

T.C.
SİNOP ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
DİSİPLİNLERARASI NÜKLEER ENERJİ VE ENERJİ
SİSTEMLERİ ANABİLİM DALI



ORGANİK ALAN ETKİLİ TRANSİTÖR MATERYALLERİNİN
ELEKTRONİK VE YAPISAL ÖZELLİKLERİ

MUHAMMED SAMED GÜVEN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DANIŞMAN
PROF. DR. MUSTAFA KARAKAYA

SİNOP- 2025

TEZ KABUL

MUHAMMED SAMED GÜVEN tarafından hazırlanan “ORGANİK ALAN ETKİLİ TRANSİSTÖR MATERYALLERİNİN ELEKTRONİK VE YAPISAL ÖZELLİKLERİ” başlıklı bu çalışma, 08.01.2025 tarihinde yapılan savunma sınavı sonucunda başarılı bulunarak, jürimiz tarafından **YÜKSEK LİSANS tezi** olarak kabul edilmiştir.

Başkan	Prof. Dr. Murat YILDIZ Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi / Kamil Özdağ Fen Fakültesi	İmza
Üye (Danışman)	Prof. Dr. Mustafa KARAKAYA Sinop Üniversitesi / Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi	İmza
Üye	Prof. Dr. Selahattin BARDAK Sinop Üniversitesi / Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi	İmza

Enstitü Müdürü

Prof. Dr. Hüseyin Turan ARAT

ETİK BEYANI

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

Muhammed Samed GÜVEN

ÖZET

YÜKSEK LISANS TEZİ

ORGANİK ALAN ETKİLİ TRANSİSTÖR MATERYALLERİNİN ELEKTRONİK VE YAPISAL ÖZELLİKLERİ

MUHAMMED SAMED GÜVEN

SİNOP ÜNİVERSİTESİ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
DISİPLINLERARASI NÜKLEER ENERJİ VE ENERJİ SİSTEMLERİ
ANABİLİM DALI
DANIŞMAN: PROF. DR. MUSTAFA KARAKAYA

Bu tez çalışmasında, organik alan etkili transistörler için yarı iletken materyallerin elektronik ve optik özellikleri incelenmiştir. Seçilen yapıların optimizasyonu ve yapısal özelliklerinin incelenmesinde elektronik yapı metotları kullanılmıştır. Bromometil ikameli yapının hassas dihedral açıları üzerinde potansiyel enerji taraması yapılmıştır. Sınır moleküler orbital enerji aralığı düşük yarı iletkenler, transistörlerde boşluk ve elektronların taşıyıcı mobilitelerini artırmakta ve düşük değerde eşik voltajı ile verimliliği artırmaktadır. Batarya sistemlerinde düşük sınır moleküler enerji aralığına sahip yarı iletkenlerin kullanımı, çalışma voltajını düşürürerek batarya ömrünü verimli hale getirmektedir. Çalışmamızda halojen ikameli yapıların sınır moleküler orbital enerji aralıkları hesaplanmıştır. Ayrıca yarı iletken katman olarak sıvı kristal sentezinde kullanılan bu küçük organiklerin kolay polarize edilebilme özellikleri ve güçlü dipollere sahip olma özelliklerinden dolayı optoelektronik cihazlarda da kullanımı yaygındır. Bu sebeple lineer olmayan optik özellikleri hesaplanmış ve sonuçlar değerlendirilmiştir. Statik α , β , ortalama γ ve frekansa bağlı ortalama α hesaplama sonuçlarında yüksek değere sahip yapılar, sınır orbital enerji boşlukları ve doğrusal olmayan optik etkilerine ilişkin teoriye uygundur. Elektronik özellikler ve doğrusal olmayan etkiler açısından bromometil ikameli organik yapının, diğer halojen ikameli yapılara kıyasla, yarı iletken katmanların geliştirilmesinde daha ideal ve etkin olduğu sonucuna varılmıştır. Çalışma materyalleri ve hesaplama yöntemleri, organik transistörler ve optoelektronik materyallerin geliştirilmesi açısından önemli katkı sağlamaktadır.

ANAHTAR KELİMELEER: Organik yarı iletken; Yoğunluk fonksiyon teori; Lineer olmayan optik

Ocak 2025, 36 Sayfa

ABSTRACT

MSC THESIS

ELECTRONIC AND STRUCTURAL PROPERTIES OF ORGANIC FIELD EFFECT TRANSISTOR MATERIALS

MUHAMMED SAMED GÜVEN

SINOP UNIVERSITY INSTITUTE OF GRADUATE PROGRAMS

**DEPARTMENT OF INTERDISCIPLINARY NUCLEAR ENERGY AND
ENERGY SYSTEMS**

SUPERVISOR: PROF. DR. MUSTAFA KARAKAYA

In this thesis, electronic and optical properties of semiconductor materials for organic field effect transistors were investigated. Electronic structure methods were used for optimization of selected structures and examination of their structural properties. Potential energy scanning was performed on the sensitive dihedral angles of bromomethyl substituted structure. Semiconductors with low frontier molecular orbital energy gap increase the mobility of holes and electron carriers in transistors and increase efficiency with low threshold voltage. The use of semiconductors with low frontier molecular orbital energy gap in battery systems reduces the operating voltage and makes the battery life efficient. In our study, frontier molecular orbital energy gaps of halogen substituted structures were calculated. In addition, these small organics used in liquid crystal synthesis and design as semiconductor layers are widely used in optoelectronic devices due to their easy polarizability and strong dipole properties. For this reason, nonlinear optical properties were calculated and the results were evaluated. In the static α , β , average γ and frequency-dependent average α calculation results, structures with high values are suitable for the theory of frontier orbital energy gaps and nonlinear optical effects. It is concluded that bromomethyl substituted organic structure is more ideal and effective in the development of semiconductor layers compared to other halogen substituted structures in terms of electronic properties and nonlinear effects. The working materials and calculation methods provide significant contributions to the development of organic transistors and optoelectronic materials.

KEYWORDS: Organic semiconductor; Density functional theory; Nonlinear optics

January 2025, 36 pages

TEŞEKKÜR

Değerli hocam ve tez danıőmanım Prof. Dr. Mustafa KARAKAYA'ya böyle bir çalışma yapılmasının önerisinde bulunduğu, tezin planlanmasında ve yürütülmesi gibi birçok aőamalarda yüksek lisans öğrenimimde zaman ve mekn gözetmeksizin sabırla yardımcı olduğu için teşekkür ederim.

Ayrıca tüm hayatım ve eğitim hayatımın sürecinde bana olan maddi ve manevi destekleri için bugünlere gelmemin temelini atan annem Saliha GÜVEN'e ve babam Mahir GÜVEN'e sonsuz teşekkür ederim.

Muhammed Samed GÜVEN

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
TEZ KABUL	ii
ETİK BEYANI	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
TABLolar DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Organik Alan Etkili Transistörler	3
2.2. Literatür Özeti.....	8
3. MATERYAL VE YÖNTEM	10
3.1. Materyal.....	10
3.2. Yöntem	10
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	12
4.1. Yapısal ve Elektronik Özelliklerin İncelenmesi	12
4.2. Doğrusal Olmayan Optik Özellikler	15
5. SONUÇ	20
KAYNAKLAR	22
ÖZGEÇMİŞ	25

TABLolar DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 4.1 Hesaplanan elektrik dipol momenti μ_{toplam} (Debye) ve bileşenleri, μ_x , μ_y , μ_z (Debye)	16
Tablo 4.2 $1a$, $1b$ ve $1c$ yapıları için hesaplanan statik polarizabilite $\langle \alpha \rangle (0;0)$ ve seçilmiş bileşenleri	17
Tablo 4.3 $1a$, $1b$ ve $1c$ yapıları için hesaplanan statik birinci yüksek polarizabilite toplamı, $\beta_{toplam}(0;0,0)$, ve seçilmiş bileşenleri	17
Tablo 4.4 $1a$, $1b$ ve $1c$ yapıları için hesaplanan statik ikinci yüksek polarizabilite ortalama değerleri, $\langle \gamma \rangle (0;0,0,0)$, ve γ bileşenleri.....	18
Tablo 4.5 Frekansa bağlı* dipol polarizabilite ortama değer ve seçilmiş bileşenler	19

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1	OFET'in temel yapısı	4
Şekil 2.2	OFET'ler için dört farklı formda cihaz tasarımları.....	6
Şekil 2.3	Farklı uzunluktaki bis tiyazol imid oligomeri (PBTzIn, n = 1–8) için oligomer uzunluğuna göre HOMO, LUMO enerjilerinin, iyonlaşma potansiyellerinin (IP) ve elektron ilgilerinin (EA) değişimi	9
Şekil 4.1	1c yapısının HF metoduna göre seçilen hassas dihedral açılar üzerinde enerji taraması (E: Enerji, a.b. biriminde; SC1: 1. tarama koordinatı; SC2: ikinci tarama koordinatı)	12
Şekil 4.2	1a, 1b ve 1c'nin Yoğunluk Fonksiyon Teori 'de optimize edilmiş formları ve dipol moment vektör gösterimleri	13
Şekil 4.3	1a, 1b ve 1c'nin işgal edilmiş-dolu (HOMO) ve işgal edilmemiş-dolu olmayan moleküler orbital (LUMO) enerji seviyeleri ve enerji boşluk değerleri, E(H-L).....	14

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

P	: Polarizasyon yoğunluğu
E	: Elektrik alan
VDS	: Kanal-Kaynak Gerilimi
VGS	: Kapı Voltaj Gerilimi
IDS	: Kanal Akımı
VTH	: Eşik Voltajı
C_i	: Sıvı Kristalin Birim Alan Başına Kapasitans Değeri
L	: Kanal Uzunluğu
W	: Kanal Genişliği
μFET	: OFET Mobilite Değeri
W	: Kanal Genişliği
π-konjugasyon	: Konjuge Pi Elektron Sistemi
CV	: Döngüsel Voltametri
ρ(r)	: Elektron Yoğunluğu
E₀	: Temel Hal Elektronik Enerjisi
E(H-L)	: Homo-Lumo Enerji Boşluğu
μ₀	: Sabit Elektrik Dipol Momenti
μ_{toplam}	: Toplam Elektrik Dipol Momenti
μ_x	: Elektrik Dipol Momenti X Yönünde
μ_y	: Elektrik Dipol Momenti Y Yönünde
μ_z	: Elektrik Dipol Momenti Z Yönünde
α	: Lineer Polarizabilite
β	: Birinci Yüksek Polarizabilite
γ	: İkinci Yüksek Polarizabilite
⟨α⟩	: Ortalama Polarizabilite
β_{top}	: Birinci Yüksek Polarizabilite Toplam Değeri
⟨γ⟩	: İkinci Yüksek Polarizabilite Ortalama Değeri
λ	: Dalga Boyu

Kısaltmalar

OFET	: Organik Alan Etkili Transistör
JFET	: Eklem Alan Etkili Transistör
MOSFET	: Metal-Oksit Yarı İletken Alan Etkili Transistör
RFID	: Radyo-Frekansı ile Belirleme Cihazı
DFT	: Yoğunluk Fonksiyon Teorisi
TFT	: İnce Film Transistör
SiO₂	: Silisyum Dioksit
FET	: Alan Etkili Transistör
Drain	: Üst Kanal Elektrotu
Source	: Kaynak Elektrotu

Gate	: Kapı Elektrotu
HOMO	: En Yüksek İşgal Edilmiş Moleküler Orbital
LUMO	: En Düşük İşgal Edilmemiş Moleküler Orbital
ESR	: Elektron Spin Rezonansı
IP	: İyonlaşma Potansiyeli
EA	: Elektron İlgisi
PES	: Potansiyel Enerji Yüzeyi
HF	: Hartree-Fock
SCF	: Öz Tutarlı Alan
MP	: Møller-Plesset Perturbasyon Teorisi
NLO	: Doğrusal Olmayan Optik



1. GİRİŞ

Elektronik, modern teknolojinin temel taşlarından biridir ve hayatımızın her alanında kritik bir rol oynamaktadır. İletişim, sağlık, eğitim, eğlence gibi geniş bir yelpazede elektronik cihazlar, hayatımızı kolaylaştırmakta ve yaşam kalitemizi artırmaktadır. Organik elektronik aygıtlar, günümüzde gündelik yaşamda geniş bir yer edinmiş olup, organik devre tasarımlarında ticari kullanım alanları bulmuşlardır (Crone vd.,2000). Geniş bir uygulama yelpazesine sahip olmaları ve düşük üretim maliyetleri nedeniyle, bu alanda yapılan çalışmalar son yıllarda artış göstermektedir. Özellikle organik alan etkili transistörler, organik aygıtlar arasında önemli bir konuma sahiptir (Gelinck vd., 2004; Klauk vd., 2006).

Organik yarı iletken transistörlerin üretilmesi ile fabrika süreçleri uygulamalar ve yeni cihaz yapılarının oluşturulmasına imkan sağlanabilmiştir. Ayrıca düşük üretim maliyeti sunan yüksek-hacim baskı teknikleri ile cihazlar üretilmektedir. Aynı zamanda esnek ekranlar tek kullanımlık elektronik cihazlar optik barkodların yerini alabilecek radyo-frekansı ile belirleme cihazları (RFID) ve düşük maliyetli sensörler de üretilbilir hale gelmiştir (Türkan, 2014).

Geleneksel enerji kaynaklarının tükenmesi ve çevreye zararları sebebiyle, araştırmacıların ve enerji endüstrisinin yenilenebilir ve temiz enerji kaynaklarına ilgisini artırmıştır. Ayrıca enerjide ve teknolojik üretimde dışa bağımlılığın azaltılması ulusal ekonomiye en büyük katkıların başında gelmektedir. Gelişen teknolojiyle birlikte araştırma geliştirme faaliyetlerinin hızlı ve maliyetlerinin de düşük olması bilimsel birikime önemli bir yarar sağlamaktadır. Yoğunluk fonksiyon teori gibi hesaplamalı kuantum mekanik modelleme yöntemleri deneysel çalışmalarla yüksek uyumluluk göstermektedir. Modelleme, simülasyon çalışmaları ve teorik kuantum hesaplamaların bilimsel literatürde nitelik ve nicelik olarak artması da önemli, dikkat çekici bir durumdur. Bu nedenle yapılan bu çalışmada amaç; görüntüleme işlevli elektronik aygıtların temel yapısı olan OFET materyallerinin elektronik ve yapısal özellikleri, bu kapsamda statik ve dinamik çizgisel kutupluluk, birinci ve ikinci mertebe yüksek kutupluluk değerleri ve bileşenlerinin kuantum mekaniksel yöntemlerle hesaplanabildiğini göstermektir.

Hesapsal kuantum mekanik modelleme metodunun bir diğer adı yoğunluk fonksiyoneli teorisidir. Bu metot fizik, kimya ve malzeme bilimlerinde molekülün, özel bir atomun

veya yoğunlaştırılmış fazın elektronik yapısını incelemede kullanılır (Cramer, 2004). Bu teori de çok elektronlu sistemlerin özellikleri fonksiyonellerle tanımlanır (Assadi, 2013). Lineer olmayan optik yani doğrusal olmayan optik ışığın doğrusal olmayan malzeme ve sistemlerde ki davranışını ve özellikleri inceleyen optiğin bir alt dalıdır. Bu tür malzemeler de elektrik alan (E) ve polarizasyon yoğunluğu (P) arasındaki ilişki doğrusal değildir. Lineer olmayan optiğin prensipleri birçok lazer ve elektro-optik aygıt tasarımında sıklıkla kullanılmaktadır. Bu optik dalı aynı zamanda fiber optikte ultra kısa darbe iletimi gibi alanlarda da önem taşımaktadır (Paschotta, 2006).



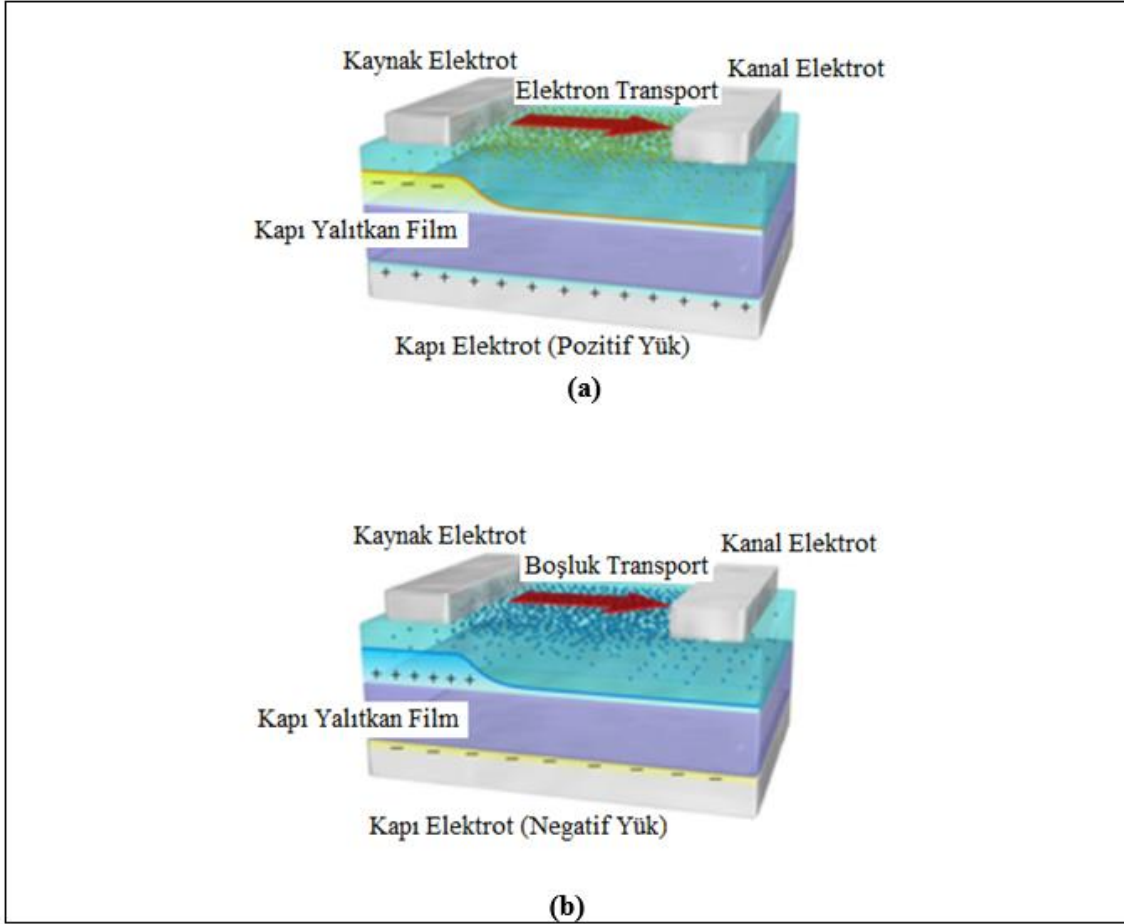
2. GENEL BİLGİLER

2.1. Organik Alan Etkili Transistörler

Organik alan etkili transistör (OFET), kendi kanalı içerisinde organik bir yarı iletken kullanan alan etkili bir transistördür. OFET'ler, küçük moleküllerin vakumla buharlaştırılmasıyla veya tek kristalli organik katmanın bir alt katman üzerine mekanik transferi yoluyla hazırlanmaktadır. Bu cihazlar, düşük maliyetli, geniş kullanım alanına sahip elektronik ürünleri ve biyolojik olarak parçalanabilen elektronikleri oluşturmak için geliştirilmiştir. Bu özellikleriyle OFET'ler, çeşitli cihaz geometrilerine sahip üretilmektedir. En yaygın kullanılan cihaz geometrisi; üst kanal (drain) ve kaynak (source) elektrotlarına sahip alt kapıdır (gate). Bu tip geometri, kapı dielektrik olarak termal olarak büyütülmüş silisyum dioksit (SiO_2) kullanan ince film transistör (TFT) yapısına benzemektedir. OFET'ler inorganik TFT'lerle karşılaştırıldığında önemli avantajlarından biri de fiziksel esneklikleridir (Kaltenbrunner, 2013). Bu etkin özellik biyomedikal ve biyoelektronik gibi gelecekteki sağlık endüstrisinde önemli uygulamalara katkı sağlayacağı kesindir (Nawrocki, 2016).

Alan etkili transistör (FET) kavramı ilk olarak 1930'da Julius Edgar Lilienfeld tarafından ortaya atılmıştır. Lilienfeld (1930)'da alan etkili transistörün, bir kaynak ile bir drain elektrotu arasında iletken bir kanala sahip bir kapasitör gibi davrandığını öne sürmüştür. Bu sistemde kapı elektroduna uygulanan voltaj, sistem boyunca akan yük taşıyıcılarının miktarını kontrol etmektedir. İlk yalıtımlı kapı alan etkili transistör, Atalla ve Kahng (1960) tarafından bir metal oksit yarı iletken kullanılarak tasarlanmıştır. Literatürde MOS transistörü veya MOSFET (metal oksit yarı iletken alan etkili transistör) olarak bilinen bu yapılar, en çok üretilen alan etkili transistör cihazlardır (Baker, 2011). MOSFET'lerin özel bir türü olan ince film transistör (TFT) kavramı ise ilk olarak 1957'de germanyum monoksitin geçit dielektrik olarak kullanıldığı ince film MOSFET için patent başvurusunda bulunan John Wallmark tarafından önerilmiştir ve Wallmark'ın fikirlerini uygulayan Weimer (1962) tarafından geliştirilmiştir. OFET malzemelerin ortak bir özelliği, yörünge dalga fonksiyonlarının delokalizasyonunu kolaylaştıran aromatik veya konjuge π -elektron sisteminin dahil edilmesidir. Elektronik boşluk (hole) veya elektron taşınmasını kolaylaştıran elektron alma ve verme grupları eklenerek OFET materyallerinin geliştirilmesi amaçlanmaktadır. Rubren, tetrasen, pentasen, diindenoperilen, perilendiimidler gibi küçük moleküller ve politiyofenler, polifloren,

polidiasetilen yapılar gibi polimerler dahil olmak üzere aktif yarı iletken katman olarak birçok aromatik ve konjuge malzeme kullanan OFET'ler geliştirilmiş ve yayınlanmıştır (URL-1).



Şekil 2.1 OFET'in temel yapısı (URL-2).

OFET'in temel yapıları Şekil 2.1'de verilmiştir. Genel olarak FET; kaynak-kanal elektrotu, kapı elektrotu, aktif katman ve kapı izolatöründen oluşan bir anahtarlama cihazı yapılanmasına sahiptir. OFET durumunda ise aktif katman olarak organik yarı iletkenler kullanılır. Bir kapı voltajının uygulanması, organik yarı iletken/kapı izolatör ara yüzünde yük taşıyıcılarının birikmesine veya tersine dönmesine neden olur. Kaynak ve kanal elektrotları arasında akan akım, aynı zamanda cihazı kapalı durumdan açık duruma getirmek için de kullanılan kapı voltajı tarafından modüle edilir. Çok çeşitli p-tipi (boşluk/hole transport) ve n-tipi (elektron transport) OFET'ler geliştirilmiştir. Organik fotonik ve organik elektronik araştırma merkezlerinde yüksek performanslı OFET'lere uygun yeni tasarımlar ve malzemeler sentezlenmektedir (URL-2).

Canımurbey ve ark. (2020) tarafından bakır(II) ftalosiyanın ikameli yapıların elektriksel karakterizasyonu, sıvı kristal ve iletken özellikleri çalışılmış ve yeni sentezlenen bu sıvı kristal malzemeler, OFET'ler yarı iletken katman olarak kullanılmıştır. Bu OFET çalışmasında; üretilen OFET cihazları, belirli ortam koşullarında elektriksel özellikleri kapsamında incelemeler yayınlanmıştır. Çıkış eğrilerinde kanaldan kaynağa gerilim (V_{DS}) ve kapı voltaj gerilimi belirli aralıkta potansiyel değerlerde ölçümlenmiştir. Transfer karakteristiğinde de kanal-kaynak voltajı 5 V değerinde tutularak, kapı voltaj gerilimi (V_{GS}) -20 V değerinden 40 V değerine yükseltilmiştir. Yapıların OFET parametreleri ile mobilite (μ_{FET}) değerleri, aşağıdaki denklem yardımıyla hesaplanmaktadır.

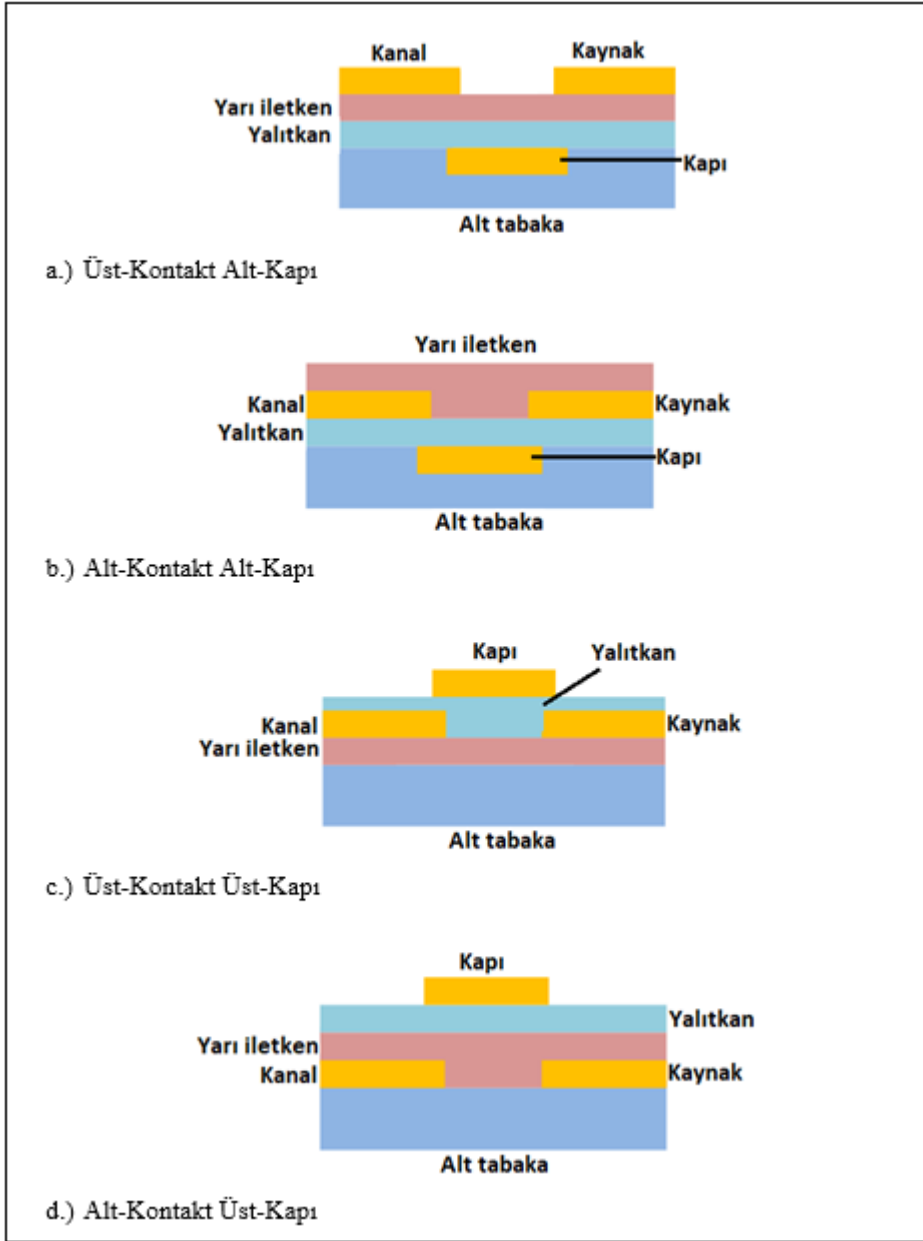
$$I_{DS} = \mu_{FET} (WC_i / 2L)(V_{GS}-V_{TH})^2 \quad (1.1)$$

Bu denklemde L ve W , sırasıyla kanalların uzunluk ve genişlik değerleridir. V_{TH} , eşik voltajı ve C_i , sıvı kristalin birim alan başına kapasitans değeridir. Sabit değerde V_{GS} voltajında, V_{DS} değeri arttıkça I_{DS} akımı lineer olarak artar, bu da kanal üzerinde düzgün bir yük yoğunluğu dağılımı anlamına gelir (Canımurbey vd., 2020).

Birçok elektronik cihazlar için organik yarı iletkenler bilimsel araştırmalarda ve endüstriyel uygulamalarda büyük ilgi görmüştür. Son yıllarda fonksiyonel organik alan etkili transistörler, özellikle bunlar arasında bellek fonksiyonlu OFET'ler hızla gelişmektedir. Zhu ve ark. (2020), bellek üzerinde OFET'lerin uygulamaları konusunda yayınladıkları çalışmada, ferroelektrik ve optoelektronik OFET belleklerin gelişimini incelemişlerdir. Optoelektronik OFET cihazlarında kapı ile kaynak arasındaki voltaja benzer olarak yüzer kapı katmanındaki foto üretilen taşıyıcılar, iletken kanaldaki taşıyıcıları etkileyen ek bir dâhili elektrik alanı oluşturur. Işık yoğunluğunun ayarlanabilirlik özelliği nedeniyle foton depolama cihazları; çok düzeyli/seviyeli depolama, giyilebilir sensörler gibi uygulamalar geliştirilmektedir (Wang vd., 2016; Yang vd., 2020; Zhu vd., 2020).

OFET'in dört farklı yapısı Şekil 2.2'de verilmiştir. Bunlar; üst-kontakt alt-kapı, alt-kontakt alt-kapı, üst-kontakt üst-kapı ve alt-kontakt üst-kapı formlarıdır. Kaynak ve kanal elektrotları, yarı iletken tabakanın üstüne veya altına yerleştirilebilir ve bu da sırasıyla üst-kontakt veya alt-kontakt konfigürasyon olarak adlandırılan konfigürasyonu oluşturur. Kapı elektrotu da cihazın üstüne veya dielektrik tabakanın altına yerleştirilebilir ve sırasıyla üst-kapı ve alt-kapı formlarını oluştururlar. Üst kontaktlı yapılara göre alt kontaktlı yapılar, organik yarı iletkenlere zarar vermeden, üretim için daha tercih edilen cihaz geometrileridir. Bunun aksine, geleneksel fotolitografi süreçleriyle organik yarı

iletken üzerinde elektrot desenlendirmek oldukça zordur. Litografi sürecinde kullanılan çözücülerden kaynaklanan bozulma, organik katman üzerinde desenlendirme için sıklıkla karşılaşılan bir sorundur. Bu nedenle, çözücünün neden olduğu hasarları önlemek için ortogonal çözücülere, örneğin florlu çözücüye ihtiyaç duyulur (Taylor vd., 2009).



Şekil 2.2 OFET'ler için dört farklı formda cihaz tasarımları (Lee vd.,2016).

OFET'lerin önemli katmanı olan organik yarı iletkenler, inorganik tiplerinden farklı olarak, tek bağ ve çiftli/üçlü bağ değişimi yoluyla moleküler omurga boyunca uzatılmış π -konjugasyonuna sahiptir. Prensip olarak, uyarılmış yük taşıyıcıları (elektronlar ve boşluklar) π -konjugasyon yolları boyunca hareket edebilir. Kimyasal yapıları ve

moleküler ağırlıkları bakımından moleküler yarı iletkenler, oligomerik yarı iletkenler ve polimerik yarı iletkenler olarak sınıflandırılan organik yarı iletkenler, OFET'lerde yük taşıma tabakası olarak görev yaparlar. Katı haldeki çoğu organik yarı iletkenlerin düzensiz ince filmler oluşturmamasından dolayı organik yarı iletkenlerdeki yük taşınması oldukça karmaşıktır. Konjuge polimerlerden oluşan polimerik yarı iletkenler, genellikle çözeltiliyle işlenebilir şekilde tasarlanır ve potansiyel olarak mükemmel geniş alanlı film formuna sahiptirler. Elektrotlu organik yarı iletkenlerin enerji seviyesine bağlı olarak, p tipi (boşluk), n tipi (elektron) veya ambipolar yük taşıyan malzemeler olarak çalışabilirler (Lee vd., 2016). Ambipolar maddeler hem elektron hem de boşluk taşıyıcılarını iletirebilen maddelerdir.

Organik yarı iletken malzemelerde önemli parametrelerden biri, yarı iletken katmandaki deliklerin (p tipi) ve elektronların (n tipi) ne kadar hızlı hareket ettiğini gösteren mobilitedir. Yüksek hızlı devreler üretmek için yüksek taşıyıcı mobilitelere sahip materyaller gereklidir. Organik yarı iletken katman, yalıtım katmanı, kaynak-kanal-kapı elektrotları içeren OFET bileşenleri; mobilitelere, çalışma voltajı ve işlevsel kararlılık gibi temel transistör parametrelerinin değerlendirilmesine olanak sağlar. Organik yarı iletken moleküller içindeki genişletilmiş π -konjuge sistem nedeniyle, bu yapılara genellikle OFET cihazlarındaki mobilitelere yüksek verime neden olan büyük moleküller arası etkileşimler üretirler. Genel olarak, π -konjugasyonunun genişlemesi ve uzaması OFET moleküllerinin ve polimerlerinin moleküler tasarımında etkili bir stratejidir. Beş kaynaşmış benzen halkasından oluşan pentasen, dört kaynaşmış benzen halkasından oluşan tetrasen yapısına kıyasla üstün elektriksel özelliklere sahiptir (Mei vd., 2013). Bir hidrokarbon sistemindeki kaynaşmış aromatik halkaların sayısındaki artış, en yüksek işgal edilen moleküler orbitalin (HOMO) enerji seviyesini yükseltir. Bu durum, molekülün ve yarı iletken malzemelerin kararlılığında azalmaya neden olmaktadır. OFET'lerde yarı iletkenler; yüksek kaliteli organik yarıiletken, p-tipi organik yarı iletken, n-tipi organik yarı iletken, ambipolar yarı iletken, sıvı kristalin yarı iletken materyaller olarak sınıflandırılmaktadır (URL-3, 2024). Organik veya organometalik olan bu yapıların bir kısmı organik elektronik malzeme olarak da kullanılmaktadır.

OFET yarı iletken materyali olarak kullanılan oda sıcaklığında sıvı kristaller, polimerler ve konjuge küçük moleküllerin seçim kriterleri, bu moleküllerin en yüksek işgal edilmiş moleküler orbital (HOMO), en düşük işgal edilmemiş moleküler orbital (LUMO) enerji seviyelerine ve metallerin çalışma fonksiyonu yakınlıklarına bağlıdır. HOMO ve LUMO arasındaki enerji farkı, döngüsel voltametri verilerinden elde edilen organik yarı

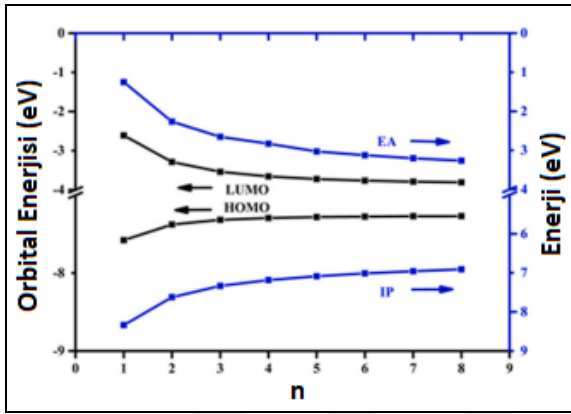
iletkenlerin bant aralığı olarak işlev görürler (Sworakowski, 2018; Yuvaraja vd., 2020). Organik foto transistörlerde, ışık emilimi iletken kanaldaki elektronik özellikleri modüle eder ve bu da ışık uyarıcı durumların elektrik sinyallerine dönüştürülmesine neden olur. Organik foto transistörlerin üretimi genellikle ışığın foto aktif organik tabaka ile doğrudan etkileşimini sağlamak için gereklidir. Foto aktif organik tabaka, geniş bir absorpsiyon spektrum ve gelişmiş yük taşıma özellikleri göstermelidir (Baeg vd., 2013; Wakayama vd., 2014). Geleneksel OFET cihazlarına benzer şekilde, organik foto transistörlerde cihaz geometrileri yine dört çeşit yapıda sınıflandırılabilir; üst kapı üst kontakt, üst kapı alt kontakt, alt kapı üst kontakt, alt kapı alt kontakt formunda. Bu sistemde ışık, cihaza üst veya alt bölümden yansıtılabilir. Cihaz geometrisine ve ışık aydınlatmasının yönüne bağlı olarak, organik yarı iletken katmana ulaşan ışığın organik yarı iletken molekülleriyle güçlü etkileşime girmesi gereklidir. Ayrıca OFET kanalındaki iletkenliği yeterince modüle etmesi için kapı elektrodu ve kapı yalıtkanının yeterli şeffaflıkta olması gerekir (Gu vd., 2015). Organik foto transistörler çalışma yöntemine göre temelde fotovoltaiik tip ve fotoiletken tip olarak ikiye ayrılır. Her iki çalışma tipi de foto akım ve optik güçle ilişkilidir (Kang vd., 2004; Yuvaraja vd., 2020). Bu transistör tipinde de OFET'lere benzer olarak hem yarı iletken hem de organik elektronik materyal olarak konjuge moleküllerin seçimi, tasarlanması ve geliştirilmesi büyük önem kazanmıştır.

2.2. Literatür Özeti

Tek kristallerin kullanıldığı OFET'leri konu alan bir çalışmada Hasegawa ve Takeya (2009), metal/yarı iletken kontaktları ve yarı iletken/yalıtkan arayüzleri boyunca tek kristal OFET'lerde mikroskobik yük taşınımını tartışmıştır. Bu çalışmada, Hall etkisi ve elektron spin rezonansı (ESR) ölçümleri, moleküler yarı iletkenlerdeki arayüz yük taşınımının bant transportu açısından düzgün bir şekilde tanımlandığını ortaya koymuştur. Küçük moleküllü organik tek kristalleri kullanan organik alan etkili transistörler, yaygın olarak organik ince film transistörlerinin temel yönlerini araştırmak için geliştirilmektedir (Hasegawa ve Takeya, 2009).

Luo ve ark. (2021) tarafından yapılan çalışmada, tiyazol bazlı oligomerlerin yük transfer özellikleri, geometrik yapılar, sınır moleküler orbitalleri, iyonlaşma potansiyelleri (IP), elektron ilgileri (EA), yük transfer integralleri, kristal paketleme modelleri ve yük transfer hareketlilikleri açısından yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanılarak sistematik olarak

incelenmiştir. Sınır moleküler orbital enerji seviyelerinin, IP ve EA değerlerinin bu yapıların oligomer uzunluğunun artmasıyla değişimi yorumlanmış ve hem p tipi hem de n tipi organik yarı iletken karakteristiği gösteren materyaller olarak değerlendirilmiştir. Organik yarı iletken materyallerde oligomer uzunlukların artması, sınır moleküler orbital (HOMO ve LUMO) boşluklarını önemli ölçüde azaltmıştır. Luo ve ark. (2021) tarafından elde edilen orbital enerji, IP, AE enerji değişim grafiği Şekil 2.3'te verilmiştir. Yapılan çalışmalarla, bu sonuçların hem boşluk (hole) hem de elektron enjeksiyonunun oligomer uzunluğunun artmasıyla daha kolay hale geleceği bildirilmiştir (Luo vd., 2021).



Şekil 2.3 Farklı uzunluktaki bis tiyazol imid oligomeri (PBTzIn, n = 1–8) için oligomer uzunluğuna göre HOMO, LUMO enerjilerinin, iyonlaşma potansiyellerinin (IP) ve elektron ilgilerinin (EA) değişimi (Luo vd., 2021).

Piridin dizilimli büyük konjuge sisteme sahip polimerlerin sentezi ve karakterizasyonu içeren bir çalışmada; polimerlerin taşıyıcı mobilitesini artırması ve organik alan etkili transistörlere uygulanan n tipi organik yarı iletken malzeme olarak cihaz performansının iyileştirilmesinin, organik fonksiyonel malzeme bilimi fikirlerinin geliştirilmesi için yeni tasarımlara yol göstereceği vurgulanmıştır. Döngüsel voltametri (CV) kullanılarak döngüsel volt-ampere karakteristik eğrilerinden polimerlerin başlangıç redoks potansiyeli elde edilmiş ve HOMO, LUMO enerji seviyeleri, bant aralıkları hesaplanmıştır (Yang vd., 2021).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Bu çalışmada, OFET ve optoelektronik cihazlarda yarı iletken katman olarak oda sıcaklığındaki sıvı kristal sentezinde ve tasarımında kullanılan küçük organik moleküller seçilmiştir. Literatürden seçilen bu yapı, 4-[2,2,2-tris(bromometil) etoksi]ftalonitril (**1c**), Canımurbey ve ark. (2020) tarafından yarı iletken yapıların sentezi ve tasarımında kullanılmak için geliştirilmiştir. Araştırmacılar yarı iletken sıvı kristallerin sentezini, elektriksel karakterizasyonunu, iletkenlik özelliklerini yayınlamış ve malzemelerin mezojenik özellikleri polarize optik mikroskobu, diferansiyel taramalı kalorimetre, X-ışını kırınımı ölçümleri ile araştırılmıştır (Canımurbey vd., 2020). Sıvı kristallerin mezojenik faz özelliği, karakteristik yönelimlerinin düzenli yapılı kristaller ile düzensiz yapılı sıvılar arasında olmasıdır. Bu yapılar kolay polarize edilebilir veya kuvvetli dipollere sahip olması gibi temel özellikleriyle tanınır ve özellikle termotropik sıvı kristaller lineer ve lineer olmayan optik özellikleri sebebiyle optoelektronik aygıtlarda kullanım alanı geniş olan sıvı kristallerdir (Emek, 2007). Çalışmamızda, **1c** yapısında *bromometil* grubuna benzer olarak üç ikameli diğer halojenlerin, flor ve klor, kullanımı ile sırasıyla **1a** ve **1b** yapıları optimize edilmiştir.

3.2. Yöntem

Bu çalışmada, OFET ve optoelektronik aygıtlarda sıvı kristali tasarımları ve sentezleri için geliştirilebilecek 1a, 1b ve 1c organik π -konjuge yapılarının potansiyel enerji yüzey (PES) taraması Hartree-Fock (HF) metodunda gerçekleştirilmiştir (Roothaan, 1951). PES taraması, seçili iç koordinatları içeren üç boyutlu, tek nokta enerji değerlendirmelerinden oluşan sistemli bir enerji değerlerinin görüntülenmesi diyebiliriz. Taramada moleküler yapı, Z-matris koordinatları kullanılarak tanımlanır. Her koordinat değişkeni için adım sayısı ve adım boyutu, değişkenin başlangıç değerinin ardından değişken tanımlama satırlarında belirtilir. 1a, 1b ve 1c' nin optimizasyon hesaplamaları, elektronik özellikleri ve lineer olmayan optik özellikleri için veriler Yoğunluk Fonksiyon Teori ile elde edilmiştir (Ricca ve Bauschlicher, 1995).

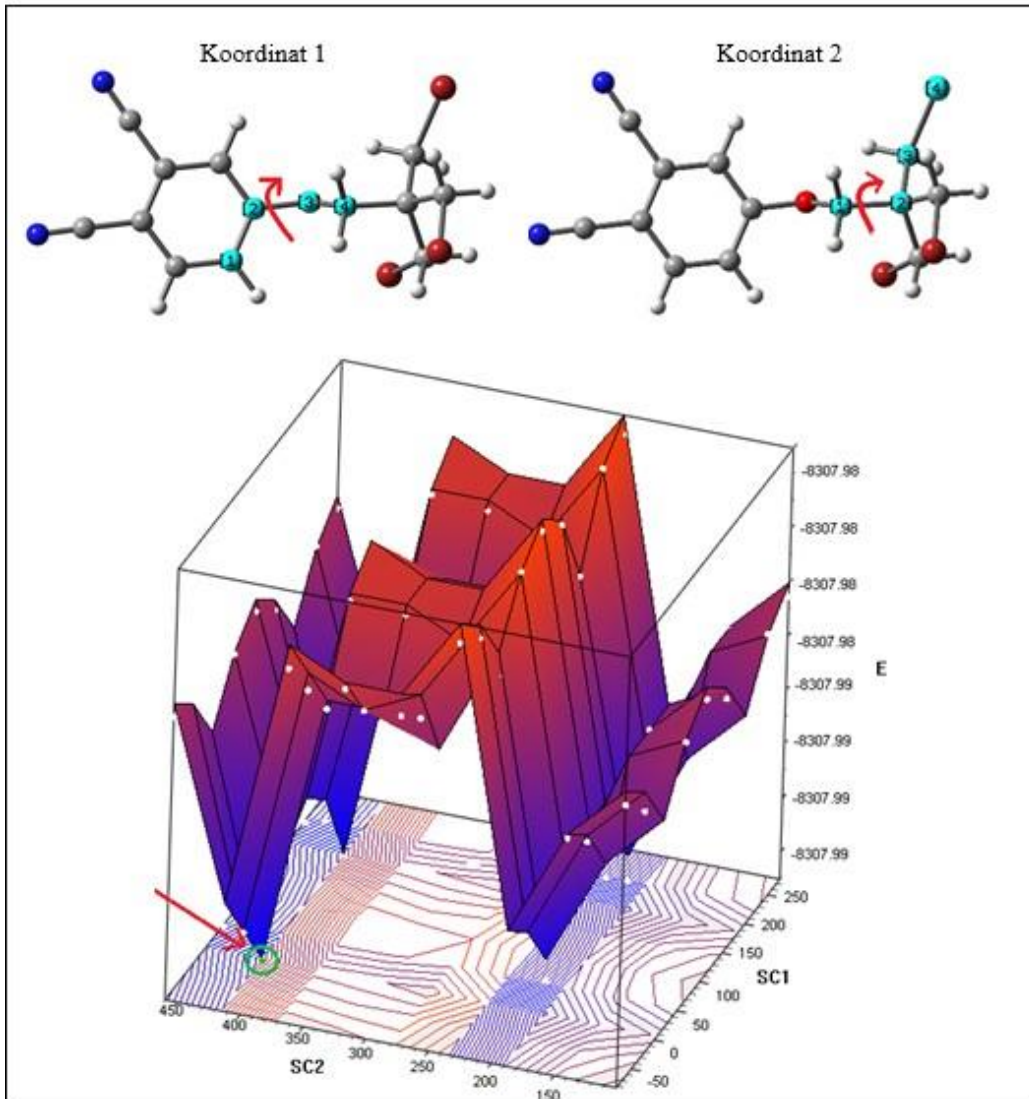
Malzeme bilimi için hesaplamalı fizikte HF metodu, temel bir durumda organik, organometalik veya metal ligand yapılı sistemin dalga fonksiyonunun ve enerjisinin çözümlenmesi amacıyla kullanılan yaklaşık bir yöntemdir. Bu yöntem, sistemin tam

dalga fonksiyonunun tek bir Slater determinantı veya spin orbitali ile yaklaşık olarak hesaplanabileceğini varsayar. Yani kuantumsal hesaplamalı metotlarda Varyasyonel Yöntemi kullanarak N spin orbitali için bir dizi N -bağlı denklem türetilebilir ve bu denklemlerin çözümü Hartree-Fock dalga fonksiyonunu ve sistemin enerjisini verir. Kuantumsal hesaplamalı metotları kullanan yazılımlarla giriş dosyası (input file) geliştirilen yapıların dalga fonksiyonu çözümlenmeleri ve minimum enerji değerlerine sahip geometrileri optimize edilmiş yapılardır (Bruus ve Flensburg, 2014). HF metodu öz tutarlı alan (SCF) metodu olarak ta adlandırılır literatürde. Kuantumsal kimya veya fiziksel kimya alanında Elektronik Yapı Metotları; Valans Bağ (değerlik bağı) Teorisi, Moleküler Orbital Teori, Yoğunluk Fonksiyon Teori ve Elektronik Bant Yapıları olarak sınıflandırılmıştır. HF Metodu; Yarı Deneysel Kuantum Kimyasal Metotlar, Møller–Plesset (MP) Perturbasyon Teorisi, Kuantum Monte Carlo gibi yaklaşımlarla birlikte Moleküler Orbital Teori sınıfında yer alır (URL-4). HF yaklaşımında büyük geometrik yapılarda ve yoğun moleküllerde hesaplama uygulamalarının güçlüğü dikkat çekmiştir. Alternatif olarak Elektronik Yapı Metotları sınıfında önemli bir çalışma alanı bulunan Yoğunluk Fonksiyon Teori, elektron sisteminin taban durum elektronik enerjisinin elektron yoğunluğunun (ρ_r) bir fonksiyoneli olarak tanımlanmasıdır. Yoğunluk Fonksiyon Teori ilk olarak, Hohenberg ve Kohn (1964) tarafından çoklu elektronik dalga fonksiyonunun ve elektronik yoğunluğun eşdeğerliğini gösteren bir yaklaşımla başlamıştır. Bu yaklaşım, pozitif yüklü atom çekirdeğinin elektrostatik potansiyelindeki hareketli bir N elektronlu sistemin temel hal elektronik enerjisini E_0 olarak tanımlar. $\rho(r)$ uzayında tek bir elektronik yoğunluk dağılımı, toplam elektronik enerjiyi minimum yapar ve fonksiyonel denklemin çözümü, $E_0 = \min E[\rho(r)]$ bağıntısıyla bulunur. Sonraki dönemde Kohn ve Sham (1965) tarafından, çoklu elektronik dalga fonksiyonu için Schrödinger denkleminin çözümünde $E_0 = \min E[\rho(r)]$ bağıntısı üzerinde bir algoritma önerilmiştir. Moleküler Orbital Teori 'deki HF yaklaşımına göre Yoğunluk Fonksiyon Teori'nin önemli avantajları, daha hassas potansiyellerin geliştirilmesi ve periyodik tablonun çok daha fazlasını tutarlı sonuçlarla kapsamasıdır (Toulhoat, 2010; Karakaya, 2012).

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

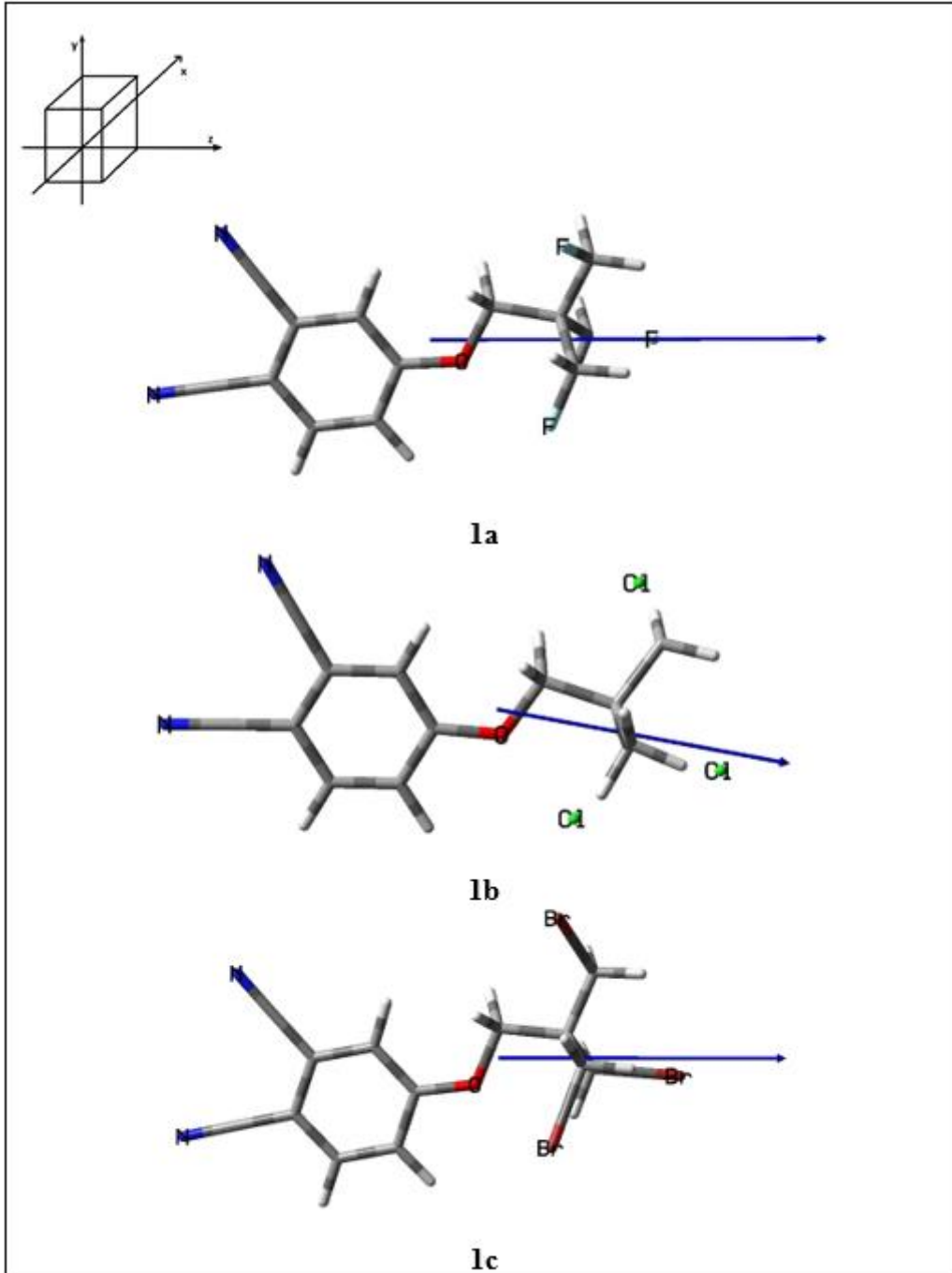
4.1. Yapısal ve Elektronik Özelliklerin İncelenmesi

Çalışmamızda öncelikle bromometil ikameli yapının (**1c**) seçilen hassas C1=C2-O3-C4 (koordinat1) ve C4-C5-C6-Br1 (koordinat2) dihedral açılarının potansiyel enerji taramaları gerçekleştirilmiştir. Hesaplamalar HF metodu, STO-3G temel setinde elde edilmiştir. Hesaplama verileri ile oluşturulan üç eksenli enerji tarama grafiği ve seçilen torsiyon açılarını gösteren yapılar da Şekil 4.1’de verilmiştir. Şekilde optimizasyona en uygun, kararlı geometri yapı parametreleri de işaretlenmiştir.



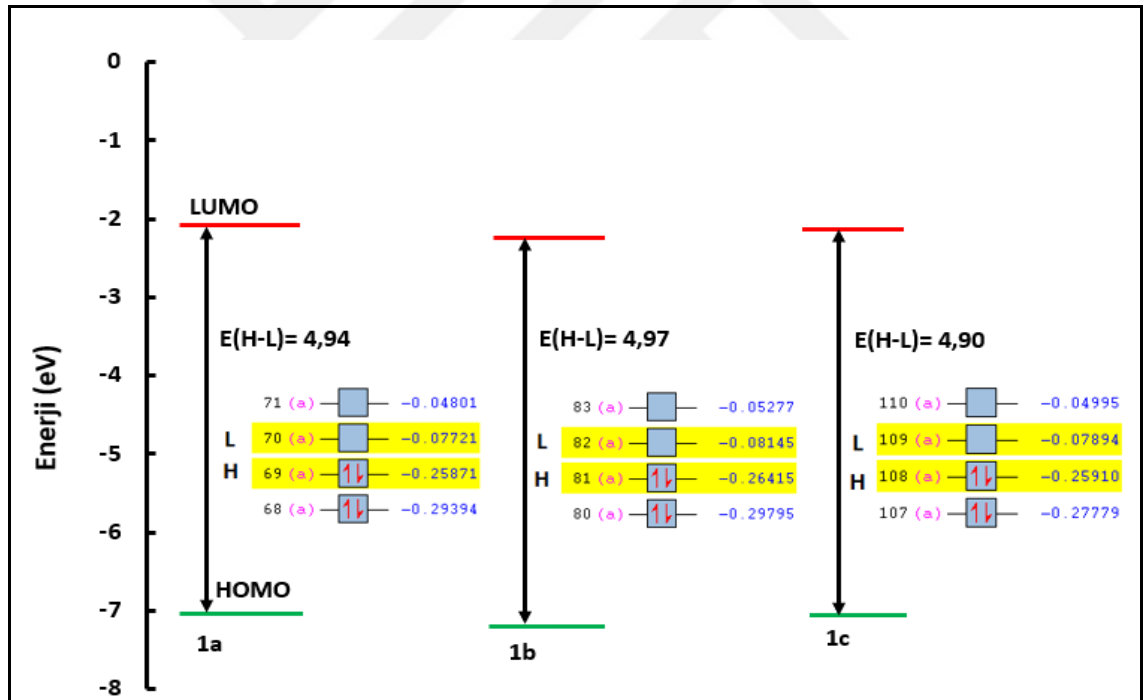
Şekil 4.1. **1c** yapısının HF metoduna göre seçilen hassas dihedral açılar üzerinde enerji taraması (E: Enerji, a.b. biriminde; SC1: 1. tarama koordinatı; SC2: ikinci tarama koordinatı)

Diğer halojen ikameli **1a** ve **1b** yapıları için de seçilen koordinatlarda torsiyonel yapı parametreleri çok benzer olduğu için yayınlanmamıştır. Daha sonra optimizasyon hesaplamaları için **1a**, **1b** ve **1c** yapıları atomik koordinatları içeren input verileri geliştirilmiştir. Giriş verileri, atomik koordinatların tanımlanması, optimize edilen yapıların görüntülenmesi ve elektronik özellikler için enerji seviyelerinin elde edilmesinde Gauss View yazılım programı kullanılmıştır (Dennington vd., 2009).



Şekil 4.2. **1a**, **1b** ve **1c**'nin Yoğunluk Fonksiyon Teori 'de optimize edilmiş formları ve dipol moment vektör gösterimleri

Yapıların optimizasyonları, sınır moleküler orbital enerji seviyeleri ve doğrusal olmayan optik etkileri/özellikleri Gaussian 09W yazılım programında elde edilmiştir (Frisch vd., 2013). Potansiyel enerji taraması sonrasındaki optimizasyon ve elektronik-optik özellikleri içeren hesaplar Yoğunluk Fonksiyon Teori’de, B3LYP yaklaşımı, 3-21G temel seti kullanılarak gerçekleştirilmiştir. B3LYP metodu, Bölüm 3.2’de çok elektronlu sistemlerde yoğunluk fonksiyonel tanımlamaya Becke'nin üç parametreliliği değişim fonksiyonu ile Lee-Yang-Parr korelasyon değişim fonksiyoneli yaklaşımını ekleyen hibrit fonksiyonel bir yaklaşımdır (Becke, 1993). Optimizasyon ile elde edilen yapısal geometriler ve dipol moment vektörleri Şekil 4.2’de sunulmuştur. **1a**, **1b** ve **1c** için C1=C2-O3-C4 dihedral değerler sırasıyla -178,2°; -177,1°; -177,5° iken C4-C5-C6-F/Cl/Br1 dihedral açıları sırasıyla 61,7°; 55,2°; 56,8°’dir. Sıvı kristal yarı iletken geliştirilmesinde etkili bu moleküllerin en yüksek işgal edilmiş moleküler orbital (HOMO), en düşük işgal edilmemiş moleküler orbital (LUMO) enerji seviyeleri ve enerji boşlukları Şekil 4.3’te yer almaktadır.



Şekil 4.3. **1a**, **1b** ve **1c**'nin işgal edilmiş-dolu (HOMO) ve işgal edilmemiş-dolu olmayan moleküler orbital (LUMO) enerji seviyeleri ve enerji boşluk değerleri, E(H-L)

Orbitaller; kuantum fiziğinde bir dalga fonksiyonu şeklinde temsil edilen potansiyel elektron yoğunluğu olarak tanımlanır. Hesaplamalarda **1c**'nin sınır orbital enerji boşluğu, E(H-L), diğer yapılara göre düşüktür. Ayrıca **1c** yapısında HOMO enerji seviyesi

klorometil ikameli moleküle (**1b**) göre yükselmektedir. Hidrokarbon sistemde birleşik aromatik halkaların artışı, en yüksek işgal edilen moleküler orbitalin (HOMO) enerji seviyesini yükselttiği ve π -konjugasyon etkisinin arttığı bilinmektedir. Genel olarak, π -konjugasyonunun genişlemesi ve uzaması OFET moleküllerinin ve polimerlerinin moleküler tasarımında etkili bir stratejidir. π -konjugasyon etkisi artan yapılar üstün elektriksel özelliklere sahiptir (Mei vd., 2013; (URL-3, 2024). Bu yorum ve değerlendirmeler **1c** yapısının sıvı kristal yarı iletken geliştirilmesinde etkili materyal olduğunu göstermektedir. OFET’lerde elektron transfer performanslarını değerlendirmek için yarı iletkenlerin elektron verme özellikleri çok önemlidir.

HOMO ve LUMO enerji aralığı düşük yarı iletkenlerin OFET’lerde kullanımı, boşluk ve elektronların taşıyıcı mobilitelerini artırmaktadır. Taşıyıcı mobilitenin artması, OFET’lerin içinde bulunduğu elektronik cihazların yüksek verimli olması anlamına gelir. Batarya sistemlerinde düşük E(H-L) değerine sahip OFET yarı iletkenlerinin kullanımı, çalışma voltajını azaltacağı için güç tüketimini azaltmakta ve verimli bir batarya ömrü sağlamaktadır. Yapıların OFET parametreleri ile mobilite (μ_{FET}) değerlerinin hesaplandığı denkleme göre, $I_{DS} = \mu_{FET} (WC_i / 2L)(V_{GS} - V_{TH})^2$, eşik voltajı V_{TH} ’nin düşük değerinde olması OFET’ler için idealdir. Bu voltaj değeri OFET’in aktif duruma geçmesi için gerekli minimum değerdir. HOMO ve LUMO enerji aralığı düşük yarı iletkenlerin kullanıldığı OFET’lerde V_{TH} eşik voltajı küçük değerlerde olması beklenir. Bu denklemde L ve W , sırasıyla kanalların uzunluk ve genişlik değerleridir. C_i , sıvı kristalin birim alan başına kapasitans değeridir. Sabit değerinde V_{GS} voltajında, I_{DS} akımı lineer olarak artar, bu da kanal üzerinde düzgün bir yük yoğunluğu dağılımı anlamına gelir (Canımkurbey vd., 2020). Organik yarı iletkenlerin ve sıvı kristal yarı iletkenlerin elektronik özelliklerine ilişkin bu yaklaşımlara göre **1c** yapısı, daha küçük bir enerji aralığında hesaplandığı için yarı iletken katmanlarının geliştirilmesinde diğer halojen ikameli yapılara göre daha idealdir.

4.2. Doğrusal Olmayan Optik Özellikler

Doğrusal veya lineer olmayan optiksel (NLO) davranışlar için mikroskobik teoride; lineer polarizabilite, birinci yüksek polarizabilite, ikinci yüksek polarizabilite kavramları sırasıyla α , β ve γ sembolleriyle ifade edilmektedir. NLO analizlerinde elektronik optimize yapı içeren hesaplamalarda çoğunlukla GAMESS (Schmidt vd., 1993), GAUSSIAN (Frisch vd., 2013), HONDO (Dupuis vd., 1976), MOLPRO (Werner vd.,

2012), GAUSS VIEW (Dennington vd., 2009) yazılımları kullanılmaktadır (Gözütok, 2018). Bu yazılımlar atomik ve moleküler elektronik yapı metotlarını uygular. Organometalik komplekslerde ve organiklerde birinci (2. mertebe) yüksek polarizabilite ve ikinci (3. mertebe) yüksek polarizabilite etkiler moleküller arası etkileşimlerden oluşmaktadır. π -konjuge moleküllerde elektron donör ve akseptör grupları arasındaki yük geçişleri sebebiyle 2. ve 3. mertebe doğrusal olmayan etkiler oluşturmaktadır (Nalwa ve Miyata, 1996).

Bu bölümde elektrik dipol moment, polarizabilite ve yüksek mertebe polarizabilite hesaplama sonuçları değerlendirilmiştir. Dinamik veya frekansa bağlı polarizabilite değerleri $\lambda=532,2$ nm'de elde edilmiştir. **1a**, **1b** ve **1c** için elektrik dipol moment ve x, y, z bileşenlerinin değerleri Tablo 4.1' de yer almaktadır.

Tablo 4.1. Hesaplanan elektrik dipol moment μ_{toplam} (Debye) ve bileşenleri, μ_x , μ_y , μ_z (Debye)

	μ_{toplam}	μ_x	μ_y	μ_z
1a	6,7302	0,0000	0,0000	6,7302
1b	6,2341	5,6869	1,5248	2,0489
1c	6,4828	0,0000	0,0000	6,4828

Doğrusal olmayan optik teorisine göre elektrik dipol moment, Taylor serisi olarak aşağıdaki gibi yazılır;

$$\mu(t) = \mu^0 + \alpha E(t) + (1/2) \beta E^2(t) + (1/6) \gamma E^3(t) + \dots \quad (4.1)$$

Denklem 4.1'de; μ^0 elektrik dipol moment, α dipol (çift kutup) polarizabilite, β ve γ sembolleri de yüksek mertebe polarizabilite kavramlarını temsil etmektedir. Toplam elektrik dipol moment, μ_{toplam} , ve ortalama dipol polarizabilite ($\langle \alpha \rangle$), eşitlikleri sırasıyla aşağıda verilmiştir (Thanthiriwate ve De Silva, 2002).

$$\mu_{toplam} = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{1/2} \quad (4.2)$$

$$\langle \alpha \rangle = (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})/3 \quad (4.3)$$

Elektrik dipol moment, elektronegatiflik derecesinden ve yük ayrımı arasındaki mesafeden kaynaklanmaktadır. İncelenen organik veya organometalik yapılarda elektronegatifliğin azalması dipol moment değerini de düşürür (Tro, 2008; Housecroft ve Sharpe, 2008). Tablo 4.1'de hesaplanan toplam elektrik dipol moment değerleri **1a**, **1c**, **1b** sıralaması ile azalmaktadır. Klorometil ve bromometil ikameli yapıların **1a**'ya göre elektronegatifliklerinin düşük olması bu ilişkiyi kısmen doğrulamaktadır. Tablo 4.2 ve

4.3'te **1a**, **1b** ve **1c** için sırasıyla ortalama dipol polarizabilite ve birinci yüksek polarizabilite hesaplama sonuçları verilmiştir.

Tablo 4.2. *1a*, *1b* ve *1c* yapıları için hesaplanan statik polarizabilite $\langle \alpha \rangle (0;0)$ ve seçilmiş bileşenleri

	<i>1a</i>	<i>1b</i>	<i>1c</i>
$\times 10^{-24} \text{ esu}$			
$\langle \alpha \rangle (0;0)$	20,7338	24,8237	26,1621
α_{xx}	11,5825	15,5393	15,1884
α_{yy}	20,8372	25,0232	27,1432
α_{zz}	29,7818	33,9087	36,1547
α_{yx}	-1,4891	-3,5436	-3,2203
α_{zx}	4,1037	5,6486	3,4754
α_{zy}	-0,8262	-0,1166	-0,3017

Yoğunluk Fonksiyon Teoride hesaplanan bu veriler, frekans değerine bağlı olmayan hesaplama sonuçlarıdır. Ayrıca frekans değerinden bağımsız ikinci yüksek polarizabilite ortalama değeri ve bileşenleri de Tablo 4.4'te verilmiştir. Birinci yüksek polarizabilite (2. mertebe) toplam değeri statik hesaplamalarda;

$$\beta_{top} = [(\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz})^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{yzz} + \beta_{yxx})^2 + (\beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy})^2]^{1/2} \quad (4.4)$$

eşitliği ile verilmiştir.

Tablo 4.3. *1a*, *1b* ve *1c* yapıları için hesaplanan statik birinci yüksek polarizabilite toplamı, $\beta_{toplamlam}(0;0,0)$, ve seçilmiş bileşenleri

	<i>1a</i>	<i>1b</i>	<i>1c</i>
$\times 10^{-30} \text{ esu}$			
$\beta_{toplamlam} (0;0,0)$	5,2745	5,0497	6,4128
β_x	-5,0572	-7,0849	-19,1696
β_y	1,9540	2,7795	-0,5361
β_z	-14,8657	-13,0987	-1,5341
β_{xxx}	-0,2326	-0,6326	-6,1885
β_{xxy}	-0,2458	-0,1316	-1,0107
β_{xyx}	-0,1867	0,0222	-0,0474
β_{yyy}	-0,4282	-0,2164	0,4981
β_{xxz}	-0,2029	-0,8096	-0,5177
β_{yxz}	0,3712	0,6728	0,0841
β_{yyz}	0,0246	-0,3087	0,4763
β_{zxx}	-1,2664	-1,7512	-0,1540
β_{zyz}	1,3254	1,2745	0,3339
β_{zzz}	-4,7769	-3,2479	-0,4699

Tablo 4.2’de statik polarizabilite ortalama değerleri için sıralama **1c** > **1b** > **1a** iken, statik birinci yüksek polarizabilite toplam değerlerinde **1c** > **1a** > **1b** sıralaması mevcuttur. Tablo 4.4’te verilen bileşenler ile ortalama ikinci yüksek polarizabilite değerleri aşağıdaki eşitlik ile hesaplanabilir;

$$\langle \gamma \rangle = \frac{1}{5} [\gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz} + 2(\gamma_{xxyy} + \gamma_{xxzz} + \gamma_{yyzz})] \quad (4.5)$$

Ortalama α ve β_{toplam} hesaplama sonuçları arasında küçük farklar bulunurken ortalama γ sonuçlarında farklar artmaktadır. NLO etkilerin değerlendirilmesi için yüksek mertebeli polarizabilite sonuçlarında daha belirgin ve büyük ayrışmalar dikkat çekmektedir. İkinci ve üçüncü dereceden doğrusal olmayan optik etkilerin organik ve organometalik π -konjugasyon etkisi artan yapılar için yüksek değerdeki aşırı polarize edilebilirlik, daha düşük değerde sınır moleküler orbital enerji boşluklarıyla, E(H-L), ilişkilendirilebilir (Karakas vd., 2014).

Tablo 4.4. *1a*, *1b* ve *1c* yapıları için hesaplanan statik ikinci yüksek polarizabilite ortalama değerleri, $\langle \gamma \rangle$ (0;0,0,0), ve γ bileşenleri

	<i>1a</i>	<i>1b</i>	<i>1c</i>
	$\times 10^{-36} \text{ esu}$		
$\langle \gamma \rangle$ (0;0,0,0)	8,8804	12,4850	14,9646
γ_{xxxx}	1,2617	3,3944	3,7187
γ_{yyyy}	3,4145	4,7166	6,5748
γ_{zzzz}	26,8548	30,8896	40,3077
γ_{xxyy}	0,4550	1,1252	1,4573
γ_{xxzz}	2,0210	5,8363	5,2836
γ_{yyzz}	3,9595	4,7506	5,3700

İkinci yüksek polarizabilite ortalama değerlerinin, $\langle \gamma \rangle$ (0;0,0,0), statik hesaplarında **1c** > **1b** > **1a** sıralaması dikkat çekmektedir. $\lambda=532,2 \text{ nm}$ ’ de frekansa bağlı dipol polarizabilite ortalama değer ve seçilmiş bileşenleri Tablo 4.5’te yer almaktadır. $\langle \alpha \rangle(-\omega;\omega)$ değerlerindeki sıralama ise **1c** > **1b** > **1a**’dır. Halojen grubu elementler yüksek elektronegatifliğe sahiptirler. Bromometil ikameli **1c** yapısının elektronegatifliği diğer yapılara göre düşüktür. Diğer yapılara göre daha düşük elektronegatiflik ve daha düşük sınır moleküler orbital enerji boşluğuna sahip **1c** yapısının statik ve frekansa bağlı polarizebilite, birinci/ikinci hiper polarizebilite değerlerinin yüksek hesaplanması, NLO teorisine uymaktadır.

Tablo 4.5. Frekansa bağı* dipol polarizabilite ortalama değeri ve seçilmiş bileşenleri

	<i>Ia</i>	<i>Ib</i>	<i>Ic</i>
$x(10^{-24} \text{ esu})$			
$\langle \alpha \rangle(-\omega; \omega)$	22,0404	26,3426	27,7925
α_{xx}	11,9167	16,1947	15,7406
α_{yy}	22,0819	26,4128	28,6799
α_{zz}	32,1225	36,4204	38,9571
α_{yx}	-1,6779	-3,9521	-3,5768
α_{zx}	4,5858	6,3910	4,0156
α_{zy}	-1,1273	-0,3550	-0,5982
*Dinamik veri hesaplamaları için $\lambda=532,2 \text{ nm}$			

5. SONUÇ

Bu çalışmada, organik alan etkili transistör ve optoelektroniklerde yarı iletken sıvı kristallerin tasarımında kullanılan halojen ikameli küçük organiklerin yapısal özellikleri, elektronik özellikleri ve doğrusal olmayan optik özellikleri incelenmiştir. Seçilen **1a**, **1b** ve **1c** yapıları için Yoğunluk Fonksiyon Teoride optimizasyonu, sınır orbital enerji seviyeleri, statik ve dinamik dipol polarizabilite, yüksek mertebe polarizabilite hesaplamaları yapılmıştır. HOMO ve LUMO enerji aralığı düşük yarı iletkenlerin OFET'lerde kullanımı, boşluk ve elektronların taşıyıcı mobilitelerini artırmaktadır. Taşıyıcı mobilitenin artması, OFET'lerin içinde bulunduğu elektronik cihazların yüksek verimli olması anlamına gelir. Batarya sistemlerinde düşük E(H-L) değerine sahip OFET yarı iletkenlerinin kullanımı, çalışma voltajını azaltacağı için güç tüketimini azaltmakta ve verimli bir batarya ömrü sağlamaktadır. Ayrıca, V_{TH} eşik voltajının düşük değerinde olması OFET'ler için idealdir. Bu voltaj değeri OFET'in aktif duruma geçmesi için gerekli minimum değerdir. HOMO ve LUMO enerji aralığı düşük yarı iletkenlerin kullanıldığı OFET'lerde V_{TH} eşik voltajı küçük değerlerde olması beklenir. Organik yarı iletkenlerin ve sıvı kristal yarı iletkenlerin elektronik özelliklerine ilişkin bu yaklaşımlara göre **1c** yapısı, daha küçük bir enerji aralığında hesaplandığı için yarı iletken katmanlarının geliştirilmesinde diğer halojen ikameli yapılara göre daha idealdir.

Çalışmamızın ikinci bölümü, seçilen halojen ikameli yapıların doğrusal olmayan optik özellikleri için statik ve dinamik polarizabilite, hiperpolarizabilite hesaplamaları içermektedir. Dinamik veya frekansa bağlı polarizabilite değerleri $\lambda=532,2$ nm'de elde edilmiştir. **1a** yapısı için elektrik dipol momentin diğer klorometil ve bromometil ikameli yapılara göre yüksek değerinde olması, elektronegatiflik derecesinin görece yüksekliğine bağlanabilir. Teoride, organik ve organometalik π -konjugasyon etkisi artan yapılar için yüksek değerdeki polarize ve hiper polarize edilebilirlik, daha düşük değerinde sınır moleküler orbital enerji boşluklarıyla ilişkilendirilmiştir. Statik ortalama α , β_{toplam} , ortalama γ ve frekansa bağlı ortalama α hesaplama sonuçlarında **1c** yapısının yüksek değere sahip olması, sınır orbital enerji boşlukları ve NLO etkilerine ilişkin teoriye uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Diğer halojen ikameli yapılara kıyasla **1c**; yapısal özellikler, elektronik özellikler ve NLO etkiler açısından yarı iletken katmanlarının geliştirilmesinde daha idealdir. Elektronik Yapı Metotları, Moleküler Orbital Teori, Yoğunluk Fonksiyon Teori gibi yaklaşımları kullanan kuantumsal hesaplamalı yazılımların geliştirilmesi, diğer

araştırma tekniklerine göre düşük maliyet, hızlı sonuca ulaşma gibi avantajlar kazandırmaktadır.



KAYNAKLAR

- Assadi, M. H. N. (2013). Theoretical study on copper's energetics and magnetism in TiO₂ polymorphs. *Journal of Applied Physics*, 113(23), 233913. <https://doi.org/10.1063/1.4811539>
- Baeg, K.-J., Binda, M., Natali, D., Caironi, M., & Noh, Y.-Y. (2013). Organic electronics: Advanced materials for flexible devices. *Advanced Materials*, 25(31), 4267–4295. <https://doi.org/10.1002/adma.201204979>
- Baker, R. J. (2010). *CMOS: Circuit design, layout, and simulation* (3rd ed.). Wiley-IEEE Press. <https://doi.org/10.1002/9780470891179>
- Becke, A. D. (1993). A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories. *Journal of Chemical Physics*, 98(2), 1372–1377. <https://doi.org/10.1063/1.464304>
- Bruus, H., & Flensberg, K. (2014). *Many-body quantum theory in condensed matter physics: An introduction* (Corrected version ed.). Oxford University Press.
- Canımurbey, B., Taşkan, M. C., Demir, S., Duygulu, E., Atilla, D., & Yuksel, F. (2020). Synthesis and investigation of the electrical properties of novel liquid-crystal phthalocyanines bearing triple branched alkylthia chains. *New Journal of Chemistry*, 44(18), 7424–7435. <https://doi.org/10.1039/D0NJ00678E>
- Cramer, C. J. (2004). *Essentials of computational chemistry* (2nd ed.). Wiley.
- Crone, B., Dodabalapur, A., Lin, Y. Y., Filas, R. W., Bao, Z., LaDuca, A., Sarpeshkar, R., Katz, H. E., & Li, W. (2000). Large-scale complementary integrated circuits based on organic transistors. *Nature*, 403(6770), 521–523. <https://doi.org/10.1038/35000530>
- Dennington, R., Keith, T., & Millam, J. (2009). *GaussView* (Version 5) [Computer software]. Semichem Inc.
- Dupuis, M., Rys, J., & King, H. F. (1976). Evaluation of molecular integrals over Gaussian basis functions. *The Journal of Chemical Physics*, 65(1), 111–116. <https://doi.org/10.1063/1.432807>
- Emek, M. (2007). *Faz dönüşümlerinin nematik sıvı kristallerin elektrooptik özelliklerine etkisi* [Doktora tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü].
- Gelinck, G. H., Edzer, H., Huitema, A., van Veenendaal, E., Cantatore, E., Schrijnemakers, L., van der Putten, J. B., Geuns, T. C., Beenhakkers, M., & Giesbers, J. B. (2004). Flexible active-matrix displays and shift registers based on solution-processed organic transistors. *Nature Materials*, 3(2), 106–110. <https://doi.org/10.1038/nmat1084>
- Gözütok, A. (2018). *Çeşitli organik ve organometalik materyallerin çizgisel olmayan optik özelliklerinin araştırılması* [Yayımlanmış doktora tezi, Selçuk Üniversitesi]. Yükseköğretim Kurulu Başkanlığı Tez Merkezi.
- Gu, P., Yao, Y., Feng, L., Niu, S., & Dong, H. (2015). Conductive polymers for organic electronics. *Polymer Chemistry*, 6, 7933–7944.
- Hasegawa, T., & Takeya, J. (2009). Organic field-effect transistors using single crystals. *Science and Technology of Advanced Materials*, 10, 024314. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/10/2/024314>
- Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136(3B), B864–B871. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>
- Kaltenbrunner, M. (2013). An ultra-lightweight design for imperceptible plastic electronics. *Nature*, 499(7459), 458–463. <https://doi.org/10.1038/nature12314>

- Kang, H.-S., Choi, C.-S., Choi, W.-Y., Kim, D.-H., & Seo, K.-S. (2004). Flexible thin-film transistors. *Applied Physics Letters*, 84(18), 3780–3782. <https://doi.org/10.1063/1.1737478>
- Karakas, A., Migalska-Zalas, A., El Kouari, Y., Gözütok, A., Karakaya, M., & Touhtouh, S. (2014). Quantum chemical calculations and experimental studies of third-order nonlinear optical properties of conjugated TTF-quinones. *Optical Materials*, 36(1), 22–26. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2013.09.002>
- Karakaya, M. (2012). *Yoğunluk fonksiyon teori (DFT) metodu ile kolin bileşiklerinin titreşim analizleri, optimize molekül yapıları, ¹H ve ¹³C NMR kimyasal kaymaları* [Doktora tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü].
- Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4A), A1133–A1138. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>
- Lee, W.-Y., Mei, J., & Bao, Z. (2016). OFETs: Basic concepts and material designs. In *Materials and energy, The WSPC reference on organic electronics: Organic semiconductors* (Chapter 2, pp. 19-83). World Scientific. https://doi.org/10.1142/9789813148611_0002
- Luo, L., Chi, X., Wu, L., Ren, L., Lin, J., Zhang, Y., & Zeng, M.-H. (2021). Charge transfer properties of imide-functionalized thiazole-based oligomers: Roles of oligomer length, thiophene donor, and fluorine-substitution. *Synthetic Metals*, 276, 116759. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2021.116759>
- Mei, J. G., Diao, Y., Appleton, A. L., Fang, L., & Bao, Z. (2013). Integrated materials design of organic semiconductors for field-effect transistors. *Journal of the American Chemical Society*, 135(18), 6724–6746. <https://doi.org/10.1021/ja400881n>
- Nalwa, H. S., & Miyata, S. (1996). *Nonlinear optics of organic molecules and polymers*. CRC Press.
- Nawrocki, R. (2016). 300-nm imperceptible, ultraflexible, and biocompatible e-skin fit with tactile sensors and organic transistors. *Advanced Electronic Materials*, 2(4), 1500452. <https://doi.org/10.1002/aelm.201500452>
- Ricca, A., & Bauschlicher, C. W. Jr. (1995). Successive H₂O binding energies for Fe(H₂O)_n⁺. *Journal of Physical Chemistry*, 99(23), 9003–9007. <https://doi.org/10.1021/j100022a010>
- Roothaan, C. C. J. (1951). New developments in molecular orbital theory. *Reviews of Modern Physics*, 23(1), 69–89. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.23.69>
- Schmidt, M. W., Baldridge, K. K., Boatz, J. A., Elbert, S. T., Gordon, M. S., Jensen, J. H., Koseki, S., Matsunaga, N., Nguyen, K. A., Su, S. J., Windus, T. L., Dupuis, M., & Montgomery, J. A. (1993). General atomic and molecular electronic structure system. *Journal of Computational Chemistry*, 14(11), 1347–1363. <https://doi.org/10.1002/jcc.540141112>
- Sworakowski, J. (2018). How accurate are energies of HOMO and LUMO levels in small-molecule organic semiconductors determined from cyclic voltammetry or optical spectroscopy? *Synthetic Metals*, 235, 125–130. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2017.11.013>
- Taylor, P. G., Lee, J.-K., Zakhidov, A. A., Chatzichristidi, M., Fong, H. H., DeFranco, J. A., Malliaras, G. G., & Ober, C. K. (2009). Orthogonal patterning of PEDOT:PSS for organic electronics using hydrofluoroether solvents. *Advanced Materials*, 21(22), 2314–2317. <https://doi.org/10.1002/adma.200803291>
- Thanthiriwatte, K. S., & De Silva, K. M. N. (2002). Non-linear optical properties of novel fluorenyl derivatives—ab initio quantum chemical calculations. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 617(1-3), 169–175. [https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(02\)00419-0](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(02)00419-0)

- Toulhoat, H. (2010). Heterogeneous catalysis: Use of density functional theory. In *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* (2nd ed., pp. 1–7). <https://doi.org/10.1016/B978-008043152-9.02243-0>
- URL-1.https://en.wikipedia.org/wiki/Organic_field-effect_transistor#History (Erişim tarihi: 10.01.2024)
- URL-2.Chihaya Adachi and Hajime Nakanotani Lab., Kyushu University, 2023. https://www.cstf.kyushu-u.ac.jp/~adachilab/lab/?page_id=3898 (Erişim tarihi: 13.11.2023)
- URL-3.https://www.tcichemicals.com/assets/brochure-pdfs/Brochure_F2039_E.pdf (Erişim tarihi: 20.04.2024)
- URL-4.Hartree–Fock method. https://en.wikipedia.org/wiki/Hartree%E2%80%93Fock_method (Erişim tarihi: 17.09.2024).
- Wakayama, Y., Hayakawa, R., & Seo, H.-S. (2014). Organic materials for flexible electronics. *Science and Technology of Advanced Materials*, 15, 024202. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/15/2/024202>
- Wang, H., Liu, H., Zhao, Q., Cheng, C., Hu, W., & Liu, Y. (2016). Three-component integrated ultrathin organic photosensors for plastic optoelectronics. *Advanced Materials*, 28(4), 624–630. <https://doi.org/10.1002/adma.201503953>
- Weimer, P. K. (1962). TFT – A new thin-film transistor. *Proceedings of the IRE*, 50(6), 1462–1469. <https://doi.org/10.1109/JRPROC.1962.288190>
- Werner, H. J., Knowles, P. J., Knizia, G., Manby, F. R., & Schütz, M. (2012). Molpro: A general-purpose quantum chemistry program package. *WIREs Computational Molecular Science*, 2, 242–253. <https://doi.org/10.1002/wcms.82>
- Yang, H., Yan, Y., Wu, X., Liu, Y., Chen, Q., Zhang, G., Chen, S., Chen, H., & Guo, T. (2020). A multilevel vertical photonic memory transistor based on organic semiconductor/inorganic perovskite quantum dot blends. *Journal of Materials Chemistry C*, 8(8), 2861–2869. <https://doi.org/10.1039/C9TC06622E>
- Yang, J., Yang, L., Chen, Q., Guo, K., & Han, J.-M. (2021). Synthesis and characterization of an electron-deficient conjugated polymer based on pyridine-flanked diketopyrrolopyrrole. *RSC Advances*, 11, 12995–13003. <https://doi.org/10.1039/d1ra00779c>
- Yuvaraja, S., Nawaz, A., Liu, Q., Dubal, D., Surya, S. G., Salama, K. N., & Sonar, P. (2020). Organic field-effect transistor-based flexible sensors. *Chemical Society Reviews*, 49, 3423–3460. <https://doi.org/10.1039/c9cs00811j>
- Zhu, Z., Guo, Y., & Liu, Y. (2020). Application of organic field-effect transistors in memory. *Materials Chemistry Frontiers*, 4, 2845–2862. <https://doi.org/10.1039/D0QM00330A>

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Muhammed Samed GÜVEN

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Erzurum Anadolu Lisesi, 2016

Lisans : Balıkesir Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Elektrik-Elektronik
Mühendisliği, 2021

Mesleki Deneyim

İş Yeri : Detaysoft - MII Danışmanı, 2021

İş Yeri : Detaysoft - ABAP Danışmanı, 2024