların iyi bir şekilde ayrıldığı açıkça görülmektedir. HOMO ve LUMO dağılımları göz önüne alındığında, Ir7, Ir8, Ir15 ve Ir22 komplekslerinin TADF malzemeleri için aday moleküller olarak önerilebileceği tahmin edilebilir.

3.2. Reorganizasyon enerjileri ve diğer kuantum kimyasal parametreler

Yük enjeksiyonu ve transferi, yük taşıyıcı dengesi, ışık çıkartımı ve eksitonların ışımsal bozunumu, organik ışık yayan cihazların verimliliği üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Yük taşınımı, OLED cihazlarının performansındaki en önemli özelliklerden biridir. OLED'lerde yüksek verim elde etmek için, organik katman(lar) içindeki yük taşınımının hem verimli hem de dengeli olması gerekir. OLED cihazlarında yüksek oranda floresan veya fosforesan olan organik malzemeler ya boşluk transferi ya da elektron transferi özellikleri sergileyebilir. Moleküllerin boşluk ve elektron transferi, yük transfer hızları aracılığıyla tahmin edilebilir. Eşitlik 2.28'de verilen Marcus ilişkisi, malzemelerin yük aktarım hızlarını tahmin etmek için kullanılabilir. Eşitlik 2.28'e göre, yük transferi reorganization enerjileriyle ters orantılıdır. Başka bir deyişle, eğer moleküllerin reorganizasyon enerjisi yeterince düşükse, yük transferinin yüksek olması beklenir. Literatüre göre, tris-(8-hidroksikinolin) alüminyum (Alq_3) ($\lambda_e = 0.276$ eV)[84] ve N,N'-difenil-N,N'-bis(3-metilfenil)-(1,1'-bifenil)-4,4'-diamin (TPD) ($\lambda_h = 0.290$ eV)[85] olmak üzere iki referans malzeme iyi yük taşıyıcı olarak kullanılmaktadır. Ayrıca,

elektron ve boşluk transfer katmanları için aday bileşiklerin λ_e ve λ_h enerjilerinin referans bileşiklerinkine eşit veya daha düşük olması gerektiğine dikkat edilmelidir. Çalışılan iridyum(III) komplekslerinin tüm reorganizasyon enerji değerleri Gaussian programı vasıtasıyla elde edilmiş ve hesaplanan reorganizasyon enerjileri Çizelge 3.1’de verilmiştir. Çizelge 3.1, sadece Ir13 bileşiğinin elektron reorganizasyon enerji değerinin (0,29 eV) referans elektron taşıma katmanı kompleksi Alq3’ünkinden daha yüksek olduğunu göstermektedir. Bu değere dayanarak, Ir13 molekülü dışında çalışılan tüm iridyum komplekslerinin elektron transfer katmanı (ETL) malzemesi için uygun adaylar olabileceği rahatlıkla söylenebilir. Buna ilaveten, en iyi ETL adaylarının Ir16 ve Ir19 kompleksleri olabileceği vurgulanmalıdır. Çünkü Ir16 ve Ir19 kompleksleri, incelenen iridyum molekülleri arasında en küçük elektron reorganizasyon enerjisine (0.07 eV) sahiptir. Ayrıca, Çizelge 3.1’de verilen reorganizasyon enerjilerinden Ir4, Ir7, Ir8, Ir22 ve Ir23 bileşiklerinin λ_h değerlerinin referans boşluk transfer katmanı bileşiği TPD’ninkinden daha yüksek olduğu sonucuna varılabilir. Bu nedenle, Ir4, Ir7, Ir8, Ir22 ve Ir23 kompleksleri dışında incelenen tüm bileşiklerin boşluk transfer tabakası (HTL) molekülleri olarak önerilebileceği söylenebilir. Ayrıca, Ir16 kompleksinin tüm Ir(III) kompleksleri içinde en düşük boşluk reorganizasyon enerjisine (0.06 eV) sahip olduğu için mükemmel bir HTL adayı olarak önerilebileceği belirtilmelidir. Ir4, Ir7, Ir8, Ir22, Ir23 ve Ir13 kompleksleri dışında incelenen tüm moleküllerin hem ETL hem de HTL bileşikleri oldukları için ambipolar malzemeler olarak kullanılabilecekleri de söylenebilir. Ambipolar malzemeler arasında en iyi ambipolar molekülün Ir16 kompleksi olabileceği açıktır. Reorganizasyon enerjisi konsepti ile engelleme katmanları için aday malzemeler de tahmin edilebilir. Çizelge 3.1’deki elektron ve boşluk reorganizasyon enerjilerine bakıldığında, Ir13 molekülünün yüksek elektron reorganizasyon enerjisine sahip olduğu, buna karşın düşük boşluk reorganizasyon enerjisine sahip olduğu görülebilir. Bu nedenle, Ir13 kompleksinin elektron transferini engellediği, ancak boşluk transferini kolaylaştırdığı için bir elektron engelleyici tabaka (EBL) bileşiği olarak seçilebileceği söylenebilir. Çizelge 3.1’den Ir4, Ir7, Ir8, Ir22 ve Ir23 moleküllerinin yüksek boşluk reorganizasyon enerjisine sahip olduğu, buna karşın düşük elektron reorganizasyon enerjisine sahip olduğu görülmektedir. Dolayısıyla, Ir4, Ir7, Ir8, Ir22 ve Ir23 komplekslerinin boşluk engelleyici tabaka (HBL) molekülleri olarak önerilebilir. Çünkü söz konusu moleküllerin boşluk transferine izin vermesi beklenmez, ancak elektron transferini kolayca sağlar. Ayrıca, Ir22 molekülü hariç Ir4, Ir7, Ir8 ve Ir23 komplekslerinin iyi bir HBL malzemesi olarak kullanılabileceği vurgulanmalıdır.

Boşlukların anottan yayıcı malzemelere kolaylıkla enjekte edilebilmesi için boşluk enjeksiyon katmanı veya boşluk transfer katmanı olabilecek katmandaki bileşiklerin düşük iyonlaşma potansiyellerine sahip olması gerektiği unutulmamalıdır. Buna ek olarak, katottan yayıcı malzemelere kolay elektron enjeksiyonu için, elektron enjeksiyon katmanı veya elektron transfer katmanı olabilecek katmandaki moleküllerin yüksek elektron afinitelerine sahip olması gerektiği vurgulanmalıdır. Dolayısıyla, iyonlaşma potansiyeli ve elektron afinite enerjilerinin OLED performansını belirleyebilecek bir diğer tanımlayıcı olduğu düşünülebilir. Çizelge 3.1’de incelenen Ir(III) moleküllerinin Gaussian programı aracılığıyla elde edilen adyabatik ve dikey iyonlaşma potansiyeli enerjileri (IP_a/IP_v), adyabatik ve dikey elektron afinite enerjileri (E_{aa}/E_{av}) sunulmaktadır. Çizelge 3.1’den, bahsedilen kompleksler içerisinde en küçük adyabatik ve dikey iyonlaşma potansiyellerine sahip moleküllerin Ir14 ve Ir15 kompleksleri olduğu görülmektedir. Bu değerlere göre, Ir14 ve Ir15 komplekslerinin iyi boşluk transfer katmanı veya boşluk enjeksiyon katmanı bileşikleri olarak önerilebileceği söylenebilir. Çizelge 3.1’deki adyabatik ve dikey elektron ilgileri dikkate alındığında, incelenen kompleksler arasında en yüksek elektron ilgisine sahip iridyum(III) kompleksinin Ir25 bileşiği olduğu görülmektedir. Bu durumda Ir25 molekülünün iyi elektron taşıma katmanı veya elektron enjeksiyon katmanı kompleksleri için önerilebileceği söylenebilir.

OLED malzemelerinin kimyasal kararlılığı, moleküler orbital teori (MOT) yaklaşımları kullanılarak mutlak kimyasal sertlik tanımlayıcısı (η) ile yorumlanabilir. İncelenen iridyum(III) komplekslerinin η değerleri, komplekslerin iyonlaşma potansiyelleri ve elektron ilgileri kullanılarak elde edilmiştir. Hesaplanan kimyasal sertlik değerleri Çizelge 3.1’de gösterilmiştir. Çizelge 3.1’de sunulan kimyasal sertlik değerleri, çalışılan Ir(III) bileşikleri arasında en sert malzemenin Ir23 kompleksi olduğunu, en yumuşak molekülün ise Ir20 kompleksi olduğunu göstermektedir. Bu verilere dayanarak, incelenen iridyum(III) molekülleri arasında en kararlı bileşiğin Ir23 kompleksi olduğu söylenebilir. Bu nedenle, çalışılan kompleksler içinde Ir23 molekülünün en uzun ömre sahip olmasının beklendiği söylenebilir. Ayrıca, incelenen Ir(III) komplekslerinin moleküler dipol momentleri (μ) Gaussian programı kullanılarak hesaplanmış ve elde edilen moleküler dipol momentleri Çizelge 3.1’de verilmiştir. Çizelge 3.1’de sunulan moleküler dipol moment değerlerinden, Ir25 kompleksinin en yüksek moleküler dipol momente sahip bileşik olduğu, Ir9 bileşiğinin ise incelenen bileşikler içinde en düşük moleküler dipol momente sahip molekül olduğu görülmektedir.

Çizelge 3.1 Çalışılan Ir(III) kompleksleri için hesaplanan tanımlayıcılar (eV biriminde)

Complex	λ_e	λ_h	IPa	IPv	EAa	EA _v	η	μ^*
Ir1	0.12	0.12	5.94	6.00	0.12	0.06	2.91	6.27
Ir2	0.18	0.18	5.95	6.03	0.11	0.02	2.92	1.92
Ir3	0.18	0.19	5.92	6.01	0.15	0.07	2.89	1.49
Ir4	0.18	0.53	6.12	6.55	0.56	0.47	2.78	1.73
Ir5	0.13	0.15	5.70	5.77	0.41	0.36	2.65	1.79
Ir6	0.24	0.20	6.58	6.67	0.95	0.83	2.81	6.13
Ir7	0.17	0.51	6.27	6.51	0.87	0.79	2.70	8.27
Ir8	0.21	0.49	5.95	6.18	0.58	0.48	2.69	6.25
Ir9	0.21	0.19	5.82	5.91	0.14	0.04	2.84	1.23
Ir10	0.16	0.19	5.81	5.90	0.09	0.02	2.86	1.53
Ir11	0.18	0.18	5.82	5.91	0.12	0.04	2.85	1.95
Ir12	0.17	0.15	5.62	5.69	0.12	0.04	2.75	2.37
Ir13	0.29	0.18	6.02	6.10	0.86	0.71	2.58	1.35
Ir14	0.18	0.15	5.58	5.66	0.13	0.04	2.73	2.39
Ir15	0.26	0.16	5.58	5.66	0.64	0.51	2.47	2.37
Ir16	0.07	0.06	5.88	5.91	0.61	0.60	2.64	4.72
Ir17	0.09	0.13	5.77	5.83	0.81	0.76	2.48	5.83
Ir18	0.14	0.20	5.84	5.93	0.76	0.69	2.54	1.97
Ir19	0.07	0.14	5.69	5.76	0.71	0.71	2.49	2.40
Ir20	0.13	0.14	5.61	5.68	0.72	0.65	2.44	2.15
Ir21	0.19	0.18	6.05	6.14	0.98	0.89	2.54	1.93
Ir22	0.16	0.30	6.56	6.69	0.59	0.51	2.98	6.29
Ir23	0.20	0.46	6.74	7.09	0.63	0.56	3.06	13.0
Ir24	0.17	0.18	6.83	6.91	0.84	0.77	2.99	11.31
Ir25	0.14	0.11	7.07	7.12	1.06	0.99	3.00	18.36

*Moleküler dipol momentinin birimi Debye'dir.

3.3. TADF ve Fosforesan özellikleri

TADF süreci en düşük singlet uyarılmış durumdan (S_1) en düşük triplet uyarılmış duruma (T_1) sistemler arası geçişi (ISC) içerir ve termal enerji ile en düşük triplet uyarılmış durumdan (T_1) en düşük singlet uyarılmış duruma (S_1) ters sistemler arası geçiş (RISC) yoluyla triplet eksitonları toplar, ardından en düşük singlet uyarılmış durumdan (S_1) temel duruma (S_0) floresan yapar. Bu nedenle, yüksek performanslı TADF malzemelerini değerlendirmek için ISC ve RISC sürecini anlamak önemlidir; özellikle, hızlı RISC süreci triplet ilişkili söndürme süreçlerini bastırmak için vazgeçilmezdir. İncelenen komplekslerin TADF verimliliklerini tahmin etmek için, ISC ve RISC dinamikleriyle ilişkili sistemler arası geçiş oranlarını (k_{ISC}) ve ters sistemler arası geçiş oranlarını (k_{RISC}) hesaplamak gerekir. Bu amaçla, molekülün S_1 - T_1 enerji boşlukları, spin-orbital matris elemanları (SOCMEs) ve toplam Marcus reorganizasyon enerjisi (λ_{Marcus}) değerlerinin elde edilmesi bir gerekliliktir. Bahsedilen tüm parametreler B3LYP/TZP seviyesi kullanılarak hesaplanmış ve bu değerler Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2’de, hesaplanan $\log k_{ISC}$ ve $\log k_{RISC}$ değerleri dikkate alındığında, çalışılan tüm iridyum komplekslerinin $\log k_{ISC}$ değerlerinin $\log k_{RISC}$ değerlerinden daha yüksek olduğu açıkça görülmektedir. Bu durumda, çalışılan tüm Ir(III) komplekslerinin $\log k_{ISC}$ değerleri $\log k_{RISC}$ değerlerinden büyük olduğu için TADF malzemesinden ziyade verimli fosforesan OLED malzemesi olarak kullanılabilecekleri söylenebilir. Çizelge 3.2’de, çalışılan moleküllerin hesaplanan emisyon değerleri ile deneysel emisyon verileri karşılaştırıldığında, bileşiklerin hesaplanan fosforesans emisyon değerlerinin deneysel emisyon değerlerine yakın veya eşit olduğu görülmektedir. Dolayısıyla bu bileşiklerin floresan maddeden ziyade fosforesan bileşikler olduğu rahatlıkla söylenebilir. Çizelge 3.2’deki emisyon değerlerinden, Ir18 bileşiği için deneysel emisyon verisi elde edilmemiş olmasına rağmen, bu bileşiğin de fosforesan bir kompleks olduğu ve yaklaşık 625 nm dalga boyunda ışık yayacağı tahmin edilebilir.

Çizelge 3.2 Oda sıcaklığında incelenen Ir(III) bileşikleri için deneysel ve hesaplanan değerler

Kompleks	S ₁ -S ₀ ^a	T ₁ -S ₀ ^a	S ₁ -T ₁ ^a	Fl. ^b	Ph. ^b	Deneysel ^c	SOCME ^d S ₁ ↔T ₁	λ _{Marcus} ^a	Logk _{ISC} S ₁ →T ₁	Logk _{CRISC} T ₁ →S ₁
Ir1	2.66	2.49	0.17	466	498	503[86, 87]	348.70	0.12	21.68	18.33
Ir2	2.62	2.38	0.24	473	521	512[86, 87]	108.84	0.04	16.77	12.24
Ir3	2.60	2.36	0.24	476	524	524[88]	119.21	0.04	16.85	12.32
Ir4	2.53	2.26	0.28	489	549	555[86]	14.94	0.09	17.40	12.19
Ir5	2.49	2.21	0.28	497	560	553[86]	56.32	0.09	18.56	18.34
Ir6	2.53	2.30	0.23	490	538	540[89]	128.47	0.09	20.05	15.68
Ir7	2.56	2.40	0.16	485	518	530[89]	511.12	0.19	21.98	18.80
Ir8	2.46	2.35	0.10	505	527	550[89]	391.03	0.10	21.91	19.74
Ir9	2.56	2.34	0.22	484	529	529[90]	155.95	0.07	19.83	15.63
Ir10	2.61	2.39	0.23	475	520	520[90]	66.31	0.02	11.40	7.03
Ir11	2.58	2.37	0.21	481	524	522[90]	76.87	0.06	19.02	15.00
Ir12	2.53	2.29	0.24	490	542	531[90]	205.38	0.10	20.52	15.99
Ir13	2.18	2.02	0.16	568	615	589[25]	170.71	0.05	20.32	17.14
Ir14	2.55	2.31	0.24	487	538	532[25]	195.83	0.10	20.36	15.83
Ir15	2.20	2.09	0.11	563	593	579[25]	120.33	0.03	20.25	17.91
Ir16	2.37	2.22	0.15	524	560	592[91]	235.33	0.04	20.39	17.38
Ir17	2.24	2.02	0.22	554	614	613[86]	141.27	0.11	20.54	16.34
Ir18	2.20	1.99	0.22	562	625	-	14.19	0.07	17.75	13.75
Ir19	2.12	1.95	0.17	585	636	624[91]	24.29	0.07	18.97	15.62
Ir20	2.15	1.97	0.18	576	630	609[91]	150.26	0.05	19.80	16.28
Ir21	2.20	2.03	0.17	563	612	613[91]	157.17	0.05	20.05	16.70
Ir22	2.58	2.58	0.00	480	480	470[92]	71.56	0.22	19.34	18.86
Ir23	3.11	2.85	0.26	398	435	461[93]	163.47	0.09	19.82	14.95
Ir24	3.02	2.80	0.23	410	443	464[93]	99.38	0.12	20.26	15.89
Ir25	3.12	2.87	0.25	397	432	451[93]	231.48	0.17	21.18	16.48

a'nın birimi eV olarak verilmiştir.

b ve c'nin birimleri nm'dir. Ek olarak, c herhangi bir konakçı üzerinde elde edilmiştir.

c cm⁻¹ cinsinden gösterilmiştir. k_{ISC} ve k_{CRISC} birimlerinin s⁻¹ olduğu unutulmamalıdır.

4. SONUÇLAR

Elde edilen teorik veriler çerçevesinde, yirmi beş iridyum(III) kompleksinin organik-ışık yayan diyot davranışları belirlenmiştir. Hesaplanan parametrelerden, Ir6, Ir7, Ir22-Ir25 komplekslerinin anot elektrot olarak iridyum-kalay-oksit bazlı organik ışık yayan diyot cihazında boşluk enjeksiyon katmanı için iyi aday kompleksler olarak önerilebileceği görülmektedir. İncelenen kompleksler arasında, Ir16 ve Ir17 komplekslerinin elektron transfer katmanı bileşikleri için en iyi adaylar olarak önerilebileceği, Ir16 kompleksinin ise hem boşluk transfer katmanı hem de ambipolar malzemeler için mükemmel bir aday olarak önerilebileceği belirlenmiştir. Ek olarak, Ir4, Ir7, Ir8 ve Ir23 moleküllerinin iyi boşluk engelleme katmanı malzemeleri olarak kullanılabileceği öngörülmektedir. Çalışılan bileşiklerin singlet-triplet geçişlerinin ayrıntılı analizinden, araştırılan tüm iridyum(III) komplekslerinin etkili bir fosforesan malzeme olarak kullanılabileceği söylenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] **Patel, B. N., & Prajapati, M. M.** (2014). OLED: a modern display technology. *International Journal of Scientific and Research Publications*, 4(6), 1-5.
- [2] **Jang, H. J., Lee, J. Y., Kwak, J., Lee, D., Park, J.-H., Lee, B., & Noh, Y. Y.** (2019). Progress of display performances: Ar, vr, qled, oled, and tft. *Journal of Information Display*, 20(1), 1-8.
- [3] **Furukawa, T., Nakanotani, H., Inoue, M., & Adachi, C.** (2015). Dual enhancement of electroluminescence efficiency and operational stability by rapid upconversion of triplet excitons in OLEDs. *Scientific Reports*, 5(1), 8429.
- [4] **Lin, L., & Xuebo, C.** (2021). Organic electroluminescence: past, present and future. *Journal of Beijing Normal University (Natural Science)*, 57(5), 671-680.
- [5] **Deng, L., Shi, H., Meng, X., Chen, S., Zhou, H., Xu, Y., Li, X., Wang, L., Liu, B., & Huang, W.** (2014). Pure and stable top-emitting white organic light-emitting diodes utilizing heterojunction blue emission layers and wide-angle interference. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 6(7), 5273-5280.
- [6] **Meerheim, R., Lussem, B., & Leo, K.** (2009). Efficiency and stability of pin type organic light emitting diodes for display and lighting applications. *Proceedings of the Ieee*, 97(9), 1606-1626.
- [7] **Li, W., Li, J., Wang, F., Gao, Z., & Zhang, S.** (2015). Universal host materials for high-efficiency phosphorescent and delayed-fluorescence OLEDs. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 7(47), 26206-26216.
- [8] **Tang, C. W., & VanSlyke, S. A.** (1987). Organic electroluminescent diodes. *Applied Physics Letters*, 51(12), 913-915.
- [9] **Bauri, J., Choudhary, R. B., & Mandal, G.** (2021). Recent advances in efficient emissive materials-based OLED applications: a review. *Journal of Materials Science*, 56(34), 18837-18866.
- [10] **Yu, Y., Yingxia, J., Dengke, W., Jie, Y., Chong, W., & Zhenghong, L.** (2013). Progress of infrared light-visible light converter integrated semiconducting quantum dots with OLED. *Infrared Technology Infrar Technology*, 35(10), 599-606.
- [11] **Pope, M., Kallmann, H. P., & Magnante, P.** (1963). Electroluminescence in organic crystals. *The Journal of Chemical Physics*, 38(8), 2042-2043.
- [12] **Piper, W., & Williams, F.** (1955). The mechanism of electroluminescence of zinc sulphide. *British Journal of Applied Physics*, 6(S4), S39.
- [13] **Huang, J., Su, J.-H., & Tian, H.** (2012). The development of anthracene derivatives for organic light-emitting diodes. *Journal of Materials Chemistry*, 22(22), 10977-10989.
- [14] **Adachi, C., Tsutsui, T., & Saito, S.** (1990). Blue light-emitting organic electroluminescent devices. *Applied Physics Letters*, 56(9), 799-801.
- [15] **Burroughes, J. H., Bradley, D. D., Brown, A., Marks, R., Mackay, K., Friend, R. H., Burns, P. L., & Holmes, A. B.** (1990). Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature*, 347(6293), 539-541.

- [16] **Braun, D., & Heeger, A. J.** (1991). Visible light emission from semiconducting polymer diodes. *Applied Physics Letters*, 58(18), 1982-1984.
- [17] **Gustafsson, G., Cao, Y., Treacy, G., Klavetter, F., Colaneri, N., & Heeger, A.** (1992). Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymers. *Nature*, 357(6378), 477-479.
- [18] **Kido, J., Hongawa, K., Okuyama, K., & Nagai, K.** (1994). White light-emitting organic electroluminescent devices using the poly (N-vinylcarbazole) emitter layer doped with three fluorescent dyes. *Applied Physics Letters*, 64(7), 815-817.
- [19] **Hoshino, S., & Suzuki, H.** (1996). Electroluminescence from triplet excited states of benzophenone. *Applied Physics Letters*, 69(2), 224-226.
- [20] **Ma, Y., Zhang, H., Shen, J., & Che, C.** (1998). Electroluminescence from triplet metal—ligand charge-transfer excited state of transition metal complexes. *Synthetic Metals*, 94(3), 245-248.
- [21] **Baldo, M. A., O'Brien, D. F., You, Y., Shoustikov, A., Sibley, S., Thompson, M. E., & Forrest, S. R.** (2023). Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices. In *Electrophosphorescent Materials and Devices* (pp. 1-11). Jenny Stanford Publishing.
- [22] **Baldo, M., Lamansky, S., Burrows, P., Thompson, M., & Forrest, S.** (1999). Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence. *Applied Physics Letters*, 75(1), 4-6.
- [23] **Adachi, C., Kwong, R. C., Djurovich, P., Adamovich, V., Baldo, M. A., Thompson, M. E., & Forrest, S. R.** (2001). Endothermic energy transfer: A mechanism for generating very efficient high-energy phosphorescent emission in organic materials. *Applied Physics Letters*, 79(13), 2082-2084.
- [24] **Shin, H., Lee, J.-H., Moon, C.-K., Huh, J.-S., Sim, B., & Kim, J.-J.** (2016). Sky-Blue Phosphorescent OLEDs with 34.1% External Quantum Efficiency Using a Low Refractive Index Electron Transporting Layer. *Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 28(24), 4920-4925.
- [25] **Kim, K.-H., Ahn, E. S., Huh, J.-S., Kim, Y.-H., & Kim, J.-J.** (2016). Design of heteroleptic Ir complexes with horizontal emitting dipoles for highly efficient organic light-emitting diodes with an external quantum efficiency of 38%. *Chemistry of Materials*, 28(20), 7505-7510.
- [26] **Fleetham, T., Li, G., & Li, J.** (2017). Phosphorescent Pt (II) and Pd (II) complexes for efficient, high-color-quality, and stable OLEDs. *Advanced Materials*, 29(5), 1601861.
- [27] **Beucher, H., Kumar, S., Kumar, R., Merino, E., Hu, W. H., Stemmler, G., Cuesta-Galisteo, S., González, J. A., Bezinge, L., & Jagielski, J.** (2020). Phosphorescent $\kappa^3\text{-(N}^{\wedge}\text{C}^{\wedge}\text{C)}$ -Gold (III) Complexes: Synthesis, Photophysics, Computational Studies and Application to Solution-Processable OLEDs. *Chemistry—A European Journal*, 26(72), 17604-17612.
- [28] **dos Santos, P. L., Stachelek, P., Takeda, Y., & Pander, P. H.** (2024). Recent advances in highly-efficient near infrared OLED emitters. *Materials Chemistry Frontiers*.
- [29] **Zhu, Y., Gu, C., Tang, S., Fei, T., Gu, X., Wang, H., Wang, Z., Wang, F., Lu, D., & Ma, Y.** (2009). A new kind of peripheral carbazole substituted ruthenium

- (II) complexes for electrochemical deposition organic light-emitting diodes. *Journal of Materials Chemistry*, 19(23), 3941-3949.
- [30] **Liu, Y., Xie, Y., Cheng, Y., Tian, X., Hua, L., Ying, S., Yan, S., & Ren, Z.** (2023). High-efficiency emissive dendritic phosphorescent iridium (III) complex with thermally activated delayed fluorescence molecules as functional light-harvesting moieties. *Chemical Engineering Journal*, 455, 140747.
- [31] **Lamansky, S., Djurovich, P., Murphy, D., Abdel-Razzaq, F., Kwong, R., Tsyba, I., Bortz, M., Mui, B., Bau, R., & Thompson, M. E.** (2001). Synthesis and characterization of phosphorescent cyclometalated iridium complexes. *Inorganic Chemistry*, 40(7), 1704-1711.
- [32] **Yook, K. S., & Lee, J. Y.** (2012). Organic materials for deep blue phosphorescent organic light-emitting diodes. *Advanced Materials*, 24(24), 3169-3190.
- [33] **Xu, H., Chen, R., Sun, Q., Lai, W., Su, Q., Huang, W., & Liu, X.** (2014). Recent progress in metal-organic complexes for optoelectronic applications. *Chemical Society Reviews*, 43(10), 3259-3302.
- [34] **Uoyama, H., Goushi, K., Shizu, K., Nomura, H., & Adachi, C.** (2012). Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence. *Nature*, 492(7428), 234-238.
- [35] **Endo, A., Ogasawara, M., Takahashi, A., Yokoyama, D., Kato, Y., & Adachi, C.** (2009). Thermally activated delayed fluorescence from Sn⁴⁺-porphyrin complexes and their application to organic light-emitting diodes-A novel mechanism for electroluminescence. *Advanced Materials*, 21(47), 4802-4806.
- [36] **Deaton, J. C., Switalski, S. C., Kondakov, D. Y., Young, R. H., Pawlik, T. D., Giesen, D. J., Harkins, S. B., Miller, A. J., Mickenberg, S. F., & Peters, J. C.** (2010). E-type delayed fluorescence of a phosphine-supported Cu₂ (μ -NAr₂) 2 diamond core: harvesting singlet and triplet excitons in OLEDs. *Journal of the American Chemical Society*, 132(27), 9499-9508.
- [37] **Lee, D. R., Kim, B. S., Lee, C. W., Im, Y., Yook, K. S., Hwang, S.-H., & Lee, J. Y.** (2015). Above 30% external quantum efficiency in green delayed fluorescent organic light-emitting diodes. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 7(18), 9625-9629.
- [38] **Lin, T.-A., Chatterjee, T., Tsai, W.-L., Lee, W.-K., Wu, M.-J., Jiao, M., Pan, K.-C., Yi, C.-L., Chung, C.-L., & Wong, K.-T.** (2016). Sky-Blue Organic Light Emitting Diode with 37% External Quantum Efficiency Using Thermally Activated Delayed Fluorescence from Spiroacridine-Triazine Hybrid. *Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 28(32), 6976-6983.
- [39] **Zhang, Y. L., Ran, Q., Wang, Q., Liu, Y., Hänisch, C., Reineke, S., Fan, J., & Liao, L. S.** (2019). High-efficiency red organic light-emitting diodes with external quantum efficiency close to 30% based on a novel thermally activated delayed fluorescence emitter. *Advanced Materials*, 31(42), 1902368.
- [40] **Chen, X.-K., Zhang, S.-F., Fan, J.-X., & Ren, A.-M.** (2015). Nature of highly efficient thermally activated delayed fluorescence in organic light-emitting diode emitters: nonadiabatic effect between excited states. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(18), 9728-9733.

- [41] Peng, Q., Fan, D., Duan, R., Yi, Y., Niu, Y., Wang, D., & Shuai, Z. (2017). Theoretical study of conversion and decay processes of excited triplet and singlet states in a thermally activated delayed fluorescence molecule. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(25), 13448-13456.
- [42] Wu, C.-S., & Chen, Y. (2009). Copolyfluorenes containing bipolar groups: synthesis and application to enhance electroluminescence of MEH-PPV. *Macromolecules*, 42(11), 3729-3737.
- [43] Park, Y., Kim, B., Lee, C., Hyun, A., Jang, S., Lee, J.-H., Gal, Y.-S., Kim, T. H., Kim, K.-S., & Park, J. (2011). Highly efficient new hole injection materials for OLEDs based on dimeric phenothiazine and phenoxazine derivatives. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(11), 4843-4850.
- [44] Bin, Z., Guo, H., Liu, Z., Li, F., & Duan, L. (2018). Stable organic radicals as hole injection dopants for efficient optoelectronics. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 10(5), 4882-4886.
- [45] Ohisa, S., Kagami, S., Pu, Y.-J., Chiba, T., & Kido, J. (2016). A solution-processed heteropoly acid containing MoO₃ units as a hole-injection material for highly stable organic light-emitting devices. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 8(32), 20946-20954.
- [46] Lim, B., Hwang, J.-T., Kim, J. Y., Ghim, J., Vak, D., Noh, Y.-Y., Lee, S.-H., Lee, K., Heeger, A. J., & Kim, D.-Y. (2006). Synthesis of a new cross-linkable perfluorocyclobutane-based hole-transport material. *Organic Letters*, 8(21), 4703-4706.
- [47] Kimoto, A., Masachika, K., Cho, J.-S., Higuchi, M., & Yamamoto, K. (2004). Synthesis and electroluminescence properties of novel main chain poly (p-phenylenevinylene)s possessing pendant phenylazomethine dendrons as metal ligation sites. *Chemistry of Materials*, 16(26), 5706-5712.
- [48] Lin, K. H., Prlj, A., & Corminboeuf, C. (2017). A Rising Star: Truxene as a Promising Hole Transport Material in Perovskite Solar Cells. *Journal of Physical Chemistry C*, 121(39), 21729-21739.
- [49] Madhavan, V. E., Zimmermann, I., Baloch, A. A. B., Manekkathodi, A., Belaidi, A., Tabet, N., & Nazeeruddin, M. K. (2020). CuSCN as Hole Transport Material with 3D/2D Perovskite Solar Cells. *Acs Applied Energy Materials*, 3(1), 114-121.
- [50] Gapol, M. A. B., Balanay, M. P., & Kim, D. H. (2017). Molecular Engineering of Tetraphenylbenzidine-Based Hole Transport Material for Perovskite Solar Cell. *Journal of Physical Chemistry A*, 121(6), 1371-1380.
- [51] Zhao, X., Zhao, J., He, J., Li, B., Zhang, Y., Hu, J., Wang, H., Zhang, D., & Liu, Q. (2020). Porous anatase TiO₂ nanocrystal derived from the metal-organic framework as electron transport material for carbon-based perovskite solar cells. *Acs Applied Energy Materials*, 3(7), 6180-6187.
- [52] Sun, C., Hudson, Z. M., Helander, M. G., Lu, Z. H., & Wang, S. N. (2011). A Polyboryl-Functionalized Triazine as an Electron Transport Material for OLEDs. *Organometallics*, 30(21), 5552-5555.
- [53] Von Ruden, A. L., Cosimbescu, L., Polikarpov, E., Koech, P. K., Swensen, J. S., Wang, L., Darsell, J. T., & Padmaperuma, A. B. (2010). Phosphine oxide

- based electron transporting and hole blocking materials for blue electrophosphorescent organic light emitting devices. *Chemistry of Materials*, 22(20), 5678-5686.
- [54] **Ling-ling, C., Lin-ye, W., Shu, X., Jian-hua, Z., Xu-hui, Z., & Dong-ge, M.** (2021). Triazine-based electron-transport material for stable phosphorescent organic light-emitting diodes. *Chinese Journal of Liquid Crystal & Displays*, 36(1).
- [55] **Yang, Q., Jin, H., Xu, Y., Wang, P., Liang, X., Shen, Z., Chen, X., Zou, D., Fan, X., & Zhou, Q.** (2009). Synthesis, photophysics, and electroluminescence of mesogen-jacketed 2D conjugated copolymers based on fluorene–thiophene–oxadiazole derivative. *Macromolecules*, 42(4), 1037-1046.
- [56] **Okumoto, K., & Shirota, Y.** (2003). New class of hole-blocking amorphous molecular materials and their application in blue-violet-emitting fluorescent and green-emitting phosphorescent organic electroluminescent devices. *Chemistry of Materials*, 15(3), 699-707.
- [57] **Wang, C., Jung, G.-Y., Hua, Y., Pearson, C., Bryce, M. R., Petty, M. C., Batsanov, A. S., Goeta, A. E., & Howard, J. A.** (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.
- [58] **Longhi, E., & De Cola, L.** (2017). Iridium (III) complexes for OLED application. *Iridium (III) in optoelectronic and photonics applications*, 205-274.
- [59] **Lo, K. K.-W., Chung, C.-K., Lee, T. K.-M., Lui, L.-H., Tsang, K. H.-K., & Zhu, N.** (2003). New luminescent cyclometalated iridium (III) diimine complexes as biological labeling reagents. *Inorganic Chemistry*, 42(21), 6886-6897.
- [60] **Metz, S., & Bernhard, S.** (2010). Robust photocatalytic water reduction with cyclometalated Ir (III) 4-vinyl-2, 2'-bipyridine complexes. *Chemical Communications*, 46(40), 7551-7553.
- [61] **DeRosa, M. C., Hodgson, D. J., Enright, G. D., Dawson, B., Evans, C. E., & Crutchley, R. J.** (2004). Iridium luminophore complexes for unimolecular oxygen sensors. *Journal of the American Chemical Society*, 126(24), 7619-7626.
- [62] **Zhao, Q., Li, F., Liu, S., Yu, M., Liu, Z., Yi, T., & Huang, C.** (2008). Highly selective phosphorescent chemosensor for fluoride based on an iridium (III) complex containing arylborane units. *Inorganic Chemistry*, 47(20), 9256-9264.
- [63] **Yersin, H.** (2008). *Highly efficient OLEDs with phosphorescent materials*. John Wiley & Sons.
- [64] **Costa, R. D., Ortí, E., Bolink, H. J., Monti, F., Accorsi, G., & Armaroli, N.** (2012). Luminescent ionic transition-metal complexes for light-emitting electrochemical cells. *Angewandte Chemie International Edition*, 51(33), 8178-8211.
- [65] **Adachi, C., Baldo, M. A., Thompson, M. E., & Forrest, S. R.** (2001). Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light-emitting device. *Journal of Applied Physics*, 90(10), 5048-5051.

- [66] Kawamura, Y., Goushi, K., Brooks, J., Brown, J. J., Sasabe, H., & Adachi, C. (2005). 100% phosphorescence quantum efficiency of Ir (III) complexes in organic semiconductor films. *Applied Physics Letters*, 86(7).
- [67] Dua, A., & Singh, C. (2024). *Quantum Chemistry: Classical to Computational*. Taylor & Francis.
- [68] Li, X.-N., Wu, Z.-J., Si, Z.-J., Zhang, H.-J., Zhou, L., & Liu, X.-J. (2009). Injection, transport, absorption and phosphorescence properties of a series of blue-emitting Ir (III) emitters in OLEDs: a DFT and time-dependent DFT study. *Inorganic Chemistry*, 48(16), 7740-7749.
- [69] Khairul, W. M., Tagiling, A. A., Muzaman, A. Q., Rahamathullah, R., Mohammed, M., Saidin, S., Arshad, S., Razak, I. A., Razak, F. I. A., & Sapari, S. (2025). The experimental and DFT approaches on electronic, thermal and conductivity properties of non-linear optical bearing fused aromatic chalcones towards prospective OLEDs. *Journal of Molecular Structure*, 1319, 139585.
- [70] Chi, H. Y., Ji, Y., Zhang, Y. K., Zhao, X. M., Qu, S. J., Jiang, F. D., Lu, C. H., Xiao, B., Song, M. X., & Li, D. F. (2024). Theoretical study of blue-green iridium (III) complexes with low-efficiency roll-off properties for application in phosphorescent organic light-emitting diodes. *Applied Organometallic Chemistry*, 38(2), e7322.
- [71] Wang, X., Wang, C., & Yin, S. (2024). Rapid Estimation of fwhm for OLED Emission Spectra Using Bond-Length and Bond-Order Alterations. *Journal of Chemical Theory and Computation*.
- [72] Te Velde, G., Bickelhaupt, F. M., Baerends, E. J., Fonseca Guerra, C., van Gisbergen, S. J., Snijders, J. G., & Ziegler, T. (2001). Chemistry with ADF. *Journal of Computational Chemistry*, 22(9), 931-967.
- [73] Dennington, R., Keith, T. A., & Millam, J. M. (2016). *GaussView, Version 6*. In Semichem Inc.
- [74] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Li, X., Caricato, M., Marenich, A. V., Bloino, J., Janesko, B. G., Gomperts, R., Mennucci, B., Hratchian, H. P., Ortiz, J. V., Izmaylov, A. F., Sonnenberg, J. L., Williams-Young, D., Ding, F., Lipparini, F., Egidi, F., Goings, J., Peng, B., Petrone, A., Henderson, T., Ranasinghe, D., Zakrzewski, V. G., Gao, J., Rega, N., Zheng, G., Liang, W., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Throssell, K., Montgomery, J. A., Jr., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M. J., Heyd, J. J., Brothers, E. N., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Keith, T. A., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A. P., Burant, J. C., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Cossi, M., Millam, J. M., Klene, M., Adamo, C., Cammi, R., Ochterski, J. W., Martin, R. L., Morokuma, K., Farkas, O., Foresman, J. B., Fox, D. J. (2016). *Gaussian 16 Rev. B.01*. In
- [75] Marcus, R. A. (1993). Electron-Transfer Reactions in Chemistry - Theory and Experiment. *Reviews of Modern Physics*, 65(3), 599-610.
- [76] Marcus, R. A. (1965). Theory of electron-transfer reaction rates of solvated electrons. *The Journal of Chemical Physics*, 43(10), 3477-3489.

- [77] **Marcus, R. A.** (1956). On the theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer. I. *The Journal of Chemical Physics*, 24(5), 966-978.
- [78] **Kose, M. E., Long, H., Kim, K., Graf, P., & Ginley, D.** (2010). Charge Transport Simulations in Conjugated Dendrimers. *Journal of Physical Chemistry A*, 114(12), 4388-4393.
- [79] **Hutchison, G. R., Ratner, M. A., & Marks, T. J.** (2005). Hopping transport in conductive heterocyclic oligomers: Reorganization energies and substituent effects. *Journal of the American Chemical Society*, 127(7), 2339-2350.
- [80] **Oshi, R., Abdalla, S., & Springborg, M.** (2017). Study of the influence of functionalization on the reorganization energy of naphthalene using DFT. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1099, 209-215.
- [81] **Daswani, U., Singh, U., Sharma, P., & Kumar, A.** (2018). From molecules to devices: A DFT/TD-DFT study of dipole moment and internal reorganization energies in optoelectronically active aryl azo chromophores. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(26), 14390-14401.
- [82] **Tang, S., & Zhang, J.** (2011). Rational design of organic asymmetric donors D1–A–D2 possessing broad absorption regions and suitable frontier molecular orbitals to match typical acceptors toward solar cells. *The Journal of Physical Chemistry A*, 115(20), 5184-5191.
- [83] **Irfan, A., Kalam, A., Chaudhry, A. R., Al-Sehemi, A. G., & Muhammad, S.** (2017). Electro-optical, nonlinear and charge transfer properties of naphthalene based compounds: a dual approach study. *Optik*, 132, 101-110.
- [84] **Lukyanov, A., Lennartz, C., & Andrienko, D.** (2009). Amorphous films of tris(8-hydroxyquinolinato)aluminium: Force-field, morphology, and charge transport. *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science*, 206(12), 2737-2742.
- [85] **Gruhn, N. E., da Silva, D. A., Bill, T. G., Malagoli, M., Coropceanu, V., Kahn, A., & Bredas, J. L.** (2002). The vibrational reorganization energy in pentacene: Molecular influences on charge transport. *Journal of the American Chemical Society*, 124(27), 7918-7919.
- [86] **Graf, A., Liehm, P., Murawski, C., Hofmann, S., Leo, K., & Gather, M. C.** (2014). Correlating the transition dipole moment orientation of phosphorescent emitter molecules in OLEDs with basic material properties. *Journal of Materials Chemistry C*, 2(48), 10298-10304.
- [87] **Liehm, P., Murawski, C., Furno, M., Lüssem, B., Leo, K., & Gather, M. C.** (2012). Comparing the emissive dipole orientation of two similar phosphorescent green emitter molecules in highly efficient organic light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 101(25).
- [88] **Kim, K. H., Moon, C. K., Lee, J. H., Kim, S. Y., & Kim, J. J.** (2014). Highly efficient organic light-emitting diodes with phosphorescent emitters having high quantum yield and horizontal orientation of transition dipole moments. *Advanced Materials*, 26(23), 3844-3847.
- [89] **Jurow, M. J., Mayr, C., Schmidt, T. D., Lampe, T., Djurovich, P. I., Brütting, W., & Thompson, M. E.** (2016). Understanding and predicting the orientation of

heteroleptic phosphors in organic light-emitting materials. *Nature Materials*, 15(1), 85-91.

- [90] **Kim, K. H., Ma, J. Y., Moon, C. K., Lee, J. H., Baek, J. Y., Kim, Y. H., & Kim, J. J.** (2015). Controlling Emitting Dipole Orientation with Methyl Substituents on Main Ligand of Iridium Complexes for Highly Efficient Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes. *Advanced Optical Materials*, 3(9), 1191-1196.
- [91] **Kim, K.-H., Lee, S., Moon, C.-K., Kim, S.-Y., Park, Y.-S., Lee, J.-H., Woo Lee, J., Huh, J., You, Y., & Kim, J.-J.** (2014). Phosphorescent dye-based supramolecules for high-efficiency organic light-emitting diodes. *Nature Communications*, 5(1), 4769.
- [92] **Shin, H., Lee, S., Kim, K. H., Moon, C. K., Yoo, S. J., Lee, J. H., & Kim, J. J.** (2014). Blue phosphorescent organic light-emitting diodes using an exciplex forming co-host with the external quantum efficiency of theoretical limit. *Advanced Materials*, 26(27), 4730-4734.
- [93] **Lee, J. H., Sarada, G., Moon, C. K., Cho, W., Kim, K. H., Park, Y. G., Lee, J. Y., Jin, S. H., & Kim, J. J.** (2015). Finely Tuned Blue Iridium Complexes with Varying Horizontal Emission Dipole Ratios and Quantum Yields for Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes. *Advanced Optical Materials*, 3(2), 211-220.