

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK ve FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ORGANİK ALAN ETKİLİ TRANSİSTÖRLERDE
KULLANILAN YALITKAN ve YARI İLETKEN
POLİMERLERİN SENTEZİ ve
KARAKTERİZASYONU

BÜŞRA ŞENGEZ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE

2011

T.C.

GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ

MÜHENDİSLİK ve FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ORGANİK ALAN ETKİLİ TRANSİSTÖRLERDE
KULLANILAN YALITKAN ve YARI İLETKEN
POLİMERLERİN SENTEZİ ve
KARAKTERİZASYONU**

BÜŞRA ŞENGEZ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

TEZ DANIŞMANI

Doç. Dr. FARUK YILMAZ

GEBZE

2011



YÜKSEK LİSANS TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 20.01.2011 tarih ve 2011/03... sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 25.01.2011... tarihinde tez savunma sınavı yapılan ..Büşra SENGİZ.. in tez çalışması ..Kimya..... Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) :

Doç. Dr. Faruk YILMAZ

ÜYE

: Doç. Dr. Hayal BÜLBÜL SÖNMEZ

ÜYE

: Prof. Dr. Engin BASARAN

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../20... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZ BAŞLIĞI: ORGANİK ALAN ETKİLİ TRANSİSTÖRLERDE KULLANILAN YALITKAN ve YARI İLETKEN POLİMERLERİN SENTEZİ ve KARAKTERİZASYONU

YAZAR ADI: BÜŞRA ŞENGEZ

Bu tez çalışmasında öncelikle ticari olarak satılan Poli(metil metakrilat) (PMMA) polimerinin organik alan etkili transistörlerde yalıtkan tabaka olarak yeni bir metoda göre uygulanması incelendi. Kullanılan metot, kaynak ve savak elektrotlarının bulunduğu cam yüzeylerin polimerik jel yardımıyla sandviç şeklinde birleştilmesine dayanır. Bu metot ile hazırlanan cihazlarda düşük voltajlarda karakteristik OFET grafiği elde edildi.

Çalışmada ikinci olarak, literatürde bulunan ama OFET uygulamasında kullanılmamış Poli(metiltiyenil metakrilat-*ko*-metil metakrilat) (P(MTM-*ko*-MMA)) kopolimeri serbest radikalik polimerizasyona göre sentezlendi. ¹H-NMR spektroskopisi ile karakterize edildi. Sentezlenen kopolimer OFET'te ilk defa yalıtkan kopolimer olarak kullanıldı ve aynı metot ile hazırlanan PMMA göre mobilite değerinde 1.5 kat artış gözlemlendi.

Üçüncü olarak, OFET'lerde yalıtkan malzeme olarak kullanılmak üzere literatürde bulunmayan Poli(metiltiyenil metakrilat-*ko*-asetoksi stiren) (P(MTM-*ko*-AS)) kopolimeri hazırlandı. Serbest radikalik polimerizasyona göre gerçekleştirilen polimerizasyonlarda monomerlerden çeşitli besleme oranlarında alınarak P(MTM-*ko*-AS) kopolimerleri sentezlendi ve ¹H-NMR, ATR-IR ve GPC ile karakterize edildi. Sentezlenen bu kopolimerler NH₄OH varlığında yan gruplarından -OH grubu ile fonksiyonlandırılarak Poli(metiltiyenil metakrilat-*ko*-hidroksi stiren) (P(MTM-*ko*-HS)) kopolimerlerine dönüştürüldü. -OH fonksiyonlu kopolimerlerin yapıları ¹H-NMR, ATR-IR ve GPC ile aydınlatıldı.

Son olarak, OFET'lerde yarı iletken malzeme olarak kullanılmak üzere literatürde bulunmayan yeni bir yarı iletken kopolimer olan Poli(4-(3-tiyenilmetoksi)ftalonitril-*ko*-3-hekziltiyofen) (P(TMf-*ko*-3HT)) hazırlandı. Öncelikle, literatürde bulunmayan 4-(3-tiyenilmetoksi)ftalonitril (TMF) monomeri sentezlendi. TMF monomerinin

yapısı $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, ATR-IR ve LC-MS ile aydınlatıldı. TMF ve 3-HT monomerlerinden çeşitli besleme oranlarında alınarak oksidatif polimerizasyon metodu ile P(TMf-*ko*-3HT) kopolimerleri hazırlandı. Kopolimerler $^1\text{H-NMR}$, ATR-IR ve GPC ile karakterize edildi.

SUMMARY

TITLE OF THE THESIS: SYNTHESIS and CHARACTERIZATION of INSULATING and SEMICONDUCTING POLYMERS and THEIR USE in ORGANIC FIELD EFFECT TRANSISTOR

AUTHOR: BÜŞRA ŞENGEZ

In this study, a novel organic-field effect transistor (OFET) has been fabricated by using commercially available Poly(methyl methacrylate) (PMMA) homopolymer as an insulator layer. The device exhibited excellent transistor characteristics at low voltages. The device design was based on high effective capacitance value of a polymeric gel, which was sandwiched between glass substrates on which source and drain electrodes were constructed.

The performances of non-ionic-gel-gated transistors were also investigated by using poly(3-methylthienyl methacrylate-*co*- methyl methacrylate) [P(MMA-*co*-MTM)] copolymer in the gel of a novel organic field effect transistors (OFETs) assembly. The gel material was found to enhance the mobility of the device for almost two times.

In addition, a novel copolymer, Poly(methylthienyl methacrylate-*co*-acetoxy styrene) (P(MTM-*co*-AS)), was synthesized to be used as an insulator material in OFETs. P(MTM-*co*-AS) was prepared via radical polymerization of appropriate MTM/AS feed mixtures of different chemical compositions in the presence of AIBN as an initiator. Then, the side chain acetoxy groups of the obtained P(MTM-*co*-AS) was then reacted with NH₄OH, and this led to the copolymer with pendant –OH groups (P(MTM-*co*-HS)). These copolymers were characterized by using ¹H-NMR, ATR-IR and GPC techniques.

Finally, the thesis was aimed to synthesize a semiconducting copolymer for OFET applications. For this purpose, a novel thiophene monomer 4-(thiophene-3-ylmethoxy)phthalonitrile (TMF) with two nitrile groups at the third position of thiophene ring was synthesized by the reaction of 3-thiophene methanol and 4-nitrophthalonitrile. Then, its copolymers with 3-hexylthiophene (3HT) were prepared

with different monomer composition of TMF and 3HT via oxidative polymerization. TMF monomer and its copolymer with 3HT were characterized by using $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, ATR-IR, LC-MS and GPC techniques.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresince danışmanım olarak her konuda desteklerini gördüğüm, tez konusunu öneren ve bu çalışmayı yapabilmem için gerekli olanakları sağlayan, bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen, sayın hocam Doç. Dr. Faruk YILMAZ'a, transistörlerle ilgili çalışmalarda bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen sayın hocam Doç Dr. Sait Eren SAN'a ve Prof. Dr. Engin BAŞARAN'a,

Laboratuardaki yoğun deneysel çalışma sürecinde, yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşlarım Araş. Gör. Zeynep Münteha ŞAHİN, Mesut GÖRÜR, Ali DEMİRCİ, Muhammet AYDIN, Erdiñ DOĞANCI, Enis TAŞCI, Ali İhsan ALTAN ve diğerk laboratuvar arkadaşlarıma,

GYTE Fizik Bölümü'nde yapılan transistör çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen Araş. Gör. Dr. Mustafa OKUTAN, Zekeriya DOĞRUYOL ve Ahmet DEMİR'e,

Ve çalışmalarım süresince maddi, manevi her zaman desteklerini gördüğüm sevgili anneanneme, anneme, kardeşlerim Sadık, Muhammet ve Bilal'e gösterdikleri sabır ve anlayış için en içten teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Tez çalışmamı 'İletken Polimer Yarı İletken Malzemelerle İnce Film Transistörlerin Üretimi ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi' başlıklı 108T725 numaralı proje kapsamında finanse eden TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
SUMMARY	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
SEMBOLLER ve KISALTMALAR	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1 Transistörler	3
2.2 Organik Alan Etkili Transistör (OFET)	6
2.2.1 Alan Etkili Transistörlerin Temel Çalışma Prensibi	10
2.2.2 Organik Alan Etkili Transistörlerde Kullanılan Üretim Teknikleri	11
2.2.3 Yüksek performanslı OFET'ler için temel parametreler	14
2.3 Elektriksel İletkenlik	15
2.3.1 Metallerde İletkenlik	16
2.3.2 İletken Polimerler	16
2.3.3 Yalıtkanlar	25
2.3.4 Yarıiletkenler	25
2.4 OFET'lerde Kullanılan Yarıiletken Malzemeler	26
2.4.1 Vakumla Buharlaştırarak Kaplanan Küçük Moleküllü P-Tipi Malzemeler	27
2.4.2 Vakumla Buharlaştırarak Kaplanan N-Tipi Malzemeler	42
2.4.3 Çözerek Kaplanan Küçük Moleküllü P-Tipi Malzemeler	48
2.4.4 Çözerek Kaplanan Küçük Moleküllü N-Tipi Malzemeler	53

2.4.5	OFET’lerde Kullanılan Yarıiletken Polimerler	54
2.5	OFET’lerde Kullanılan Yalıtkan Malzemeler	60
3.	MATERYAL ve METOD	63
3.1	Kullanılan Kimyasallar	63
3.1.1	Monomerler	63
3.1.2	Çözücüler	64
3.1.3	Diğer Kimyasallar	65
3.2	Cihazlar	65
3.2.1	Manyetik Karıştırıcı ve Mantolu Isıtıcı	65
3.2.2	Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)	65
3.2.3	Infrared Spektrometresi (ATR-IR)	65
3.2.4	Kütle Spektrometresi (MS)	65
3.2.5	Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)	65
4.	DENEYSEL KISIM	67
4.1	Yalıtkan Kopolimerlerin Sentezi	67
4.1.1	3-Metiltiyenil Metakrilat (3-MTM) Monomerinin Sentezi	67
4.1.2	Poli (3-Metiltiyenil Metakrilat- <i>ko</i> -Metil Metakrilat) [P(MTM- <i>ko</i> -MMA)] Yalıtkan Kopolimerinin Sentezi	68
4.1.3	Poli(3-Metiltiyenil Metakrilat- <i>ko</i> -4-Asetoksi Stiren) [P(3-MTM- <i>ko</i> -4-AS)] Yalıtkan Kopolimerlerinin Sentezi	69
4.1.4	Poli(3-MTM- <i>ko</i> -4-AS) Yalıtkan Kopolimerinin Yan Zincirinden –OH Grubu ile Fonksiyonlandırılması	71
4.2	Yarı İletken Kopolimer Sentezi	71
4.2.1	4-(3-tiyenilmetoksi)ftalonitril (TMF) Monomerinin Sentezi	72
4.2.2	Poli(4-(3-tiyenilmetoksi)ftalonitril- <i>ko</i> -3-hekziltiyofen) [P(TMf- <i>ko</i> -3HT)] Kopolimerinin Sentezi	72
4.3	Yalıtkan Polimerlerin OFET Uygulamaları	74

4.3.1	Poli(Metil Metakrilat) (PMMA) Polimerinin Yeni OFET Dizaynıyla Kullanımı	74
4.3.2	Poli(3-MTM- <i>ko</i> -MMA) Kopolimerinin OFET’te Yalıtkan Tabaka Olarak Kullanımı	77
5.	BULGULAR ve TARTIŞMA	78
5.1	Yalıtkan Kopolimerlerin Karakterizasyonu	78
5.1.1	3-Metiltiyenil Metakrilat (3-MTM) Monomerinin Karakterizasyonu	78
5.1.2	Poli (3-MTM- <i>ko</i> -MMA) Yalıtkan Kopolimerinin Karakterizasyonu	80
5.1.3	Poli (3-MTM- <i>ko</i> -4-AS) Yalıtkan Kopolimerinin Karakterizasyonu	81
5.1.4	Poli(3-MTM- <i>ko</i> -4-HS) Yalıtkan Kopolimerinin Karakterizasyonu	84
5.2	Yarı İletken Kopolimerlerin Karakterizasyonu	87
5.2.1	4-(3-tiyenilmetoksi)ftalonitril Monomerinin Karakterizasyonu	87
5.2.2	P(TMF- <i>ko</i> -3HT) Kopolimerinin Karakterizasyonu	89
5.3	Yalıtkan Polimerlerin OFET Uygulamaları	93
5.3.1	Poli(Metil Metakrilat) (PMMA) Polimerinin Yeni OFET Dizaynıyla Kullanımı	93
5.3.2	Poli (3-MTM- <i>ko</i> -MMA) Yalıtkan Kopolimerinin Transistörde Yalıtkan Tabaka Olarak Kullanılması	94
	SONUÇLAR	96
	KAYNAKLAR	97
	ÖZGEÇMİŞ	101
	EKLER	102

SEMBOLLER ve KISALTMALAR

OFET	Organik Alan Etkili Transistör (O rganic F ield E ffect T ransistor)
PT	Politiyofen
FET	Alan Etkili Transistör (F ield E ffect T ransistor)
JFET	Eklemlı Alan Etkili Transistör (J unction F ield E ffect T ransistor)
MOSFET	Metal Oksit Yarı İletken Alan Etkili Transistör (M etal O xide S emiconductor F ield E ffect T ransistor)
BJT	Bipolar Eklem Transistör (B ipolar J unction T ransistor)
ITO	İndiyum Kalay Oksit (I ndiyum T in O xide)
PMMA	Poli(metil metakrilat)
PVP	Poli(vinil fenol)
PVA	Poli(vinil alkol)
TC/BG	Üst yüzey kontak/Alt katman kapı (T op C ontact/ B ottom G ate)
BC/BG	Alt katman kontak/Alt katman kapı (B ottom C ontact/ B ottom G ate)
BC/TG	Alt katman kontak/Üst yüzey kapı (B ottom C ontact/ T op G ate)
TC/TG	Üst yüzey kontak/Üst yüzey kapı (T op C ontact/ T op G ate)
HOMO	En Yüksek Enerjili Dolu Molekül Orbitali (H ighest O ccupied M olecular O rbital)
LUMO	En Düşük Enerjili Boş Molekül Orbitali (L owest U noccupied M olecular O rbital)
UV	Ultra Viyole
LB	Langmuir-Blodgett
I	Akım

V	Voltaj
CYEPL	Siyanaetilpullulan
PVC	Poli(vinil klorür)
3-MTM	3-Metiltiyenil Metakrilat
MMA	Metil Metakrilat
4-AS	4-Asetoksi Stiren
TMF	4-(3-tiyenilmetoksi)ftalonitril
3-HT	3-Hekziltiyofen
KN	Kaynama Noktası
rr-P3HT	Regioregular Poli(3-hekziltiyofen)
PC	Propilen Karbonat
ACN	Asetonitril
THF	Tetrahidrofuran
AIBN	Azobisizobütironitril
DCM	Diklormetan
Th	Tiyofen
LED	Işık Yayan Diyot
M	Molarite
ρ	Özdirenç
σ	Öziletkenlik
μm	Mikrometre
μ	Hareketlilik
R	Direnç

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Transistör a) görüntüsü, b) sembolü	3
2.2. NPN ve PNP transistörler	4
2.3. Organik alan etkili transistörün yapısı	6
2.4. OFET karakteristikleri a) Değişken kapı voltajına göre oluk akımı ve oluk voltajı karakteristiği b) Oluk akımın kapı voltajına göre değişim karakteristiği	8
2.5. Organik alan etkili transistörlerin üretim geometrileri	8
2.6. OFET'in çalışma prensibini anlatan enerji düzeyi diagramı	10
2.7. OFET üretim teknikleri: (a) Döndürerek kaplama, (b) Neşterle yayma, (c) Isısal tabakalama, (d) Mikro baskılama	12
2.8. Trans-poliasetilenin yapısı (a), cis-poliasetilenin yapısı (b)	17
2.9. Sıcaklığın, iletken polimerlerin ve metallerin iletkenlikleri üzerine etkisi	18
2.10. Üç-, iki- ve bir- boyutlu karbon yapıları: a) elmas, b) grafit, c) poliasetilen	19
2.11. Konjüge polimerlerin sahip olduğu iletkenlik aralığı	20
2.12. Farklı büyüklükteki moleküllerin oluşumunda elektronların buldukları enerji düzeyleri	21
2.13. Yalıtkan, yarı-iletken ve iletken maddelerde bant aralığı	22
2.14. Antrasen, Tetrasen ve Pentasenin kimyasal yapısı	29
2.15. OFET'lerde kullanılan yalıtkan polimerler	61
4.1. 3-Metiltiyenil Metakrilatın (3-MTM) sentez reaksiyonu	68
4.2. Poli (MTM-ko-MMA) kopolimerinin sentez reaksiyonu	69
4.3. Poli(3-MTM-ko-4-AS) nin sentez reaksiyonu	70
4.4. Poli(3-MTM-ko-4-HS) nin sentez reaksiyonu	71
4.5. 4-(3-tiyenilmetoksi)ftalonitril reaksiyon şeması	72

4.6.	P(TMf- <i>ko</i> -3HT) kopolimerinin sentez şeması	73
4.7.	a) Sonik titreştirici içinde cam yüzeyinin çözücüler ile temizlenmesi, b) temizlenmiş camın şematik gösterimi	74
4.8.	(a) Cam altlık üzerine termal evaporator ile kapı, kaynak-oluk gümüş tabakası oluşturulması, (b) Cam altlık üzerine kaplanmış kapı ve kaynak-oluk gümüş elektrotu	75
4.9.	(a) Çözünmüş rr-P3HT, (b) Cam altlık üzerine spin kaplama ile kaplanmış P3HT, (c) Cam altlık üzerine sürme ile kaplanmış jel-Poli(MMA)	75
4.10.	Yarı iletken ve yalıtkan tabakaların birleştirilmesi	76
4.11.	Jel-OFET'in elektriksel karakterizasyona hazır hali	76
5.1.	a) 3-MTM'in ¹ H-NMR spektrumu	79
5.1.	b) 3-MTM'in ¹³ C-NMR spektrumu	79
5.2.	Poli (3-MTM- <i>ko</i> -MMA) yalıtkan kopolimerinin ¹ H-NMR spektrumu	81
5.3.	Poli (3-MTM- <i>ko</i> -4-AS) kopolimerinin ¹ H-NMR spektrumu	82
5.4.	Poli (3-MTM- <i>ko</i> -4-AS) ATR-IR spektrumu	83
5.5.	Poli(3-MTM- <i>ko</i> -4-HS) nin ¹ H-NMR spektrumu	84
5.6.	Poli(3-MTM- <i>ko</i> -4-HS) nin ATR-IR spektrumu	85
5.7.	TMF monomerinin ¹ H-NMR spektrumu	88
5.8.	TMF monomerinin ATR-IR spektrumu	88
5.9.	P(TMf- <i>ko</i> -3HT) kopolimerinin ¹ H-NMR spektrumu	90
5.10.	P(TMf- <i>ko</i> -3HT) kopolimerinin ATR-IR spektrumu	90
5.11.	a) Üretilen OFET'te jelin SEM görüntüsü b) PMMA ticari polimeriyle yeni OFET dizaynına göre oluşturan OFET'in I-V grafiği	93
5.12.	a) Üretilen OFET'te jelin SEM görüntüsü b) P(MTM- <i>ko</i> -MMA) kopolimerinin yalıtkan tabaka olarak kullanılmasıyla üretilen OFET karakteristiği	95
5.13.	Yarı iletken ve yalıtkan tabaka arasındaki π - π etkileşimleri	95

TABLOLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>		<u>Sayfa</u>
2.1.	Bazı iletken polimerler	24
2.2.	OFET’te kullanılan bazı asen türevleri ve mobilite değerleri	29
2.3.	OFET’te kullanılan süstitüe edilmemiş bazı oligotiyofenler	31
2.4.	OFET’te kullanılan süstitüe edilmiş bazı oligotiyofen türevleri ve mobilite değerleri	32
2.5.	OFET’te kullanılan bazı kaynaşmış Oligotiyofenler ve mobilite değerleri	34
2.6.	OFET’te kullanılan bazı ko-oligomerler ve mobilite değerleri	36
2.7.	OFET’te kullanılan bazı selenofen oligomerleri ve mobilite değerleri	38
2.8.	OFET’te kullanılan bazı N-halkalı oligomerler ve mobilite değerleri	40
2.9.	OFET’te kullanılan bazı tetratiafulvalen çeşitleri ve mobilite değerleri	41
2.10.	OFET’te kullanılan bazı kinoid türevleri ve mobilite değerleri	42
2.11.	OFET’te kullanılan Fulleren ve mobilite değeri	43
2.12.	OFET’te kullanılan tetrakarboksilik dimidler, N-heterohalkalı bileşikler ve mobilite değerleri	44
2.13.	OFET’te kullanılan bazı süstitüe oligotiyofenler ve mobilite değerleri	46
2.14.	OFET’te kullanılan bazı ko-oligomerler ve mobilite değerleri	47
2.15.	OFET’te kullanılan ve çözerek kaplanan bazı süstitüe asenler ve mobilite değerleri	49
2.16.	OFET’te kullanılan ve çözerek kaplanan bazı süstitüe oligotiyofenler ve mobilite değerleri	50
2.17.	OFET’te kullanılan ve çözerek kaplanan yıldız şeklindeki bazı oligomerler ve mobilite değerleri	51
2.18.	OFET’te kullanılan ve çözerek kaplanan bazı küçük moleküllu n tipi malzemeler ve mobilite değerleri	53
2.19.	OFET’te kullanılan bazı yarı iletken polimerler ve mobilite değerleri	55
4.1.	Sentezlenen yalıtkan ko-polimerlerin besleme oranları	70

4.2.	P(TMf- <i>ko</i> -3HT) yarı iletken kopolimerlerinin besleme oranları	73
5.1.	Yalıtkan kopolimerlerin molekül ağırlıkları	86
5.2.	Yalıtkan Kopolimerlerdeki Monomer Yüzdeleri	86
5.3.	Yarı İletken kopolimerlerin çözünürlük oranları	91
5.4.	Yarı İletken kopolimerlerin molekül ağırlıkları	91
5.5.	Yarı iletken kopolimerlerdeki Monomer Yüzdeleri	92

1. GİRİŞ

Bilim ve teknolojide yakın geleceğe yön verecek nanoteknoloji, endüstri toplumlarının bilgi toplumlarına dönüşümünde en önemli rolü üstlenmiştir. Günümüzde nanoteknoloji, gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerde teknolojik bir yarışa dönüşmüştür. Hızla gelişen teknoloji ile birlikte elektronikte kullanılan malzemeler hızla küçülmüş ve küçülmektedir. Gelişmekte olan teknolojide, anorganik malzemelerin yerini üretim proseslerindeki kolaylıktan ve oldukça düşük maliyetlerden dolayı organik malzemeler almıştır.

2000'de Nobel kimya ödülünü getiren iletken polimerler [Shirakawa et al., 1977] ile bunların yalıtkan ve metal arasındaki bütün aralıkta katkılanabildiklerinin keşfedilmesiyle organik elektronik üzerine yoğun çalışmalar 1980'li yıllarda organik güneş pili [Tang, 1986], ışık yayan diyot [Tang et al., 1987] ve alan etkili transistörlerin [Tsumura et al., 1987] yapılmasıyla başlamıştır. Bu aygıtlara hem akademik dünyada hem de endüstride artarak devam eden ilgi sonucu, organik aygıtlar ve bunlardan organik alan etkili transistörler (OFET) piyasada uygulama alanları bulmuş ve hala kullanılmaktadır.

1986'da yeterli sayılabilecek düzeyde akım kazancı olan politiyofen (PT) tabanlı ilk OFET geliştirilmiştir [Tsumura et al., 1987]. Günümüzde de akademinin ve sanayinin araştırma merkezlerinde organik aygıtların farklı konfigürasyonlarını araştırmak için birçok programlar oluşturulmuştur. OFET'in çalışmasında etkili olan birçok parametre vardır. Daha iyi bir cihaz elde edebilmek için bu parametreler değiştirilerek çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Üretilen OFET'lerde organik malzemelerdeki iletkenlik [Yanagi et al., 2003], metal-organik yarıiletken arayüzeyi, metal-organik yalıtkan arayüzeyi ya da organik yarıiletken-organik yalıtkan arayüzeyindeki [Yildirim et al., 2008] temel mekanizmalar araştırılmış ve çeşitli arayüzey çalışmaları yapılmıştır. Bazen de üretim tekniklerinde vakum tabanlı ince film sistemleri ya da standart litografi teknikleri gibi farklı yöntemler [Mas-Torrent et al. 2008] denenerek hedefe yönelik ucuz ve esnekliğe dayalı cihazlar elde edilmiştir. Melez OFET çalışmaları da denenmektedir. Ayrıca simülasyon çalışmaları [Han et al., 2008] ve deneylerden elde edilen sonuçlarla kıyaslamalar da yapılmaktadır.

Organik tabanlı transistörlerin getireceği en önemli yenilikler esnek ve ucuz olması olarak özetlenebilir. Ucuzluk, belki de küçük veya orta ölçekli sanayicilerin de bu alanda üretim yapabilmesini sağlayacaktır. Esneklik ise yepyeni özelliklere sahip yaşamı kolaylaştıran elektronik ürünler olarak karşımıza çıkabilecektir. Belirtilen başlıca avantajlarından dolayı organik alan etkili transistörler son yıllarda nano teknolojik uygulamalarda önemli bir yere sahiptir.

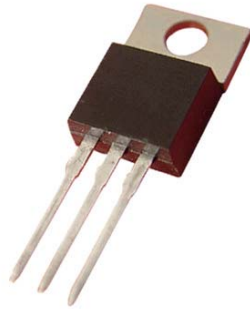
Bu tez çalışmasının amacı organik alan etkili transistörlerde kullanılmak üzere yalıtkan ve yarı iletken kopolimerler sentezlemek ve karakterize etmektir. Yalıtkan olarak yan zincirinde tiyofen grubu içeren akrilat türü ve stirenik monomerlerden oluşan kopolimerler sentezlendi. Yarı iletken malzeme olarak ise ana zincirinde tiyofen grubu bulunan kopolimerler sentezlendi. Sentezlenen bu kopolimerlerle OFET'lerde yüksek mobilite değerlerine ulaşabileceği görüldü.

2. GENEL BİLGİLER

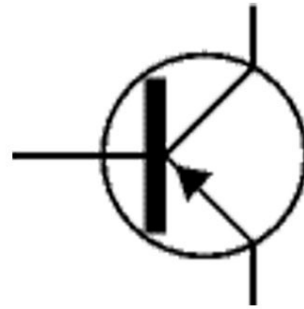
2.1 Transistörler

Transistörler yarıiletken malzemelerden yapılmış elektronik devre elemanlarıdır (Şekil 2.1). 1948 yılında, Walter H. Brattain ve John Bardeen kristal redresör yapmak için Bell laboratuvarlarında çalışıyorlardı. Esas olarak yapılan; çeşitli kristallere temas eden bir ‘catwhisker’ in tek yönde iletken, diğer yönde büyük bir direnç göstermesi ile ilgili bir çalışmaydı. Deneyler sırasında Germanyum kristalinin ters akıma daha çok direnç gösterdiği ve daha iyi bir doğrultma işlemi yaptığı gözlemlendi ve böylece germanyum redresörler ortaya çıktı.

a)



b)



Şekil 2.1. Transistör a) görüntüsü, b) sembolü

Brattain ve Bardeen Germanyum redresör ile yaptıkları deneylerde, Germanyum kristali üzerindeki serbest elektron yoğunluğunun, redresörün her iki yöndeki karakteristiğine olan etkisini incelediler ve bu sırada, catwhisker'e yakın bir başka kontak daha yaparak deneylerini sürdürdüler. Bu sırada ikinci ‘whisker’ de akım şiddetlenmesinin farkına vardılar ve elektronik tarihinin bir dönüm noktası olan transistör keşfedilmiş oldu.

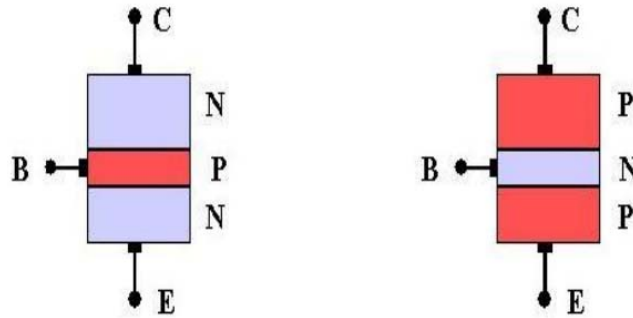
Adını ‘Transfer Resistor’ yani taşıyıcı direnç kelimesinden alan transistörün geliştirilmesine daha sonra William Shockley de katıldı ve bu üçlü 1956 yılı nobel fizik ödününe layık görüldüler.

Elektronik alanda en fazla kullanılan entegre devre elemanlarından biri olan transistörlerin en temel tipleri:

- ✚ Yüzey eklemli transistör
- ✚ Nokta temaslı transistör
- ✚ Tek eklemli transistör
- ✚ Alan etkili transistör (FET)
- ✚ Foto transistör
- ✚ Dört uçlu transistör
- ✚ Koaksiyal transistör olarak verilebilir.

Aynı zamanda transistör tiplerinden olan FET'leri polarlıkları ve çeşitliliklerine göre sınıflandırabiliriz.

Polarlıklarına göre sınıflandırma, n tipi ve p tipi yarıiletken kullanılmasına göre iki şekildedir. Transistörler yarıiletkenlerin npn veya pnp şeklinde devreye işlenmesi ile oluşturulur (Şekil 2.2.). n tip yarıiletkenlerde yük taşıyıcıları elektronlar, p tip yarıiletkenlerde yük taşıyıcıları delik (hole) lerdir. Silisyum ve Germanyum yarıiletken malzemeler kullanılarak yapılan transistörlerde, elektrotlardan uygulanan voltajlara göre transistörlerde np ve pn eklemlerinde arınma bölgeleri meydana gelir. Bu arınma bölgelerinin davranışlarından dolayı transistörün karakteristikleri oluşturulur.



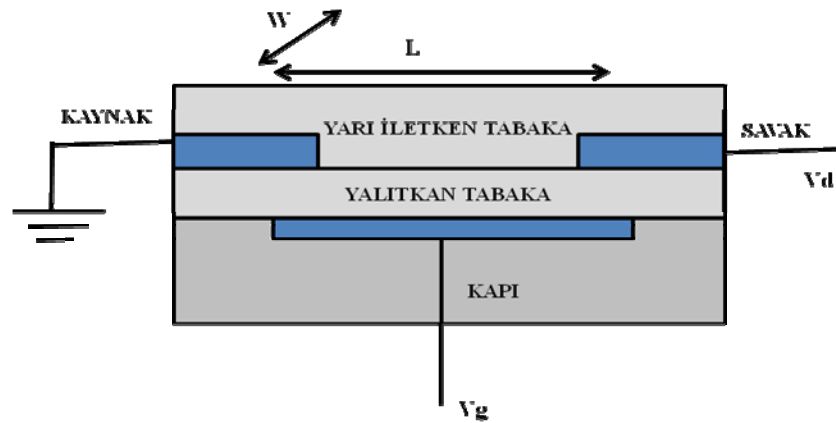
Şekil 2.2. NPN ve PNP transistörler

Çeşitliliklerine göre sınıflandırma JFET, MOSFET ve OFET olarak yapılabilir. Kahng ve Atala 1960 yılında silikon tabanlı metal oksit yarı iletken alan etkili transistörü (MOSFET) üretmiştir [Kahng and Atala, 1960]. MOSFET teknolojisi, mikroelektronik teknolojisinin bütünleşik devre teknolojisi alanında en önemli bileşenlerinden biridir. 1970'li yıllara kadar, organik malzemelerin iyi elektriksel özelliğe sahip olmadıkları, sadece yalıtkan malzeme olarak kullanılabilecekleri düşünülüyordu. A. J. Heeger poliasetilen moleküllerinin doping işlemi yardımıyla iyi bir iletkene dönüştürülmesini başararak bu alanda bir devrim yapmıştır [Heeger et al., 1988]. Bu tarihi olaydan sonra, iletken polimer teknolojisi araştırma alanlarında ve çeşitli endüstrilerde gelişmektedir. Konjuge polimerler, oligomerler ve diğer molekülleri içeren organik yarı iletken çalışmaları, OFET teknolojisine büyük katkı sağlamıştır. Transistörler elektronik dünyasının en temel aygıtı sayılabilir. Genelde sinyal yükseltme ve değiştirme özelliklerinden dolayı birçok elektronik cihazın olmazsa olmazı transistörlerdir. Çift kutuplu eklem transistörlerin baz, kollektör ve emitör kontaklarına karşılık alan etkili transistörlerde kapı (G), oluk (D), kaynak (S) kontakları karşılık gelir.

Hem tek olarak (discrete) hem de entegre devrelerde milyonlarcası bir arada üretilebilmektedir. Transistörler çalışma temellerinde omik ve Schottky kontaklarla ilgili temel konular ile farklı besleme (biasing) yolları bulunmaktadır. Bipolar eklem transistörler (BJT) de yaygın kullanılıyor olsa da alan etkili transistörler (FET) giriş empedansının yüksek olması gibi bazı nedenlerle çok daha yaygın kullanılmaktadır. FET'lerde BJT'lere göre sadece çoğunluk taşıyıcıları (unipolar) etkilidir ve uygulanan voltajın alan etkisi temeliyle çalışırlar. FET in çalışma prensibi 1930'lara dayanır [Ebisawa et al, 1983]. Temel olarak FET bir sığa gibi çalışır. Burada kaynak (source) ve oluk ya da savak (drain) adı verilen iki omik kontak arasında iletken kanal oluşturan bir plaka geçit (gate) vardır. Bu kontaklar arasındaki akım, geçit ile kontrol edilebilir.

2.2 Organik Alan Etkili Transistör (OFET)

Alan etkili transistör, Şekil 2.3'te gösterilen organik polimer yalıtkan tabaka ve organik yarı iletken tabaka olmak üzere iki organik tabakadan, kaynak (source), savak (drain) ve kapı (gate) olmak üzere 3 elektrottan meydana gelmiştir. Aşağıdaki şekilde görülen diğer parametreler; kanal boyu = L (kaynak ve savak kontaktarı (genellikle LiF/Al veya Altın arasında kalan mesafe), kanal genişliği= W , ile belirtilmiştir (Şekil 2.3).



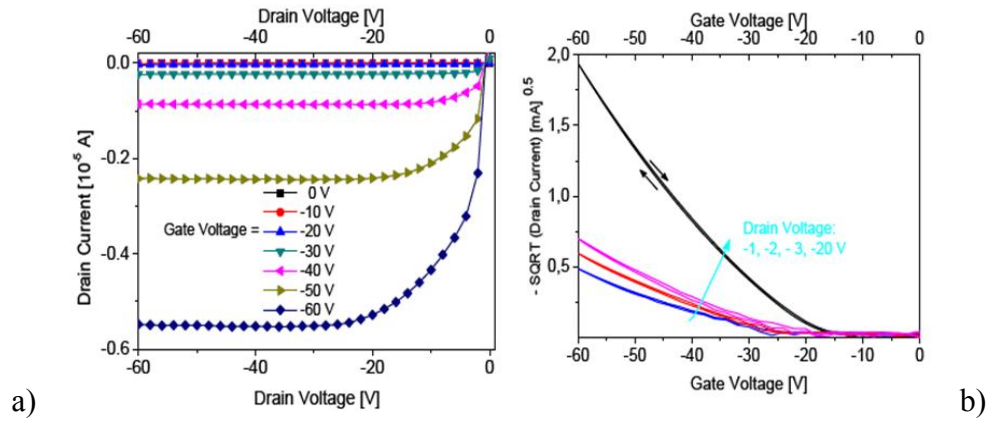
Şekil 2.3. Organik alan etkili transistörün yapısı

Alan etkili transistörlerde kullanılan ince yarı iletken tabaka, kapı (gate) elektrotu üzerindeki yalıtkan tabaka ile kontak durumundaki kaynak (source) ve savak (drain) elektrotları arasındaki bölümde bulunmaktadır. Bilinen ilk organik alan etkili transistör, 1986 yılında politiyofen kullanılarak yapılmıştır [Tsumura et al., 1986]. Organik alan etkili transistörlerde kullanılan yarı iletken ince film tabaka oluşumu, kullanılan malzemenin fiziksel özelliğine bağlı olarak vakum süblimleştirme (vacuum sublimated), döndürerek kaplama (spin-coated), damlatarak kaplama (drop-casting) yöntemleri kullanılarak oluşturulur. Gate elektrotu, yalıtkan tabakanın alt kısmında bulunan indiyum kalay oksit (ITO) denilen ince bir iletken tabakadan meydana gelmiştir.

Organik alan etkili transistörlerde, yüksek dielektrik katsayısına sahip inorganik yalıtkan tabaka (SiO_2 , Al_2O_3 , SiN_x , vb.) ve polimer yapılı yalıtkan tabaka (PMMA (Poli(metilmetakrilat)), PVP (Poli(vinilfenol)), PVA (Poli(vinilalkol)) vb.) olarak başlıca 2 türlü yalıtkan tabakadan meydana getirilen transistör, yapısına ve tasarımında istenilen özelliklere bağlı olarak tasarlanmaktadır [Facchetti and Yoon, 2005]. Yarı iletken tabakaya yük enjeksiyonunu sağlayan, kaynak (source) ve savak (drain) elektrotları genellikle altın gibi kaliteli metaller ile iletken polimerler tarafından oluşturulur [Kawase et al., 2003].

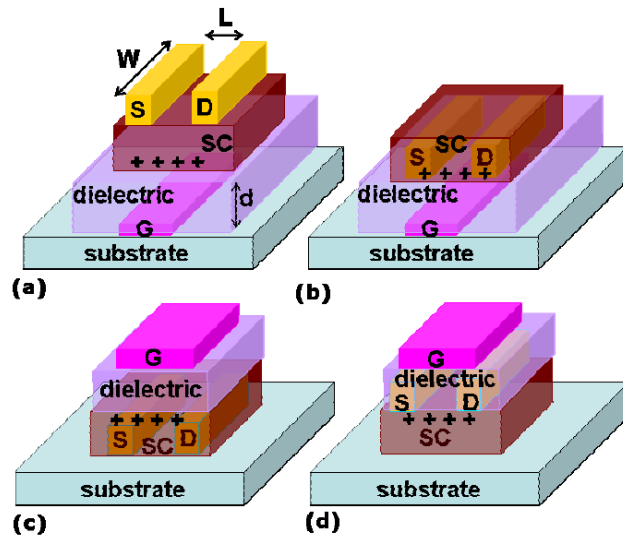
Alan etkili transistör yapısında voltaj, kapı (gate) elektrotuna (V_g) ve savak (drain) elektrotuna (V_d) uygulanır. Kaynak (source) elektrotu, genellikle toprak olarak belirlenir ($V_g=0$). Kaynak ile savak arasındaki potansiyel fark kaynak (source)-savak (drain) voltajı olarak tespit edilir (V_{ds}) [Singh, 2007].

Alan etkili transistör yapısına pozitif kapı (gate) voltajı uygulandığında, kaynak (source) elektrotundan enjekte edilen yükler kapı (gate) elektrotundan daha negatif bir değerde olduğu zaman elektron enjeksiyonu meydana gelmektedir. Benzer bir durum, negatif kapı voltajı uygulandığında kaynak elektrotuna enjekte edilen yükler kapı elektrotundan daha pozitif bir değerde olursa delik (hole) enjeksiyonu oluşmaktadır [Sze, 2001]. Savak ile kaynak arasında uygulanan gerilim ile de bu kanaldan akım geçmesi sağlanır. Kapı voltajını arttırdığımızda bu kanalda oluşan deliklerin sayısı yalıtkanın özelliğinden dolayı artar ve akım değeri artar ve yalıtkanında yükler kapı voltajına göre tam olarak ayrıldığında savak akımı doyuma gider. Kapı voltajı arttırıldığında akım daha fazla artar sonra yine doyuma gider. Bu şekilde transistör karakteristiği elde edilir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. OFET karakteristikleri a) Değişken kapı voltajına göre oluk akımı ve oluk voltajı karakteristiği b) Oluk akımın kapı voltajına göre değişim karakteristiği

Organik alan etkili transistörler genelde Şekil 2.5'te görüldüğü gibi dört şekilde üretilir. Bunlardan ikisi üst kontak diğer ikisi alt kontak olarak isimlendirilir. Bunlar arasında en çok kullanılanlar üst kontak şeklide olanlardır. Bunun nedeni transistörlerde kullanılan yarıiletken tabakanın hassas olması ve bu nedenle en son kaplanması gerektiğindedir.



Şekil 2.5. Organik alan etkili transistörlerin üretim geometrileri

Organik alan ekili transistörler için bilinen başlıca transistör yapıları aşağıda belirtilmiştir.

- a) Üst yüzey kontak / alt katman kapı (top contact /bottom gate) (TC/BG)
- b) Alt katman kontak / alt katman kapı (bottom contact / bottom gate) (BC/BG)
- c) Alt katman kontak / üst yüzey kapı (bottom contact / top gate) (BC/TG)
- d) Üst yüzey kontak / üst yüzey kapı (top contact / top gate) (TC/TG)

Bu entegre tasarımlarında en çok tercih edilen yapı, Şekil 2.5'te gösterilen alt tabanı kapı (gate) elektrotu üst kısmı kaynak-savak elektrotları olarak tasarlanan yapıdır. Bu yapının yaygın olarak kullanılmasının nedeni: ince film transistörlerden örnek alınarak yüksek kalitede bir yalıtkan tabaka oluşturulması ve alt kısımda bulunan kapı (gate) yalıtkan maddesi sayesinde oluşturulan elektrik alanıyla kontrol edilmesidir [Singh and Saricifci, 2006].

Diğer bir tasarım olan, üst kısım kapı (gate) elektrot alt kısım savak ve kaynak elektrotuna sahip OFET yapılarının en önemli avantajı, organik yarı iletken maddenin esnek substrat (substrate) yüzeyinde oluşturulması ve bu sayede uygun kullanım alanına rahatça entegre edilmesidir [Singh, 2007].

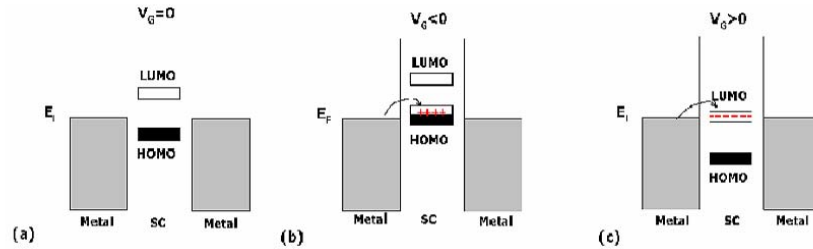
Organik alan etkili transistörlerde kullanılan elektrotlar, fotolitografi (photolithography), özel gölgelendirmeli maskeleme yöntemi (shadowmask evaporation), çeşitli formlardaki baskılama (printing) yöntemleri kullanılarak oluşturulur. Transistörlerde kanal boyu (L), top kontak (üst yüzey kontak) yapılarında özel gölgelendirmeli maskeleme (shadow mask evaporation) yöntemi kullanılarak onlu mikrometre (μm) katlarında yapılar tasarlanabilir. Alt katman kontak (bottom contact) yapılarında ise kanal boyu daha küçük bir değer olarak fotolitografi veya baskılama yöntemi ile elde edilir. Kullanılan farklı transistör yapıları, enjekte edilen elektrotların pozisyonu ile bu elektrotlarla ilişkili olan kapı (gate) elektrotunun konumundan dolayı oluşmaktadır. Alt katman kontak / alt katman gate yapısında yükler, yarı iletken/yalıtkan ara yüzeyinde direk olarak birikerek kanal oluşumu sağlar. Fakat diğer geometri yapılarında ((TC/BG) ve (BC/TG)) ise iletken kanal yarı iletken tabaka tarafından ayrılır. Böylece yükler ilk olarak iletken kanala erişmeden önce birkaç nanometrelik yarı iletken kalınlığını geçmek zorundadır. Transistör yapıları arasındaki diğer bir farklılık ise, farklı morfolojilere

sahip yüzeylerdeki yalıtkan/yarı iletken ve elektrot/yarı iletken ara yüzeylerinden meydana gelen tuzak düzeylerinin miktarlarıdır [Singh, 2007].

2.2.1 Alan Etkili Transistörlerin Temel Çalışma Prensibi

Genel olarak organik alan etkili transistörlerin karakterizasyon işlemlerinde, kaynak (source) elektrotu topraklanarak kapı (gate) ve savak (drain) elektrotlarına voltaj uygulanır. Kapı elektrotuna uygulanan voltaj ile kaynaktan savaka doğru akan akım kontrol edilir. Kapı elektrotuna hiçbir voltaj uygulanmadığı zaman, kaynaktan savak elektrotuna çok az bir akım akmaktadır. Bu akıma sızıntı akımı (leakage current) denir. Bu akımın değeri savak voltajının (V_d) kanal direncine (R_s) oranı olarak tespit edilir [Singh, 2007].

Eğer, kapı (gate) elektrotuna hiçbir voltaj değeri uygulanmadığı zaman ($V_g=0$), yapı içerisindeki organik yarı iletken katmanında hiçbir katkılandırma olayı görünmeyecek yani yapıda hiçbir yük taşıyıcısı oluşamayacaktır (Şekil 2.6.a).



Şekil 2.6. OFET'in çalışma prensibini anlatan enerji düzeyi diagramı [Singh and Saricifci, 2006]

Kapı (gate) elektrotuna negatif voltaj değeri uygulandığı zaman ($V_g<0$), organik yarı iletken/yalıtkan yüzeyinde pozitif yükler indüklenmektedir (p-tipi iletken kanal oluşumu) (Şekil.2.6.b). Eğer, kaynak-savak elektrotlarının fermi seviyesi organik yarı iletken materyalinin HOMO seviyesi ile uyumlu ise, kaynak ve

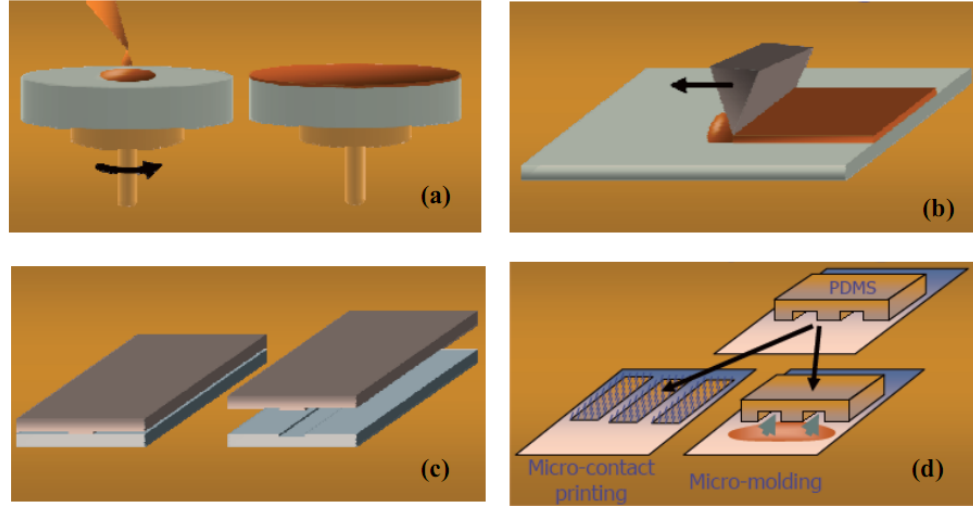
savak arasında, uygulanan voltaj sayesinde pozitif yüklerden bir iletken kanal oluşumu sağlanır.

Kapı (gate) elektrotuna pozitif voltaj değeri uygulandığı zaman ($V_g > 0$), organik yarı iletken/yalıtkan yüzeyinde negatif yükler indüklenmektedir (n-tipi iletken kanal oluşumu) (Şekil 2.6.c). Eğer kaynak-savak elektrotlarının fermi seviyesi organik yarı iletken materyalinin LUMO seviyesi ile uyumlu ise, kaynak ve savak arasında, uygulanan voltaj sayesinde negatif yüklerden bir iletken kanal oluşumu sağlanır.

Organik yarı iletken materyaller bu davranış özelliklerinden dolayı pozitif ya da negatif yük taşıyıcıları p-tipi ya da n-tipi yarı iletken olarak adlandırılırlar. Bazı organik yarı iletken materyaller hem elektron hem de boşluk taşıma özelliğine sahip olabilirler. Bu tip materyallerden oluşturulan transistörler ambipolar transistör olarak adlandırılır [Singh and Saricifci, 2006].

2.2.2 Organik Alan Etkili Transistörlerde Kullanılan Üretim Teknikleri

OFET'lerde kullanılan organik materyallerde ve üretim teknikleri teknolojilerinde büyük ilerleme kaydedilmiştir. Rubren tek kristal yapısı ve pentasen çok kristal yapılı ince film için yüksek mobilite değerleri bildirilmiştir. Kullanılan organik yarı iletkenlerin performansları üretim tekniklerindeki gelişim sayesinde büyük ölçüde artmaktadır. Genel olarak kullanılan teknikler (fotolitografi, buharlaştırma), maliyetlerinin çokluğu ve cihaz kullanımlarının zorluklarından dolayı halen geliştirilmektedir. Bu tekniklere alternatif üretim teknikleri olarak, düşük maliyete sahip döndürerek kaplama (spin coating) ve baskılama (printing) tekniği ortaya çıkmıştır (Şekil 2.7). Kullanılan bu teknikler, OFET teknolojisinin gelişimini ilerleterek organik optik teknolojisinde ve elektronik devre mimarisinde umut verici gelişmeler doğurmuştur [Sun et al., 2005].



Şekil 2.7. OFET üretim teknikleri: (a) Döndürerek kaplama, (b) Neşterle yayma, (c) Isısal tabakalama, (d) Mikro baskılama

Farklı ince film tabakalarından meydana gelen organik transistörlerdeki tabakalar arasındaki ara yüzeyler, transistör parametrelerini etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Oluşturulan katmanlar arasındaki uyum, sadece moleküllerin düzenini artırarak yüzey hatalarını azaltmaz ayrıca yüklerin enjeksiyonunu ve iletken kanaldaki yük transferini kolaylaştırır [Sun et al., 2005]. Organik transistörlerde kullanılan başlıca üretim teknikleri; Vakum buharlaştırma tekniği, Langmuir-Blodgett tekniği ve çözelti prosesli döndürerek kaplama yöntemi (solution process deposition) olarak bilinir [Akın, 2008].

2.2.2.1 Vakum Buharlaştırma Tekniği

Vakum buharlaştırma tekniği, günümüzde en çok kullanılan tekniklerden biridir. Organik yarı iletken ince filmler, yüksek vakum altında özel kapalı bir bölme içerisinde kaplanacak materyal süblimleştirilerek oluşturulur. Yüzey sıcaklığının ve buharlaştırma oranının kontrolü ile farklı kalınlıklarda istenilen yapıda ince film yüzeyler elde edilebilmektedir. Yapı içerisinde kullanılan organik materyalin safsızlık düzeyi önemli bir parametredir. Vakum buharlaştırma tekniği kullanılarak meydana getirilen organik transistörlerin mobilite değeri, çözelti biriktirme yöntemi

kullanılarak oluşturulan organik transistörlerinkinden yaklaşık 10 kat daha büyük değerlerdedir.

Pentasen, ftalosiyanın (phthalocyanine), oligotiyofen, gibi organik küçük moleküllerle oluşturulan ince film yüzeyler bu teknik kullanılarak meydana getirilir. Bununla birlikte, vakum buharlaştırma tekniğinin başlıca dezavantajları, karmaşık cihazlardan meydana gelmesi ve polimer yapıları materyallere uygun olmamasıdır [Sun et al., 2005].

2.2.2.2 Langmuir-Blodgett Tekniği

Langmuir-Blodgett (LB) ince film, bir tür çok ince kalınlıklı ve düzenli yapıları ince film olarak bilinir. Langmuir-Blodgett tekniği ise moleküler düzeyde oluşturulan filmin yapısını ve kalınlığını iyi bir şekilde kontrol edebilen bir tekniktir [Roberts, 1990]. Langmuir-Blodgett tekniği, bilinen dikey daldırma tekniklerinden biridir. Bu teknik kullanılarak, neredeyse hiç hatasız tek moleküler tabaka (monolayer) elde edilebilir. Fakat bu teknik, hidrofobik zincir ve hidrofobik baş grup içeren sınırlı sayıda moleküller de organik alan etkili transistör materyali olarak kullanılabilir [Sun et al., 2005].

2.2.2.3 Çözelti Prosesli Döndürerek Kaplama Yöntemi Tekniği

Döndürme kaplama yöntemi (spin coating) kullanılarak kaplanan polimer özellikli materyalleri için kullanılan en yaygın yöntemdir. Seçilen çözelti damlatılarak veya numunenin bir kısmına dökülerek, kullanılan çözücünün kontrollü olarak buharlaşması sağlanır. İşlem sonunda, ince film tabaka elde edilir. Bu teknikte kullanılan organik maddenin, iyi çözünebilme özelliğine sahip olması gerekir. Elde edilen ince film tabakanın kalınlığı, kullanılan çözeltinin konsantrasyon ve döndürme kaplama cihazının döndürme hızının oranına bağlıdır [Sun et al., 2005].

2.2.3 Yüksek performanslı OFET'ler için temel parametreler

Organik bir transistörün kalitesini belirleyen temel parametreler arasında yük taşıyıcılarının mobilitesini, aygıtın kararlılığını, çalışma voltajını, on-off durumları için akım şiddetindeki oranı ve düşük maliyetli üretimi saymak mümkündür. Yeni moleküllerin, alternatif transistör yapılarının üzerine sıkı araştırmalar devam ederken p-türü yarıiletkenler pentasen ve rubren sağladıkları üstünlüklerle öne çıkıyor ve bu nedenle çok çalışılan yüksek performanslı yarıiletkenlerin başında geliyorlar. Bu yarıiletkenlerle yapılan OFET'lerde ideallikten uzaklaştıran etkilerin çoğunun arayüzlerin özelliklerinden kaynaklandığı düşünüldüğünden bu etkileri tam olarak anlamak için yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Şu anda en iyi performanslı organik transistör özelliğine Rubren tek kristalli örnekleri sahip. Tek kristalleri kullanmanın, aygıt karakteristiklerinde kusurların ve safsızlıkların etkisini araştırmada avantajlar var. İnce filmlerde ise morfolojik ve elektrik özellikler alt tabanın karakteristiklerinden etkilendiklerinden bu tür analizler yarar sağlamaz. Tek kristalli FET ler organik yarıiletkenin yüzeyindeki yük taşınmasını daha iyi anlamak ve mobilitenin üst sınırını belirleyebilmek için kullanılırlar. Farklı çalışmalarda benzer rubren kristalleri için elde edilen I-V özellikleri ve Hall akımı, organik yarıiletkenlerde düşük yoğunluklu saçılma merkezleri olan ve kusur ve safsızlıklardan ileri gelen elektronik tuzak yoğunlukları olan organik bir yarıiletkende bandımsı taşınma gözlenmiştir. Hall etkisinin ölçülmesi, yerelleşmeyen durumlar için taşıma hareketi ile yerleşmiş durumlar arasında termal oluşan sıçramayı ayırt etmeyi sağlar. Yüksek performanslı OFET ler için mobiliteye bir alt sınır koymak gerekirse bunu $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ olarak alabiliriz. Bu sınırı sağlayabilen şu anda birkaç organik malzeme var. Yüksek performanslı OFET ler için dikkat edilmesi gereken önemli konulardan biri elbette ki yarıiletken ve dielektrik arasındaki arayüzdür çünkü iletken kanal burada oluşmaktadır. Kontak direnci ise yükler bu noktalardan enjekte edildiği için ayrıca önemlidir.

2.3 Elektriksel İletkenlik

İletkenlik Ohm kanunu ile tanımlanır.

$$V = RI \quad (2.1.)$$

Burada I bir dirençten geçen akımdır (Amper biriminde). V de direncin uçları arasındaki potansiyeldir (Volt biriminde). Orantı sabiti R de Ohm (Ω) biriminde iletkenin 'direnci' dir. R direncini bulmak için direncin uçları arasına bilinen bir voltaj uygulanır ve geçen akım ölçülür. Ohm kanunu deneye dayalı bir kanundur ve tersinmez termodinamikle ilişkilidir. Potansiyel gradyantının bir sonucu olarak I akımı harcanan enerjiyi belirler (RI^2 , Watt).

$$\rho = \frac{RA}{l} \quad (2.2.)$$

$$\sigma = \frac{l}{\rho} \quad (2.3.)$$

Burada ρ , $\Omega \text{ cm}$ (SI biriminde $\Omega \text{ m}$) biriminde öz dirençtir. Bunun tersi, $\sigma = \rho^{-1}$ dir ve buna da iletkenlik denir. İletkenlik birimi $(\Omega \cdot \text{m})^{-1}$ dir.

İletkenlik yük taşıyıcılarının yoğunluk miktarına (n) ve onların madde içinde ne kadar hızlı hareket edebildiğine (μ , mobilite) bağlıdır. Bu bağıllık aşağıdaki gibi formüle edilir.

$$\sigma = n \cdot \mu \cdot e \quad (2.4.)$$

2.3.1 Metallerde İletkenlik

Çoğu metal atomu çiftlenmemiş elektrona sahiptir ve komşusu bir başka metal atomuyla da kovalent bağ yapmaz. Bu nedenle metallerin bağ bandı kısmen dolu, iletkenlik bandı ise boştur. Ayrıca, elektron hareketi için engel oluşturan bir bant eşiği de söz konusu değildir. Metal elektronları, değerlik bandın düşük enerjili orbitallerinde yüksek olasılıkla bulunurlar ve aynı bant içerisinde veya aynı bant ile örtüşmüş iletkenlik bandında geçebilecekleri daha üst enerji düzeyli boş yerler her zaman vardır. Elektron iletimini kısmen dolu değerlik ya da iletkenlik bandı üzerinden kolayca sağlarlar [Saçak, 2002].

2.3.2 İletken Polimerler

Polimerler, ilk kullanımlarından bu yana elektriksel yalıtkanlığı iyi maddeler olarak bilinirler ve bu özelliklerinden dolayı elektriksel yalıtkanlığın arandığı kabloların kılıflanması gibi alanlarda önemli kullanım yerleri bulmuşlardır. Kolay işlenmeleri, esneklikleri, estetik görüntüleri, hafiflik ve kimyasal açıdan inert olmaları diğer bazı üstün özellikleridir.

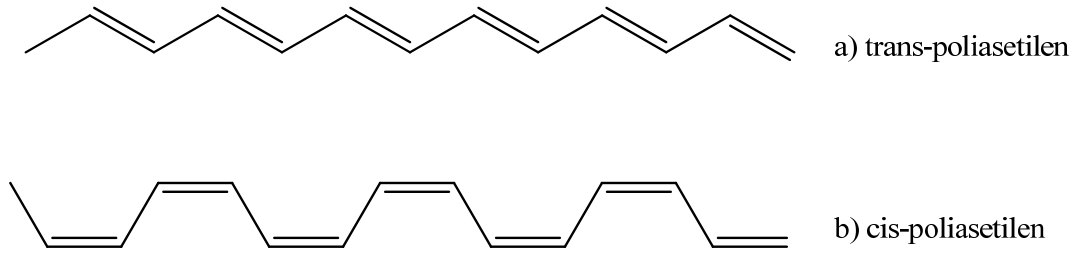
Metaller elektriksel iletkenliği yüksek üstün mekaniksel özelliklere sahip bir başka madde grubunu oluşturur. Ancak metaller polimerlerden ağırdırlar, pahalıdırlar ve polimerler gibi kolayca şekillendirilemezler. Korozyon metaller için önemli bir başka sorundur. Metallerin elektriksel iletkenlik ve mekaniksel özelliklerini, polimerlerin özellikleriyle birleştirerek bir tek malzemede toplayabilmek her zaman ilgi çeken bir araştırma noktası olmuştur.

Bu amaçla yapılan ilk yaklaşımlar polimerlerin uygun iletken maddelerle karışımlarının hazırlanmasına yöneliktir. Denenen yollardan birisi polimerlere metal tozları gibi parçacıkların katılması ve iletkenliğin polimer örgüsüne sokulan metal faz üzerinden sağlanması olmuştur.

Polimer içerisinde uygun bir tuz çözüp iyonik iletkenlikten yararlanmak bir başka yaklaşımdır. Yukarıda değinilen iki yaklaşımda da polimerin kendisi yalıtkanlık özelliğini korur ve yalnız iletkenliği sağlayan diğer bir bileşen için

taşıyıcı faz işlevi yapar. Bir polimerin kendisinin doğrudan elektriği elektronlar üzerinden iletebileceği ilk kez poliasetilen üzerine yapılan çalışmalarla anlaşılmıştır.

Poliasetilen uzun yıllardır bilinen ve normalde siyah toz halinde iletken olmayan bir polimerdir. H.Shirakawa 1974’de Ziegler-Natta katalizörü kullanarak metalik görüntüde ancak yeterince iletken olmayan gümüş renginde poliasetilen filmler hazırlamıştır. 1977 yılında Shirakawa, A.J.Hegeer ve A.G.MacDiarmid sözü edilen poliasetilen filmlerin iyot, flor veya klor buharlarına tutularak yükseltgendiğinde iletkenliğin 10^9 kat artarak 10^5 S/m düzeyine çıktığını gözlemişlerdir. Bu değer yalıtkan karakterli teflonun iletkenliği olan 10^{-18} S/cm den çok yüksektir ve gümüş, bakır gibi metallerinin iletkenliği olan 10^6 S/cm düzeyine yakındır. Shirakawa, Hegeer ve MacDiarmid bu çalışmalarda dolayı 2000 yılı Kimya Nobel ödülünü almışlardır.



Şekil 2.8. Trans-poliasetilenin yapısı (a), cis-poliasetilenin yapısı (b)

Günümüzde polipirol, polianilin, politiyofen, polifuran, poli(N-vinilkarbazol) gibi çok sayıda polimerin iletken olduğu bilinmekte, bazılarının toz, süspansiyon, film veya levhalar halinde ticari üretimi yapılmaktadır. Ana bileşimi polipirol olan lifler, polipirol ve polianilin kaplı karbon tozları, polipirol kaplı lifler diğer ticari ürünlere örneklerdir. İletken polimerler içerisinde polipirol ve polianilin özel bir yeri vardır ve bu iki polimer organik metal olarak adlandırılırlar.

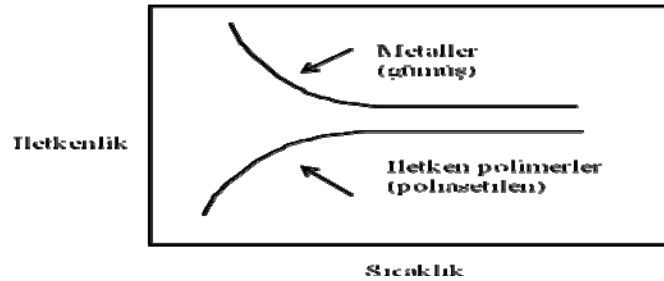
İletken polimerlerin kullanılabilecekleri diğer alanlar arasında yarı iletken çipler, entegre devreler, hafif pil bileşenleri, sensörler, antistatik kaplama, antistatik ambalaj ve paketleme malzemelerinin yapımı sayılabilir. Ayrıca transistör, diyot, düz

televizyon ekranı ve güneş ışığı paneli türü malzemelerin yapımına da uygundur. Ancak iletken polimerlerin erimez ve çözünmez oluşları istenilen amaca yönelik şekillendirilmelerini engeller ve kullanım yerlerini sınırlar.

Günümüzde iletken polimerler, polimer kimyasının önemli ve yeni bir araştırma konusudur. Bu nedenle iletken polimerlere yönelik araştırmaların gelişimine bağlı olarak doplama ve dop etme (doping), dopant, andoplama veya andop etme (undoping), hoplama (hopping) gibi yeni kavramlar kullanılmaya başlanmıştır [Saçak, 2002].

2.3.2.1 İletken Polimerlerin Yapısı

İletken polimer kavramı kendi örgüsü içerisindeki elektronlarla yeterli düzeyde elektriksel iletkenliği sağlayan polimerler için kullanılır.



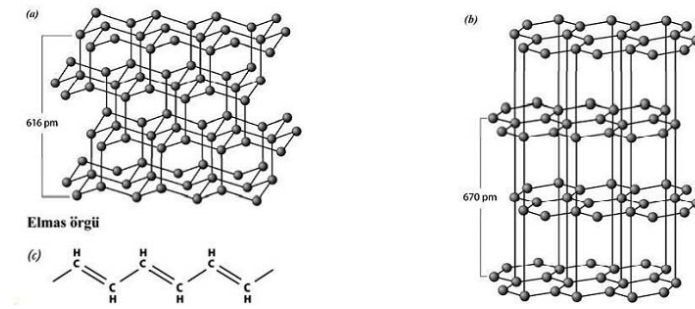
Şekil 2.9. Sıcaklığın, iletken polimerlerin ve metallerin iletkenlikleri üzerine etkisi

Polimerlerin elektronik iletkenlik gösterebilmesi için polimer örgüsünde elektronların zincir boyunca taşınmasını sağlayan uygun yerlerin bulunması gerekir. Bu koşulu ana zincirde konjuge çift bağları bulunan polimerler sağlar.

Konjugasyon yüksek düzeyde iletkenlik için yeterli değildir. Konjuge çift bağlı polimerlerin iletkenliği dop işlemiyle artırılır. Dop işlemiyle polimer yapısına iletkenliği sağlayacak olan elektronlar verilir veya elektronlar alınarak polimer örgüsünde artı yüklü boşluklar oluşturulur. İletken polimerlerde iletkenliğin nasıl sağlandığı çok basit bir yaklaşımla bu boşluklar üzerinden açıklanabilir. Artı yüklü

bir boşluğa başka bir yerden atlayan elektron geldiği yerde de artı yüklü boşluk oluşturacaktır. Bu işlemler ardı ardına zincir boyunca veya zincirler arasında yinelenerek elektrik iletilir.

Kristaller, esnek polimerler veya sıvı kristaller gibi birçok maddede, elektrik, optik ve gerilme gibi makroskopik özellikler genellikle yöne bağlıdır. Yöne bağlılıklarından dolayı onlara anizotropik denir. Benzer biçimde, maddelerin elektriksel iletkenliği de yöne bağlı olabilir. Karbonun üç temel bileşiği elmas, grafit ve poliasetilen'dir. Bunlara sırasıyla, karbon üç-, iki- ve bir-boyutlu biçimleri olarak bakılabilir (Şekil 2.10). Poliasetileninde her bir karbon atomuna bir hidrojen atomu bağlıyken, elmas ve grafit saf karbon yapılarıdır.



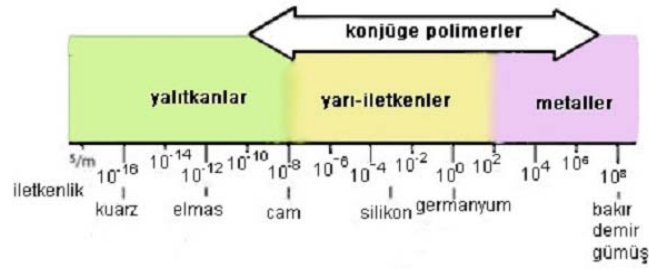
Şekil 2.10. Üç-, iki- ve bir- boyutlu karbon yapıları: a) elmas, b) grafit, c) poliasetilen

Sadece σ bağları içeren elmas, bir yalıtkandır ve yüksek simetriktir. Yüksek simetri elmasın özelliklerinin izotropik olmasını sağlar. Grafit ve asetilen hem π elektronlarına sahiptirler hem de katkıldıklarında yüksek derecede anizotropik metalik iletken olurlar. İletkenlik, grafit halkaları düzleminde, bu düzleme dik açılardan yaklaşık bir milyon kez daha büyüktür. Yani, σ (paralel)/ σ (dik)=106'dır. Buna karşılık olarak, gerilme yönelimli poliasetilenin iletkenliği de gerilme yönünde, buna dik yönden yaklaşık 100 kez daha yüksektir. Grafitle kıyaslandığında, daha küçük anizotropi, zincirler arasında 'kısa devre' den kaynaklanabilir. Poliasetileninde zincir boyunca iyi olan elektriksel iletim, zincirlere

dik yönde zayıflar. Poliasetilen filmler çekme ile yönlendirilerek anizotropik özelliği artırılırsa, iletkenliği 100 kat kadar artar [Saçak, 2002].

Grafitle kıyaslandığında poliasetilendeki düşük iletkenlik anizotropisi bu şekilde açıklanabilir.

Polimerlerin iletkenlik değerlerinin bulunduğu aralık Şekil 2.11'deki gibidir.

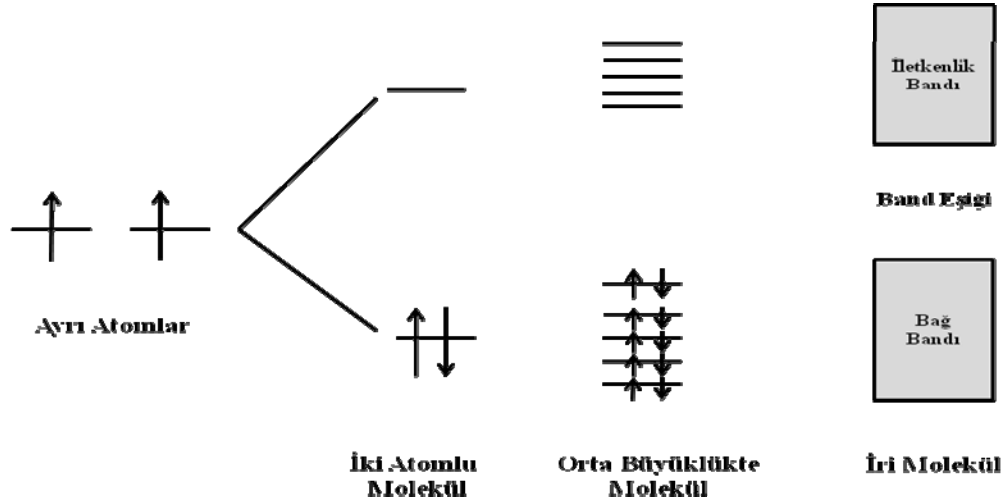


Şekil 2.11. Konjüge polimerlerin sahip olduğu iletkenlik aralığı

2.3.2.2 İletkenlik Mekanizması

Elektriği, elektronik yolla ileten poliasetilen, polianilin, polipirol gibi polimerlerde iletkenlik mekanizması henüz tam olarak aydınlatılamamakla beraber genellikle bant kuramıyla açıklanır.

Bant kuramı şöyle açıklanabilir: Birer elektronu bulunan benzer iki atomun bir araya gelerek oluşturduğu iki atomlu bir bileşiğin (H_2), bağ yapmadan önceki ve bağ yaptıktan sonraki elektron enerjisi Şekil 2.12'de görülmektedir.



Şekil 2.12. Farklı büyüklükteki moleküllerin oluşumunda elektronların buldukları enerji düzeyleri

Bağ oluşumu sırasında iki yeni enerji düzeyi ortaya çıkar. Bunlar, iki elektronun bulunduğu bağ enerji düzeyi (bağ orbitali) ve boş olan antibağ enerji düzeyidir (antibağ orbitali). Bağ enerji düzeyindeki elektronlar, ısı veya ışık etkisiyle yeterli enerji alarak daha yüksek enerjili antibağ enerji düzeyine çıkabilirler.

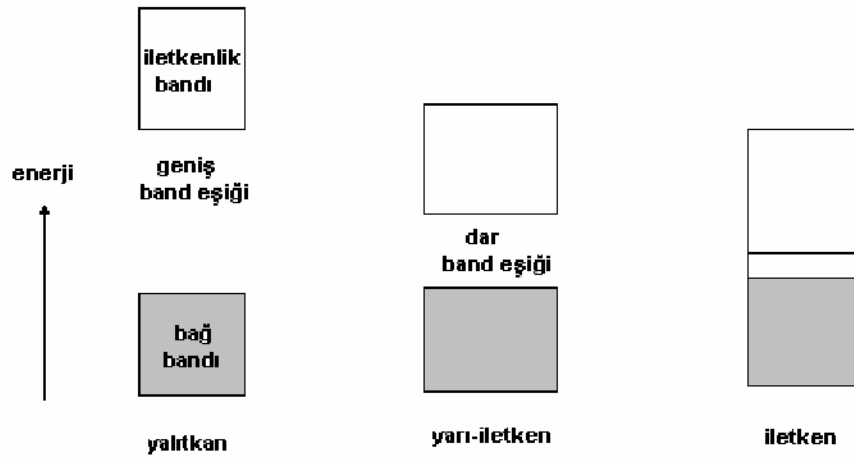
Daha karmaşık moleküller (birden fazla elektronu olan moleküller) arasında bağ oluşumu aynı şekilde açıklanabilir. Moleküle her yeni atom katılmasında, molekülün elektronik yapısına yeni bir bağ ve antibağ enerji düzeyi eklenir. Bu durum, yine Şekil 2.12’de orta büyüklükteki bir molekül için gösterilmiştir.

Molekül büyüklüğü arttıkça bağ orbitallerinin sayısı artar ve orbital enerji düzeyleri arasındaki fark azalır. Bir noktada birbirinden net ayrılmış enerji düzeyleri yerine sürekli görünümdeki bir enerji bandı oluşur. Bu banda, bağ bandı veya değerlik bandı denilir. Bağ bandı içerisinde bulunan elektronlar kolayca yerlerini değiştirerek bant içerisinde hareket edebilirler.

Bağ bandı oluşumuna benzer şekilde sayıları sonsuza yaklaşan antibağ orbitalleri de başka bir enerji bandı (iletkenlik bandı) oluşturur. Yüksek mol kütleli

polimerlerde yüzlerce, binlerce atom bulunacağı için molekül orbitallerinin sayısı oldukça fazladır.

Bağ bandı ve iletkenlik bandı arasındaki aralığa bant eşiği (veya bant aralığı), bu aralığın geçilmesi için gerekli enerjiye ise bant eşik enerjisi adı verilir. Maddelerin yalıtkan, yarı-iletken, iletken şeklinde elektriksel iletkenlikleri açısından gruplandırılmasında bant eşik enerjisinin büyüklüğü önemlidir (Şekil 2.13) [Saçak, 2002].



Şekil 2.13. Yalıtkan, yarı-iletken ve iletken maddelerde bant aralığı [Dağışan,2006]

2.3.2.3 İletken Polimerlerin Sentez Yöntemleri

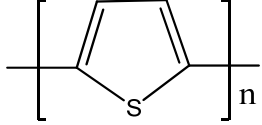
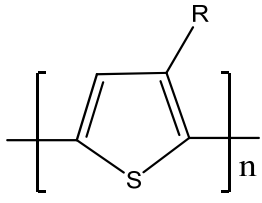
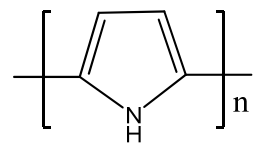
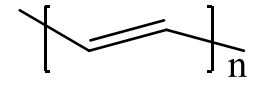
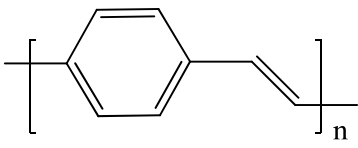
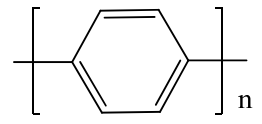
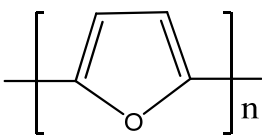
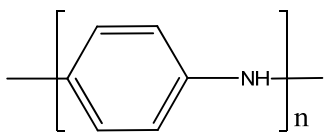
İletken polimerlerin en ilgi çekici özellikleri, metal/yarıiletken özellik göstermeleridir. Substüte olmayan iletken polimerler genellikle çözünmez ve erimez bir yapıya sahiptir. Bu yüzden teknolojik uygulamalarında ve karakterizasyonlarında olumsuzluklar yaşanmaktadır (Tablo 2.1). Bu sorunları gidermek için konjuge iskelete, uzun, esnek yan zincirlerin bağlanması polimerin iletkenliğini azaltıcı etkiye bulunabilir. Bu dezavantajları giderebilmek için politiyofen'in 3 pozisyonundaki hidrojen atomu ile alkil zincirlerinin substitüsyonu gerçekleştirilerek, iletkenliği

düşürmeden, işlenebilir ve çözünebilir polimerler elde edilebilir [Elsenbaumer et al., 1986]. Örneğin, tiyofenin akrilat türü gruplarla substitüsyonu farklı politiyofen türevlerinin sentezi için imkan sağlayabilir. Bu sayede çeşitli monomerler ile tiyofen içerikli kopolimerler sentezlenerek iletken bir yapı içerisinde istenilen fonksiyonel gruba sahip yeni makromonomer ve polimerler üretilebilir [Yılmaz, 2004; Yılmaz, 2005].

Polimer sentezleri için üç genel yöntem geliştirilmiştir.

- a) Elektrokimyasal polimerizasyon [Sato, 1985].
- b) Oksidantlar kullanarak oksidatif polimerizasyon [Osterholm, 1989]
- c) Kimyasal polimerizasyon [Elsenbaumer, 1986].

Tablo 2.1. Bazı iletken polimerler

Polimer	Yapı	Dopant Madde	İletkenlik ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)
Politiyofen		BF_4^- , ClO_4^-	1000
Poli(3-alkiltiyofen)		BF_4^- , ClO_4^-	1000-10000
Poli(piröl)		BF_4^- , ClO_4^-	500-7500
Poli(asetilen)		I_2 , Br_2 , Li , Na , AsF_5	10000
Poli(fenilenvinilen)		AsF_5	10000
Poli(fenilen)		AsF_5 , Li	1000
Poli(furan)		BF_4^- , ClO_4^-	100
Poli(anilin)		HCl	200

2.3.3 Yalıtkanlar

Elektriksel iletkenlikten; iletkenlik bandında, bağ bandında veya bant eşiğindeki yeni bir enerji düzeyinde bulunan çiftleşmemiş elektronlar sorumludur. Bu tür serbest elektronlar, sisteme uygulanan potansiyele bağlı olarak uygun yönde hareket ederler.

Bağ bandı enerji düzeyleri tamamen elektronlarca dolu olduğunda elektronların bir yöne akımını sağlamak zordur. Böyle bir sistemde ısı veya ışık uyarısıyla serbest elektronlar oluşturulabilir. Yeterli enerjiye ulaşan bağ bandının en üst düzeyindeki elektronlar, bant eşiğini geçerek iletkenlik bandının en alt düzeyindeki enerji seviyesine yerleşirler. Yalıtkanlarda bant eşiği bu geçişe izin vermeyecek kadar geniştir. Geleneksel polimerlerin çoğu benzer davranış gösterdikleri için yalıtkanlardır.

Bazı yalıtkan maddelerin iletkenlikleri üzerine sıcaklık veya voltajın etkisi bant eşiği kavramıyla açıklanamaz. Bu nedenle maddelerin yalıtkan ve yarı-iletken şeklinde ayırımında bant eşik enerjisinin büyüklüğü yeterli değildir. Yalıtkanlarda bant aralığının yüksek olması, yalıtkanlar ve yarı-iletkenler arasındaki farklardan yalnızca birisidir. Kesin ayırım için başka özelliklerin de incelenmesi gerekir [Saçak, 2002].

2.3.4 Yarıiletkenler

Yarıiletkenlerde bant eşik enerjisi, yalıtkanlardan daha küçüktür ve iletkenlikleri 10^{-6} - 10^2 S/cm aralığında değişir. Bu düzeydeki elektriksel iletkenlik düşük gibi gözükse de, yeterli elektrik akımı sağlayacak büyüklüktedir. Ana zinciri üzerinde art arda tek ve çift bağ sıraları içeren konjuge polimerler yarıiletkenlik gösterebilirler.

Yarıiletken polimerlerde valens bandı ve iletkenlik bandı arasındaki enerji seviyesi yeterince düşük olduğunda, ısı veya ışık etkisiyle serbest elektronlar iletkenlik bandının en düşük enerji düzeyine geçebilirler. Bu elektronlar iletkenlik bandı içerisinde hareket ederek yük taşıyıcı işlevi yapar ve zincir boyunca ilerleyerek artı yüklü yöne doğru yönelir. Bu sırada bağ bandı içerisinde kalan artı yük boşluğu,

polimer zinciri üzerinde elektrona ters yönde hareket eder. Elektriği bu yolla ileten maddelere intrinsik (içsel) yarıiletkenler denir ve iletkenlikleri sıcaklık ya da ışık yoğunluğunun artışıyla yükselir.

Serbest elektron oluşturma yollarından ikincisi, dıştan yapılan bir etkiyle polimerden elektron almak veya polimere elektron vermektir. İndirgen ya da yükseltgen kimyasallar veya elektrokimyasal yöntem bu amaçla kullanılabilir.

Bir polimere uygun yöntemlerle elektron verilmesine veya elektron uzaklaştırılmasına doplama veya dop etme denir ve dop işleminden geçirilen polimer dop edilmiş olur. Doplama amacıyla kullanılan kimyasal maddelere dopant adı verilir. Polimer sentezinde kullanılan dopantın türü polimerin iletkenlik düzeyini etkiler (Tablo 2.1). Dop işlemiyle yük taşıyıcılarının sayısı artırılır. Polimere elektron verilmiş ise, bu elektronlar bant eşiğinde yeni bir enerji düzeyine yerleşebilir ve bant eşik enerjisini düşürür.

İletken polimerler dop edilmiş halinden andop edilerek yeniden yalıtkan şekline dönüştürülebilir. Örneğin, sentezinde HCl kullanılarak klor iyonlarıyla (dopant) dop edilmiş iletken haldeki polianilin, 2 M NaOH içerisinde bekletildiğinde dopant uzaklaşır ve polimer iletkenliğini kaybeder [Saçak, 2002].

2.4 OFET' lerde Kullanılan Yarıiletken Malzemeler

Konjugasyon özelliği taşıyan organik küçük moleküllü maddeler, oligomerler ve polimerler organik yarı iletken malzemeler içerisinde önemli bir araştırma konusu oluştururlar. Farklı yük taşıyıcı özelliği olarak, organik yarı iletken materyaller ya p-tip ya da n-tipi taşıyıcı özelliğine sahiptir. P tipi yarı iletken yapılarında çoğunluk taşıyıcıları boşluklar, n tipi yarı iletken yapılarında çoğunluk taşıyıcıları elektronlar olarak tanımlanır. Bundan dolayı transistörler p tipi veya n tipi olarak adlandırılır. N tipi ve p tipi malzemeler sırasıyla yüksek elektron ilgileri ve düşük iyonlaşma potansiyel değerlerine sahip olması ile isimlendirilirler. Genellikle, organik yarı iletken materyaller içerisinde şimdiye kadar daha çok p tipi olanların üzerine araştırmalar yapılmıştır. Bunun nedeni, organik alan etkili transistörlerde kullanılan p

tipi organik yarı iletken malzemelerin havaya karşı daha kararlı ve n-tipi organik yarı iletkenlere nazaran daha yüksek bir mobilite değerlerine sahip olmalarıdır. P tipi organik yarı iletkenlerin tersine, birçok n tipi organik yarı iletken materyal, havaya karşı daha hassastırlar [De Leeuw et al., 1997]. Ayrıca n tipi organik yarı iletken materyaller düşük alan etkili mobilite değerine sahiptir. Organik elektronik içerisindeki bütünleyici devrelerde ve birçok elektronik devre uygulamalarında ihtiyaç duyulmaktadır.

OFET'lerde kullanılan yarıiletken malzemeler küçük molekülü ve polimer malzemeler olarak ikiye ayrılır. Bu malzemeler de uygulama şekillerine göre vakum altında buharlaştırarak kaplanabilen ve çözeltisinden buharlaştırılarak kaplanabilen olarak iki gruba ayrılır.

2.4.1 Vakumla Buharlaştırarak Kaplanan Küçük Moleküllü P-Tipi Malzemeler

Organik yarıiletkenler güçlü π etkileşimleri ve sert yapıları nedeniyle genellikle organik çözücülerde çözünmezler. Bu tür malzemeleri ince film olarak kaplayabilmek için vakum altında süblimleştirme yöntemi kullanılır. Bu yöntem pahalı ve zaman alıcı olmasına rağmen süblimleştirme sıcaklığı, kaplama yapılacak yüzeyin sıcaklığı, basınç ve zaman gibi parametrelerde yüksek kontrol sağlandığından oldukça kullanılan bir yöntemdir. Bu parametrelerin kontrol edilebilir olması istenilen kalınlıkta ve morfolojide filmin hazırlanmasına olanak sağlar.

2.4.1.1 Asenler

Asenler bitişik benzen halkalarından oluşan yapılardır. Transistörlerde vakum buharlaştırma tekniğiyle çeşitli türevleri yaygın bir şekilde kullanılmıştır. En çok kullanılan türleri antrasen, tetrasen ve pentasendir.

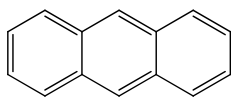
Antrasen üç tane aromatik halkaya sahip asenlerin en küçük üyesidir. Tek kristal halinde OFET'te kullanıldığında yalnızca düşük sıcaklıklarda $0,02 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$

mobilité değeri elde edilmiştir [Aleshin et al., 2004]. Daha yüksek mobilité değerleri elde edebilmek için oligoantrasen ve antrasenin sübstitüe edilmiş türevleri de kullanılmıştır. Halka sayısı artırılarak hem düzlemsellik hem de konjugasyon arttırılmıştır [Garnier et al., 1998].

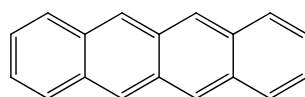
Bitişik halkalı yapıların ikinci yesi antrasenden bir fazla benzen halkası bulduran tetrasendir. Tablodan görüldüğü gibi tek kristal halinde OFET'lerde kullanıldığında antrasenden daha yüksek bir mobilité değeri göstermiştir [Goldmann et al.,2004] Tetrasenler çeşitli halojenlerle ya da tiyofen gruplarıyla sübstitüe edilip kullanıldığında mobilité değerlerinde düşme gözlenmiştir. Çünkü bu gruplar moleküler paketlenmeyi zorlaştırmakta ve π etkileşimlerini azaltmaktadır [Merlo et al., 2005].

Pentasen, beř tane aromatik halkaya sahip bir asen türüdür. 1970'lerin başından bu yana organik yarıiletken olarak en çok kullanılan maddelerden biridir. Tek kristal halinde OFET'lerde kullanıldığında çok yüksek bir mobilité değeri göstermiştir [Gundlach et al., 1997]. Pentasenin de çeşitli sübstitüe edilmiş türleri OFET'lerde kullanılmış ve iyi sonuçlar da vermiştir. Sübstitüe edilmesinin getirdiği en önemli avantaj çözünürlüktür. Çözünebilir olduğunda uygulanması daha kolaylaşmıştır. Ancak yine paketlenmeyi ve π etkileşimlerini azalttığı için mobilité değerini düşürmüştür. Pentasen halkalarındaki karbonlardan ikisini azot ile değiştirerek farklı yapıdaki maddeler sentezlenmiş ve OFET'lerde kullanılmıştır ama istenen düzeyde bir gelişim sağlanamamıştır [Miao et al., 2003].

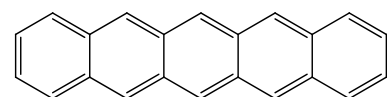
Tablo 2.2.'de gösterilen mobilité değerlerinin elde edilmesinde bir çok parametre farklılık göstermektedir. Transistör üretilirken kullanılan yalıtkan tabaka, metal elektrotlar, çeşitli yüzey modifikasyonları gibi etkenlerin mobilité değeri üzerinde büyük bir etkisi vardır [Gundlach et al., 2002]. Aynı yarı iletken malzeme kullanılıp farklı üretim teknikleri kullanıldığında bile mobilité değeri değişmektedir.



Antrasen



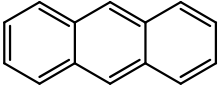
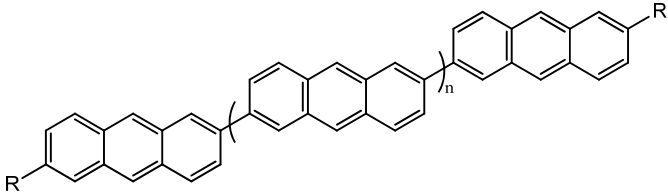
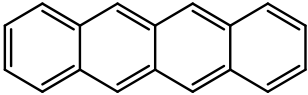
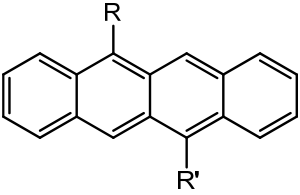
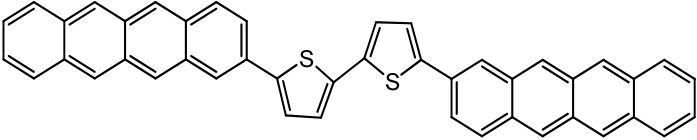
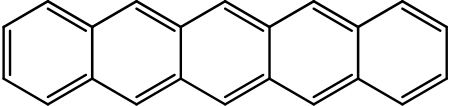
Tetrasen

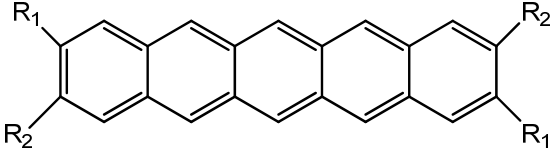
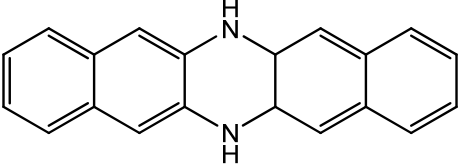
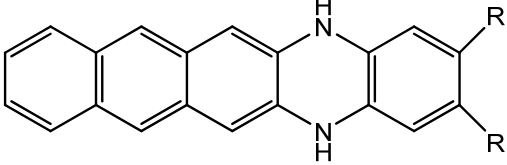
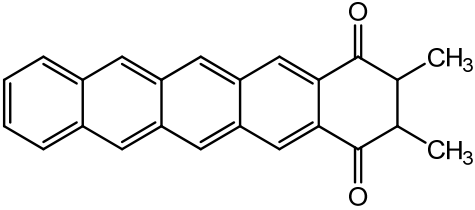
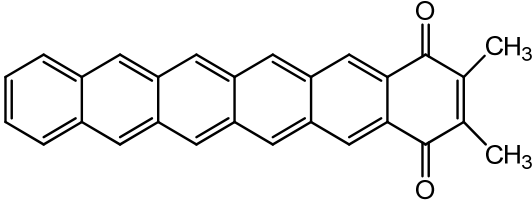
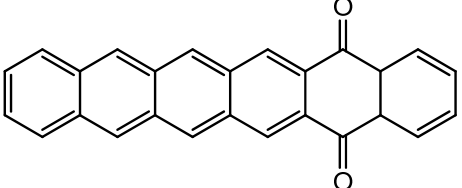


Pentasen

Şekil 2.14. Antrasen, Tetrasen ve Pentasenin kimyasal yapısı

Tablo 2.2. OFET’te kullanılan bazı asen türevleri ve mobilite değerleri

Molekül formülü	Mobilite Değeri ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)
	0,02
	0,013
	1,3
	0,3
	0,5
	6

	2,5
	5×10^{-5}
	0,006
	-
	0,05
	-

2.4.1.2 Oligotiyofenler

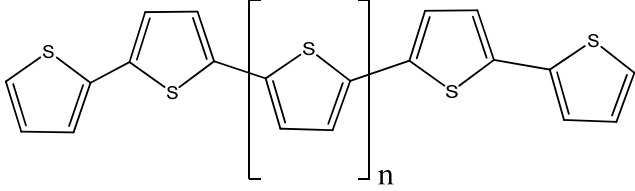
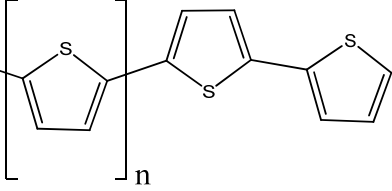
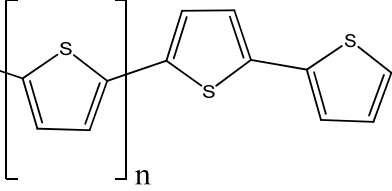
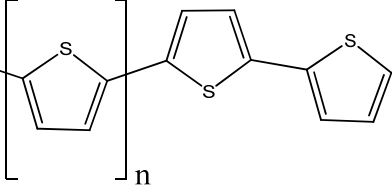
Tiyofen ve tiyofenin çeşitli türevleri sentetik olarak uygulanması kolay olduğundan son yıllarda birçok araştırmaya konu olmuştur ve organik elektronik

alanında yaygın olarak kullanılmaktadır [Fichou, 1998]. Organik transistörlerde ve entegre devrelerde gayet iyi sonuçlar alınmıştır [Fichou et al., 1992]. Fonksiyonlandırmanın kolay olması, alkil zincirlerinin uzunluğunun ve konjugasyon sayısının ayarlanabilir olması yaygın kullanılmasıdaki en büyük etkenlerdir.

2.4.1.2.1 Sübstitüe Edilmemiş Oligotiyofenler

Sübstitüe edilmemiş lineer oligotiyofenlerin polikristalin filmleri alan etkili transistörlerde kullanılan ilk organik moleküllerdir. Dörtlü, beşli, altılı ve sekizli tiyofen oligomerleri transistörlerde kullanılmıştır. Yapılan X-Ray analizlerine göre bütün bu oligomerlerin kütle ve ince film halinde aynı katı hal özellikleri gösterdiği anlaşılmıştır [Fichou, 1998]. Hepsinin düzlemsel bir yapıya sahip olduğu ve yük mobilitesinin oligomerin saflığına bağlı olduğu bulunmuştur. Mobilitedeki küçük artışlar oligomer zincirinin uzamasıyla açıklanmıştır [Hajlaoui et al., 1997]. Tabloda transistörlerde kullanılan sübstitüe edilmemiş oligotiyofenler ve mobilite değerleri verilmiştir.

Tablo 2.3. OFET’te kullanılan sübstitüe edilmemiş bazı oligotiyofenler

Molekül formülü	Mobilite Değeri ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)
	0,006
	0,08
	0,075
	0,33

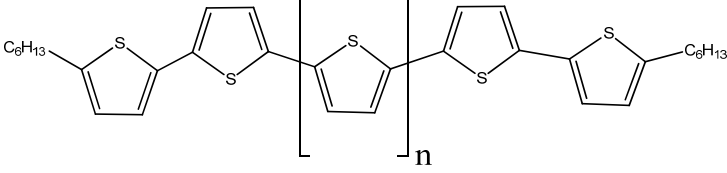
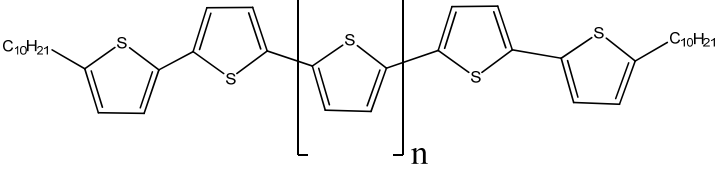
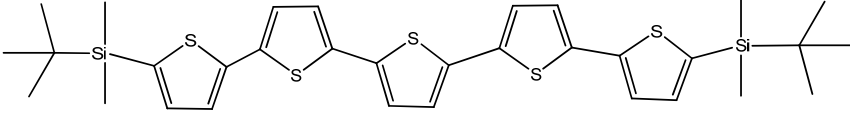
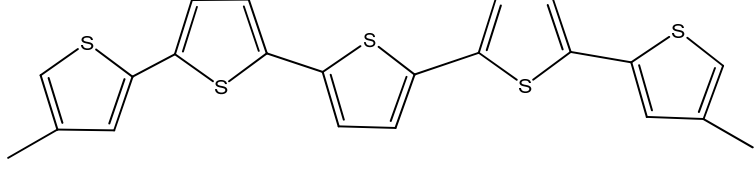
2.4.1.2.2 Sübstitüe Edilmiş Oligotiyofenler

Bütün oligomerlerde olduğu gibi tiyofenin oligomerlerinde de halka sayısı arttıkça çözünürlük azalmaktadır. Bu da saflaştırmada ve uygulamada çeşitli

zorluklara sebep olmaktadır. Bu sorunları ortadan kaldırmak amacıyla tiyofenleri α ve β konumlarından süstitüe etmek için birçok sentetik metod geliştirilmiştir. Tiyofenin α konumundan süstitüe edilmesi genellikle konjuge ana zinciri ve düzlemselliği bozmaz sadece çözünürlük üzerine etkisi vardır. β pozisyonundan süstitüe edilmesi ise moleküle sıvı kristalimsi bir özellik katar ve moleküler düzenlenmeyi artırır [Fichou et al., 2000]. β pozisyonunun fonksiyonlanması tiyofen oligomerinin çözünürlüğünü oldukça artırır ancak zaman zaman konjuge ana zinciri sarmalamaya eğilim gösterebilir.

Özellikle son grup olarak tiyofen halkasını β pozisyonundan süstitüe etmenin oksidasyonu önlediği gözlenmiştir. Son grupların düzenli olarak dizildiği yapılarda kristalinitenin arttığı, iki boyutlu büyümenin desteklendiği ve moleküler paketlenmenin iyi olması sebebiyle yük taşımasının arttığı gözlenmiştir [Ostoja et al., 2004]. Aşağıda tabloda transistörlerde yarıiletken malzeme olarak kullanılan bazı süstitüe edilmiş oligotiyofenler ve mobilite değerleri verilmiştir.

Tablo 2.4. OFET’te kullanılan süstitüe edilmiş bazı oligotiyofen türevleri ve mobilite değerleri

Molekül Formülü	Mobilite Değeri ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)
	n=0 n=1 n=2 n=4 0,03 0,1 0,02 0,002
	n=0 n=1 n=2 0,2 0,2 0,5
	0,003
	0,08

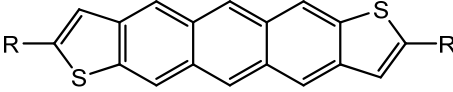
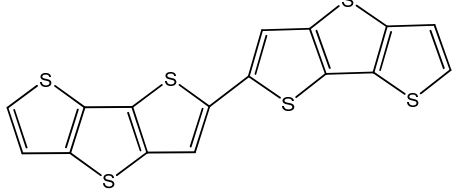
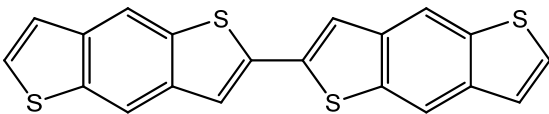
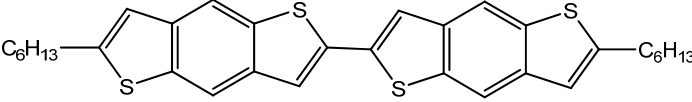
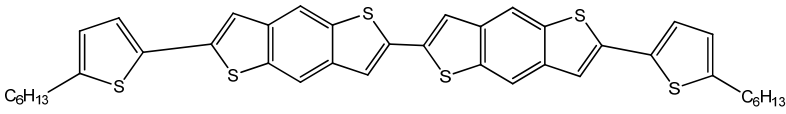
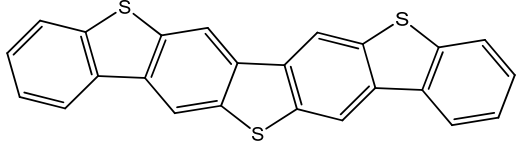
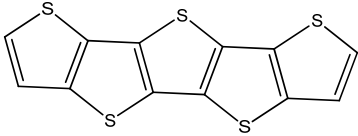
2.4.1.2.3 Kaynaşmış Oligotiyofenler

Oligotiyofenlerin π orbitalleri arasındaki etkileşimleri artırmak ve molekülün dönme serbestliğini azaltmak amacıyla halkaların birbirine kaynaştığı çeşitli türevleri sentezlenmiştir [Curtis et al., 2004].

Sadece tiyofen halkalarının birbirine kaynaştığı ve benzen halkalarıyla tiyofen halkalarının birbirine kenetlendiği çeşitli oligomerler transistörlerde kullanılmış ve tabloda gösterilen mobilite değerleri elde edilmiştir. Bu oligomelerin tek kristal analizleri yapıldığında birçoğunun düzlemsel yapı gösterdiği gözlenmiştir. Bu düzlemsellik de moleküllerde artan elektriksel iletkenlik sağlamıştır [Hoshino et al., 2004].

Çeşitli alkil zincirlerinin tiyofenin α pozisyonundan bağlanması ise oligomerlerin havaya karşı duyarlılığını artırmıştır ve oksitlenme oranlarını azaltmıştır.

Tablo 2.5. OFET’te kullanılan bazı kaynaşmış Oligotiyofenler ve mobilite değerleri

Molekül Formülü	Mobilite Değeri ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)
	0,09
	0,05
	0,04
	0,0016
	0,001
	0,15
	0,045

2.4.1.3 Ko-Oligomerler

Tiyofenlerin çeşitli tiazol, fenilen, flouren ve asen türevleriyle ko-oligomerleri sentezlenmiş ve transistörlerde kullanılmıştır. Buradaki amaç farklı konjuge halkalı yapıların mobiliteye etkisini görmektir.

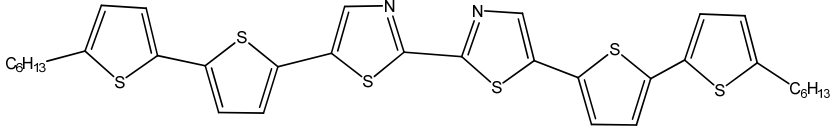
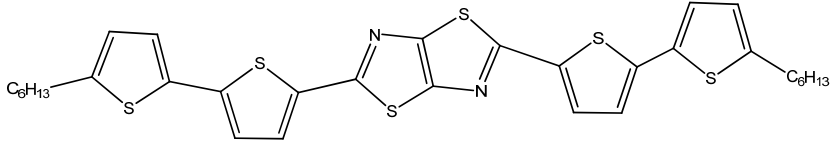
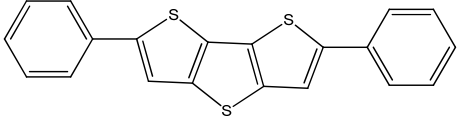
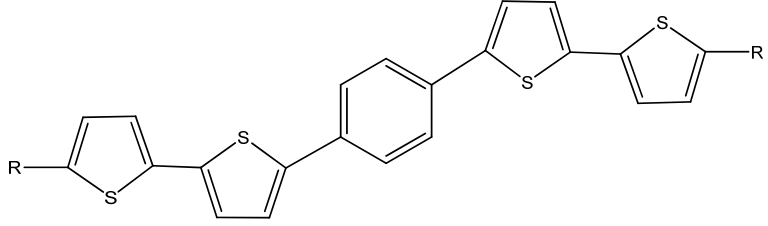
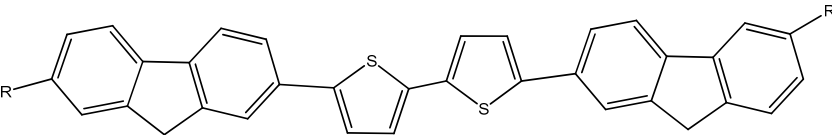
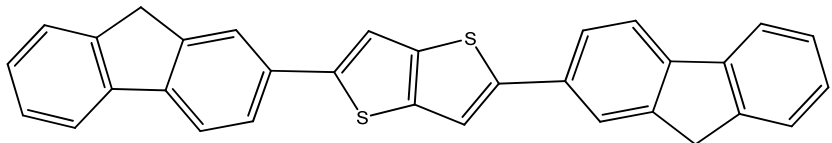
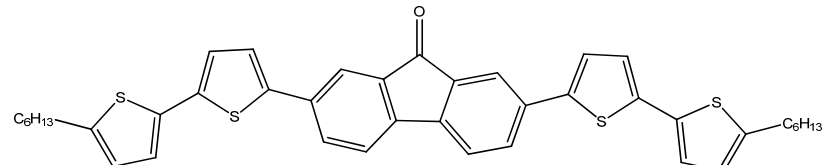
Elektron çekici olan tiazol halkası tiyofene bağlandığında molekülün HOMO seviyesini düşürerek maddenin oksidatif olarak kararlı olmasını sağlamıştır. Ayrıca tiazol halkası malzemeye bir sertlik kazandırarak düzlemselliği arttırmış ve π etkileşimlerinin de artmasını sağlamıştır [Li et al.,1999].

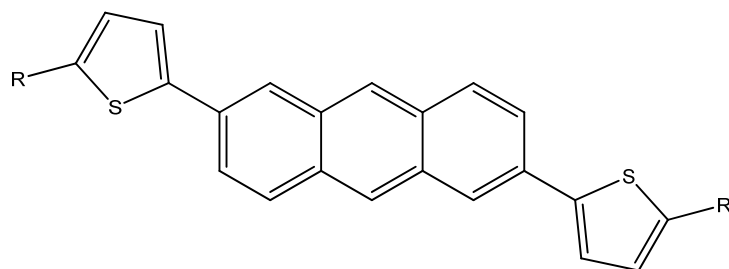
Tiyofenlere çeşitli sayıda benzen halkası bağlanmış ve ko-oligomerlerde çok farklı HOMO seviyeleri gözlenmiştir. Genellikle bu grupların bağlanmasıyla HOMO seviyelerinin düştüğü gözlenmiştir. Bunun sonucu olarak fenilen grubu bağlanarak hazırlanan ko-oligomerde havadaki kararlılığın arttığı gözlenmiştir. Bunun dışında moleküllerdeki mobilite farklılığının molekülün kendisinden çok oluşturduğu filmin yapısı ile ilgili olduğu gözlenmiştir [Chwang et al., 2001]. Buradaki en önemli nokta tiyofenin fenilenlerle oluşturduğu ko-oligomerlerin diğer bütün tiyofen analoglarına göre havaya karşı en kararlı grup olduğunun gözlenmesidir.

Tiyofenin flouren gruplarıyla hazırlanan oligomerlerine bakıldığında ise havada, ışıktaki ve UV ışığı altında kararlı oldukları gözlenmiştir. Burada da kenetlenmiş halkalar söz konusu olduğundan daha düşük HOMO seviyeleri ve dolayısıyla mobilite artışı gözlenmiştir [Meng et al., 2003].

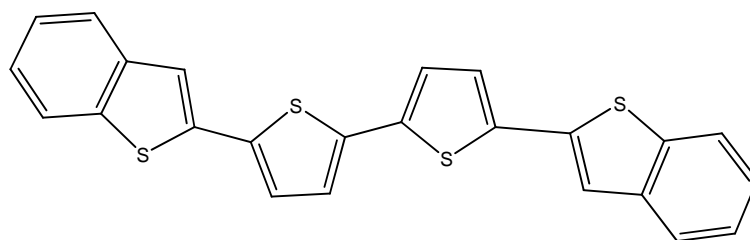
Son olarak tiyofenin asen gruplarıyla da çeşitli ko-oligomerleri bulunmaktadır. Bu ko-oligomerler düzlemsellikleri ve konjuge yapıları nedeniyle iyi elektriksel özelliklere sahiptirler. Katı hal ve ince film halinde incelendiklerinde tetrasen ve antrasenin benzer özellikler gösterdikleri gözlenmiştir. Bu iki grubun çeşitli süstitüe durumlarının pentasene göre havada daha kararlı oldukları gözlenmiştir [Merlo et al., 2005].

Tablo 2.6. OFET’te kullanılan bazı ko-oligomerler ve mobilite değerleri

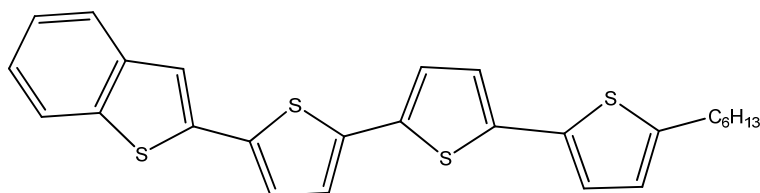
Molekül Formülü	Mobilite Değeri ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)
	0,01
	0,02
	0,42
	0,02
	0,11
	0,06
	0,002



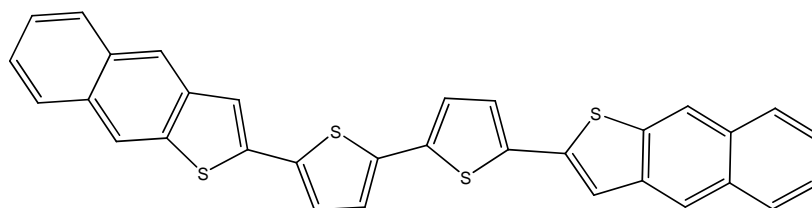
0,06



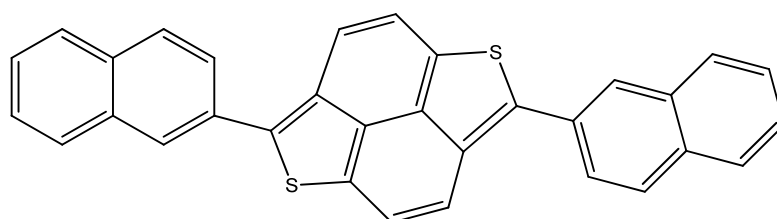
0,01



0,01



0,01

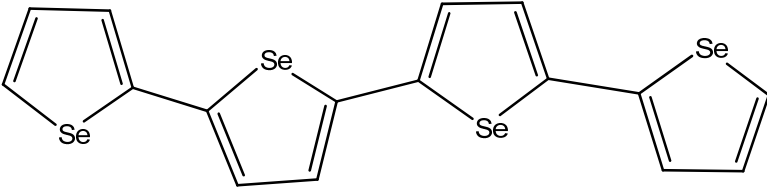
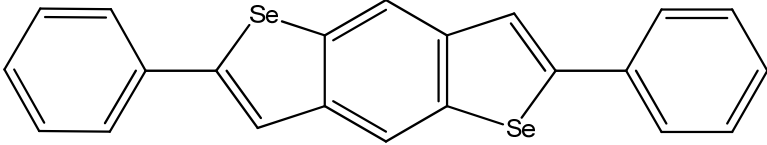


0,1

2.4.1.4 Selenofen Oligomerler

Periyodik cetvelde kükürt atomunun altında bulunan selenyum elementiyle de çeşitli oligomerler sentezlenmiş ve OFET’te kullanılmıştır. Bu çalışmalarla halkada düzlemselliği bozmadan daha ağır atomların kullanılmasının, komşu moleküle yük transferini arttıracığı gözlenmiştir. Aynı çalışmalar periyodik cetvelde Selenyumun altında bulunan Tellür elementi için de yapılmış ancak molekülün aromatikliğinin azalması nedeniyle düşük mobilite gözlenmiştir [Kunugi et al., 2005].

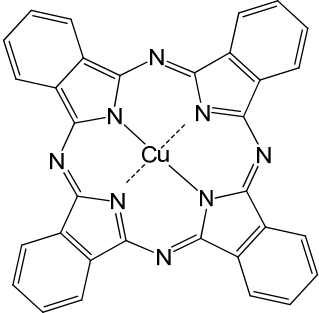
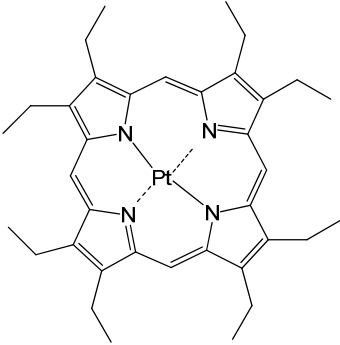
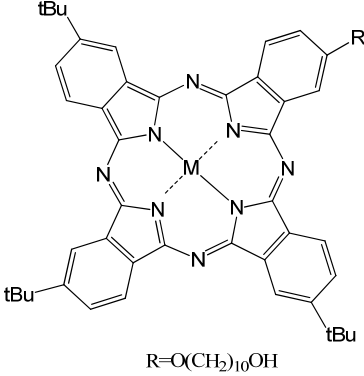
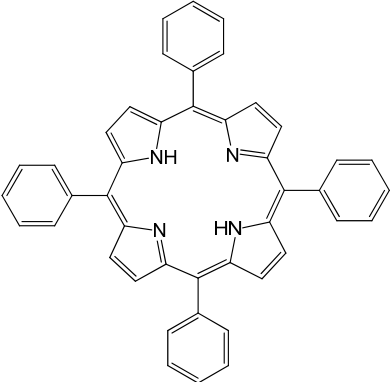
Tablo 2.7. OFET’te kullanılan bazı selenofen oligomerleri ve mobilite değerleri

Molekül Formülü	Mobilite Değeri ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)
	$3,6 \times 10^{-3}$
	0,017

2.4.1.5 N-Heterohalkalı Oligomerler

Ftalosiyanimler organik yarıiletken ailesinin ilk rapor edilen üyelerinden biridir. Yapıları içerisine metal bağlayabilecek bir kafes içerirler. Termal buharlaştırma yöntemine göre organik alan etkili transistörlerde kullanıldığında oldukça iyi sonuçlar elde edilmiştir [Takimiya et al., 2004]. Ulaşılan mobilite değerleri daha çok kaplanan filmin morfolojisi ile ilgilidir. Kullanılan metale göre elde edilen mobilite değeri de farklılık göstermektedir. Ftalosiyanimin yarıiletken tabaka olarak kullanıldığı birçok cihaz vakum altında termal buharlaştırma yapılarak oluşturulmuştur. Langmuir-Blodget gibi farklı teknikler uygulanarak da yapılan cihazlar bulunmaktadır [Bao et al.,1996].

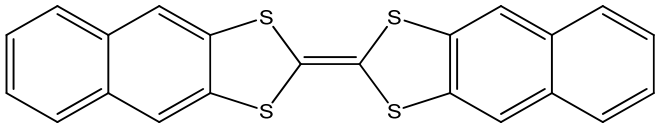
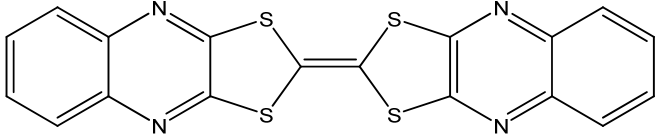
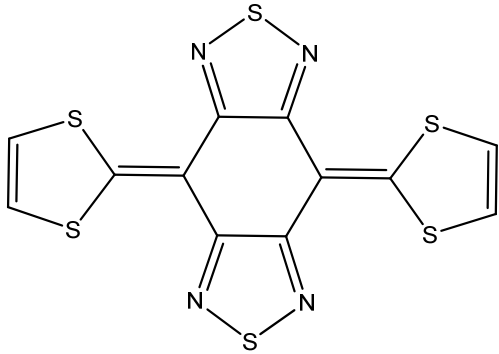
Tablo 2.8. OFET’te kullanılan bazı N-halkalı oligomerler ve mobilite değerleri

Molekül Formülü	Mobilite Değeri ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)
	1,0
	$2,2 \times 10^{-4}$
 <p data-bbox="643 1559 778 1585">$\text{R}=\text{O}(\text{CH}_2)_{10}\text{OH}$</p>	4×10^{-4}
	0,012

2.4.1.6 Tetratiafulvalen Çeşitleri

Tetratiafulvalenin çeşitli türevlerinin OFET’te kullanımı denemiştir. Tetratiafulvalenin elektron-verme kapasitesini düşürerek havaya karşı kararlı olması sağlanmaya çalışılmış ve bu amaçla uzun π konjugasyonuna sahip gruplarla süstitüe edilerek çeşitli türevleri sentezlenmiştir. Kuvvetli elektron verici grupların bağlı olduğu türevlerinde ise istenilen düzeyde mobilite değeri gözlenmemiştir [Naraso Nishida et al., 2005].

Tablo 2.9. OFET’te kullanılan bazı tetratiafulvalen çeşitleri ve mobilite değeri

Molekül Formülü	Mobilite Değeri ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)
	0,4
	0,2
	0,02

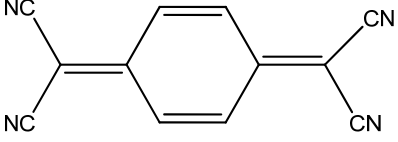
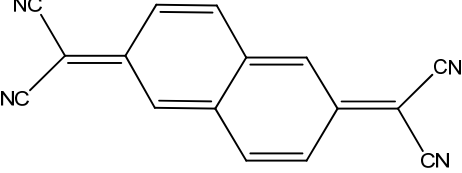
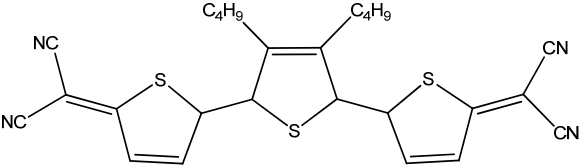
2.4.2 Vakumla Buharlaştırarak Kaplanan N-Tipi Malzemeler

Bölüm 2.4.'te açıklandığı gibi organik yarıiletkenler yük taşınmasının elektronlarla (n tipi) ve boşuklarla (p tipi) olmasına göre ikiye ayrılır. N tipi malzemelerde organik anyonların kararsız olması sebebiyle çok fazla kullanılmamaktadır. Elektron etkinliğini artıran çeşitli elektronegatif elementlerin moleküllere eklenmesi iletkenliği artırırken çevreye karşı kararsızlığı da arttırmaktadır [Newman et al., 2004]. Çevreye karşı kararlı n tipi yarı iletken malzeme üretimi için yapılan çalışmalar devam etmektedir.

2.4.2.1 Kinoid Oligomerler

N-tipi organik yarı iletken oligomer olarak kullanılan ilk malzemeler nitril grupları bulunduran kinoid oligomerleridir. Çeşitli dopant maddelerle birlikte OFET'te kullanıldığında iyi sonuçlar alınmıştır [Laquindanum et al., 1996].

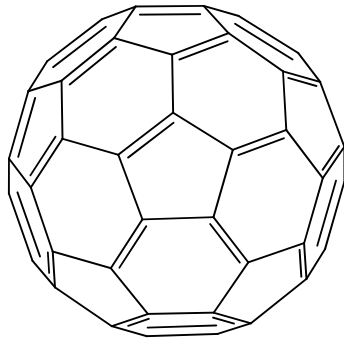
Tablo 2.10. OFET'te kullanılan bazı kinoid türevleri ve mobilite değerleri

Molekül Formülü	Mobilite Değeri ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)
	10^{-5}
	10^{-4}
	0,2

2.4.2.2 Fulleren

Fulleren OFET’te kullanıldığında n tipi yarı iletken davranış gösterdiği gözlenmiştir. Bu molekül çevreye karşı çok hassas olduğundan ultra yüksek vakum altında çalışmak gerekmektedir. Tek başına ve çeşitli yüzey modifikasyonlarıyla OFET’te kullanıldığında yüksek mobilite değerleri gözlenmiştir [Kastner et al., 1993]

Tablo 2.11. OFET’te kullanılan Fulleren ve mobilite değeri

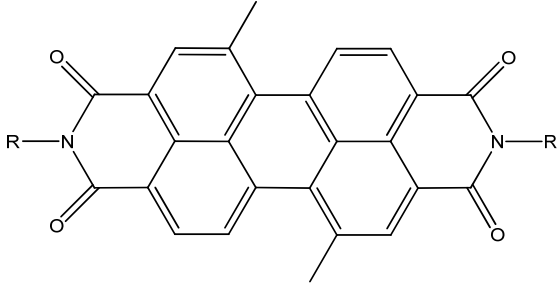
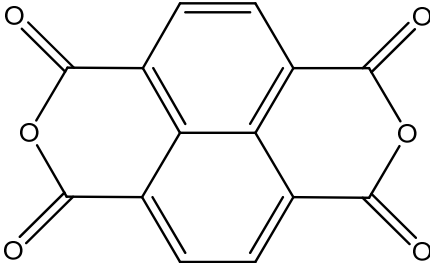
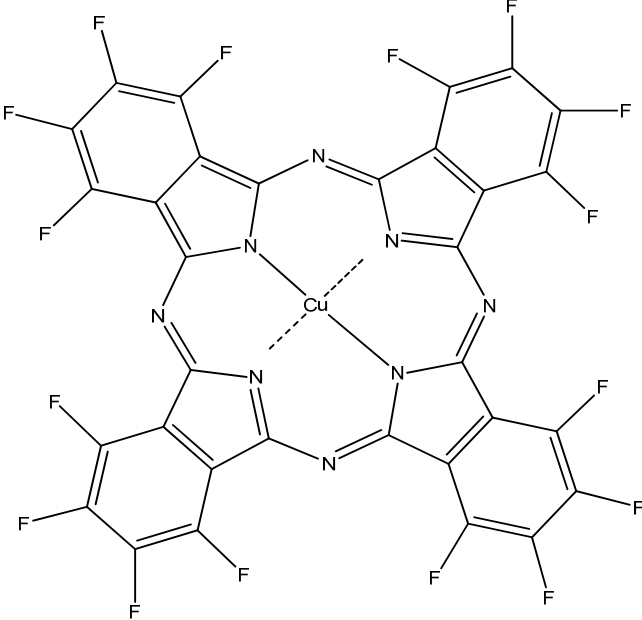
Molekül Formülü	Mobilite Değeri ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)
	0,08

2.4.2.3 Tetrakarboksilik Diimidler ve N-Heterohalkalı Bileşikler

Tetrakarboksilik diimidler ve bunların çeşitli süstitüentlerle olan bileşikleri OFET’lerde kullanılmıştır. Çeşitli yüzey modifikasyonları yapıldığında çevreye karşı olan kararlılıkları da artmıştır [Katz et al., 2000].

Ticari olarak bulunan metal-ftalosiyanimler de OFET’lerde yaygınlıkla kullanılmışlardır. Florla süstitüe edildiklerinde yüksek mobilite ve çevreye karşı kararlı malzemeler elde edilmiştir [Bao et al., 1998].

Tablo 2.12. OFET’te kullanılan tetrakarboxilik dimidler, N-heterohalkalı bileşikler ve mobilite değerleri

Molekül Formülü	Mobilite Değeri ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)
	10^{-5}
	0,003
	0,03

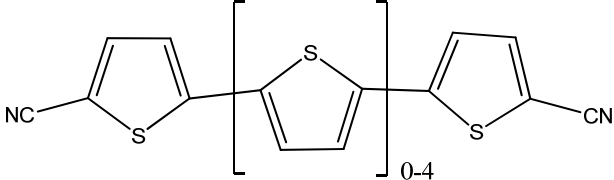
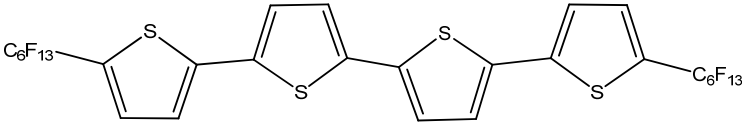
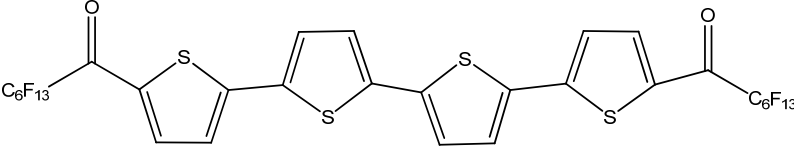
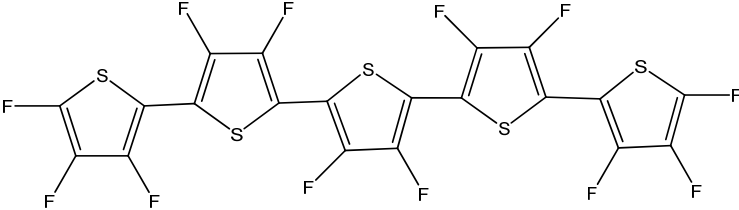
2.4.2.4 Süstitüe Oligotiyofenler

Oligotiyofenler genellikle p tipi yarı iletken olarak bilinirler ancak çeşitli elektron çekici gruplarla süstitüe edilmeleri sonucu p tipinden n tipine dönüşebilirler [Demanze et al., 1999].

Siyano gruplarının bağlanmasıyla elde edilen oligotiyofenler OFET'te uygulandığında mobilite değeri elde edilememiştir. Bunun sebebi ince film olarak kaplandığında moleküllerin düzenlenmesinin yük transferine uygun olamamasıdır [Yassar et al., 2002].

Tiyofen grupları α ya da β konumlarından flor gruplarıyla süstitüe edildiğinde de n tipi özellik göstermişlerdir. Flor gruplarının eklenmesi molekülün iyonizasyon potansiyelini arttırmış ve elektron iletkenliği özelliğini katmıştır. Floroalkil bağlı oligotiyofenlerin havaya karşı kararlılığını sağlamak için keton gruplarıyla birlikte de kullanılmıştır [Facchetti et al., 2003].

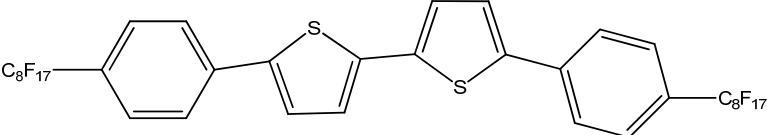
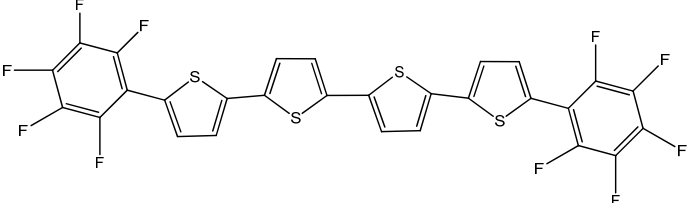
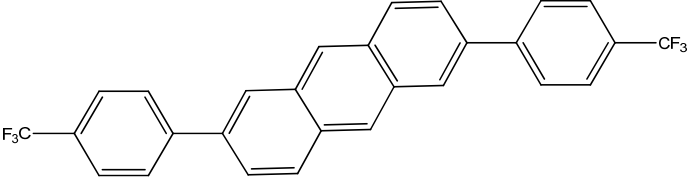
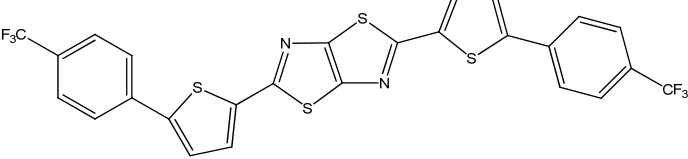
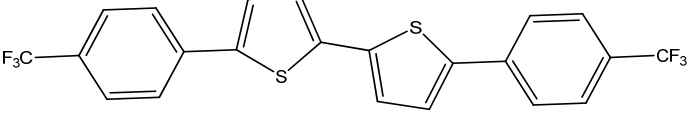
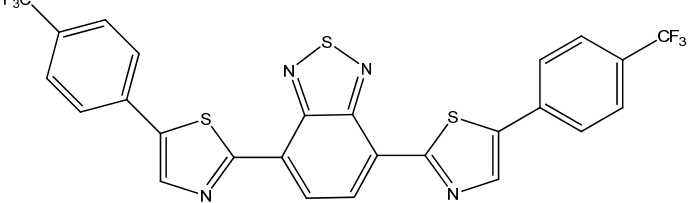
Tablo 2.13. OFET’te kullanılan bazı sübtitüe oligotiyofenler ve mobilite değerleri

Molekül Formülü	Mobilite Değeri ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)
	-
	0,22
	0,6
	0,43

2.4.2.5 Ko-Oligomerler

Tiyofenin çeşitli konjuge halkalı gruplarla olan oligomerleri de p tipi yarı iletken özellik göstermektedir. Ancak genellikle flor gruplarıyla sübtitüe edildiğinde n tipi yarı iletken özellik gösterdikleri gözlenmiştir [Facchetti et al., 2004]. Ayrıca film oluşturma özellikleri ve kristal yapıları da OFET’ler için uygundur.

Tablo 2.14. OFET'te kullanılan bazı ko-oligomerler ve mobilite değerleri

Molekül Formülü	Mobilite Değeri ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)
	0,074
	0,43
	0,0034
	0,3
	0,18
	0,068

2.4.3 Çözerek Kaplanan Küçük Moleküllü P-Tipi Malzemeler

OFET üretiminde kullanılacak malzemenin iletkenliği kadar uygulama kolaylığı ve fiyatı da önemlidir. Vakumla buharlaştırma tekniği ve LB tekniği ile yapılan üretimler uzun zaman almakta ve oldukça pahalı sistemlerdir. Ucuz ve çabuk bir üretim sağlamak için çözerek kaplama yöntemi en uygun olan yöntemdir.

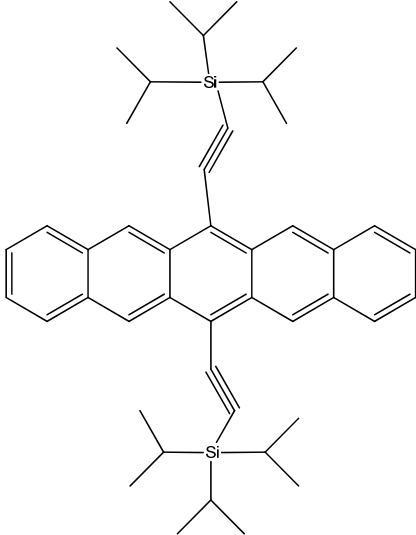
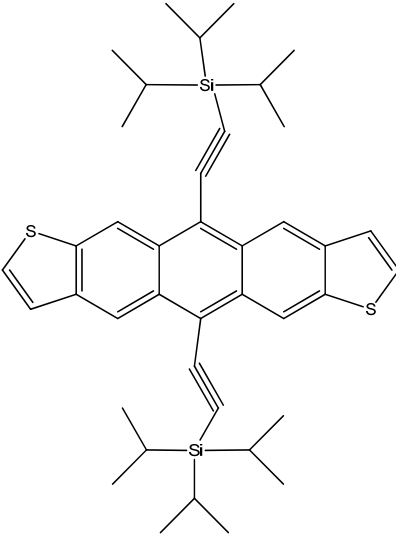
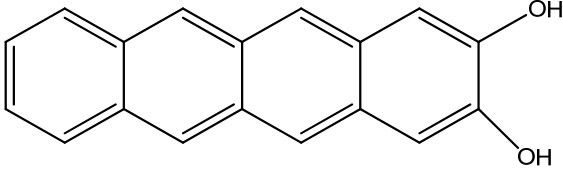
Bu yöntemde kullanılacak malzemelerde aranan en önemli özellik çözünebilir olmalarıdır. Çözünebilir oligomerler çözünmeyenlere göre daha düşük OFET performansı gösterirler. Ancak bunun üzerinde de çalışmalar devam etmektedir.

Çözerek kaplama yönteminde de dikkat edilmesi gereken hususlar vardır. Bunlar: çözücü safsızlığı, kaplama şekli, çözücü buharlaşma hızı, oligomerin çözünürlük oranıdır.

2.4.3.1 Sübstitüe asenler

Asen grupları sübstitüe edilmeden çözünürlükleri olmadığından vakum buharlaştırma tekniğiyle OFET'lerde kullanılmaktadır. Ancak çeşitli gruplarla sübstitüe edildiğinde çözünürlükleri artmış ve çözerek kaplama yöntemiyle de uygulanabilir hale gelmişlerdir [Herwig et al.,1999]. Özellikle silisyum içeren gruplarla sübstitüe edilerek hem çözünürlüğü arttırılmış hem de film oluşturma özellikleri arttırılmıştır [Park et al., 2006].

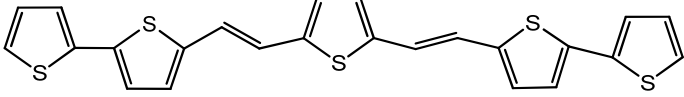
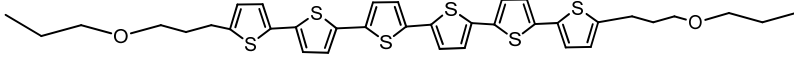
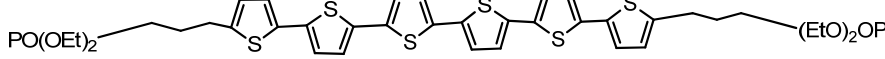
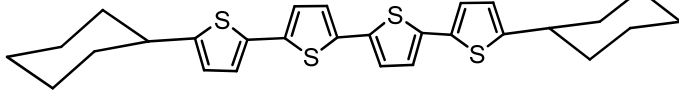
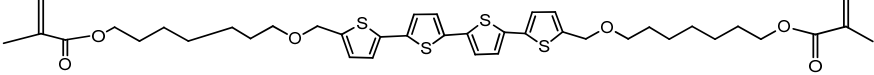
Tablo 2.15. OFET’te kullanılan ve çözümlenerek kaplanan bazı süstitüe asenler ve mobilite değeri

Molekül Formülü	Mobilite Değeri ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)
	1,5
	1,0
	0,0014

2.4.3.2 Sübstitüe Oligotiyofenler

Sübstitüe edilmemiş oligotiyofenlerin yüksek iletkenlik gösterdiğini bölüm 2.4.1.2.1. de görmüştük. Ancak bu gruptaki malzemelerde tiyofenlerin α ya da β pozisyonlarından çeşitli grupların bağlanmasıyla çözünürlükleri arttırılmış ve çözerek kaplama metoduna göre uygulamaları yapılmıştır [Lukevics et al., 2003].

Tablo 2.16. OFET’te kullanılan ve çözerek kaplanan bazı sübstitüe oligotiyofenler ve mobilite değerleri

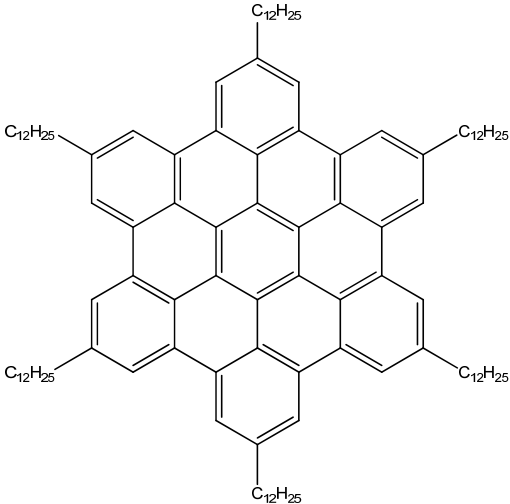
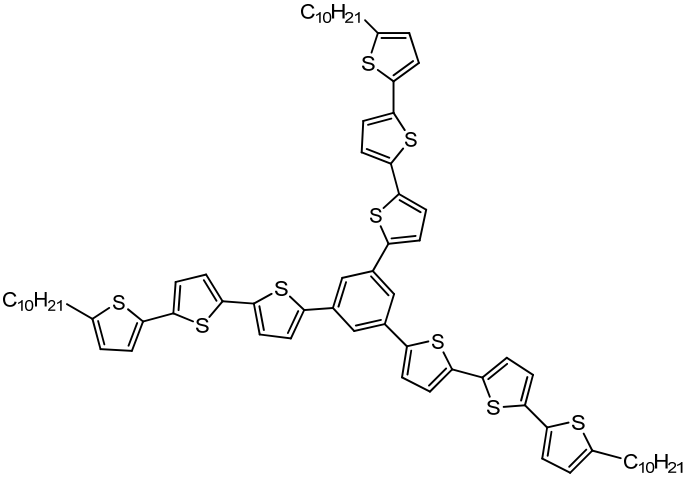
Molekül Formülü	Mobilite Değeri ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)
	0,0014
	0,006
	0,0005
	0,06
	-

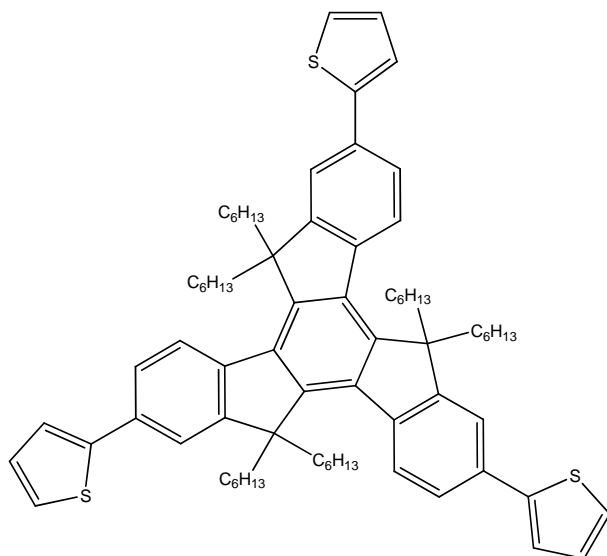
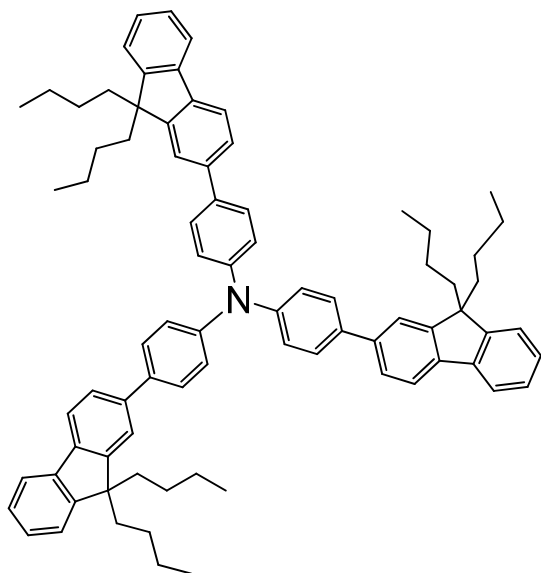
2.4.3.3 Yıldız Şeklindeki Oligomerler

Lineer oligomerlere yan grubuna ya da uç grubuna sübstitüent bağlamak yerine çeşitli mimarilerde yıldız şeklinde moleküller de çözünürlüklerini arttırmıştır [Pisula et al., 2005]. Yıldız şeklindeki oligomerler genellikle iyi çözünürlüğe ve film

oluşturabilme özelliklerine sahiptirler. OFET’lerde de çeşitli şekillerde kullanılmış ve tabloda verilen mobilite değerleri elde edilmiştir.

Tablo 2.17. OFET’te kullanılan ve çözerek kaplanan yıldız şeklindeki bazı oligomerler ve mobilite değerleri

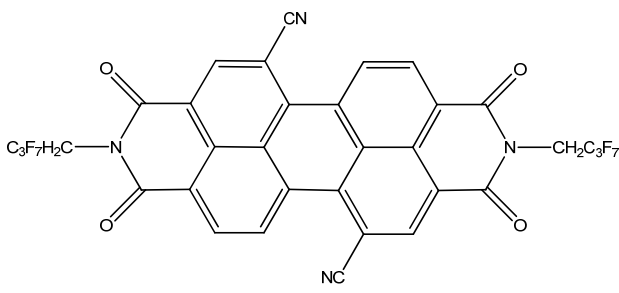
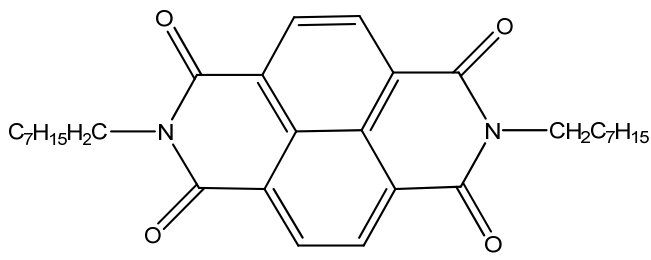
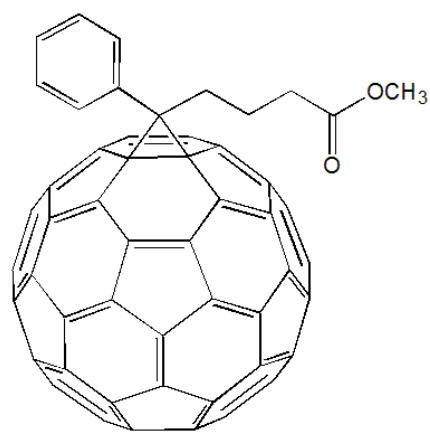
Molekül Formülü	Mobilite Değeri ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)
	0,01
	0,0002

 10^{-3}  10^{-4}

2.4.4 Çözerek Kaplanan Küçük Moleküllü N-Tipi Malzemeler

Çevreye karşı kararlı olan ilk n tipi oligomer naftalentetrakarboksilik diimid bileşikleridir. Çözünebilir olmaları sebebiyle çözerek kaplama metoduna uygun bileşiklerdir. Florla süstitüe edilmiş olan oligomerlerinin havadaki kararlılığının arttığı gözlenmiştir [Katz et al., 2000].

Tablo 2.18. OFET’te kullanılan ve çözerek kaplanan bazı küçük moleküllü n tipi malzemeler ve mobilite değerleri

Molekül Formülü	Mobilite Değeri ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)
	0,01
	0,002
	0,001

2.4.5 OFET’lerde Kullanılan Yarıiletken Polimerler

Polimerler, yüksek çözünürlükleri ve iyi film oluşturabilme özelliklerinden dolayı organik yarıiletkenler arasında oldukça dikkat çekmektedir. Organik alan etkili transistörlerde ilk olarak kullanılan yarıiletken polimer politiyofendir. Daha sonra çözünürlüğü arttırmak amacıyla tiyofen 3- pozisyonundan çeşitli gruplarla süstitüe edilerek de transistörlerde kullanılmıştır.

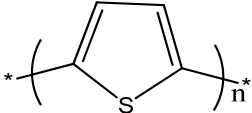
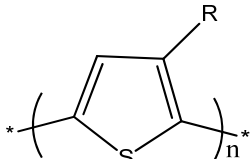
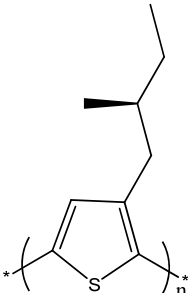
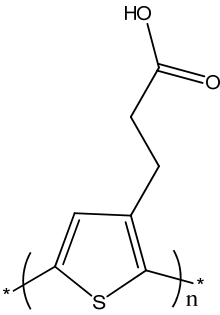
Tablodan da görüleceği gibi yarıiletken polimer olarak en çok kullanılan polimer tiyofenden elde edilen polimerlerdir. OFET’lerde çeşitli uzunluktaki alkil zincirine sahip politiyofenler denenmiştir ve en iyi sonuç poli(3-hekziltiyofen) de gözlenmiştir [Richard, 1998]. Hekzilden daha kısa alkil zincirleri içeren polialkiltiyofenlerin çözünürlükleri yeterli olmamıştır, hekzilden daha uzun alkil zincirleri içerenlerde ise polimer zincirleri arasında etkileşim azaldığından istenilen düzeyde iletkenlik sağlanamamıştır [Wang et al., 2003]. Poli alkiltiyofenlerin iletkenliğinde rol oynayan bir diğer parametre de tiyofen gruplarının hangi tür birleşme yaptığıdır. Alkil tiyofenler iki şekilde birleşerek polimer oluşturabilirler: baş-kuyruk birleşmesi ve kuyruk-kuyruk birleşmesi. Baş-kuyruk birleşmesi ile oluşan polimerlerde alkil zincirleri düzenli bir şekilde yerleştiği için daha düzlemsel bir yapı oluşur ve hem polimer zinciri üzerinde hem de polimer zincirleri arasındaki etkileşim daha fazla olur. Bunun sonucu olarak iletkenlik artmış olur ve cihazda kullanılırken daha yüksek mobilite değerleri elde etmiş oluruz [Sirringhaus et al., 1999]

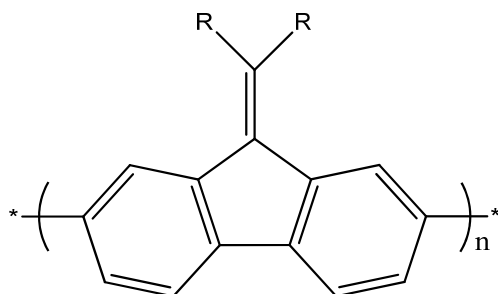
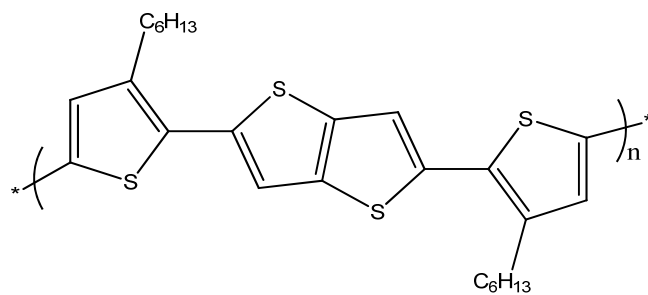
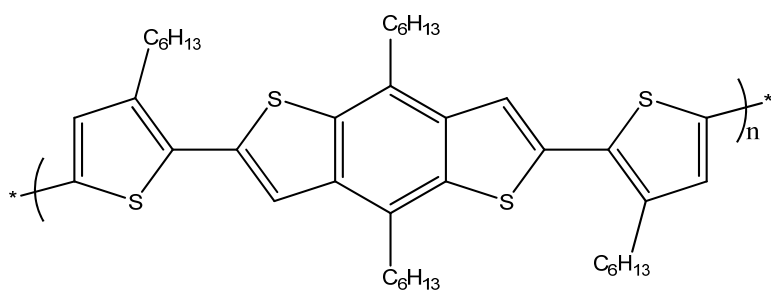
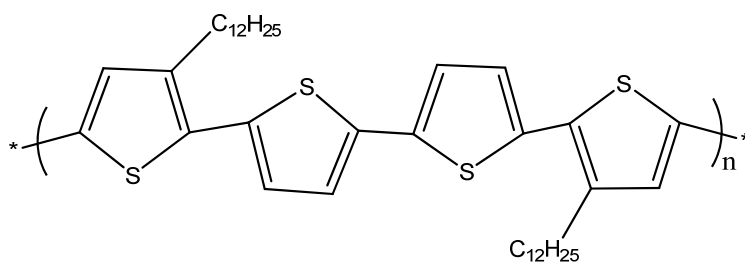
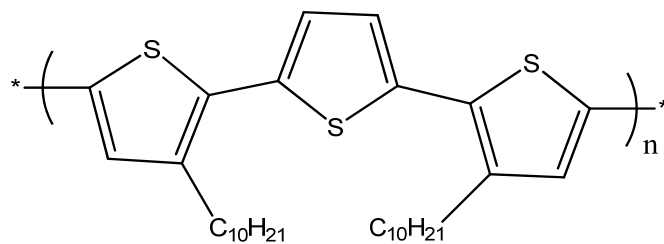
Politiyofenlerin yüksek çözünürlük ve yüksek iletkenliğe rağmen tek avantajları havaya karşı hassas olmalarıdır. Kolay oksidasyona uğrayabilirler ve bu cihazda da zamanla bozulmaya açabilir. Oksidasyon genelde polimer ana zinciri üzerindeki π -konjuge sistemine bağlıdır. Bu sistemin sterik olarak kontrol edilmesi ve iyonizasyon potansiyelinin yükseltilmesiyle polimer daha stabil hale getirilebilir [McCulloch et al.,2005].

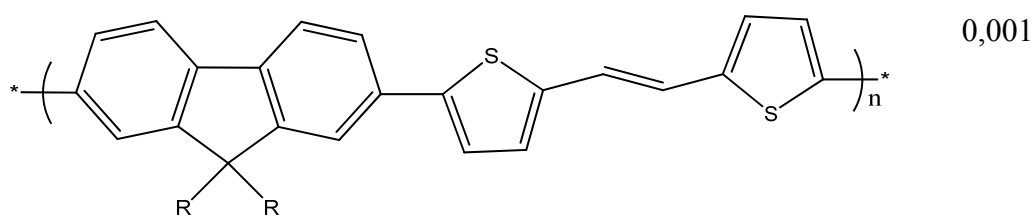
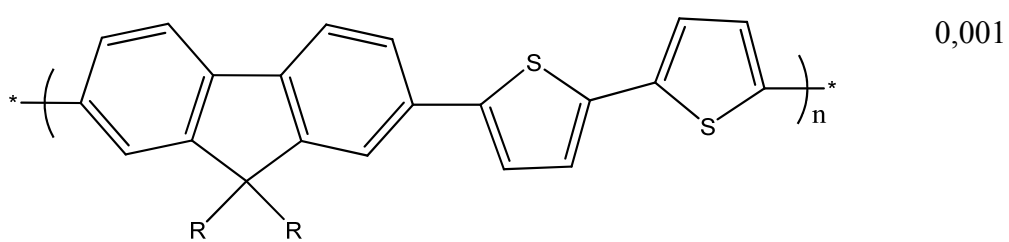
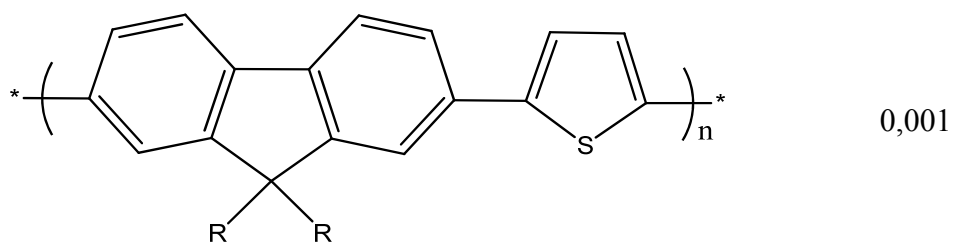
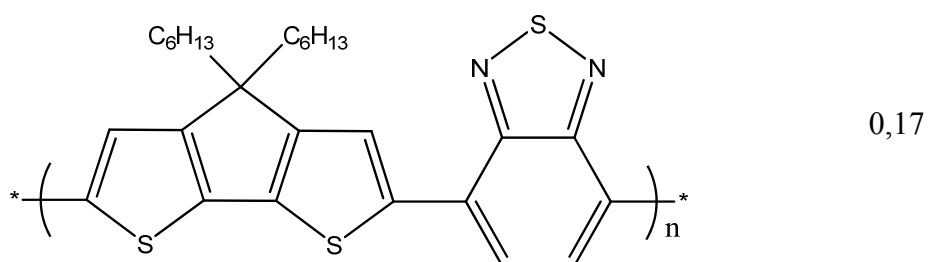
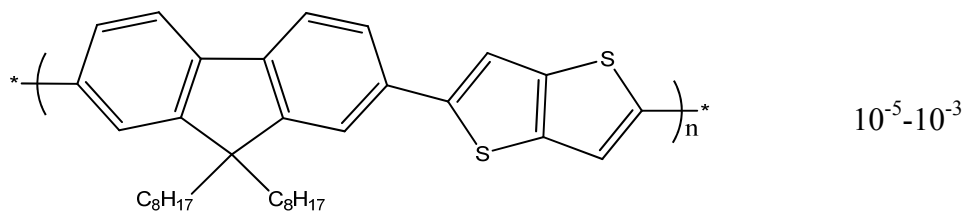
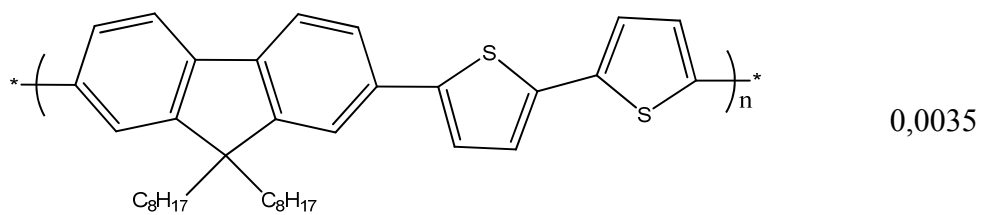
Alkil tiyofenler hem homopolimer olarak hem de çeşitli konjuge gruplarla kopolimerleri elde edilerek OFET’lerde kullanılmışlardır. Yalnızca OFET’lerde değil üstün iletkenlikleri sebebiyle güneş hücreleri, elektrokromik cihaz, ışık yayan diyotlar, enerji depolama hücreleri, elektrokimyasal sensör, modifiye edilmiş

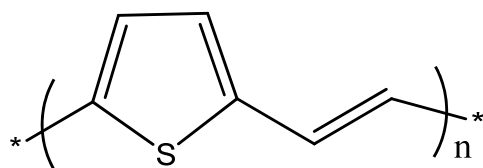
elektrotlar ve hafıza cihazları gibi elektronik alanında bir çok uygulamada kullanılmışlardır [Roncali, 1992].

Tablo 2.19. OFET’te kullanılan bazı yarı iletken polimerler ve mobilite değerleri

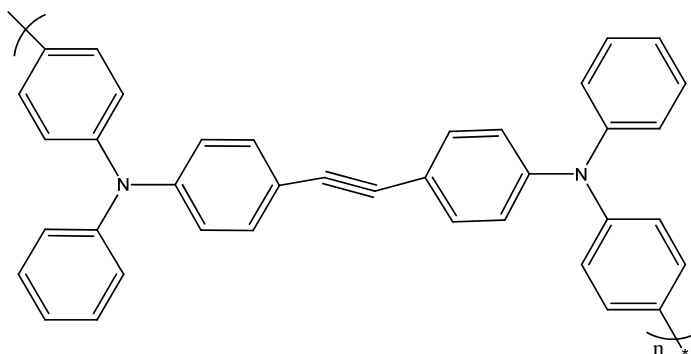
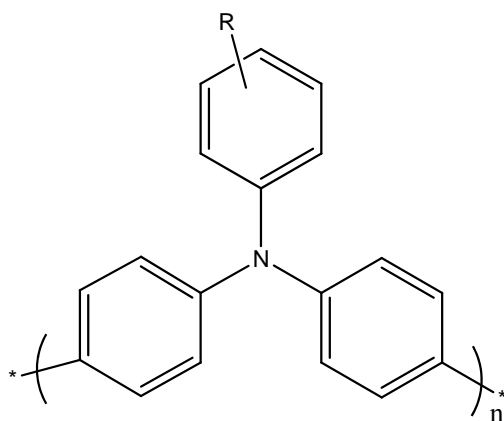
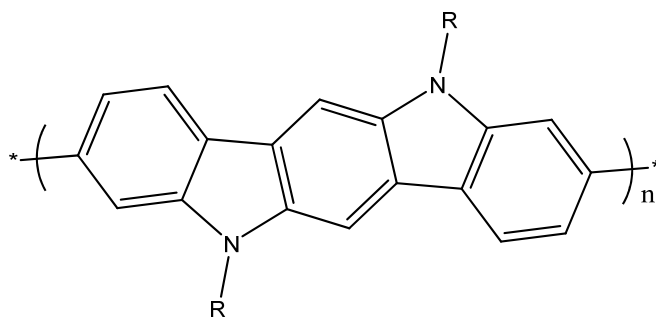
Molekül formülü	Mobilite değeri ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)
	0,011
	0,12
	0.001
	$2,9 \times 10^{-4}$



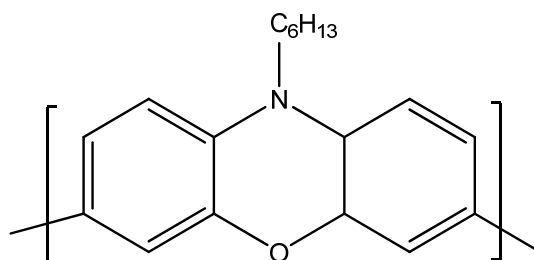


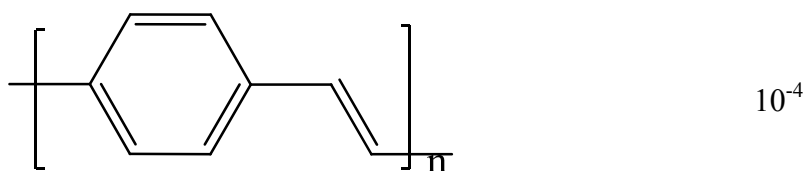
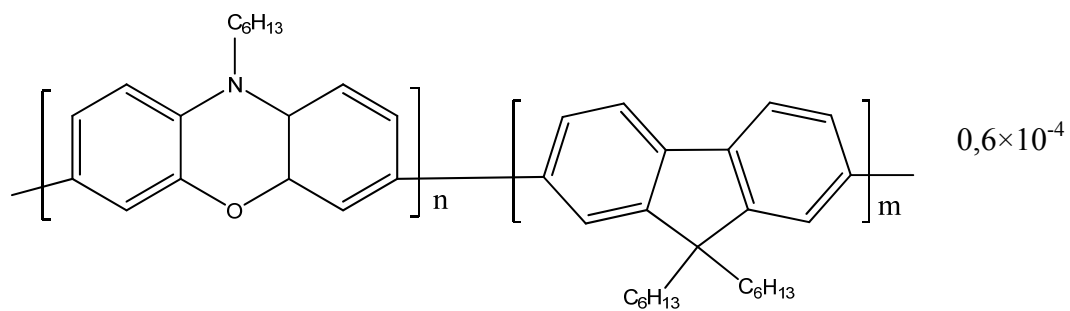
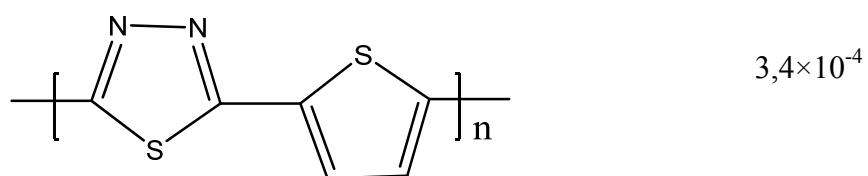
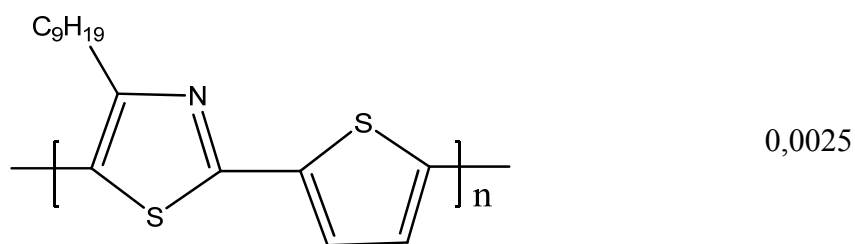
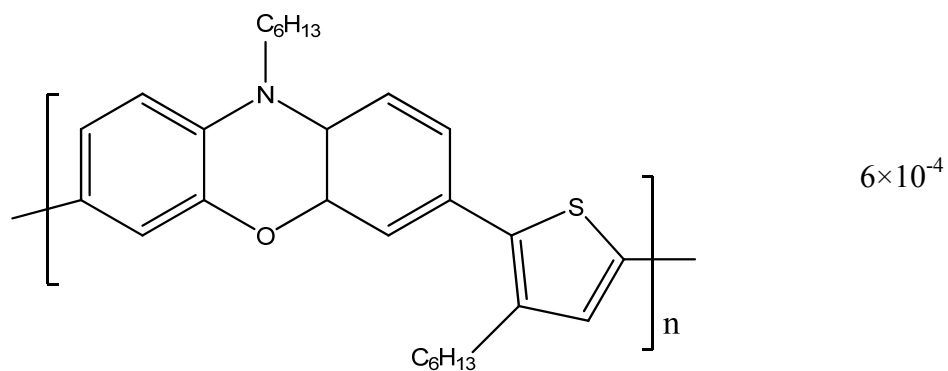


0,22

 $10^{-4} - 10^{-3}$  $10^{-3} - 10^{-2}$ 

0,02

 $0,9 \times 10^{-5}$



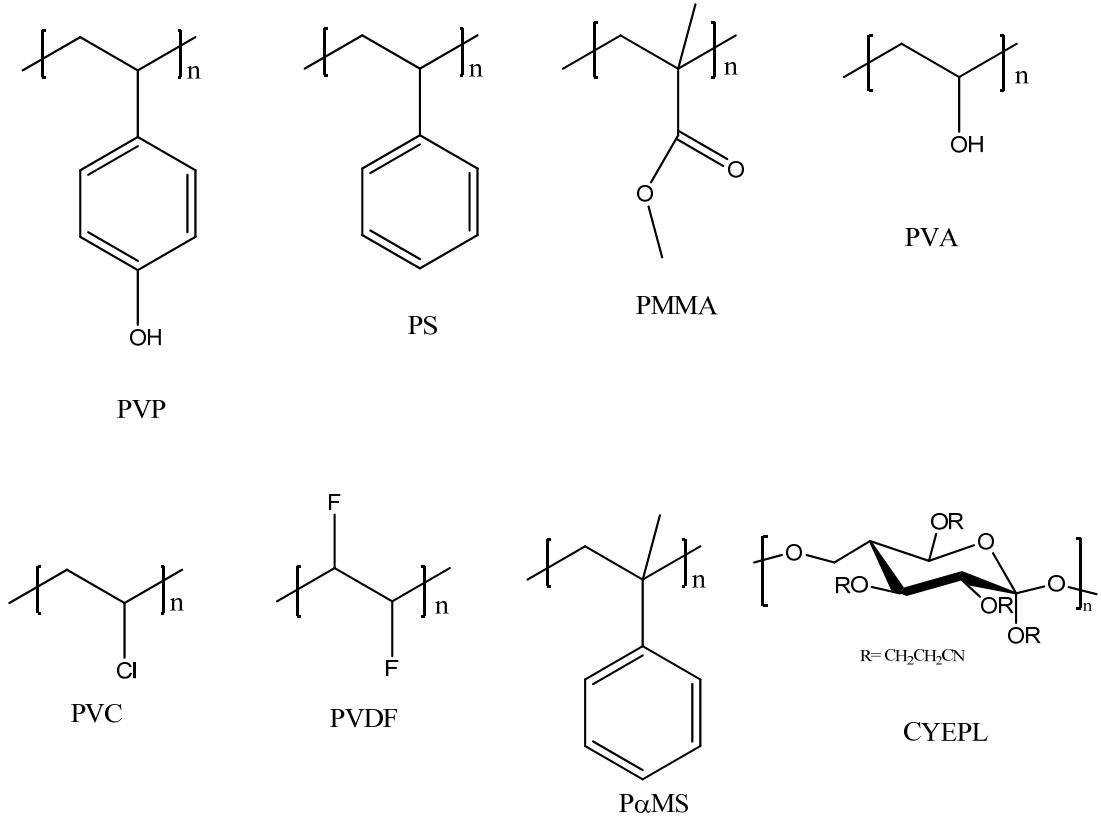
2.5 OFET' lerde Kullanılan Yalıtkan Malzemeler

Organik bir OFET yapıda, 'gate' dielektrik tabakası düşük yük tuzaklarına, iyi işlenebilirliğe, yeniden üretilebilmeye, bozunma karşı kararlı, küçük sızıntı akımına ve yüksek bozunma voltajına sahip olmalıdır. Transistörlerin yapımında yalıtkan tabaka olarak, poli(metilmetakrilat) (PMMA) veya benzer yapıya sahip yeni yalıtkan malzemeler kullanılmaktadır. Bilindiği gibi, poli(metilmetakrilat) (PMMA) teknolojik uygulama açısından polimerik malzemelerin en önemlilerinden bir tanesidir. Bu malzeme organik ince filmlerde gate malzeme olarak kullanılmaktadır. Yapılan çalışmalar PMMA'nın gate olarak SiO₂ den daha iyi elektriksel karakteristikler gösterdiği rapor edilmiştir ve ayrıca PMMA ile daha yüksek alan etkili mobiliteye ulaşılmıştır.

OFET' lerde polimerik dielektrik kapının iyi elektriksel özellik gösteren ince film oluşturabilmesi kritik rol üstlenmektedir [Yoon et al., 2005]. OFET tasarımları sırasında yalnızca organik yarı iletken malzeme seçimi etkili olmayıp, uygun kapı (gate) yalıtkan malzeme seçimi de transistörün performansını etkileyen önemli parametrelerden biri olmaktadır [Veres et al., 2004]. Mobilité, eşik değeri (threshold) voltaj değeri vb. transistör parametreleri, transistörde kullanılan yalıtkan maddenin kimyasal yapısına ve dielektrik özelliklerine bağlıdır [Frank, 2007]. OFET'lerde yalıtkan polimerik malzemelerde istenen özellikler:

1. Yüksek dielektrik katsayısına sahip olmalı (bu konu hala tartışma konusudur),
2. İstenmeyen tuzak etkisinden dolayı minimum safsızlık içermeli,
3. Yüksek sıcaklıklarda termal kararlılık sağlamalı,
4. Cam ve plastik yüzeylerde düzgün bir film yapısı oluşturmalı,
5. Organik yalıtkan özelliği gösteriyor ise uygun kimyasal çözücülerde iyi çözülebilmeli

OFET'lerde kullanılan yalıtkan malzemeler aşağıda şekildeki gibidir.



Şekil 2.15. OFET’lerde kullanılan yalıtkan polimerler

Alan etkili mobilite değerlerinin organik yarı iletken yapılarındaki farklı polimerik yalıtkan etkisi üzerindeki ilk detaylı çalışma Peng ve arkadaşları tarafından bildirilmiştir [Peng et al., 1990]. Peng tarafından yapılan çeşitli yalıtkanlar; CYEPL (siyanaetilpulluan), PVA poli(vinil alkol), PVC poli(vinil klorür), PMMA poli(metilmetakrilat) kullanılarak tasarlanan transistör çalışmalarında yalıtkanın ϵ değeri ile alan etkili mobilite değeri arasında kuvvetli bir ilişki olduğu tespit edilmiştir [Peng et al., 1990]. 2002 yılında PVP tabanlı yalıtkanın detaylı olarak incelediği Klauk ve arkadaşları, çapraz bağ işleminin PVP polimer maddesi üzerindeki etkisini araştırmıştır ve çapraz bağ yapılan PVP yalıtkan yüzeyinin daha kaliteli bir film oluşturduğu ve çok daha iyi bir yalıtkan özelliği gösterdiğini tespit etmiştir [Klauk et al., 2002]. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda Veres ve

arkadaşları yapı içerisindeki taşıyıcı yüklerin oluşumunda sadece kaplanan organik yarı iletken materyalinin morfolojisinin etkili olmadığı, yalıtkan ve yarı iletken materyaller arasındaki uyumun önemli bir rol oynadığını tespit etmiştir [Veres et al., 2003].

Chua ve arkadaşları BCB gibi hidroksil grubu içermeyen yalıtkan malzemeleri n-kanallı konjuge polimer yapıları alan etkili transistör yapılarında kullanmışlardır [Chua et al., 2005]. Birçok polimerik yarı iletken malzemenin karakteristik özelliği, delik tuzaklama özelliğinin aksine güçlü elektron tuzaklama (p tipi özellik göstermesi) yeteneğine sahip olmasıdır (uygun düşük iş fonksiyonlu elektrotlarla). Yapılan çalışmalarda n-tipi organik materyallerde kullanılan hidroksil fonksiyon gruplarından dolayı yarı iletken/yalıtkan ara yüzeyinde elektron tuzakları bulunması nedeniyle bu tip yapılarda silanol grup yapısındaki SiO₂ yalıtkan film yapı formları kullanılmaktadır [Klauk et al., 2002]. Elde edilen bu teori tam olarak doğru değildir, çünkü PVA gibi hidroksil fonksiyonel grubu içeren yalıtkan materyallerde elektron transportuna imkan tanımaktadır [Stadler, 2006]. Bulunan bu sonuç vasıtasıyla, organik yalıtkan ve organik yarı iletken ara yüzeyler arasındaki çalışmalarla ambipolar teriminin gelişmesine büyük ölçüde katkı sağlamıştır.

3. MATERYAL ve METOD

3.1 Kullanılan Kimyasallar

3.1.1 Monomerler

3.1.1.1 3-Metiltiyenil Metakrilat (3-MTM)

3-MTM monomeri ticari olarak bulunmamaktadır. Literatürde olduğu gibi 3-MTM monomeri, 3-tiyofen metanolün metakriloil klorür ile tepkimesinden elde edilmiştir [Yılmaz F., 2004]. Argon atmosferinden geçirilerek +4 °C’de saklanmıştır.

3.1.1.2 Metil Metakrilat (MMA)

Kullanılmadan önce Al_2O_3 kolondan geçirilmiş ve CaH_2 üzerinden yüksek vakum altında destillenmiştir.

3.1.1.3 4-Asetoksi Stiren (4-AS)

Deneylerde kullanılan monomer Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiş ve satın alındığı gibi kullanılmıştır.

3.1.1.4 4-(3-tiyenilmetoksi)ftalonitril (TMF)

Yarı iletken polimer sentezinde kullanılan TMF monomeri ticari olarak bulunmamaktadır. 4-nitroftalonitrilin 3-tiyofen metanol ile tepkimesinden elde edilmiştir. Oda sıcaklığında saklanmıştır.

3.1.1.5 3-Hekziltiyofen (3-HT)

Monomer Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiş ve satın alındığı gibi kullanılmıştır.

3.1.2 Çözücüler

Metanol (Aldrich), Dietileter (Fluka), Hekzan (Aldrich), Nitrometan (Alfa Aesar), Karbon tetraklorür (Merck), Kloroform (Merck), Aseton (Merck), Asetonitril (Sigma-Aldrich) ve İzopropil alkol (Merck) satın alındığı gibi kullanılmıştır. Diğer çözücüler de aşağıda belirtildiği gibi saflaştırılmıştır.

3.1.1.6 Diklorometan (CH₂Cl₂)

Metilen Klorit, 3-MTM monomerinin sentezinde kullanıldı. İlk olarak, konsantre H₂SO₄ ile asidik tabaka rensizleşinceye kadar yıkandı. Sonra sırasıyla su, % 5 NaOH sulu çözeltisi ve tekrar su ile yıkandı. CaCl₂ ile kurutulup, CaH₂ üzerinden destile edildikten sonra, aktif moleküler (tip 4 A⁰) elekte muhafaza edilmiştir.

3.1.1.7 Tetrahidrofuran (THF)

KOH ile kurutulup, sodyum teli/benzofenon ketil üzerinden destillendikten sonra kullanıldı.

3.1.1.8 Dimetilformamit (DMF)

Al₂O₃, 800°C'de etüvde 3 saat bekletildikten sonra çözücüye eklenmiş ve destillenmesi ile kurutulma yapılmıştır.

3.1.1.9 Dimetilsülfoksit (DMSO)

İçerisine CaSO₄ ilave edilip bir gece boyunca karıştırıldı. Yüksek vakum altında destile edildikten sonra, aktif moleküler (tip 4 A⁰) elekte muhafaza edilmiştir.

3.1.3 Diğer Kimyasallar

Kalsiyum Hidrür (Merck), 3-tiyofenmetanol (Alfa Aesar), 4-nitroftalonitril (Acros Organic), CuCl (Merck), Al₂O₃ (Fluka), NH₄OH, Metakrilolil klorür (Fluka), Trietilamin (Aldrich), α,α' Azobisisobütironitril (AIBN) (Aldrich), FeCl₃ (Fluka) ve Propilen karbonat (Sigma-Aldrich) alındıkları gibi kullanılmışlardır.

3.2 Cihazlar

3.2.1 Manyetik Karıştırıcı ve Mantolu Isıtıcı

Destilleme ve reaksiyonların gerçekleştirilmesinde kullanılmışlardır.

3.2.2 Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)

Sentezlenen bileşiklerin yapı tayin çalışmalarında 500 MHz Varian Inova NMR Spektrometre (¹³C NMR için 125 MHz) kullanılmıştır.

3.2.3 Infrared Spektrometresi (ATR-IR)

Sentezlenen maddelerin ATR-IR spektrumları Perkin–Elmer Paragon 1000 ATR-IR spektrofotometresi ile alınmıştır.

3.2.4 Kütle Spektrometresi (MS)

Sentezlenen monomerlerin kütleleri Bruker MicroTOF LC–MS spektrometresiyle elektron sprey metoduna göre bulunmuştur.

3.2.5 Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

Jel geçirgenlik kromatografisi analizleri GPC Agilent 1100 cihazı ile yapılmıştır. Cihazda, Agilent 1100 RI dedektörü, ultrastyrigel kolon (HR serisi 4, 3, 2 dar delikli), kolon yürütücüsü olarak THF (0,5 ml/dak) kullanıldı. Moleküler

ağırlık hesaplaması için tek dağılımlı bilinen moleköl ağırlığına sahip polistiren standardı kullanılmıştır.

4. DENEYSEL KISIM

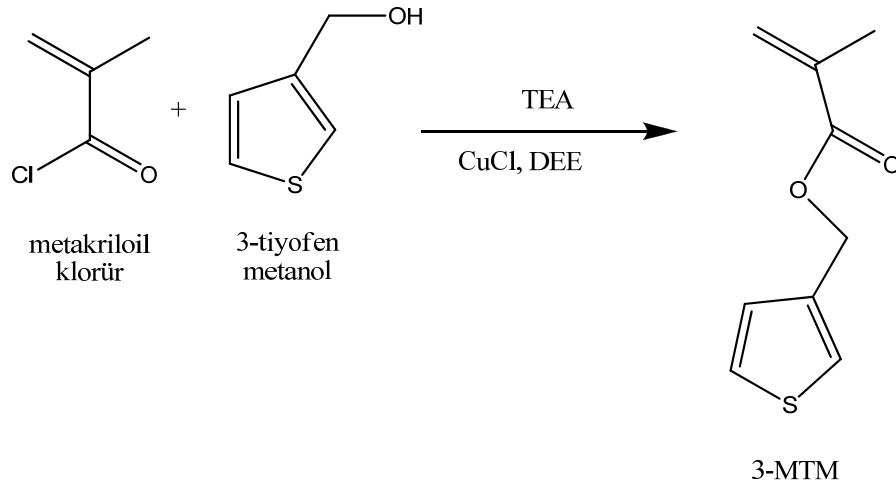
Bu tez çalışmasında öncelikle ticari olarak bulunan PMMA polimerinin yalıtkan tabaka olarak kullanıldığı daha önce literatürde bulunmayan bir OFET dizaynı çalışması yapıldı. İkinci olarak daha önce literatürde bulunan ancak organik alan etkili transistörlerde kullanılmamış olan bir kopolimer sentezlendi ve yalıtkan malzeme olarak OFET'te kullanıldı. Buradan alınan sonuçlardan esinlenerek literatürde bulunmayan OFET'te kullanılmak üzere yalıtkan yeni bir kopolimer sentezlendi ve karakterize edildi. Ayrıca OFET'teki yarıiletken tabaka için literatürde bulunmayan yeni bir monomer sentezlendi. Bu monomerin, 3-hekziltiyofen monomeri ile çeşitli oranlarda kopolimerleri hazırlandı ve karakterize edildi.

4.1 Yalıtkan Kopolimerlerin Sentezi

Bu bölümde daha önce literatürde bulunup OFET'te kullanılmayan bir kopolimer ve literatürde bulunmayan yeni bir kopolimer sentezlendi.

4.1.1 3-Metiltiyenil Metakrilat (3-MTM) Monomerinin Sentezi

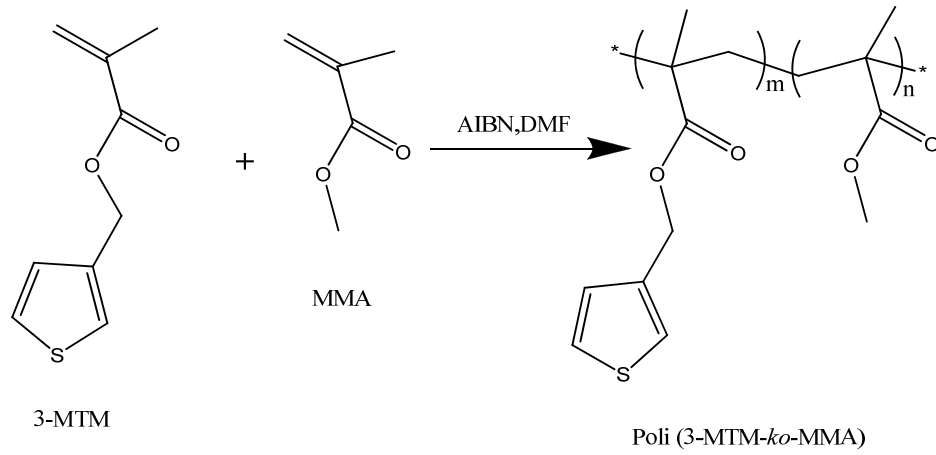
3-Tiyofen metanol (5.7 g, 50 mmol), 7.3 g kuru trietilamin ve az miktarda CuCl 35 mL kuru dietileter'de çözüldü. Karışıma 35 mL kuru dietileter'de çözülmüş distile metakriloil klorür (5.35 g, 51 mmol) damlatma hunisi ile 0°C'de yavaşça ilave edildi. Karışım 2 saat boyunca karıştırıldı. Trietilamonyum klorür silika jel kolonda filtre edildi. Çözücü buharlaştırıldıktan sonra karışım diklorometan ve 2 M NaOH'ın 1:1 karışımında gece boyunca karıştırıldı. Organik tabaka damıtma hunisinde ayrıldı, suyla iki kez yıkandı ve CaCl₂'de kurutuldu. Çözücü buharlaştırıldıktan sonra renksiz sıvı şeklindeki ürün vakum distilasyonu ile elde edildi (Şekil 4.1.) [Yılmaz, et al., 2004]. Elde edilen monomerin ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve ATR-IR analizleri yapıldı.



Şekil 4.1. 3-Metiltiyenil Metakrilatın (3-MTM) sentez reaksiyonu

4.1.2 Poli (3-Metiltiyenil Metakrilat-*ko*-Metil Metakrilat) [P(MTM-*ko*-MMA)] Yalıtkan Kopolimerinin Sentezi

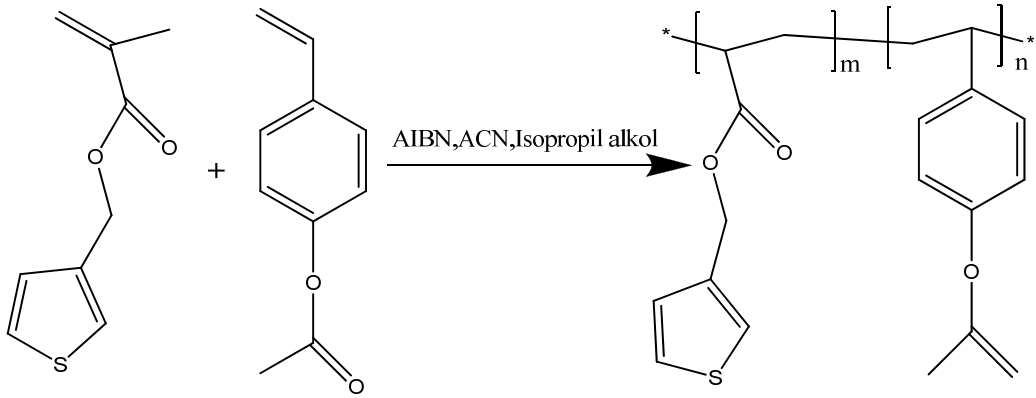
3-metiltiyenil metakrilat ve metil metakrilat monomerlerinden (1:3) mol oranında alındı kütlece % 1 oranında radikalik başlatıcı olan AIBN ilave edilip kuru DMF içerisinde 60°C'de 3 saat boyunca karıştırılarak radikalik çözelti polimerizasyonuna göre reaksiyon gerçekleştirildi (Şekil 4.2.). Soğuk metanolde çöktürülen beyaz renkteki polimer bir gece boyunca vakumlu desikatörde bekletilerek kurutuldu. Elde edilen polimerin ¹H-NMR ve GPC analizleri yapılmıştır. Ayrıca monomerlerin kompozisyon hesabı da ¹H-NMR analizlerine göre yapılmıştır.



Şekil 4.2. Poli (MTM-*ko*-MMA) kopolimerinin sentez reaksiyonu

4.1.3 Poli(3-Metiltiyenil Metakrilat-*ko*-4-Asetoksi Stiren) [P(3-MTM-*ko*-4-AS)] Yalıtkan Kopolimerlerinin Sentezi

3-MTM ve 4-AS monomerlerinden tablodaki gibi çeşitli oranlarda alınarak izopropil alkolde çözüldü ve 20 dk boyunca Ar geçirildi. Ağırlıkça %5 oranında AIBN alınarak 5 ml asetonitrilde çözüldü ve ilk karışıma ilave edildi. Reaksiyon karışımı 85°C’de 24 saat boyunca geri soğutucu altında karıştırıldı. Reaksiyon sonunda çözücü ortamdan uzaklaştırıldıktan sonra, oluşan polimer asetonunda çözümlenerek hekzanda çöktürüldü. Bir gece boyunca vakum desikatöründe bekletilerek kurutuldu. Elde edilen kopolimerin ¹H-NMR, ATR-IR ve GPC analizleri yapıldı.



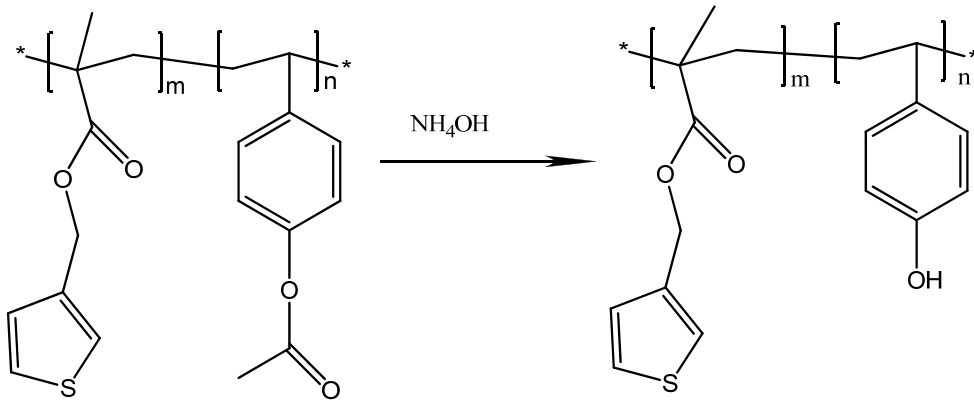
Şekil 4.3. Poli(3-MTM-ko-4-AS) nin sentez reaksiyonu

Tablo 4.1. Sentezlenen yalıtkan ko-polimerlerin besleme oranları

Polimerin Adı	4-AS mol sayısı ($\times 10^{-3}$)	3-MTM mol sayısı ($\times 10^{-3}$)	Mol Oranı
POL-A-1	0.70	0.70	1:1
POL-A-2	1.40	0.70	2:1
POL-A-3	2.11	0.70	3:1
POL-A-4	2.81	0.70	4:1
POL-A-5	3.52	0.70	5:1

4.1.4 Poli(3-MTM-*ko*-4-AS) Yalıtkan Kopolimerinin Yan Zincirinden –OH Grubu ile Fonksiyonlandırılması

Bölüm 4.1.3.'te elde edilen P(3-MTM-*ko*-4-AS) polimeri (1:3) oranında NH₄OH ile muamele edilerek 85°C'de 18 saat boyunca geri soğutucu altında karıştırıldı. Oluşan –OH fonksiyonlu sarı renkli polimer suda çöktürüldü ve bir gece boyunca vakum desikatöründe bekletilerek kurutuldu.



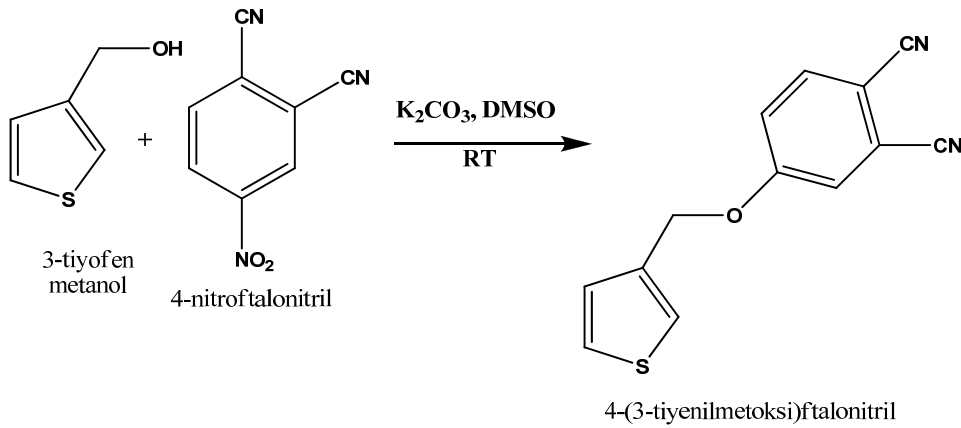
Şekil 4.4. Poli(3-MTM-*ko*-4-HS) nin sentez reaksiyonu

4.2 Yarı İletken Kopolimer Sentezi

Bu bölümde OFET'te yarı iletken tabaka olarak kullanılmak üzere literatürde bulunmayan tiyofen kopolimerleri hazırlandı. Bu kopolimerleri sentezleyebilmek için öncelikle literatürde bulunmayan 4-(3-tiyenilmetoksi)ftalonitril (TMF) monomeri sentezlendi ve karakterize edildi. Sentezlenen bu monomer ve 3-hekziltiyofen monomerlerinden çeşitli oranlarda alınarak kopolimerler sentezlendi.

4.2.1 4-(3-tiyenilmetoksi)ftalonitril (TMF) Monomerinin Sentezi

4-nitroftalonitril ve tiyofen-3-metanol 1:1 mol oranında alınarak dimetil sülfoksit içerisinde çözüldükten sonra kuru 0.5 mol potasyum karbonat yavaş yavaş ilave edilmiştir. Karışım oda sıcaklığında Ar atmosferinde 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Reaksiyon karışımı buzlu suda çöktürülüp yeşil renkte katı bir madde elde edilmiştir. Daha sonra süzülüp vakum desikatöründe kurutulmuştur. Ürünün taşıdığı safsızlıkları uzaklaştırmak için silika jel kolondan (DCM solvent) geçirilmiştir. Reaksiyonun verimi % 58'dir. Elde edilen monomerin $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, LC-MS ve ATR-IR analizleri yapılmıştır.

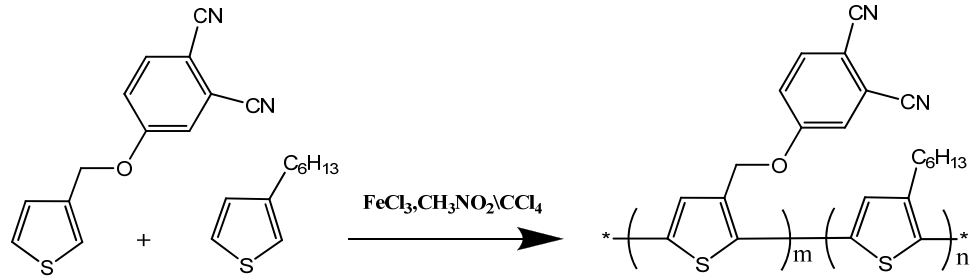


Şekil 4.5. 4-(3-tiyenilmetoksi)ftalonitril reaksiyon şeması

4.2.2 Poli(4-(3-tiyenilmetoksi)ftalonitril-*ko*-3-hekziltiyofen) [P(TMf-*ko*-3HT)] Kopolimerinin Sentezi

4-(3-tiyenilmetoksi) ftalonitril ve 3-hekziltiyofen monomerlerinden Tablo 4.2'de verilen oranlarda alınarak karbontetraklorür içerisinde çözüldü Nitrometan içinde çözülmüş olan FeCl₃ ilk karışıma yavaş yavaş ilave edildi. Reaksiyon karışımı 20°C'de Ar atmosferinde 40 dakika boyunca karıştırıldı ve daha sonra hidroklorikasit (HCl) ile metanol (70 mL, % 5) + 70 mL THF karışımına yavaş yavaş ilave edildi. Bu karışıma 200 mL kloroform eklenerek ekstrakte edildi. 2 defa % 5'lik

HCl ile 2 defa da destile suyla yıkandıktan sonra organik faz ayrıldı. Çözücüsü uçurulduktan sonra koyu kahverengi renkte polimerler elde edildi. Polimerler bir gece vakum desikatöründe bekletilerek kurutuldu. Sentezlenen polimerlerin $^1\text{H-NMR}$, ATR-IR ve GPC analizleri yapıldı.



Şekil 4.6. P(TMf-ko-3HT) kopolimerinin sentez şeması

Tablo 4.2. P(TMf-ko-3HT) yarı iletken kopolimerlerinin besleme oranları

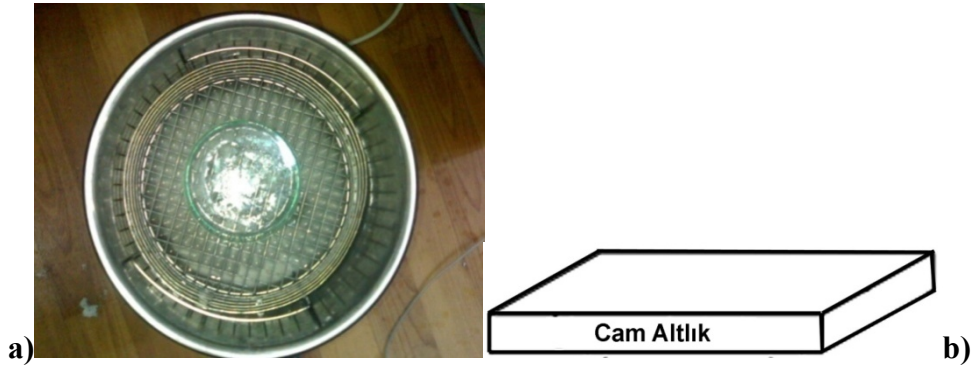
Polimerin Adı	TMf mol sayısı ($\times 10^{-4}$)	3-HT mol sayısı ($\times 10^{-3}$)	FeCl ₃ mol sayısı	Mol oranı
POL-B-1	8.32	0	3.33	1:0:4
POL-B-2	8.32	0.82	6.66	1:1:8
POL-B-3	8.32	1.66	9.99	1:2:12
POL-B-4	8.32	2.25	0.01	1:3:16
POL-B-5	8.32	3.33	0.016	1:4:20
POL-B-6	8.32	4.16	0.02	1:5:24

4.3 Yalıtkan Polimerlerin OFET Uygulamaları

4.3.1 Poli(Metil Metakrilat) (PMMA) Polimerinin Yeni OFET Dizaynıyla Kullanımı

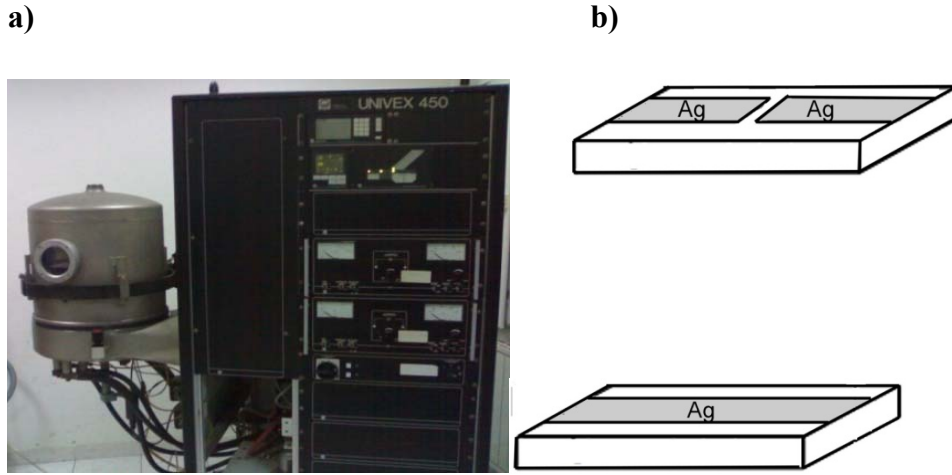
Bölüm 2.2’de anlatıldığı gibi OFET’leri dört farklı şekilde dizayn etmek mümkündür. Hepsinin çeşitli avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır. Bu bölümde ticari olarak bulunan Poli(metil metakrilat) polimeri farklı bir OFET dizaynıyla üretildi.

İki cam altlık arasında tost edilmiş OFET’leri hazırlamak için ilk önce cam yüzey teknik çözücüler ile sırasıyla: 2-propanol (Kaynama noktası (KN) =82°C), etanol (KN=79°C), metanol (KN=65°C), aseton (KN=56°C) ve saf su ile sonik titreştiricide 15’er dakika tutularak temizlendi (Şekil 4.7.a). Cam yüzeyden tüm çözücüler uzaklaştırabilmek için argon gazı geçirildi ve ince film kaplamalarına hazır hale getirilmiş oldu (Şekil.4.7. b). Kullanılacakları zamana kadar da 2-propanol çözücüsü içinde bekletildiler.



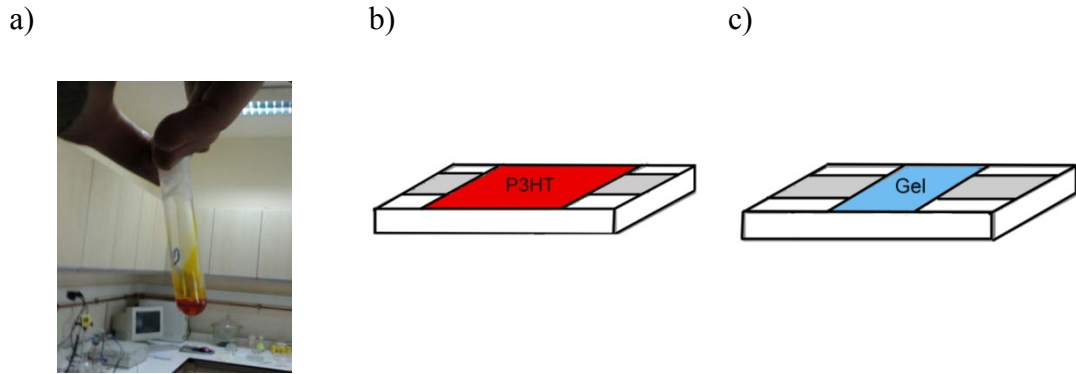
Şekil 4.7. (a) Sonik titreştirici içinde cam yüzeyinin çözücüler ile temizlenmesi, b) temizlenmiş camın şematik gösterimi

Bu camların üzerine 7×10^{-6} torr basınç altında ısısal buharlaştırma (thermal evaporator) (Şekil 4.8. a) ile kapı ve kaynak-oluk elektrodu görevini gören gümüşler kayar maske yardımıyla kaplandı (Şekil 4.8. b). Kaynak-oluk arası genişlik (L) yaklaşık $65 \mu m$ olarak bulunmuştur.



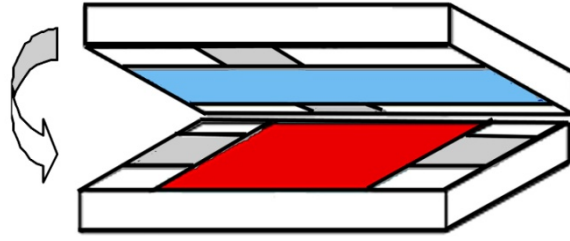
Şekil 4.8. (a) Cam altlık üzerine termal evaporator ile kapı, kaynak-oluk gümüş tabakası oluşturulması, (b) Cam altlık üzerine kaplanmış kapı ve kaynak-oluk gümüş elektrotu

Kaynak-oluk katmanının bulunduğu cam üzerine 50°C’de 2 saat karıştırılarak klorobenzen içinde çözülmüş rr-P3HT (Şekil 4.9. a), spin-coater yardımıyla 3600 rpm’de 60 sn döndürülerek kaplandı, daha sonra bu numune 110°C’de 15 dk tavlandı.



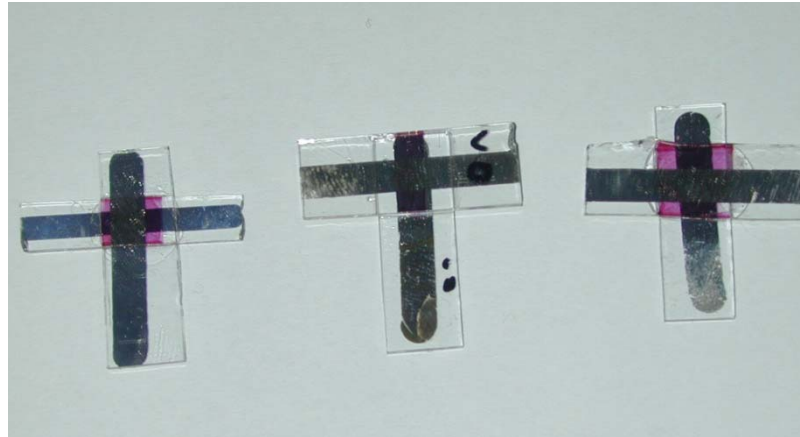
Şekil 4.9. (a) Çözülmüş rr-P3HT, (b) Cam altlık üzerine spin kaplama ile kaplanmış P3HT, (c) Cam altlık üzerine sürme ile kaplanmış jel-Poli(MMA)

Cam üzerine kaplı kaynak-oluk aralığındaki P3HT optik mikroskop ile incelendi P3HT’nin kalınlığı ‘Profilometre’ yardımıyla yaklaşık 50 nm olarak ölçüldü.



Şekil 4.10. Yarı iletken ve yalıtkan tabakaların birleştirilmesi

Polimer jeli hazırlamak için ticari olarak alınan ACN, (asetonitril), PC(Propilen karbonat) ve Poli(MMA)'dan ağırlıkça 70:20:10 oranında karışım hazırlandı. ACN içinde çözülen Poli(MMA) hızlıca karıştırılırken ısıtıldı ve içine PC eklendi. Karışım jel kıvamını alana kadar karıştırılmaya ve ısıtılmaya devam edildi. Hazırlanan jel daha önceden kaplanmış olan kapı elektrot üzerine sürüldü ve P3HT kaplı olan kaynak-oluk ile yüz yüze kapatıldı ve sıkıca bastırıldı. Daha sonra oda sıcaklığında 1 gün süreyle kurumaya bırakıldı. Böylece P3HT tabanlı OFET elektriksel karakterizasyona hazır hale getirilmiş oldu (Şekil 4.11.). Kuruduktan sonra 'Keithley 4200 semiconductor characterization' sistemi ile transistor çıkış değerleri ölçüldü.

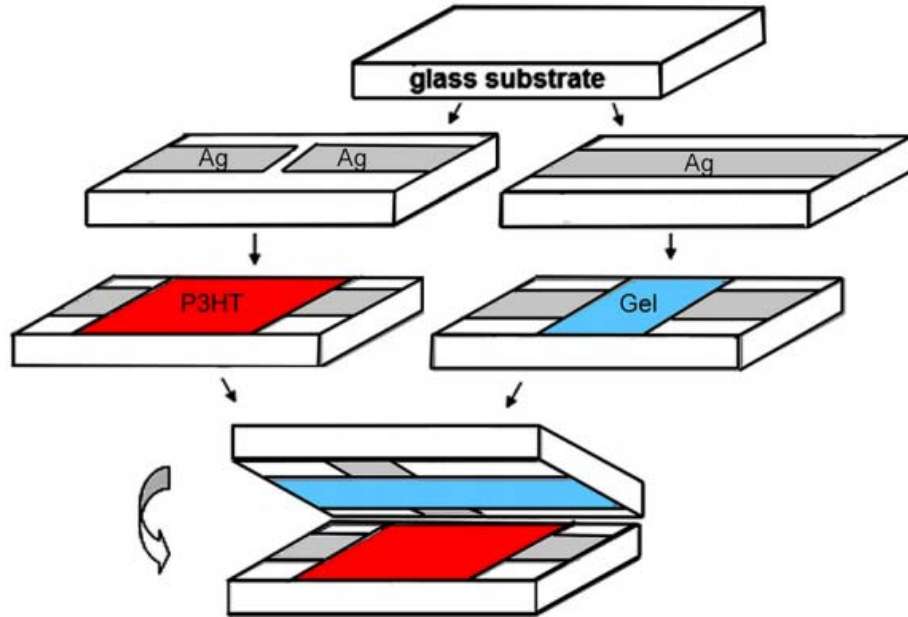


Şekil 4.11. Jel-OFET'in elektriksel karakterizasyona hazır hali

4.3.2 Poli(3-MTM-*ko*-MMA) Kopolimerinin OFET’te Yalıtkan Tabaka Olarak Kullanımı

OFET’lerde en önemli parametrelerden biri yalıtkan ve yarı iletken tabaka arasında kalan arayüzeyle. Bu arayüzeyde yük taşınması ne kadar yüksek olursa OFET o kadar iyi performans gösterir demektir. Buradan yola çıkarak bu iki tabakanın kimyasal yapısı birbirine ne kadar benzer olursa yük taşınması da o kadar kolay olacağı düşünöldü ve bu doğrultuda yarı iletken olarak ticari olarak bulunan Poli(3-hekziltiyofen) polimerinin kullanıldığı OFET’te yalıtkan malzeme olarak yan zincirinde tiyofen grupları bulunan Poli(MTM-*ko*-MMA) kopolimeri kullanıldı.

Deneysel işlemler bölüm 4.3.1’de PMMA polimeri için yapılan işlemlerle aynıdır. Aşağıda şekildeki gibi tabakalar hazırlandı ve OFET ölçüme hazır hale getirildi.



Şekil 4.12. Poli(MTM-*ko*-MMA) kopolimerinin OFET’te uygulanması

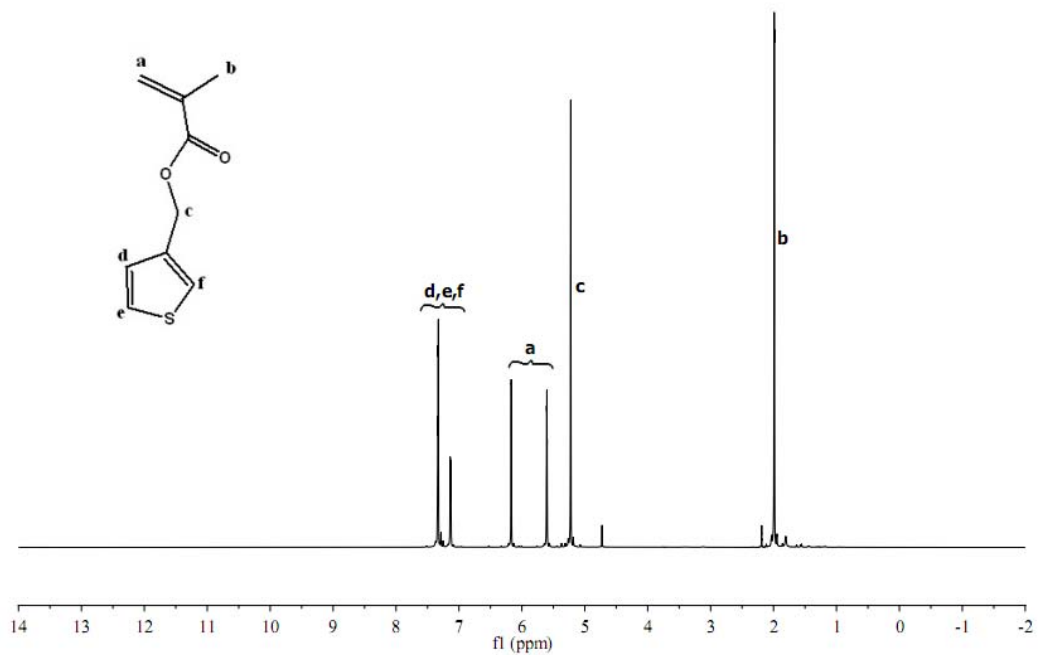
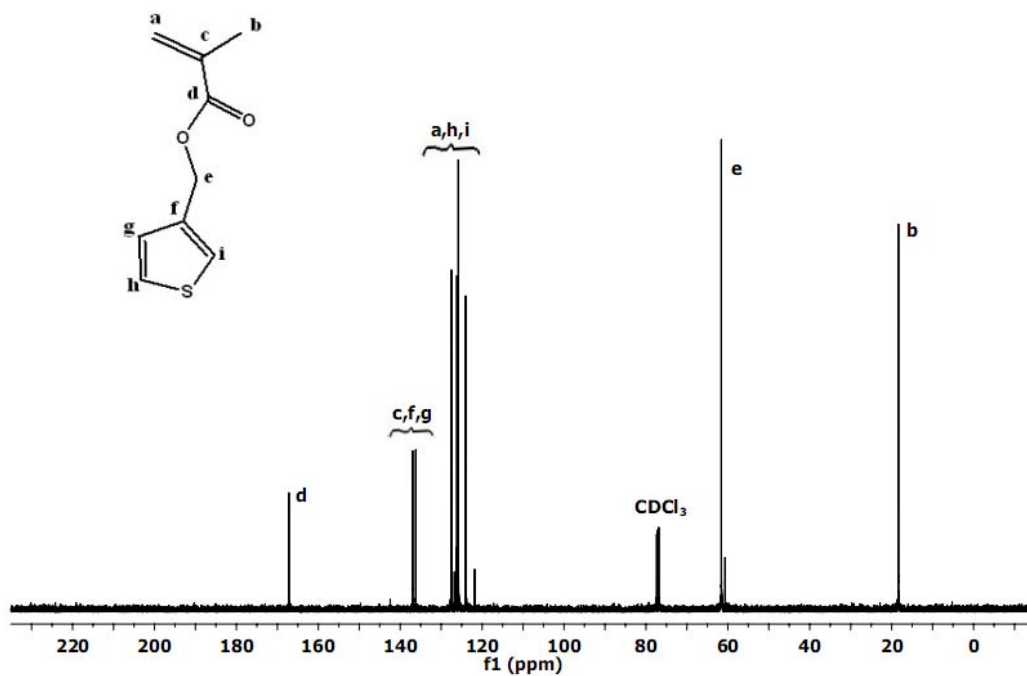
5. BULGULAR ve TARTIŞMA

5.1 Yalıtkan Kopolimerlerin Karakterizasyonu

Bu bölümde OFET’te yalıtkan malzeme olarak kullanılmak üzere sentezlenen kopolimerler ve bu polimerler için gerekli monomerin sentezi ve karakterizasyonu incelendi.

5.1.1 3-Metiltiyenil Metakrilat (3-MTM) Monomerinin Karakterizasyonu

Sentezlenen MTM, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektroskopileri ile karakterize edilmiştir. MTM monomerine ait $^1\text{H NMR}$ spektrumu Şekil 5.1.a’da görülmektedir. Th aromatik halkasında bulunan metin ($-\text{CH}-$) protonları (**d,e,f**) 7.1-7.34 ppm arasında rezonans olmuştur. Th halkasına komşu metilen (Th-CH_2-) protonları (**c**) 5.2 ppm’de, vinil grubunda bulunan CH_2 (**a**) 5.6 ve 6.2 ppm’de, CH_3 protonları (**b**) 2.0 ppm’de rezonans olmuştur. MTM monomerine ait $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu Şekil 5.1.b’de verilmiştir. Th aromatik halkasında bulunan karbonlar **h, g, f, i** ($-\text{CH}_2-$) sırasıyla 126,139,137,128 ppm’lerde rezonans olmuştur. Th halkasına komşu metilen karbonu **e** (Th-CH_2-) 61 ppm’de, C=O grubunda bulunan karbon **d** 168 ppm, vinil grubunda bulunan karbonlar **a, b, c** sırasıyla 125,19,136 ppm’de rezonans olmuştur. ^1H ve ^{13}C NMR verileri MTM sentezinin başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir.

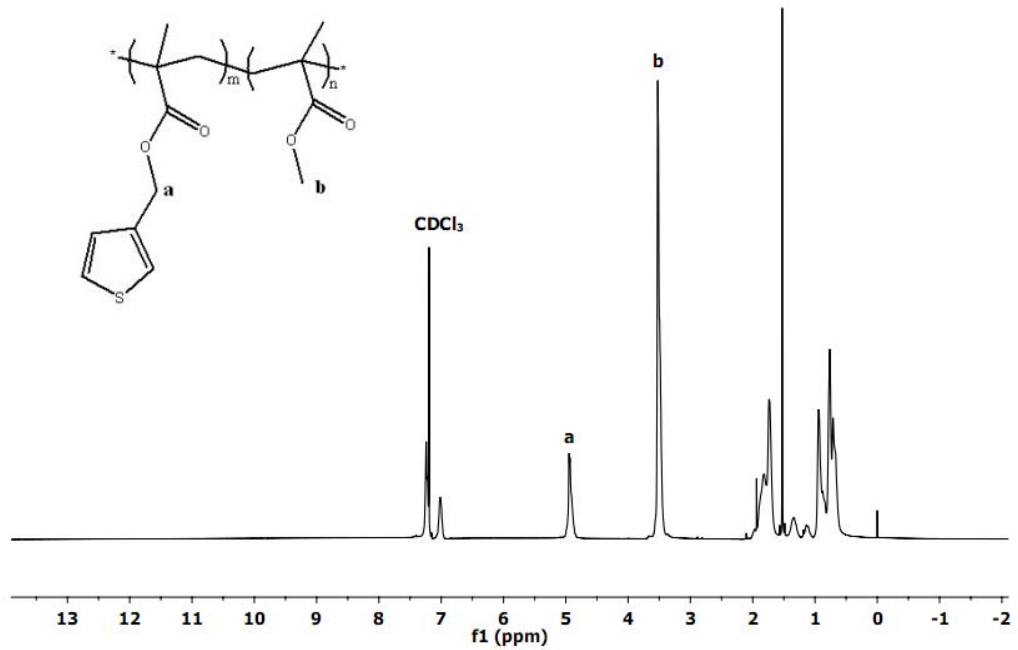
Şekil 5.1. a) 3-MTM'in ¹H-NMR spektrumuŞekil 5.1. b) 3-MTM'in ¹³C-NMR spektrumu

5.1.2 Poli (3-MTM-*ko*-MMA) Yalıtkan Kopolimerinin Karakterizasyonu

Serbest radikalik polimerizasyonu yöntemiyle sentezlenen Poli (3-MTM-*ko*-MMA) kopolimeri $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Şekil 5.2.'de Poli (3-MTM-*ko*-MMA) kopolimerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu görülmektedir. Polimer iskeletini oluşturan $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}$ protonları 0.6-1.9 ppm arasında rezonans olmuşlardır. Metil metakrilat monomerinin oksijenine bağlı metil grubuna ait protonlar (O- CH_3) (b) 3.52 ppm'de, tiyofen halkasına komşu metilen protonları (Th- CH_2) (a) 4.95 ppm'de rezonans olmuşlardır. 7.11-7.40 ppm arasında gözlenen pikler aromatik olan tiyofen halkasına ait protonlara ve dötrokloroformun dötörolanmadan kalan protonlarına aittir.

$^1\text{H-NMR}$ spektrumundan yararlanarak 3-MTM ve MMA monomerlerinden elde edilen P(MTM-*ko*-MMA) kopolimerinin başarıyla sentezlendiği görülmektedir. Ayrıca $^1\text{H-NMR}$ spektrumundaki 3-MTM monomerinden gelen 'a' ve MMA monomerinden gelen 'b' ile gösterilen piklerin integral değerlerinden faydalanarak monomerlerin, kopolimerdeki kompozisyon hesabı yapılmıştır. Bu hesaba göre kopolimerde %75 oranında MMA, %25 oranında 3-MTM monomerinden bulunmaktadır.

GPC sonuçlarına göre sentezlenen kopolimerin molekül ağırlığı (M_n) 68261 ve heterojenlik indeksi de 2.24'tür.



Şekil 5.2. Poli (3-MTM-*ko*-MMA) yalıtkan kopolimerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

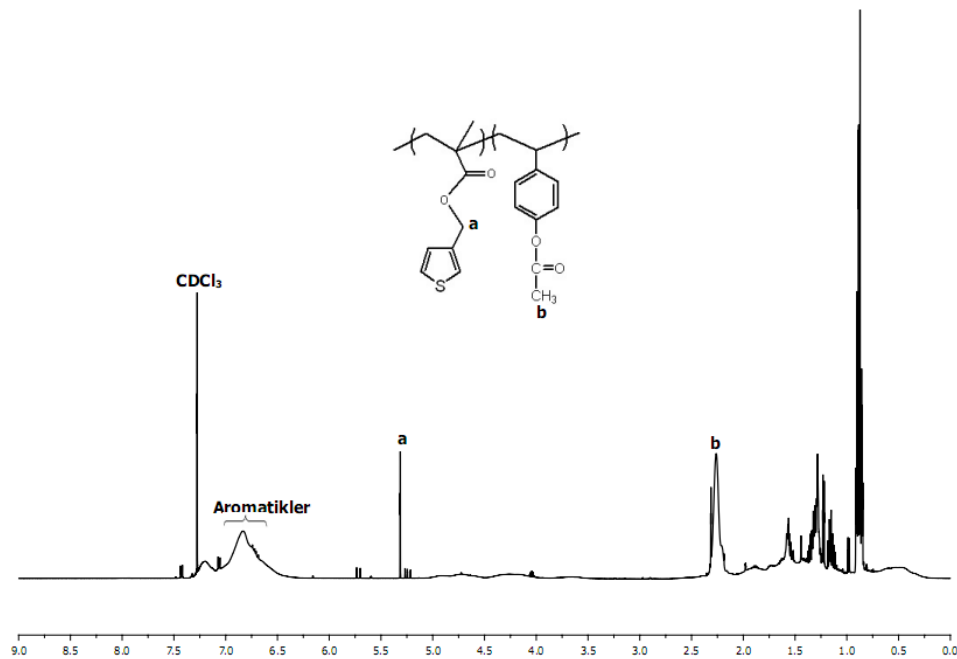
5.1.3 Poli (3-MTM-*ko*-4-AS) Yalıtkan Kopolimerinin Karakterizasyonu

Bölüm 5.2.1.'de elde edilen sonuçlardan yararlanılarak OFET'lerde yalıtkan tabakada olarak sıklıkla kullanılan bir diğer polimer olan Poli(4-hidroksi stiren)'in 3-MTM monomeriyle çeşitli oranlarda kopolimerleri hazırlandı ve karakterize edildi.

Bu amaçla ilk önce 4-vinilfenol ve 3-metiltiyenil metakrilat monomerlerinden yola çıkılarak serbest radikalik polimerizasyona göre kopolimerleştirilmesi denenmiş ancak polimerizasyon gözlenmemiştir. Bu sonucun literatürle uyumlu olduğu gözlenmiştir. Çünkü 4-vinifenol monomerinin serbest radikal polimerizasyonunu kontrol etmenin zor olduğu ve çok düşük molekül ağırlıkları elde edildiği literatürde rapor edilmiştir. Buna sebep olarak hidroksil gruplarının transfer ajanı olarak davranıp bir çeşit inhibitör gibi davranması gösterilmiştir. Tüm bunlar göz önünde bulundurulduğunda Poli(4-hidroksi stiren) polimerini elde edebilmek için farklı yöntemler denenmiştir. Bunlardan biri 4-vinilfenol monomeri yerine 4-asetoksi stiren monomerinden yola çıkılarak elde edilen polimerin zayıf bir bazla etkileştirerek

asetoksi grubunun hidroksil grubuna dönüştürülmesidir. Bu şekilde 4-asetoksi stiren ve 3-MTM monomerleri kullanılarak serbest radikalik polimerizasyona göre çeşitli besleme oranlarında P(3-MTM-*ko*-AS) kopolimerleri sentezlenmiştir. Sentezlenen polimerlerin ATR-IR ve $^1\text{H-NMR}$ analizleri yapılmış ve elde edilen spektrumlar Şekil 5.3. ve Şekil 5.4.'te verilmiştir.

Şekil 5.3.'te $^1\text{H-NMR}$ spektrumu verilen kopolimerin iskeletini oluşturan $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}$ protonları 0.8-2.01 ppm' de rezonans olmuşlardır. 2.26 ppm'de görülen kimyasal kayma asetoksi stirenin uç kısmındaki $\text{O}=\text{C}-\text{CH}_3$ **b** (metil) protonlarına, 5.31 ppm' de görülen kimyasal kayma metiltiyenil metakrilatın tiyofen halkasına bağlı $\text{Th}-\text{CH}_2$ (**a**) (metilen) protonlarına aittir. 6.5-7.5 ppm arasındaki geniş pikler tiyofen ve stiren aromatik halkalarındaki protonlara, 7.26 ppm' de gözlenen keskin pik ise döterokloroformun döterolanmadan kalmış protonlarına aittir.

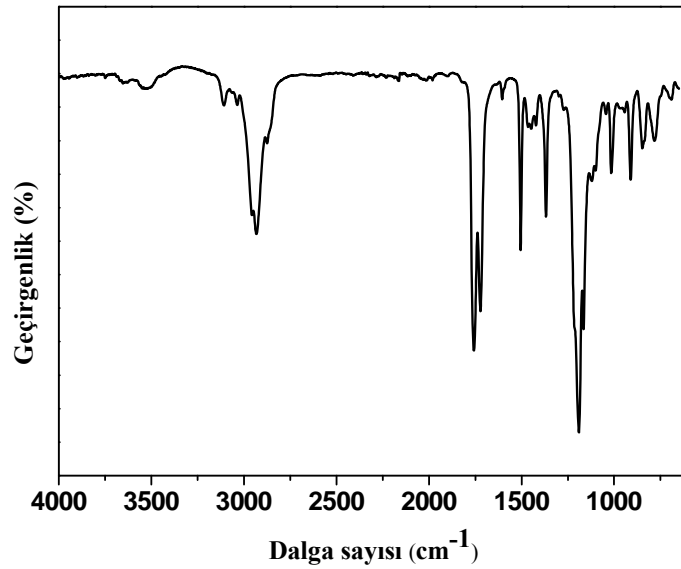


Şekil 5.3. Poli (3-MTM-*ko*-4-AS) kopolimerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Sentezlenen kopolimerin FT-IR spektrumu Şekil 5.4.'te verilmiştir. Bu spektrumda $2900-3000\text{ cm}^{-1}$ de görülen pik tiyofen ve stiren aromatik halkalarına ait

aromatik grupların (-CH) gerilme frekansına ait titreşimleridir. 1800 cm^{-1} de görülen keskin pik ise akrilat grubundaki ve asetoksi stirendeki karbonil grubunun (-C=O) gerilme frekansına denk gelmektedir. P(3-MTM-*ko*-AS) kopolimerine ait CO-O simetrik ve asimetrik gerilme frekansları için 1185 cm^{-1} de bir pik gözlenmektedir. Kopolimerdeki tiyofen halkasının α - ve β - hidrojenlerinin karakteristik düzlem dışı eğilme frekansları sırasıyla 781 cm^{-1} ve 858 cm^{-1} 'de gözlenmektedir.

$^1\text{H-NMR}$ ve ATR-IR spektrumlarından elde edilen bilgilere dayanarak P(3-MTM-*ko*-AS) kopolimerinin başarıyla sentezlendiği görülmüştür.

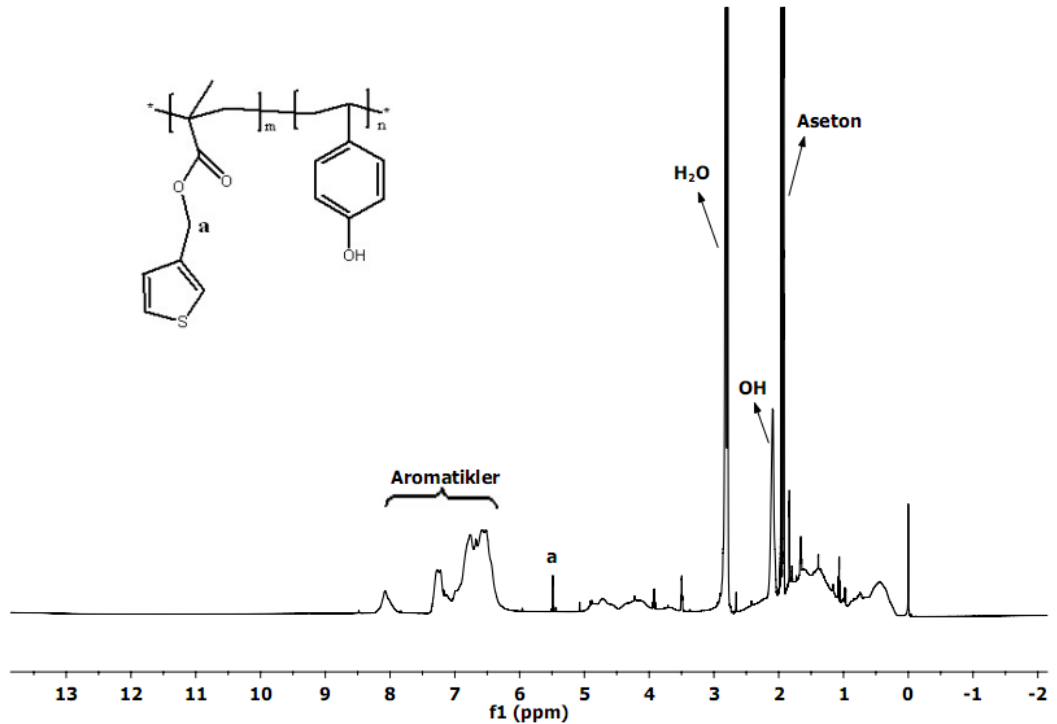


Şekil 5.4. Poli (3-MTM-*ko*-4-AS) ATR-IR spektrumu

5.1.4 Poli(3-MTM-*ko*-4-HS) Yalıtkan Kopolimerinin

Karakterizasyonu

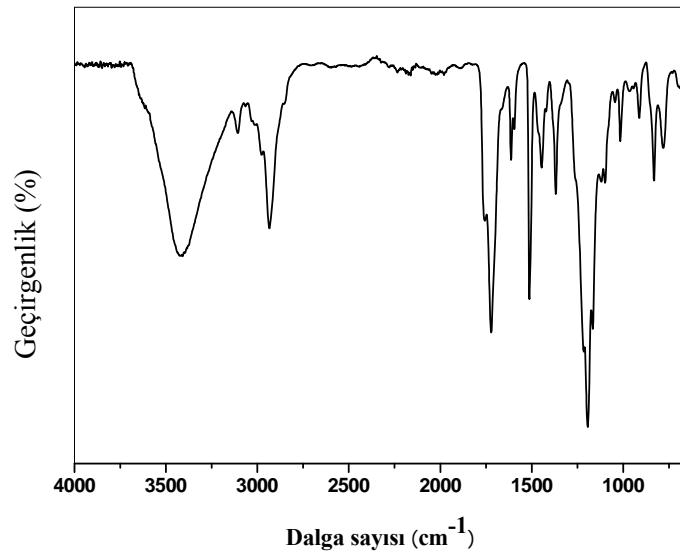
Yer değiştirme reaksiyonu sonucu oluşan –OH fonksiyonlu kopolimer ¹H-NMR spektroskopisiyle karakterize edilmiştir. –OH fonksiyonlu yeni kopolimerin ¹H-NMR spektrumu Şekil 5.5.'te verilmiştir. Spektruma göre 2.09 ppm de görülen kimyasal kayma 4-hidroksi stirenin –OH protonuna, 5.5 ppm de görülen kimyasal kayma tiyofen halkasına bağlı metilen –CH₂ (a) protonlarına aittir. Tiyofen ve stiren halkasının aromatik –CH pikleri ise 6.5-7.5 ppm arasında rezonans olmuşlardır. 2.89 ppm'de görülen kimyasal kayma dtero asetonun içerisinde az da olsa bulunabilecek olan suyun protonlarına, 1.92 ppm de görülen kimyasal kayma dtero asetonun drerolanmamış protonlarına, 0-2 ppm arasındaki geniş pikler polimer iskeletinde bulunan –CH₂ ve –CH protonlarına ait piklerdir.



Şekil 5.5. Poli(3-MTM-*ko*-4-HS) nin ¹H-NMR spektrumu

-OH grubu ile fonksiyonlandırılan kopolimerin ATR-IR spektrumu Şekil 5.6.'da verilmiştir. Bu spektruma göre 3500 cm^{-1} de görülen geniş pik polimerin yan grubundaki hidroksil (**-OH**) grubunun gerilme frekansına aittir. Bu pikin varlığı, asetoksi grubunun hidroksil grubuna dönüştüğünü açıkça göstermektedir. 2950 cm^{-1} 'de gözlenen pik alifatik ve aromatik **-CH** gruplarına ait gerilme titreşimleridir. 1800 cm^{-1} de gözlenen pik akrilat grubundaki karbonil grubuna (**-C=O**) ait titreşim pikidir. Kopolimerdeki tiyofen halkasının α - ve β - hidrojenlerinin karakteristik düzlem dışı eğilme frekansları sırasıyla 781 cm^{-1} ve 858 cm^{-1} 'de gözlenmektedir.

$^1\text{H-NMR}$ ve ATR-IR spektrumlarından elde edilen bilgilere dayanarak P(3-MTM-*ko*-AS) kopolimerinin başarıyla P(3-MTM-*ko*-HS) kopolimerine dönüştürüldüğü gözlenmiştir.



Şekil 5.6. Poli(3-MTM-*ko*-4-HS) nin ATR-IR spektrumu

Tablo 5.1. Yalıtkan kopolimerlerin molekül ağırlıkları

Polimerin Adı	Mn	Mw	PDI
POL-A-1	2769	4822	1.74
POL-A-2	2898	5941	2.05
POL-A-3	3896	7163	1.84
POL-A-4	3560	5517	1.55
POL-A-5	7421	18373	2.47

Yalıtkan kopolimerlerin molekül ağırlıklarına bakıldığında monomer miktarı arttıkça molekül ağırlığının da arttığı gözlenmiştir. Serbest radikalik polimerizasyon yönteminde kontrol olmadığından dolayı kopolimerlerin PDI değerlerinde bir düzenlilik yoktur.

Tablo 5.2. Yalıtkan Kopolimerlerdeki Monomer Yüzdeleri

Polimerin Adı	3-MTM Yüzdesi	HS Yüzdesi
POL-A-1	3.2	96.8
POL-A-2	2.4	97.6
POL-A-3	1.1	98.9
POL-A-4	1.4	98.6
POL-A-5	1.1	98.9

Yalıtkan kopolimerlerin monomer yüzdeleri ¹H-NMR spektrumlarındaki piklerin integrallerinden faydalanılarak bulundu ve Tablo 5.2.'deki oranlar bulundu. Bu sonuçlara bakılarak HS monomerinin polimerizasyona daha çok katıldığı sonucuna varıldı.

5.2 Yarı İletken Kopolimerlerin Karakterizasyonu

Bu bölümde OFET’te yarı iletken malzeme olarak kullanılmak üzere sentezlenen kopolimerler ve bu polimerler için gerekli monomerin sentezi ve karakterizasyonu incelendi.

5.2.1 4-(3-tiyenilmetoksi)ftalonitril Monomerinin Karakterizasyonu

OFET’lerde elde edilen mobilite değerlerini etkileyen en etkin tabaka aktif yarıiletken polimer tabakadır. Özellikle OFET’lerin mobilitesini arttırabilmek için tiyofen bazlı polimerlerin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Tiyofen bazlı siyan (–CN) yan grup taşıyan yarıiletken Poli(4-(3-tiyenilmetoksi)ftalonitril)-*ko*-3-hekziltiyofen) [P(TMf-*ko*-3HT)] kopolimeri elektron çekiciliği ve işlenebilirlik özelliklerinden dolayı OFET’lerde kullanılabilceği düşünülmüştür. Yarıiletken olarak kullanılmak istenen kopolimer için ilk önce monomeri olarak kullanılacak 4-(3-tiyenilmetoksi)ftalonitril monomeri sentezlendi. Sentezlenen monomerin karakterizasyonu ¹H-NMR, ATR-IR ve LC-MS spektroskopik yöntemleriyle yapıldı.

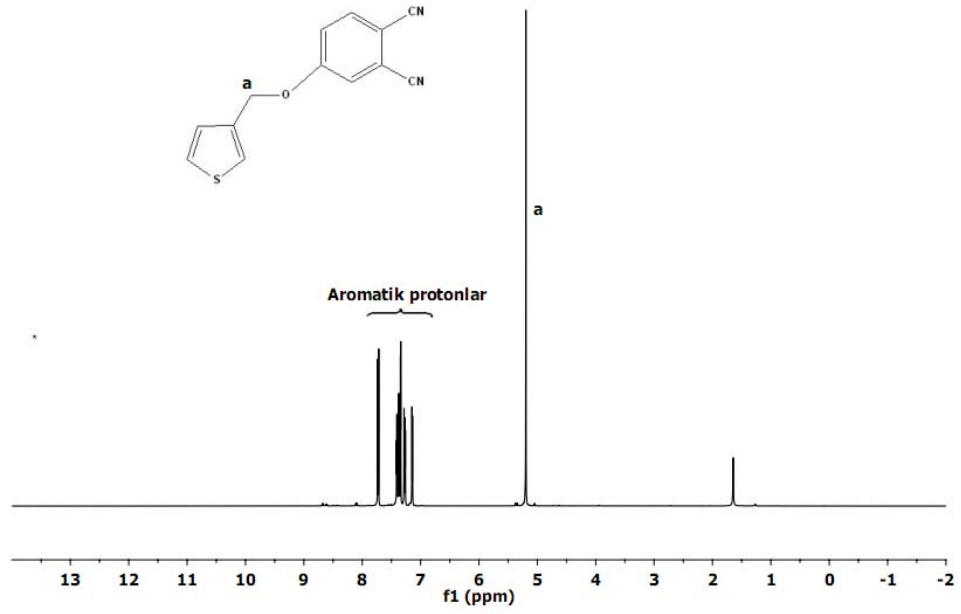
Monomerin ¹H-NMR spektrumu Şekil 5.7.’de verilmiştir. Bu spektruma göre 5.20 ppm’de gözlenen tekli pik tiyofen halkası ile oksijen arasında bulunan Th–CH₂–O (a) grubundaki metilen protonlarına aittir. 7.09-7.75 ppm arasında gözlenen çoklu pikler de tiyofen ve benzen halkasında bulunan aromatik protonlara aittir.

Monomerin ATR-IR spektrumu Şekil 5.8.’de verilmiştir. Bu spektruma göre 2225 cm⁻¹’de gözlenen şiddetli pik –C≡N bağına ait gerilme titreşimleridir. 2900-3100 cm⁻¹’de gözlenen pikler aromatik –C–H gerilmelerine ait titreşim pikleridir.

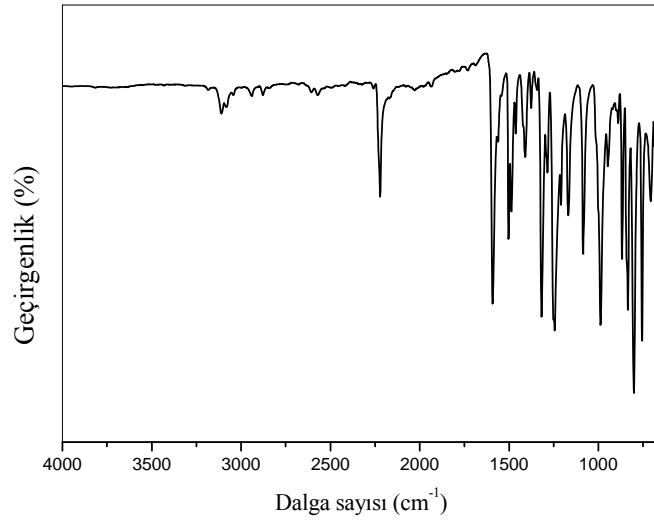
Sentezlenen monomerin LC-MS sonuçlarından molekül ağırlığı 240.23 olarak bulunmuştur.

Tüm bu analiz sonuçlarına göre TMF monomerinin başarıyla sentezlendiği görülmüştür.

Bu monomerin sentezi ortak bir çalışma kapsamında ‘Structural Chemistry’ dergisinde yayınlanmıştır.



Şekil 5.7. TMF monomerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



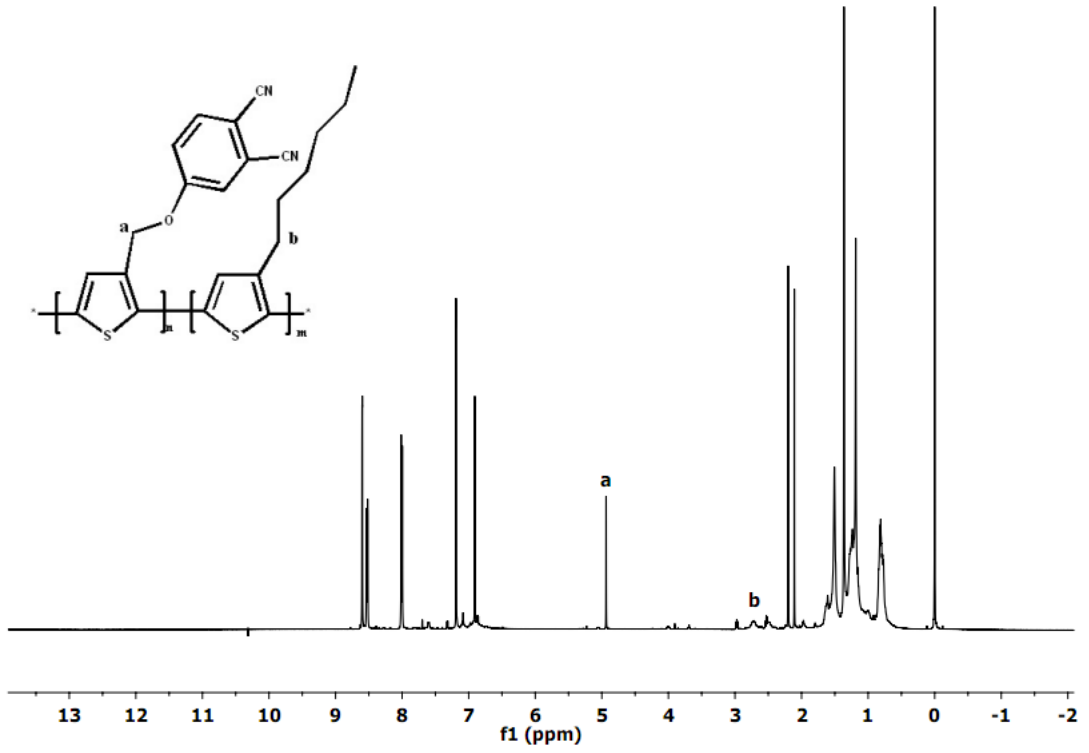
Şekil 5.8. TMF monomerinin ATR-IR spektrumu

5.2.2 P(TMf-ko-3HT) Kopolimerinin Karakterizasyonu

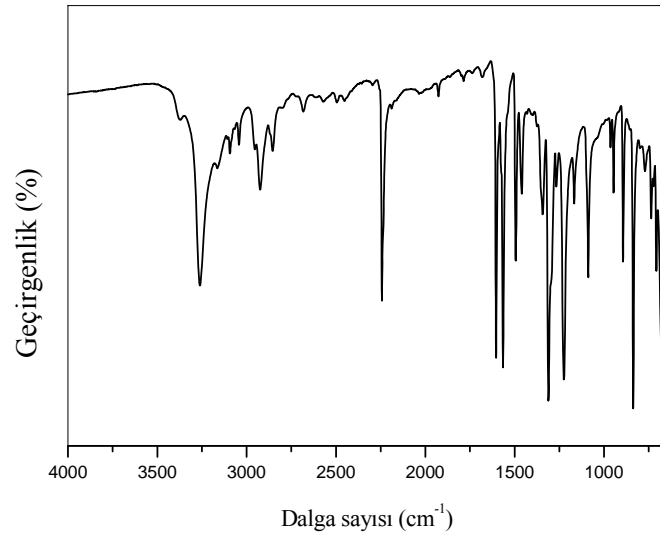
OFET'lerde yarı iletken tabaka olarak kullanılmak üzere 3-HT monomeri ile yan grubunda $-CN$ grubu bulunan bu tez çalışmasında sentezlenen tiyofen monomerinin $FeCl_3$ varlığında oksidatif polimerizasyon metoduna göre kopolimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen polimerlerden TMF ile hazırlanan Poli(TMf) homopolimeri organik çözücülerde çözünmemektedir. Kopolimerlerin çözünürlükleri incelendiğinde polimerde 3-HT oranı arttıkça çözünürlüğün arttığı gözlenmiştir. Bu durum çözünürlüğü arttıran Hekzil grubunun polimer zinciri üzerinde kompozisyonun artmasıyla açıklanabilir. Monomerlerin polimerdeki kompozisyonları, 1H -NMR spektrumlarındaki piklerin integral değerlerin hesaplanarak bulunmuştur.

Sentezlenen yarı iletken kopolimerin 1H -NMR spektrumu Şekil 5.9.'da verilmiştir. Spektruma göre 0.8-1.8 ppm'de gözlenen geniş pikler polimer iskeletindeki $-CH_2$ ve $-CH$ protonlarına ait piklerdir. 4,98 ppm'de gözlenen tekli pik tiyofen halkasına komşu Th- CH_2 -O (**a**) grubundaki metilen protonlarına aittir. 2.62 ppm'de gözlenen pik tiyofen halkasına komşu Th- CH_2 (**b**) grubundaki metilen protonlarına aittir. 6.91-8.60 ppm arasında gözlenen çoklu pikler ise tiyofen ve benzen aromatik halkalarındaki $-CH$ protonlarına ait piklerdir.

Sentezlenen yarı iletken kopolimerin ATR-IR spektrumu Şekil 5.10'da verilmiştir. Bu spektruma göre 3255 cm^{-1} 'de gözlenen pik tiyofen halkalarındaki aromatik $-CH$ gerilmelerine aittir. 2850 cm^{-1} ve 2916 cm^{-1} 'de gözlenen pikler 3-HT monomerindeki alifatik $-CH$ gruplarına ait gerilme titreşimleridir. 2246 cm^{-1} 'de gözlenen keskin pik ise TMF monomeri üzerinde bulunan nitril $-C\equiv N$ grubuna ait gerilme titreşimleridir.



Şekil 5.9. P(TMf-*ko*-3HT) kopolimerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Şekil 5.10. P(TMf-*ko*-3HT) kopolimerinin ATR-IR spektrumu

Tablo 5.3. Yarı İletken kopolimerlerin çözünürlük oranları

Polimerin Adı	Çözünen Kısım (%)	Çözünmeyen Kısım (%)	Dönüşüm (%)
POL-B-1	-	100	25
POL-B-2	-	100	52
POL-B-3	58	52	90
POL-B-4	60	40	90
POL-B-5	65	35	83
POL-B-6	73	27	91

Sentezlenen kopolimerlerin çözünürlük oranlarına bakıldığında TMF monomerinin homopolimeri olan POL-B-1'in ve 3-HT ile TMF monomerinin 1:1 mol oranında kullanıldığı kopolimer olan POL-B-2'nin çözünmediği gözlenmiştir. POL-B-3-POL-B-6 arasındaki kopolimerlere bakıldığında polimerdeki heksiltiyofen gruplarından dolayı bu monomerin miktarı arttıkça çözünürlüğün arttığı gözlenmiştir.

Tablo 5.4. Yarı İletken kopolimerlerin molekül ağırlıkları

Polimerin Adı	Mn	Mw	PDI
POL-B-1	-	-	-
POL-B-2	-	-	-
POL-B-3	4602	7829	1,70
POL-B-4	8943	30070	3,36
POL-B-5	5819	33499	5,75
POL-B-6	6354	11875	1,87

Sentezlenen kopolimerlerin molekül ağırlıklarına bakıldığında POL-B-1 ve POL-B-2 çözünmediği için GPC analizleri yapılamadı. Diğer kopolimerlerin molekül ağırlıklarına bakıldığında ise monomer miktarı arttıkça molekül ağırlığının da arttığı

gözlendi. PDI değerlerine bakıldığında ise polimerizasyonlar kontrollü bir şekilde yapılmadığı için bir düzenlilik yoktur.

Tablo 5.5. Yarı iletken kopolimerlerdeki Monomer Yüzdeleri

Polimerin Adı	TMF Yüzdesi	3-HT Yüzdesi
POL-B-1	-	-
POL-B-2	-	-
POL-B-3	13.3	86.6
POL-B-4	7.6	92.4
POL-B-5	3.2	96.8
POL-B-6	2.7	97.3

Yarı iletken kopolimerlerin monomer yüzdeleri ¹H-NMR spektrumlarındaki piklerin integrallerinden faydalanılarak bulundu ve Tablo 5.5'teki oranlar bulundu. Bu sonuçlara bakılarak 3-HT monomerinin polimerizasyona daha çok katıldığı sonucuna varıldı

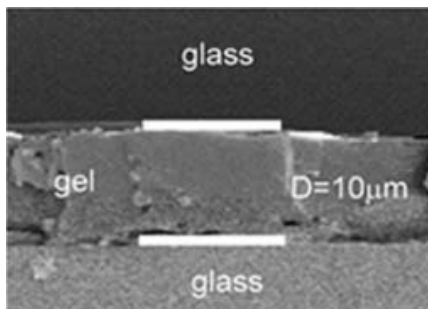
5.3 Yalıtkan Polimerlerin OFET Uygulamaları

5.3.1 Poli(Metil Metakrilat) (PMMA) Polimerinin Yeni OFET Dizaynıyla Kullanımı

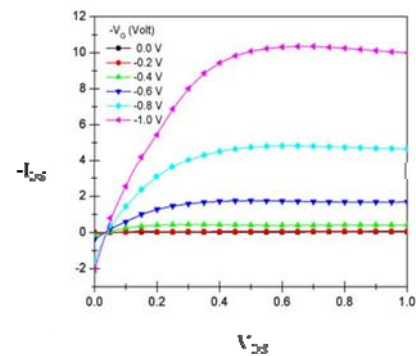
Transistörlerin yapımında yalıtkan tabaka olarak kullanılan polimerlerden biri Poli(metil metakrilat) (PMMA) tır. Bilindiği gibi, poli(metil metakrilat) (PMMA) teknolojik uygulama açısından polimerik malzemelerin en önemlilerinden bir tanesidir. Bu malzeme organik alan etkili transistörlerde gate malzeme olarak kullanılmaktadır. Yapılan çalışmalar PMMA'nın gate olarak SiO₂ den daha iyi elektriksel karakteristikler gösterdiği rapor edilmiştir ve ayrıca PMMA ile daha yüksek alan etkili mobiliteye ulaşılmıştır.

OFET'lerin dört şekilde dizayn edilebileceği önceki bölümlerde belirtilmişti. Bu çalışmada ticari olarak bulunan PMMA polimeri kullanılarak yeni bir OFET dizaynı uygulaması yapıldı. Bu yeni yöntem transistörün kaynak, savak ve kapı elektrotlarının cam yüzeylere kaplanması ve bu yüzeylerin yalıtkan polimer-jel yardımıyla birleştirilmesine dayanmaktadır. Bu şekilde üretilen OFET'ten elde edilen grafik aşağıdaki gibidir.

a)



b)



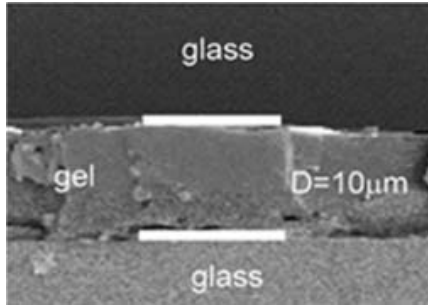
Şekil 5.11. a) Üretilen OFET'te jelin SEM görüntüsü b) PMMA ticari polimeriyle yeni OFET dizaynına göre oluşturulan OFET'in I-V grafiği

Bu şekilde hazırlanan OFET'ten elde edilen mobilite değeri $0.38 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 'dir. Bu cihaz çok düşük voltajlarda da çalışabilmektedir. Bu çalışma 'Microelectronic Engineering' dergisinde yayınlanmıştır.

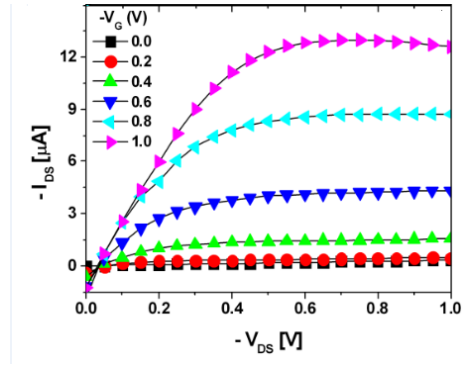
5.3.2 Poli (3-MTM-*ko*-MMA) Yalıtkan Kopolimerinin Transistörde Yalıtkan Tabaka Olarak Kullanılması

Organik alan etkili transistörlerde yalıtkan malzeme olarak yaygınlıkla kullanılan polimerlerden biri poli(metil metakrilat) tır. Yüksek dielektrik katsayısına sahip olması, kolaylıkla uygulanabilir olması ve ucuz olması, çok kullanılmasındaki en büyük etkenlerdir. OFET'lerdeki performansı etkileyen en önemli parametre yarı iletken tabaka ile yalıtkan tabaka arasındaki arayüze'dir. Arayüzeydeki yük transferi ne kadar iyi olursa OFET performansı da o kadar iyi olmaktadır. Bu noktadan yola çıkılarak yalıtkan tabaka ile yarı iletken tabakanın kimyasal olarak benzer taşıyıcı gruplar bulundurmasının ara yüzeydeki yük transferini kolaylaştıracağı ve OFET'te elde edilen mobilite değerini yükselteceği düşünülmüştür. Bu amaçla yarı iletken tabakada ticari olarak satın alınan Poli(3-hekziltiyofen) ve yalıtkan tabakada bu tez çalışmasında sentezlediğimiz P(MTM-*ko*-MMA) kopolimeri kullanılarak bir OFET üretilmiştir. 'Keithley 4200 semiconductor characterization' cihazıyla yapılan ölçümlerde Şekil 5.12.'deki tipik transistör grafiği elde edilmiştir. Bu grafikten yapılan hesaplamalara göre üretilen OFET'te $0.57 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ mobilite değeri elde edilmiştir. Ticari olarak satın alınan poli(metil metakrilat) ile hazırlanan OFET'te bu mobilite değeri $0.38 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 'dir.

a)



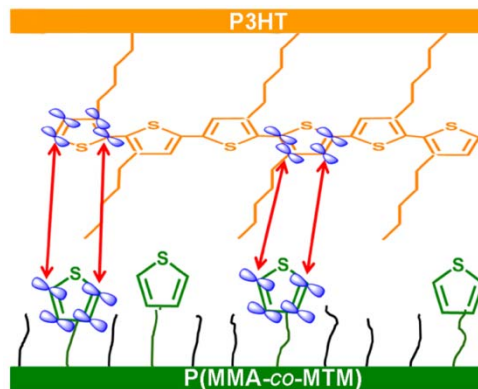
b)



Şekil 5.12. a) Üretilen OFET’te jelin SEM görüntüsü b) P(MTM-*ko*-MMA) kopolimerinin yalıtkan tabaka olarak kullanılmasıyla üretilen OFET karakteristiği

Elde edilen bu değerler sonucu sentezlenen kopolimerin OFET’te mobilite değerini 1.5 kat arttırdığı görülmüştür. Bu sonucu Şekil 5.13.’te gösterilen yarı iletken ve yalıtkan polimerlerin ikisinin de yapısında bulunan tiyofen halkaları arasındaki π - π etkileşimleriyle açıklamak mümkündür.

Bu sonuçlar ışığında OFET’te yarı iletken ve yalıtkan tabakanın birbirleriyle benzer kimsiyal yapıya sahip olmalarının mobilite değerini arttıracak sonuca varılmıştır. Bu çalışma ‘Thin Solid Films’ dergisine yayın olarak gönderilmiştir.



Şekil 5.13. Yarı iletken ve yalıtkan tabaka arasındaki π - π etkileşimleri

SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında ilk olarak ticari olarak bulunan PMMA polimeri yalıtkan tabaka olarak yeni bir OFET tasarımında denendi ve karakteristik OFET eğrisi elde edildi. Bu yapılan çalışma ‘Microelectronic Engineering’ dergisinde yayınlandı.

İkinci olarak literatürde bulunan ancak daha önce OFET’lerde kullanılmayan P(MTM-*ko*-MMA) kopolimeri sentezlendi ve karakterize edildi. Sentezlenen bu kopolimer ilk defa OFET’te yalıtkan tabaka olarak kullanıldı ve aynı şartlarda PMMA ile hazırlanan OFET’lere göre 1.5 kat yüksek mobilite değeri elde edildi. Bu çalışma ‘Thin Solid Films’ dergisine yollandı.

Üçüncü olarak P(MTM-*ko*-MMA) kopolimerinin OFET’te yalıtkan malzeme olarak kullanılmasından elde edilen sonuçlardan yola çıkarak literatürde bulunmayan yeni bir kopolimer olan P(MTM-*ko*-AS) sentezlendi. Bu kopolimer yan zincirinden –OH grubu ile fonksiyonlandırılarak P(MTM-*ko*-HS) kopolimerleri elde edildi ve karakterize edildi. Bu kopolimerlerin henüz OFET uygulaması yapılmadı.

Son olarak OFET’lerde yarı iletken tabaka olarak kullanılmak üzere literatürde bulunmayan P(TMf-*ko*-3HT) kopolimerleri sentezlendi ve karakterize edildi. Ancak bunun için önce literatürde bulunmayan TMF monomeri sentezlendi ve karakterize edildi. Bu monomerin sentezi ortak bir çalışma kapsamında ‘Structural Chemistry’ dergisinde yayınlandı. Sentezlenen kopolimerlerin henüz OFET uygulaması yapılmadı.

Ortak yürütülen çeşitli çalışmalar sonucunda iki adet uluslararası iki adet ulusal kongrede bu tezde yapılan çalışmalardan tebliğler sunuldu.

KAYNAKLAR

- [1] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, and A. J. Heeger, 1977, Chem. Commun. 578
- [2] C.W. Tang, 1986, Appl. Phys. Lett. 48, 183
- [3] C.W. Tang, S.A. van Slyke, 1987, Appl. Phys. Lett. 51, 913
- [4] Tsumura, K. Koezuka, T. Ando, 1986, App. Phys. Lett. 49, 1210
- [5] H. Yanagi, Y. Araki, T. Ohara, S. Hotta, M. Ichikawa, Y. Taniguchi, 2003, Adv. Funct. Mater. 13, 767
- [6] F.A. Yildirim, R.R. Schlieve, W. Bauhofer, R.M. Meixner, H. Goebel, W. Krautschneider, 2008, Organic Electronics 9, 70
- [7] M. Mas-Torrent, S. Masirek, P. Hadley, N. Crivillers, N.S. Oxtoby, P. Reuter, J. Veciana, C. Rovira, A. Tracz, 2008, Organic Electronics 9, 143
- [8] H. Han, Y. H. Kim, S. H. Lee, M. H. Choi, J. Jang, D. J. Choo, 2008, Organic Electronics 9, 1040
- [9] Kahng D. and Atala, MM, IRE-IEEE Solid-State Devices Research Conference, 1960, Pittsburgh, PA
- [10] Heeger J., Kivelsonv S., Schrieffer J.R., Su W. P., 1988, Rev Mod. Phys. 60, 781
- [11] F. Ebisawa, T. Kurokawa, and S. Nara., 1983, Journal of Applied Physics, 54, 3255
- [12]Tsumura, Koezuka H., Ando T., 1986, patent number 5,107,308
- [13] Facchetti, Yoon M. H., Marks T. J., 2005, Adv. Mater, 17, 1705
- [14] Kawase T., Shimoda T., Newsome C., Sirringhaus H., Friend R. H., 2003, Thin Solid Films, 438, 279
- [15] Singh Th. B., 2007, 346005 Organic transistors lecture , Linz Institute for organic solar cell, johannes Kepler Uninersity
- [16] Sze S. M., 2001, Semiconductor Devices, Physics and Technology, 2, 169-220
- [17] Singh Th. B. and Sariciftei N. S., 2006, Annu. Rev. Mater. Res. 2006, 36, 199-230
- [18] Sun Y., Lin Y., Zhu D., 2005, J. Mater. Chem, 15, 53
- [19] Saçak M., Polimer Kimyası,. Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi., Gazi Kitabevi Tic.Ltd.Şti., 2002

- [20] De Leeuw D. M., Simenon J. M. M., Brown A. R., Einerhand R. E. F., 1997, *Synth. Met.*, 87,53
- [21] Aleshin, A. N., 2004, *Appl. Phys. Lett.* 84, 26
- [22] F. Garnier, R. Hajlaoui, A. El Kassmi, G. Horowitz, L. Laigre, W. Porzio, M. Armanini, and F. Provasoli, 1998, *Chem. Mater.*, 10 (11), 3334
- [23] C. Goldmann, S. Haas, C. Krellner, K. P. Pernstich, D. J. Gundlach, and B. Batlogg, 2004, *J. Appl. Phys.* 96, 2080
- [24] Merlo J.A., Newman C.R., Gerlach C.P., Kelley T.W, Muires D.V., Fritz S.E., Toney M.F., Frisbie C.D., 2005, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 127
- [25] Gundlach, D. J., Lin, Y. Y., Jackson, T. N., Nelson, S. F., Schlom, D. G, 1997, *IEEE Electron Device Lett.*, 18, 87
- [26] Gundlach, D. J.; Nichols, J. A.; Zhou, L.; Jackson, T. N. *Appl. Phys. Lett.* 2002, 80, 2925.
- [27] Miao, Q.; Nguyen, T. Q.; Someya, T.; Blanchet, G. B.; Nuckolls, C., *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 10284
- [28] Fichou, D. *Handbook of Oligo- and Polythiophenes*; Wiley-VCH, New York, 1998
- [29] Fichou, D.; Horowitz, G.; Garnier, F. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A* 1992, 217, 193
- [30] Hajlaoui, R.; Horowitz, G.; Garnier, F.; Arce-Brouchet, A.; Laigre, L.; El, Kassmi, A.; Demanze, F.; Kouki, F. *Adv. Mater.* 1997, 9, 389
- [31] Fichou, D. *J. Mater. Chem.* 2000, 10, 571
- [32] Ostojica, P.; Maccagnani, P.; Gazzano, M.; Cavallini, M.; Kengne, J.C.; Kshirsagar, R.; Biscarini, F.; Melucci, M.; Zambianchi, M.; Barbarella, G. *Synth. Met.* 2004, 146, 243
- [33] Curtis, M. D.; Cao, J.; Kampf, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 4318
- [34] Hoshino, S.; Yoshida, M.; Uemura, S.; Kodzasa, T.; Takada, N.; Kamata, T.; Yase, K. *J. Appl. Phys.* 2004, 95, 5088
- [35] Li, W.; Katz, H. E.; Lovinger, A. J.; Laquindanum, J. G. *Chem. Mater.* 1999, 11, 458
- [36] Chwang, A. B.; Frisbie, C. D. *J. Appl. Phys.* 2001, 90, 1342
- [37] Meng, H.; Zheng, J.; Lovinger, A. J.; Wang, B. C.; Van Patten, P. G.; Bao, Z. *Chem. Mater.* 2003, 15, 1778
- [38] Merlo, J. A.; Newman, C. R.; Gerlach, C. P.; Kelley, T. W.; Muires, D. V.;

- Fritz, S. E.; Toney, M. F.; Frisbie, C. D. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 3997
- [39] Kunugi, Y.; Takimiya, K.; Yamane, K.; Yamashita, K.; Aso, Y.; Otsubo, T. *Chem. Mater.* 2003, 15,6
- [40] Takimiya, K.; Kunugi, Y.; Konda, Y.; Niihara, N.; Otsubo, T. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 5084
- [41] Bao, Z.; Lovinger, A. J.; Dodabalapur, A. *Appl. Phys. Lett.* 1996, 69, 3066
- [42] Naraso Nishida, J.; Ando, S.; Yamaguchi, J.; Itaka, K.; Koinuma, H.; Tada, H.; Tokito, S.; Yamashita, Y. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 10142
- [43] Newman, C. R.; Frisbie, C. D.; Silva Filho, D. A.; Bredas, J. L.; Ewbank, P. C.; Mann, K. R. *Chem. Mater.* 2004, 16, 4436
- [44] Laquindanum, J. G.; Katz, H. E.; Dodabalapur, A.; Lovinger, A. J., *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 11331
- [45] Kastner, J.; Paloheimo, J.; Kuzmany, H. *Springer Ser. Solid-State Sci.* 1993, 512 515
- [46] Katz, H. E.; Lovinger, A. J.; Johnson, J.; Kloc, C.; Slegrist, T.; Li, W.; Lin, Y. Y.; Dodabalapur, A. *Nature* 2000, 404, 478
- [47] Bao, Z.; Lovinger, A. J.; Brown, J. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 207
- [48] Demanze, F.; Yassar, A.; Fichou, D. *Synth. Met.* 1999, 101, 620
- [49] Yassar, A.; Demanze, F.; Jaafari, A.; El Idrissi, M.; Coupry, C. *Adv. Funct. Mater.* 2002, 12, 699
- [50] Facchetti, A.; Letizia, J.; Yoon, M. H.; Mushrush, M.; Katz, H. E.; Marks, T. J. *Chem. Mater.* 2004, 16, 4715
- [51] Facchetti, A.; Mushrush, M.; Katz, H. E.; Marks, T. J. *Adv. Mater.* 2003, 15, 33
- [52] Park, S. J.; Kuo, C. C.; Anthony, J. E.; Jackson, T. N. *Tech. Dig. Int. Electron Devices Meet.* 2006, 113
- [53] Herwig, P. T.; Mullen, K. *Adv. Mater.* 1999, 11, 480
- [54] Lukevics, E.; Arsenyan, P.; Pudova, O. *Heterocycles* 2003, 60, 663
- [55] Pisula, W.; Menon, A.; Stepputat, M.; Lieberwirth, I.; Kolb, U.; Tracz, A.; Sirringhaus, H.; Pakula, T.; Mullen, K. *Adv. Mater.* 2005, 17, 684
- [56] Katz, H. E.; Lovinger, A. J.; Johnson, J.; Kloc, C.; Slegrist, T.; Li, W.; Lin, Y. Y.; Dodabalapur, A. *Nature* 2000, 404, 478
- [57] Jean RONCALI *Chem Rev.*, 92, (1992), 711-738
- [58] Richard D. McCullough. *Adv. Mater.*, 2, (1998), 10
- [59] Wang, G. M., *J. Appl. Phys.* 93(10), 6137-6141, 2003

- [60] Sirringhaus, H., Nature 401 (6754) 685-688, 1999
- [61] McCulloch, I. et al, Chem. Mater. 17 (6) 1381-1385, 2005
- [62] M.H. Yoon, H. Yan, A. Facchetti, T.J. Marks, J. Am. Chem. Soc., 127, (2005), 10388
- [63] J. Veres, S. D. Ogier, G. Lloyd, D. de Leeuw, Chem. Mater., 16, (2004), 4543
- [64] Diploma Thesis at Linz Institute of Organic Solar Cells Frank P., (2007)
- [65] Peng X., Horowitz G., Fichou D., Garnier F., 1990, Appl. Phys. Lett., 57, 2013
Klauk H., Halik M., Zschieschang U., Schmid G., Radlik W., Weber W., 2002, J. Appl. Phys., 92, 5259
- [66] Veres J., Ogier S. D., Leeming S. W., Cupertino D. C., Khaffaf S. M., 2003, Adv. Funct. Mater., 13, 199
- [67] Chua L. L., Zaumseil J., Chang J. F., Ou E. C. W., Ho H., Sirringhaus H., Friend R. H., 2005, Nature 434, 194-199
- [68] Stadler P., 2006, Diploma Thesis at Linz Institute of Organic Solar Cells
- [69] R. L. Elsenbaumer, K. Y. Jen, R. Oboodi, Synth. Met., 24, 223, (1986)
- [70] M. Sato, S. Tanaka, K. Kaerigama, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1985) 713
- [71] F. Yilmaz, L. Chianga, Y. Guner, L. Toppare, Y. Yagci, Polymer, 45, 5765, (2004)
- [72] Dağışan Hacer, 2006, Yüksek Lisans Tezi
- [73] Akın Mustafa Emre, 2008, Yüksek Lisans Tezi

ÖZGEÇMİŞ

1987 yılında İstanbul'da doğan Büşra ŞENGEZ, ilk ve ortaöğrenimi İstanbul'da tamamladı. 2004 yılında Selçuk Üniversitesi Kimya Bölümü'nde lisans eğitimine başladı ve 2008 yılında mezun oldu. 2009 yılında, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Bölümü Organik Kimya anabilim dalında yüksek lisans çalışmalarına başladı. Yüksek lisans öğrenimi boyunca Doç. Dr. Faruk YILMAZ danışmanlığında polimer kimyasında çalışmalar yapmıştır.

EKLER

a) Tez Çalışmasından çıkan yayınlar

1. Yeni OFET dizaynıyla ilgili çalışma *Microelectronic Engineering* isimli dergide yayınlandı.
2. Yarı iletken kopolimer hazırlamak için sentezlenen tiyofen monomeri ile ilgili çalışma *Structural Chemistry* isimli dergide yayınlandı.
3. P(MTM-ko-MMA) kopolimerinin OFET’te yalıtkan malzeme olarak kullanılmasıyla ilgili çalışma *Thin Solid Films* dergisine yollandı.

b) Tez çalışması kapsamında, ulusal ve uluslar arası konferanslarda sunulan tebliğler

1. 3.Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi’inde ‘Poli(3-hekziltiyofen-ko-4-(3-tiyenilmetoksi)fitalonitril): Sentezi ve Dielektrik Ölçümleri’ başlıklı poster sunuldu.
2. 6. Uluslar arası Nanobilim ve Nanoteknoloji Konferansı’nda ‘A Novel Gel-Dielectric Material As Gate Insulator For Organic Field Effect Transistors’ başlıklı poster sunuldu.
3. 24. Ulusal Kimya Kongresi’nde ‘Tiyofen ve Hidroksil Yan Grupları İçeren Kopolimer Sentezi ve Karakterizasyonu’ başlıklı poster sunuldu.
4. Macro 2010: 43rd IUPAC World Polymer Congress isimli kongrede ‘A Novel Ofet Design Exploiting Dielectric Peculiarity and Compatibility of the Thiophene Based Gel at the Interface of the Device’ başlıklı poster sunuldu.



Accelerated Publication

A novel field effect transistor with dielectric polymer gel

Arif Kösemen^a, Sait Eren San^a, Mustafa Okutan^{a,*}, Zekeriya Doğruyol^b, Ahmet Demir^a, Yusuf Yerli^a, Büşra Şengez^c, Engin Başaran^a, Faruk Yılmaz^c^a Department of Physics, Gebze Institute of Technology, Kocaeli 41400, Turkey^b Department of Physics, Yıldız Technical University, Istanbul 34220, Turkey^c Department of Chemistry, Gebze Institute of Technology, Kocaeli 41400, Turkey

ARTICLE INFO

Article history:

Received 16 June 2010

Accepted 8 August 2010

Available online 12 August 2010

Keywords:

OFET

Polymer gel

Mobility

Dielectric

ABSTRACT

A novel organic-field effect transistor (OFET) has been fabricated. This device is original in the sense that it can be produced in ambient conditions with facile and cost-effective methods. Experimental results surprisingly revealed a high mobility value at the order of $0.38 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, and the gate voltage is also found to be lower than 1 V. The device exhibited excellent transistor characteristics at low voltages. Threshold voltage is around 0.26 V with 10^3 on/off ratio. The device design is based on high effective capacitance value of a polymer gel, 1 μF , which is sandwiched between glass substrates on which source and drain electrodes were constructed.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Organic materials are drawing increasing attention in recent years in many electronic applications such as organic-field effect transistors (OFETs) [1], organic light emitting diodes (OLEDs) [2], various sensor applications [3], and electro-chromic devices (ECDs) [4]. Because of the fact that there are great improvements in the performance of OFETs, polymer electronics have gained some commercial perspective as well [5]. Compared to silicon based field effect transistors, OFETs have many advantages. Some of their major advantages are: cost-effective production, variety of novel applications and usability on flexible surfaces [6,7]. In fact, organic thin film electronics is a rapidly emerging technology and organic thin film transistors are first real concrete samples in this field [8]. In OFETs, one of the most preferred p-type polymer is P3HT (poly(3-hexylthiophene)) and the highest mobility (μ) value recorded so far is $0.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ by using regioregular poly(3-hexylthiophene) (rr-P3HT) [9]. At the same time rr-P3HT based OFETs has high on/off current ratio ($I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$) values. The parameters of rr-P3HT transistors are found to be dependent on film fabrication methods, type of the gate insulator and the chemical/physical properties of the solvents used in the preparation of film plates [10,11]. Most of the reported work is on the SiO_2 based traditional bottom gate transistors. OFETs fabricated by using a variety of gate materials on glass substrates are also extensively studied [12]. However, relatively high operating voltages were re-

ported in all these studies. Low operation voltages, high field-effect mobility and wide On/Off ratio properties are required so that OFETs could be proposed as a promising circuit components. The properties of the gate insulator are as important as the semiconductor component for controlling the transistor parameters indeed [14]. Yunesko Jang and co-workers reported remarkable results by using PVA (polyvinyl alcohol) as the gate electrode and pentacene as the semiconductor [13]; the operation voltages were lower than -2 V . They emphasize that the surface roughness of insulator is an important parameter for the OFET operation, Tsung-Syun Huan and co-workers studied poly(methyl methacrylate) (PMMA) as the gate insulator [14] but the device had a high operation voltage. High on/off ratio and low operation voltage devices were also built by using gate insulators with high capacitances [15,16]. It is also known that, as long as electrolytes are insulating for electrons and holes, specific capacitance goes over $10 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ that provides low operation voltage and high on-current [17–19]. Recently, Frisbie and co-workers fabricated a device by using high capacity ion-gel gate dielectric [20], but the device has exhibited low interface adhesion between the ion gel and the semiconductor. Unyong Jeong and his co-workers have recently published the work that they produced and OFET by using polyelectrolyte gel on flexible polymer substrate [21].

In the scope of our work, we have designed an efficient and simple novel OFET assembly by the employment of a gel between glass substrates as shown in Fig. 1. Usage of this gel was inspired from one of our previous works devoted to electro-chromic devices [22]. P3HT solution-processed OFET prepared in ambient conditions yielded a low operating voltage and high mobility.

* Corresponding author. Tel.: +90 262 605 13 22.

E-mail address: mokutan@gyte.edu.tr (M. Okutan).

Synthesis, molecular conformation, vibrational, electronic transition, and chemical shift assignments of 4-(thiophene-3-ylmethoxy)phthalonitrile: a combined experimental and theoretical analysis

Ali Coruh · Faruk Yilmaz · Busra Sengez ·
Mustafa Kurt · Mehmet Cinar · Mehmet Karabacak

Received: 3 July 2010 / Accepted: 10 November 2010 / Published online: 24 November 2010
© Springer Science+Business Media, LLC 2010

Abstract This work presents the synthesis and characterization of a novel compound, 4-(thiophene-3-ylmethoxy)phthalonitrile (TMP). The spectroscopic properties of the compound were examined by FT-IR, FT-Raman, NMR, and UV techniques. FT-IR and FT-Raman spectra in solid state were observed in the region $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ and $3500\text{--}50\text{ cm}^{-1}$, respectively. The ^1H and ^{13}C NMR spectra were recorded in CDCl_3 solution. The UV absorption spectrum of the compound that dissolved in THF was recorded in the range of 200–800 nm. The structural and spectroscopic data of the molecule in the ground state were calculated using density functional theory (DFT) employing B3LYP exchange correlation and the 6-311++G(d,p) basis set. The vibrational wavenumbers were calculated and scaled values were compared with experimental FT-IR and FT-Raman spectra. The complete assignments were performed on the basis of the experimental results and total energy distribution (TED) of the vibrational modes, calculated with scaled quantum mechanics (SQM) method.

Isotropic chemical shifts (^{13}C NMR and ^1H NMR) were calculated using the gauge-invariant atomic orbital (GIAO) method. A study on the electronic properties, such as HOMO and LUMO energies, were performed by time-dependent DFT (TD-DFT) approach. The HOMO and LUMO analyses have been used to elucidate information regarding charge transfer within the molecule. Comparison of the calculated frequencies, NMR chemical shifts, absorption wavelengths with the experimental values revealed that DFT method produces good results.

Keywords 4-(Thiophene-3-ylmethoxy)phthalonitrile · FT-IR, FT-Raman, ^{13}C and ^1H NMR, UV spectra · HOMO and LUMO · DFT

Introduction

Thiophene is one of the important biomolecules [1–3]. It is a heterocyclic aromatic compound and consists of a flat five-membered ring. As thiophene has a rich synthetic flexibility, it can be substituted at the 3- and 4-position. The thiophene ring, with substitution at the 3-position, can be employed in polymerization [4, 5]. Linking of thiophene rings through 2, 5 positions forms polythiophenes (PThs) and they become conductive material upon oxidation.

The structure of thiophene was thoroughly studied theoretically, as well as, experimentally in the gas phase, liquid, and solid state [6–9]. It was studied even as early as 1965 by Rico et al. [10] and the assignments of the fundamental modes were proposed. Later Klots et al. [8] made a detailed vibrational analysis of furan, pyrrole, and thiophene in vapor phase and obtained a complete set of vibrational wavenumbers of the fundamental modes of thiophene. Vibrational study of thiophene and its solvation

A. Coruh
Department of Physics, Sakarya University,
54100 Sakarya, Turkey

F. Yilmaz · B. Sengez
Department of Chemistry, Gebze Institute of Technology,
41400 Kocaeli, Turkey

M. Cinar · M. Karabacak (✉)
Department of Physics, Afyon Kocatepe University,
03040, Afyonkarahisar, Turkey
e-mail: karabacak@aku.edu.tr

M. Kurt
Department of Physics, Ahi Evran University,
40100 Kırşehir, Turkey

A Novel OFET Design Exploiting Dielectric Peculiarity and Compatibility of the Thiophene Based Gel at the Interface of the Device

Büşra Şengez^b, Zekeriya Doğruyol^{a,c*}, Faruk Yılmaz^{b**}, Sait Eren San^c,

Ahmet Demir^c, Arif Kösemen^c, Mustafa Okutan^c

^aDepartment of Physics, Yıldız Technical University, Istanbul, 34220, Turkey

^bDepartment of Chemistry, Gebze Institute of Technology, Kocaeli, 41400, Turkey

^cDepartment of Physics, Gebze Institute of Technology, Kocaeli, 41400, Turkey

A B S T R A C T

The performances of non-ionic-gel-gated poly(3-hexylthiophene) [P3HT] transistors were investigated by using poly(methyl methacrylate) [PMMA] and poly(3-methylthienyl methacrylate-*co*- methyl methacrylate) [P(MMA-*co*-MTM)] alternatively in the gel of a novel organic field effect transistors (OFETs) assembly. Our results are quite remarkable and open a new approach to obtain high mobility and low operating voltage. This new fabrication process, namely the sandwich model with a non-ionic-gel-dielectric material has been improved by using an compatible copolymer at the interface of the active and dielectric layers. The gel material proposed by our group, included thiophene-based copolymer, has been found to enhance the mobility of the device for almost two times and decreases the working and threshold voltages slightly as well.

Keywords: non-ionic-gel-OFET, thiophene-based insulator, interface effects

* Corresponding author. Tel.: +90 212 383 4153; fax: +90 212 383 4134

** Corresponding author. Tel.: +90 262 605 3107; fax: +90 262 605 3101

E-mail addresses: dogruyolz@gmail.com (Z. Doğruyol), fyilmaz@gyte.edu.tr (F. Yılmaz).



A NOVEL GEL-DIELECTRIC MATERIAL AS GATE INSULATOR FOR ORGANIC FIELD EFFECT TRANSISTORS



Zekeriya Doğruvol^{1*}, Bişra Őengez², Ahmet Demir³, Mustafa Okutan³, Sait Eren San³, Engin Bařaran⁴, Faruk Yılmaz²

¹Department of Physics, Yıldız Technical University, İstanbul 34220, Turkey
²Department of Chemistry, Gebze Institute of Technology, Kocaeli 41400, Turkey
³Department of Physics, Gebze Institute of Technology, Kocaeli 41400, Turkey
⁴Department of Physics, Marmara University, İstanbul, 34722, Turkey

ABSTRACT

The performances of non-ionic-gel-gated poly(3-hexylthiophene) [P3HT] transistors were investigated by using poly(methyl methacrylate) [PMMA] and poly(3-methylthienyl methacrylate-co-methyl methacrylate) [PMMA-co-MTM] alternatively in the gel of a novel organic field effect transistors (OFETs) assembly. Our results are quite remarkable and open a new approach to obtain high mobility and low operating voltage. This new fabrication process, namely the sandwich model with a non-ionic-gel-dielectric material has been improved by using a compatible copolymer at the interface of the active and dielectric layers. The gel material proposed by our group, included thiophene-based copolymer, has been found to enhance the mobility of the device for almost two times and decreases the working and threshold voltages slightly as well.

INTRODUCTION

OFET is a three terminal device whose characteristics can be modulated by the electrical field. It is composed of organic conjugated molecules as active channels, inorganic or polymer insulators as dielectric layer and metals as electrodes. OFETs have drawn more and more attention because of their low cost, flexibility, as well as the capability for large area preparation. In the past decade, many novel organic semiconductors were synthesized and device performances were significantly improved. With the advanced OFETs, the interface between semiconductor and dielectrics has received much attention due to its dramatic effects on the morphology and charge-transport of organic semiconductors in OFETs. It is common knowledge that the field-effect conduction occurs in a narrow region of the active material at the interface with the dielectric layer [1]. Therefore, a careful control of the physical and chemical characteristics of this interface is crucial to improve the performance of OFET devices. The use of organic polymers such as PMMA has generally resulted in higher mobilities and better device reliability compared to the highly process dependent SiO₂ [2]. Poly(MMA-co-MTM) was synthesized as reported in reference [3] is appropriate with when used in OFETs based on poly(3-hexylthiophene) (P3HT). Our gel is not proton conductive and it contains Propylene carbonate (PC), whose dielectric constant is really high (64.92 at 25 °C) [4]. This material is penetrating the PMMA molecules and brings about the adhesive gel property. The aim of this work is to realize sandwich-processed OFETs operating at low supply voltages and so, enhance the field effect mobility with use appropriate gel copolymer gate dielectric for future organic circuit applications. In this work, we especially compared with PMMA and poly(MMA-co-MTM) dielectrics in P3HT-OFET applications.

Synthesis

3-Methylthienyl methacrylate (MTM) and P(MMA-co-MTM) were synthesized as reported respectively in references [5,6]. The details of polymerization conditions and characteristics of the copolymer are given in Table 1. The composition of the copolymer was estimated from ¹H-NMR data by using the ratio of the peak intensities at 4.94 ppm (Th-CH₂-O) to that appearing at 3.52 ppm (COOCH₃) as given in Fig. 1.

Table 1. Chemical properties of P(MMA-co-MTM) such as polymerization efficiency, molecular weight (M_n) and polydispersity (PDI).

	Molar ratio (MMA / MTM)	Components ratio ^a (MMA / MTM) [%]	Efficiency ^b [%]	M _n ^c [g/mol]	PDI ^d
P(MMA-co-MTM)	3/1	74/26	49.7	68261	2.24

[Abb1] Monomers = 1.00; time = 3 hours, temperature = 65 °C.
^a Obtained from ¹H-NMR spectroscopy.
^b Overall monomer conversion.
^c Determined by GPC based on PMMA standards.

Characterization of copolymer and gel

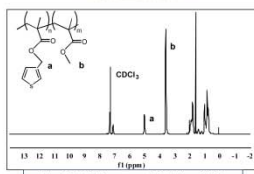


Fig. 1. ¹H-NMR spectrum of P(MMA-co-MTM)

The capacitors of polymer gel were constructed to investigate the impedance peculiarity of the gel materials. Polymer gel for OFET device based on PMMA or P(MMA-co-MTM) was plasticized by PC. A high vapor pressure solvent, ACN, was used to dissolve the PMMA or P(MMA-co-MTM) (Fig. 3). Then, PC was added to the solution used for plasticization. The solution was heated at 150 °C for half an hour and resulted in the gel like mixture by evaporation of ACN (bp: 82 °C).

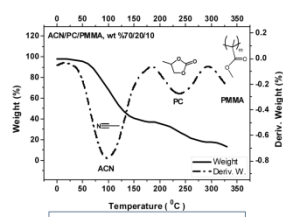


Fig. 2. TGA thermogram of gel-PMMA/PC

Polymeric gels showed no decomposition at 150 °C as clearly seen in TGA thermogram in Fig. 2. The TGA thermogram for the PMMA/PC showed double weight loss patterns at about 100 and 180 °C. The first weight loss might be due to the removal of the solvent from the matrix, whereas the second weight loss can be attributed to the volatility of PC existing in the matrix. Less than 40% of the sample remained after 180 °C.

EXPERIMENTAL

In order to measure the capacitance of the polymeric gels, a device shown in Fig. 5 was constructed. Firstly, rectangular shaped-glass substrates (1x2.5 cm) were washed in ultrasonic bath in acetone, ethanol and distilled water in that order for 15 min. Secondly, Ag layer was deposited on the glass substrates by evaporation of Ag under 10⁻⁶ mb pressure in 50 mm thickness. The thickness of Ag layer was measured by Ellipsometry. Finally, the device was built by arranging two glass substrates facing each other separated by polymeric gels. The thickness of the gel-insulator layers was found to be 10 μm in Fig. 5. Capacitance measurements were performed by impedance analyzer HP 4194. As for the construction of OFET device, after cleaning of the glass substrates Ag electrodes were deposited on one of the glass substrates as a source-drain while the other glass substrate was prepared as gate electrode with channel length (L) and width (W) values: L= 65 μm and W= 4 mm. Both electrode coating were performed under 10⁻⁶ mb pressure. Then, the organic semiconductor, P3HT, film was coated from a 5 mg/ml solution in DCM passed through poly(tetrafluoroethylene) (PTFE) filters (0.2 μm) at 1500 rpm. Finally, the freshly prepared polymeric gel was spread over the gate electrode and assembly was sandwiched with the P3HT coated source-drain. The thickness of P3HT layer was found to be 50 nm (by Ellipsometry). Non-ionic-gel-gated-P3HT-OFETs were dried for 24 h at room temperature in the glove box. The construction of the OFET device is depicted in Fig. 4.

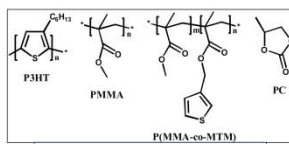


Fig. 3. Chemical structures of the polymers used.

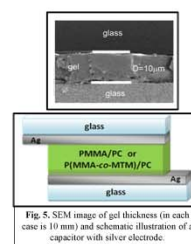


Fig. 5. SEM image of gel thickness (in each case is 10 μm) and schematic illustration of a capacitor with silver electrodes.

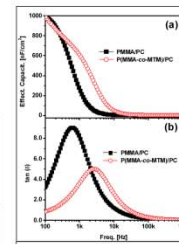


Fig. 6. (a) The effective capacitance per area and (b) the *I*(*f*) versus frequency for polymeric gel capacitors

OFET SCHEME

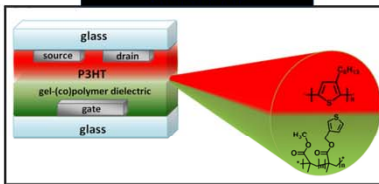


Fig. 4. Schematic illustration of device structure of P3HT-OFET with non-ionic-gel as a gate insulator

RESULTS

- The device which was prepared by a side chain thiophene based-dielectric gel copolymer showed a higher field-effect mobility and lower threshold voltage. This result could be attributed to the compatibility that comes from the similarity between the chemical structures of semiconductor and dielectric layers due to π-π interactions caused by intermolecular overlapping of p orbitals in aromatic thiophene groups existing in both layers (Fig. 8).
- Existence of the thiophene groups in semiconductor and dielectric layers provides better interfacial properties, which may result in a combination of a number of effects such as changes in surface energy, surface roughness, molecular orientation, and the neutralization of surface defects. We can also indicate the low operating voltages of both of the devices as another noteworthy observation.
- The device which was prepared with poly(MMA-co-MTM) has a field-effect mobility of 0.57 cm²/Vs, a threshold voltage of -0.20 V, on/off current ratio of 10³ and the device prepared with PMMA has a field-effect mobility of 0.38 cm²/Vs, a threshold voltage of -0.26 V and on/off current ratio of 10⁴ (Fig. 7).

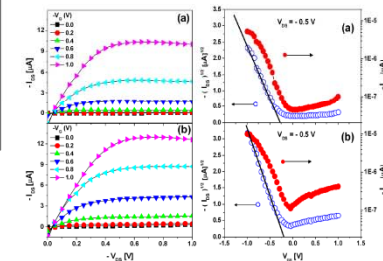


Fig. 7. Output and transfer characteristics of both P3HT-OFETs with (a) gel-PMMA/PC, (b) gel-PMMA-co-MTM/PC with W= 4 mm, L= 65 μm, V_{DS}= -0.5 V, gate capacitance C_i= 1 μF/cm² (Fig. 6).

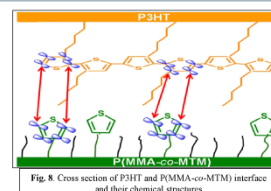


Fig. 8. Cross section of P3HT and P(MMA-co-MTM) interface and their chemical structures

REFERENCES

[1] W. Weipjing, X. Wei, H. Wenping, L. Yunqi, Z. Daoben, *Front. Chem. China*, 4 (2006) 357.
 [2] C.D. Dimitrakopoulos, B. K. Furman, T. Graham, S. Hegde, S. Purushothaman, *Synth. Met.*, 92 (1998) 47.
 [3] H.B. Yıldız, S. Kiralp, L. Toppare, F. Yılmaz, Y. Yağcı, K. İto, T. Senyo, *Polymer Bulletin*, 53 (2005) 193.
 [4] P. and I. Richard, E. Theodorou, *The Journal of Physical Chemistry*, 76 (1972) 2892.
 [5] A. Cirpan, S. Alkan, L. Toppare, Y. Hepuzer, Y. Yağcı, *Journal of Polymer Science Polymer Chemistry*, 40 (2002) 4131.
 [6] O. Gumaydin, F. Yılmaz, *Polymer Journal*, 39 (2007) 579.

A NOVEL OFET DESIGN EXPLOITING DIELECTRIC PECULIARITY and COMPATIBILITY of the THIOPHENE BASED GEL at the INTERFACE of the DEVICE



Z. Doğruyol^{1,3}, B. Şengez², A. Demir³, S. E. San³, F. Yılmaz², M. Okutan³, E. Başaran⁴

¹Department of Physics, Yıldız Technical University, İstanbul 34220, Turkey
²Department of Chemistry, Gebze Institute of Technology, Kocaeli 41400, Turkey
³Department of Physics, Gebze Institute of Technology, Kocaeli 41400, Turkey
⁴Department of Physics, Marmara University, İstanbul, 34722, Turkey



ABSTRACT

The performances of non-ionic-gel-gated poly(3-hexylthiophene) (P3HT) transistors were investigated by using poly(methyl methacrylate) (PMMA) and poly(3-methylthienyl) methacrylate-co-methyl methacrylate (P(MMA-co-MTM)) alternately in the gel of a novel organic field effect transistors (OFETs) assembly. Our results are quite remarkable and open a new approach to obtain high mobility and low operating voltage. This new fabrication process, namely the sandwich model with a non-ionic-gel-dielectric material has been improved by using a compatible copolymer at the interface of the active and dielectric layers. The gel material proposed by our group, included thiophene-based copolymer, has been found to enhance the mobility of the device for almost two times and decreases the working and threshold voltages slightly as well.

Synthesis

3-Methylthienyl methacrylate (MTM) and P(MMA-co-MTM) were synthesized as reported respectively in references [5a,b]. The details of polymerization conditions and characteristics of the copolymer are given in Table I. The composition of the polymer was estimated from ¹H-NMR data by using the ratio of the peak intensities at 4.94 ppm (TH-CH₂O) to that appearing at 3.52 ppm (COOC₂H₅) as given in Fig. 1.

Table I. Chemical properties of P(MMA-co-MTM) such as polymerization efficiency, molecular weight (M_n) and polydispersity (PDI).

Molar ratio (MMA/MTM)	Components ratio (MMA/MTM) [%]	Efficiency [%]	M _n [g/mol]	PDI	
P(MMA-co-MTM)	3/1	74/26	49.7	68260	2.24

¹H-NMR: Me₂SO-*d*₆ (40 °C) → low, Acetonitrile (45 °C). Chemical shift: δ: 7.826 ppm (aromatic), 6.95 ppm (aromatic), 6.92 ppm (aromatic), 6.88 ppm (aromatic), 6.84 ppm (aromatic), 6.80 ppm (aromatic), 6.76 ppm (aromatic), 6.72 ppm (aromatic), 6.68 ppm (aromatic), 6.64 ppm (aromatic), 6.60 ppm (aromatic), 6.56 ppm (aromatic), 6.52 ppm (aromatic), 6.48 ppm (aromatic), 6.44 ppm (aromatic), 6.40 ppm (aromatic), 6.36 ppm (aromatic), 6.32 ppm (aromatic), 6.28 ppm (aromatic), 6.24 ppm (aromatic), 6.20 ppm (aromatic), 6.16 ppm (aromatic), 6.12 ppm (aromatic), 6.08 ppm (aromatic), 6.04 ppm (aromatic), 6.00 ppm (aromatic), 5.96 ppm (aromatic), 5.92 ppm (aromatic), 5.88 ppm (aromatic), 5.84 ppm (aromatic), 5.80 ppm (aromatic), 5.76 ppm (aromatic), 5.72 ppm (aromatic), 5.68 ppm (aromatic), 5.64 ppm (aromatic), 5.60 ppm (aromatic), 5.56 ppm (aromatic), 5.52 ppm (aromatic), 5.48 ppm (aromatic), 5.44 ppm (aromatic), 5.40 ppm (aromatic), 5.36 ppm (aromatic), 5.32 ppm (aromatic), 5.28 ppm (aromatic), 5.24 ppm (aromatic), 5.20 ppm (aromatic), 5.16 ppm (aromatic), 5.12 ppm (aromatic), 5.08 ppm (aromatic), 5.04 ppm (aromatic), 5.00 ppm (aromatic), 4.96 ppm (aromatic), 4.92 ppm (aromatic), 4.88 ppm (aromatic), 4.84 ppm (aromatic), 4.80 ppm (aromatic), 4.76 ppm (aromatic), 4.72 ppm (aromatic), 4.68 ppm (aromatic), 4.64 ppm (aromatic), 4.60 ppm (aromatic), 4.56 ppm (aromatic), 4.52 ppm (aromatic), 4.48 ppm (aromatic), 4.44 ppm (aromatic), 4.40 ppm (aromatic), 4.36 ppm (aromatic), 4.32 ppm (aromatic), 4.28 ppm (aromatic), 4.24 ppm (aromatic), 4.20 ppm (aromatic), 4.16 ppm (aromatic), 4.12 ppm (aromatic), 4.08 ppm (aromatic), 4.04 ppm (aromatic), 4.00 ppm (aromatic), 3.96 ppm (aromatic), 3.92 ppm (aromatic), 3.88 ppm (aromatic), 3.84 ppm (aromatic), 3.80 ppm (aromatic), 3.76 ppm (aromatic), 3.72 ppm (aromatic), 3.68 ppm (aromatic), 3.64 ppm (aromatic), 3.60 ppm (aromatic), 3.56 ppm (aromatic), 3.52 ppm (aromatic), 3.48 ppm (aromatic), 3.44 ppm (aromatic), 3.40 ppm (aromatic), 3.36 ppm (aromatic), 3.32 ppm (aromatic), 3.28 ppm (aromatic), 3.24 ppm (aromatic), 3.20 ppm (aromatic), 3.16 ppm (aromatic), 3.12 ppm (aromatic), 3.08 ppm (aromatic), 3.04 ppm (aromatic), 3.00 ppm (aromatic), 2.96 ppm (aromatic), 2.92 ppm (aromatic), 2.88 ppm (aromatic), 2.84 ppm (aromatic), 2.80 ppm (aromatic), 2.76 ppm (aromatic), 2.72 ppm (aromatic), 2.68 ppm (aromatic), 2.64 ppm (aromatic), 2.60 ppm (aromatic), 2.56 ppm (aromatic), 2.52 ppm (aromatic), 2.48 ppm (aromatic), 2.44 ppm (aromatic), 2.40 ppm (aromatic), 2.36 ppm (aromatic), 2.32 ppm (aromatic), 2.28 ppm (aromatic), 2.24 ppm (aromatic), 2.20 ppm (aromatic), 2.16 ppm (aromatic), 2.12 ppm (aromatic), 2.08 ppm (aromatic), 2.04 ppm (aromatic), 2.00 ppm (aromatic), 1.96 ppm (aromatic), 1.92 ppm (aromatic), 1.88 ppm (aromatic), 1.84 ppm (aromatic), 1.80 ppm (aromatic), 1.76 ppm (aromatic), 1.72 ppm (aromatic), 1.68 ppm (aromatic), 1.64 ppm (aromatic), 1.60 ppm (aromatic), 1.56 ppm (aromatic), 1.52 ppm (aromatic), 1.48 ppm (aromatic), 1.44 ppm (aromatic), 1.40 ppm (aromatic), 1.36 ppm (aromatic), 1.32 ppm (aromatic), 1.28 ppm (aromatic), 1.24 ppm (aromatic), 1.20 ppm (aromatic), 1.16 ppm (aromatic), 1.12 ppm (aromatic), 1.08 ppm (aromatic), 1.04 ppm (aromatic), 1.00 ppm (aromatic), 0.96 ppm (aromatic), 0.92 ppm (aromatic), 0.88 ppm (aromatic), 0.84 ppm (aromatic), 0.80 ppm (aromatic), 0.76 ppm (aromatic), 0.72 ppm (aromatic), 0.68 ppm (aromatic), 0.64 ppm (aromatic), 0.60 ppm (aromatic), 0.56 ppm (aromatic), 0.52 ppm (aromatic), 0.48 ppm (aromatic), 0.44 ppm (aromatic), 0.40 ppm (aromatic), 0.36 ppm (aromatic), 0.32 ppm (aromatic), 0.28 ppm (aromatic), 0.24 ppm (aromatic), 0.20 ppm (aromatic), 0.16 ppm (aromatic), 0.12 ppm (aromatic), 0.08 ppm (aromatic), 0.04 ppm (aromatic), 0.00 ppm (aromatic).

Characterization of copolymer and gel

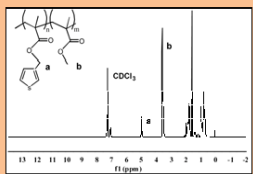


Fig. 1. ¹H-NMR spectrum of P(MMA-co-MTM).

The capacitors of polymer gel were constructed to investigate the impedance peculiarity of the gel materials. Polymer gel for OFET device based on PMMA or P(MMA-co-MTM) was synthesized by PC. A high vapor pressure solvent, Acetonitrile (ACN) was used to dissolve the PMMA or P(MMA-co-MTM) (Fig. 3). Then, PC was added to the solution used for plasticization. The solution was heated at 150 °C for half an hour and resulted in the gel like mixture by evaporation of ACN (p.p. 82 °C).

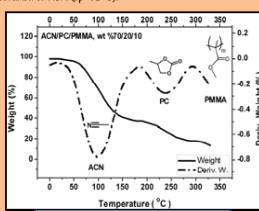


Fig. 2. TGA thermogram of gel-PMMA/PC.

Polymeric gels showed no decomposition at 150 °C as clearly seen in TGA thermogram in Fig. 2. The TGA thermogram for the PMMA/PC showed double weight loss patterns at about 100 and 180 °C. The first weight loss might be due to the removal of the solvent from the matrix, whereas the second weight loss can be attributed to the volatility of PC existing in the matrix. Less than 40% of the sample remained after 180 °C.

INTRODUCTION

OFET is a three terminal device whose characteristics can be modulated by the electrical field. It is composed of organic conjugated molecules as active channels, inorganic or polymer insulators as dielectric layer and metals as electrodes. OFETs have drawn more and more attention because of their low cost, flexibility as well as the capability for large area preparation. In the past decade, many novel organic semiconductors were synthesized and device performances were significantly improved. With the advent of OFETs, the interface between semiconductor and dielectrics has received much attention due to its dramatic effects on the morphology and charge-transport of organic semiconductors in OFETs. It is common knowledge that the field-effect conduction occurs in a narrow region of the active material at the interface with the dielectric layer [1]. Therefore, a careful control of the physical and chemical characteristics of this interface is crucial to improve the performance of OFET devices. The use of organic polymers such as PMMA has generally resulted in higher mobilities and better device reliability compared to the highly process dependent SiO₂ [2]. Poly(MMA-co-MTM) was synthesized as reported in reference [3] is appropriate with when used in OFETs based on poly(3-hexylthiophene) (P3HT). Our gel is not proton conductive and it contains Propylene carbonate (PC), whose dielectric constant is really high (64.92 at 25 °C) [4]. This material is penetrating the PMMA molecules and brings about the adhesive gel property. The aim of this work is to realize sandwich-processed OFETs operating at low supply voltages and so, enhance the field effect mobility with use appropriate gel copolymer gate dielectric for future organic circuit applications. In this work, we especially compared with PMMA and poly(MMA-co-MTM) dielectrics in P3HT-OFET applications.

EXPERIMENTAL

In order to measure the capacitance of the polymeric gels, a device shown in Fig. 5 was constructed. Firstly, rectangular shaped-glass substrates (1x2.5 cm) were washed in ultrasonic bath in acetone, ethanol and distilled water in that order for 15 min. Secondly, Ag layer was deposited on the glass substrates by evaporation of Ag under 10⁻⁶ mb pressure in 50 nm thickness. The thickness of Ag layer was measured by Ellipsometry. Finally, the device was built by arranging two glass substrates facing each other separated by polymeric gels. The thickness of the gel-insulator layers was found to be 10 mm in Fig. 5. Capacitance measurements were performed by impedance analyzer HP 4194. As for the construction of OFET device, after cleaning of the glass substrates, Ag electrodes were deposited on one of the glass substrates as a source-drain while the other glass substrate was prepared as gate electrode with channel length (L) and width (W) values: L= 65 nm and W= 4 nm. Both electrode coating were performed under 10⁻⁶ mb pressure. Then, the organic semiconductor, rr-P3HT, film was coated from a 5 mg/ml solution in DCM passed through poly(tetrafluoroethylene) filters (0.2 μm) at 1500 rpm. Finally, the freshly prepared polymeric gel was spread over the gate electrode and assembly was sandwiched with the P3HT coated source-drain. The thickness of P3HT layer was found to be 50 nm (by Ellipsometry). Non-ionic-gel-gated-P3HT/OFETs were dried for 24 h at room temperature in the glove box (Fig. 4).

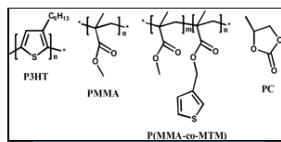


Fig. 3. Chemical structures of the polymer used.

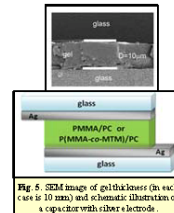


Fig. 5. SEM image of gel thickness (in each case is 10 nm) and schematic illustration of a capacitor with silver electrodes.

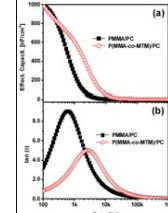


Fig. 6. (a) The effective capacitance per area and (b) the tan(δ) versus frequency for polymeric gel capacitors.

OFET SCHEME

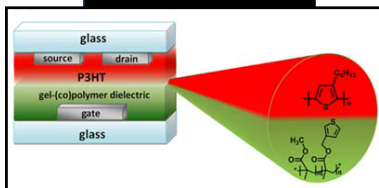


Fig. 4. Schematic illustration of device structure of P3HT/OFET with non-ionic-gel as gate insulator.

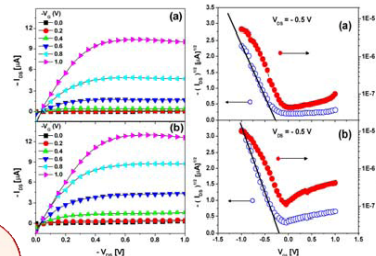


Fig. 7. Output and transfer characteristics of both P3HT/OFETs with (a) gel-PMMA/PC, (b) gel-P(MMA-co-MTM)/PC with W= 4 nm, L= 65 nm, V_{GS}= 0.5 V, gate capacitance C_g= 1.1 pF/cm² (Fig. 6).

RESULTS

- The device which was prepared by a side chain thiophene based-dielectric gel copolymer showed a higher field-effect mobility and lower threshold voltage. This result could be attributed to the compatibility that comes from the similarity between the chemical structures of semiconductor and dielectric layers due to π-π interactions caused by intermolecular overlapping of p orbitals in aromatic thiophene groups existing in both layers (Fig. 8).
- Existence of the thiophene groups in semiconductor and dielectric layers provides better interfacial properties, which may result in a combination of a number of effects such as changes in surface energy, surface roughness and molecular orientation. We can also indicate the low operating voltages of both of the devices as another noteworthy observation.
- The device which was prepared with poly(MMA-co-MTM) has a field-effect mobility of 0.57 cm²/Vs, a threshold voltage of +0.28 V, on/off current ratio of 10⁴ and the device prepared with PMMA has a field-effect mobility of 0.38 cm²/Vs, a threshold voltage of -0.26 V and on/off current ratio of 10⁴ (Fig. 7).

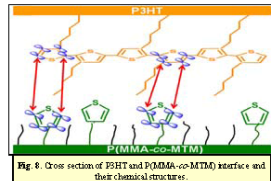


Fig. 8. Cross section of P3HT and P(MMA-co-MTM) interface and their chemical structures.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to thank TÜBİTAK (project no: 108T225) for their valuable support.

REFERENCES

[1] W. Weipang, X. Wei, H. Wang, L. Wang, Z. Dabou, *Prog. Chem. China*, 4 (2006) 357.
 [2] C. D. Dimitrakopoulos, E. K. Papan, S. Hagde, S. Paraschouman, *Synth. Met.*, 92 (1998) 47.
 [3] H. B. Yildiz, S. Kirip, L. Toppare, F. Yılmaz, Y. Yılmaz, K. İ. T. Sengül, *Polymer Bulletin*, 53 (2005) 193.
 [4] J. and I. Richard, E. Theodorou, *The Journal of Physical Chemistry*, 76 (1972) 2892.
 [5] A. J. Crippen, S. Akbar, L. Toppare, Y. Yılmaz, Y. Yılmaz, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry*, 40 (2002) 4151. Y. O. Özyılmaz, F. Yılmaz, *Polymer Journal*, 39 (2007) 579.



Tiyofen ve Hidroksil Yan Grupları İçeren Kopolimer Sentezi ve Karakterizasyonu



Büşra Sengeç^a, Faruk Yılmaz^a, Mustafa Okutan^b, Sait Eren San^b
^aGebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 41400 Gebze/KOCAELİ
^bGebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, 41400 Gebze/KOCAELİ
 E-mail: bsengez@gyte.edu.tr

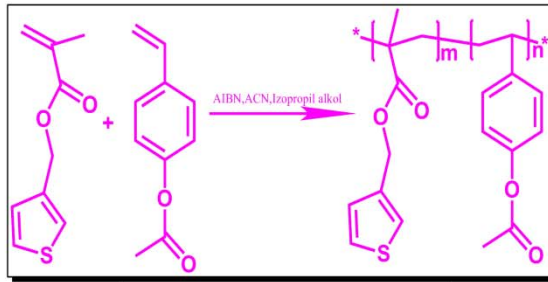
ÖZET

Bu çalışmada organik alan etkili transistörlerde kullanılmak üzere serbest radikal polimerizasyonu yöntemi kullanılarak tiyofen ve hidroksil yan grupları içeren kopolimer sentezlendi. Bunun için öncelikle 3-metilienil metakrilat (3-MTM) monomeri literatürdeki gibi sentezlendi [1], 4-asetoksi stiren (4-AS) ve 3-metilienil metakrilat (3-MTM) monomerleri AIBN başlatıcısıyla asetonitril ve izopropil alkol çözelti ortamında kopolimerleştirildi (Şekil 1) [2]. Sentezlenen bu kopolimer zayıf bir baz ile reaksiyona sokularak asetoski grubu hidroksil grubuna dönüştürülerek poli(3-MTM-ko-HS) kopolimeri elde edilmiştir. (Şekil 2) İlk sentezlenen kopolimer ve dönüştürme uğramış kopolimerin ¹H-NMR, FTIR, DSC, TGA ve GPC analizleri yapılmış ve sonuçları karşılaştırılmıştır. Ayrıca, sentezlenen polimerin organik alan etkili transistörlerde yalıtkan malzeme olarak kullanılması araştırıldı.

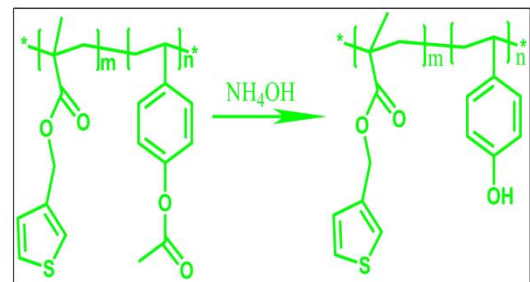
GİRİŞ

Günümüzde polimerik malzemelerin çok geniş kullanım alanları vardır. Özellikle elektronik alanında; maliyet, üretim kolaylığı ve işlenebilirlikleri açısından oldukça büyük bir yer kaplamaktadırlar. Fenol fonksiyonlu polimerler özellikle poli(p-hidroksistiren) ve çeşitlerinin birçok kullanım alanı vardır. Işık yayan malzemelerde, stabilizatörlerde, fotorezist malzemelerde, polimerik antioksidanlarda sıklıkla kullanılmaktadır [3]. Elektronin önemli alanlarından biri olan organik alan etkili transistörlerde de polimerler yalıtkan malzeme olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar [4]. Transistörlerde en önemli parametrelerden biri yarıiletken ve yalıtkan malzeme arasındaki yüzeydir. Yarıiletken olarak genellikle poli(3-heksiltiyofen) kullanılmaktadır. Bu çalışmamızda yarıiletken ile yalıtkan malzemenin uyumunu artırmak amacıyla yan grubunda tiyofen grubu içeren kopolimer sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir.

DENEYSEL KISIM



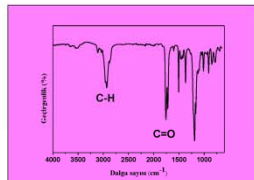
Şekil 1. Poli(3-MTM-ko-4-AS) nin reaksiyon şeması



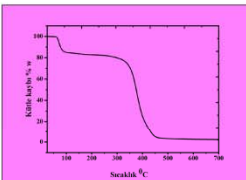
Şekil 2. Poli(3-MTM-ko-4-HS) nin reaksiyon şeması

Poli(3-MTM-ko-4-AS) Sentezi: 3-MTM ve 4-AS monomerlerinden (1:2) oranında almarak izopropil alkolde çözülür ve 20 dk boyunca Ar geçirildi. 15 mg AIBN 5 ml asetonitrilde çözümler ilk karışıma ilave edildi ve 85 °C'de 24 saat boyunca reflüks altında karıştırıldı. Reaksiyon sonunda çözücü ortamdan uzaklaştırıldıktan sonra, oluşan polimer asetonde çözümler hekzanda çöktürüldü. Bir gece boyunca vakum desikatöründe bekletilerek kurutuldu. Oluşan polimerin ¹H-NMR, FTIR, DSC, TGA ve GPC analizleri yapıldı.

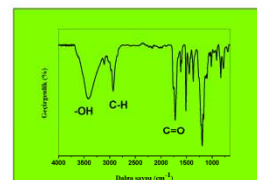
Poli(3-MTM-ko-4-HS) sentezi: İlk aşamada elde edilen poli(3-MTM-ko-4-AS) polimeri (1:3) oranında NH₄OH ile muamele edilerek 85 °C'de 18 saat boyunca reflüks edildi. Oluşan -OH fonksiyonlu polimer suda çöktürüldü ve bir gece boyunca vakum desikatöründe bekletilerek kurutuldu. Polimerin ¹H-NMR, FTIR, DSC, TGA ve GPC analizleri yapıldı.



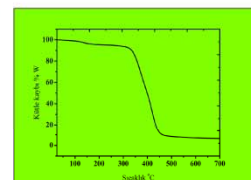
Şekil 3. Poli(3-MTM-ko-4-AS) nin FT-IR Spektrumu



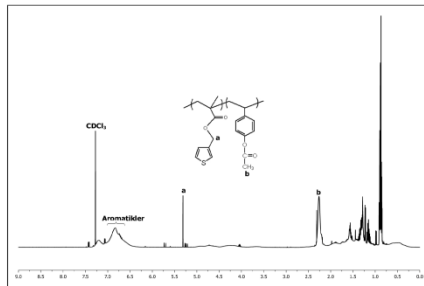
Şekil 4. Poli(3-MTM-ko-4-AS) nin TGA grafiği



Şekil 6. Poli(3-MTM-ko-4-HS) nin FT-IR Spektrumu



Şekil 7. Poli(3-MTM-ko-4-HS) nin TGA grafiği



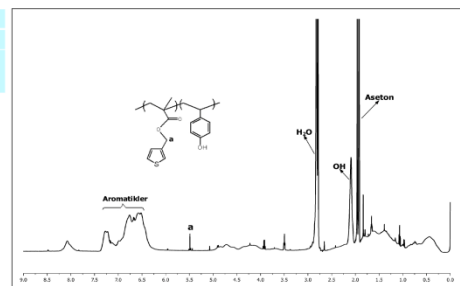
Şekil 5. Poli(3-MTM-ko-4-AS) nin ¹H-NMR Spektrumu

Kopolimerler	M _n	M _w	PDI	T _g
Poli(3-MTM-ko-4-AS)	7290	15020	2,06	87
Poli(3-MTM-ko-4-HS)	4627	9591	2,07	85

Tablo 1. Kopolimerlerin özellikleri

KAYNAKLAR

- [1] A. Cirpan, S. Alkan, L. Toppare, Y. Hepuzer, Y. Yagci, Journal of Polymer Science Polymer Chemistry, 40 (2002) 4131.
- [2] Macromolecules, Vol. 31, No. 4, 1998
- [3] Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 48, 2517–2524 (2010)
- [4] Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 665



Şekil 8. Poli(3-MTM-ko-4-HS) nin ¹H-NMR spektrumu