



**Benzotiyeno[3,2-B][1]Benzotiyofen (BTBT) Tabanlı, Yüksek Performanslı N-Tipi/Ambipolar Yarı-İletkenlerin Geliştirilmesi Ve Yüksek Hızda Alan-Etkili Transistör (OFET) Uygulamaları**

**Program Kodu:** 2523-Güney Kore Araştırma Vakfı (NRF) ile İkili İşbirliği Programı

**Proje No:** 216M430

Proje Yürütücüsü (Türkiye):  
**Prof. Dr. Hakan Usta**

Proje Yürütücüsü (Güney Kore):  
**Prof. Dr. Myung-Gil Kim**  
(Chung-Ang University, Department of Chemistry, Seoul, Güney Kore)

Araştırmacı:

Doç. Dr. Gökhan Demirel

AĞUSTOS 2019  
ANKARA



## Önsöz

Organik optoelektronik teknolojisi akademik ve endüstriyel araştırmaların odağında bulunan günümüzün en önemli çalışma alanlarından biridir. Bu teknolojiye yönelik farklı uygulamalarda kullanılmak üzere birçok organik yarı-iletken malzeme geliştirilmiştir. Organik yarı-iletkenler, alan-etkili transistör (OFET), ışık-yayan diyod (OLED), fotovoltaik hücre (OPV), ışık-yayan transistör (OLET) gibi birçok farklı optoelektronik aygıtta kullanılabilir, ve bu aygıtlarda organik yarı-iletken malzemelerin kullanılması ile üretim ve fonksiyonellik açısından belirli avantajlar elde edilmektedir. Günümüze kadar geliştirilmiş moleküler yarı-iletken  $\pi$ -sistemleri arasında son yıllarda ön plana çıkmış ve yüksek yük hareketliliğine sahip benzo[3,2-b][1]benzotiyofen (BTBT) molekülleri sahip oldukları üstün yapısal ve optoelektronik özellikler sayesinde mükemmel seviyede p-tipi yarı-iletkenlerdir ve bundan dolayı da bir çok araştırma grubunun dikkatini çekmiştir. Ama ne var ki, bütün avantajlarına rağmen literatür detaylı bir şekilde incelendiğinde, elektron-iletim özelliği olan (n-tipi) ve BTBT yapısını içeren herhangi bir yarı-iletken olmadığı görülmektedir. Organik optoelektronik teknolojileri için yüksek performanslı n-tipi BTBT yarı-iletken malzemelerinin tasarlanması ve geliştirilmesi, dünyadaki organik yarı-iletken literatürünün genişletilmesi, BTBT'lerin elektron-iletim potansiyellerinin açığa çıkarılması ve bu alanda gelecekte yapılacak malzeme tasarım çalışmalarına ışık tutulması açılarından önemlidir. BTBT yapısına ait bütün üstün fizikokimyasal ve elektronik özelliklerin uygun bir n-tipi yarı-iletken yapısında kullanılabilmesi yüksek yük akışkanlığına sahip yeni malzemelerin geliştirilmesi adına önemli bir adımdır. Literatürde n-tipi olarak çalışan ve elektron akışkanlıkları  $0.5 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 'in üzerinde olan yarı-iletkenlerin sayısının az olması bu çalışmayı ayrıca değerli kılmaktadır. Yüksek performansla elektron-iletimi sağlayabilen yarı-iletkenler, OFET'lerde, CMOS-tipi mantık kapılarının fabrikasyonunda ve OLED ve OPV aygıtlarının fabrikasyonunda elektron-iletim katmanı ve akseptör malzeme olarak oldukça önemli işlevlere sahiptir.

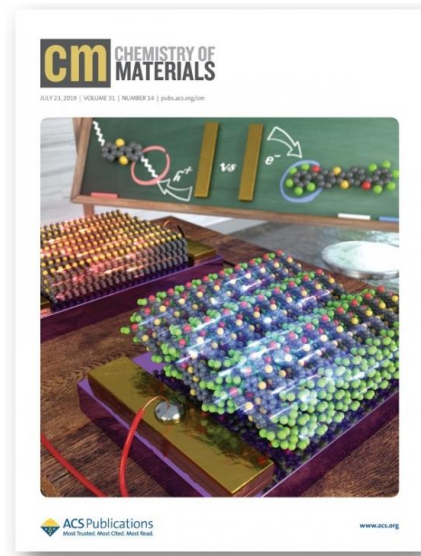
Tübitak tarafından desteklenen 216M430 numaralı bu uluslararası ikili işbirliği projesinde özgün kimyasal yapılara sahip 6 farklı BTBT tabanlı, düşük LUMO'lu yarı-iletken moleküler malzeme quantum mekaniksel hesaplamalarla teorik olarak tasarlanmış ve sentezlenmiştir. Bu yeni yarı-iletkenlerin saflaştırma sonrası detaylı bir şekilde yapısal, fizikokimyasal ve optoelektronik karakterizasyonları yapıp organik ince-film transistör uygulamaları proje ortağımız Prof. Dr. Myung-Gil Kim ve ekibi (Chung-Ang University, Seoul, Güney Kore) ile beraber çalışılmıştır. Proje çalışmalarında Abdullah Gül Üniversitesi'ne tam kapsamlı olarak faaliyet gösteren malzeme sentez ve karakterizasyon laboratuvarımız aktif bir şekilde kullanılmış ve proje kapsamında alınan transistör test istasyonu ile laboratuvarımıza önemli bir cihaz desteği de sağlanmıştır. Projede araştırmacı olarak yer alan Doç. Dr. Gökhan Demirel(Gazi Üniversitesi, Kimya Bölümü)'in araştırma

laboratuvarında hazırladığımız yarı-iletkenlerin fiziksel buhar biriktirme (PVD) yöntemiyle ince-filmli hazırlanmıştır. Bu projede elde edilen sonuçlar içerisindeki en önemli sonuç: dünyada ilk defa n-tipi olarak çalışabilen ve oldukça yüksek performans gösteren ( $\mu_e = 0.6 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ;  $I_{\text{on}}/I_{\text{off}} = 10^7\text{-}10^8$ ) n-tipi BTBT molekülünün geliştirilmiş olmasıdır. **Bu çalışma sonucu makale haline getirilerek alanın en prestijli dergileri arasında yer alan SCI- indeksli Chemistry of Materials (American Chemical Society) (Dergi Etki Faktörü = 10.2) dergisinin Temmuz sayısında yayınlanmış ve bilim dünyasına kapaktan duyurulmuştur.** Ayrıca, bu proje kapsamında elde edilen sonuçlardan hazırlanan ve ekte taslağı sunulan bir makalemiz de SCI- indeksli "Journal of Materials Chemistry C (RSC) (Dergi Etki Faktörü = 6.6)" dergisine gönderilmek üzere hazırlanmıştır. Proje çıktıları ayrıca 3 uluslararası konferansta sunulmuştur. Bunlardan iki tanesinde proje yürütücüsü Prof. Dr. Hakan Usta davetli konuşmacı olarak sunumunu yapmıştır. Böylece, bu alanda dünya literatüründe önemli boşluklar doldurulmuş ve gelecek çalışmalara ışık tutulmuştur. Projede çeşitli zamanlarda görev alan lisansüstü bursiyelerin (1 yüksek lisans, 2 doktora ve 1 lisans öğrencisi) akademik olarak yetişmeleri sağlanmış ve 2019'un Mart ayında tez önerisi kabul edilen doktora öğrencimiz Resul Özdemir'in doktora tez çalışmasının iki bölümü bu proje çıktılarından oluşmaktadır. Desteklenen bu proje sayesinde proje ortağımız Prof. Dr. Myung-Gil Kim ve ekibi ile sıkı bir bilimsel işbirliği kurulmuş olup ileriki zamanlarda yeni konularda bu bilimsel işbirliği devam edecektir.

216M430 nolu projeye teşekkür edilen SCI yayınları ve Konferans Bildirileri:

**Yayın-1:** H. Usta\*, D. Kim, R. Özdemir, Y. Zorlu, S. Kim, M. C. R. Delgado, A. Harbuzaru, S. Kim, G. Demirel, J. Hong, Y.-G. Ha, K. Cho, A. Facchetti\*, M.-G. Kim\* "High Electron Mobility in [1]Benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene (BTBT)-Based Field-Effect Transistors: Toward N-Type BTBTs" **Chemistry of Materials (ACS)**, 2019, 31, 5254-5263. (Dergi Etki Faktörü = 10.2)

**Bu yayını aynı zamanda yayımlandığı Temmuz sayısında kapak makalesi olarak seçilmiş ve aşağıdaki kapak görseli ile yayınlanmıştır:**



**Yayın-2:** R. Özdemir, D. Kim, İ. Deneme, Y. Zorlu, M.-G. Kim\*, H. Usta\* “Engineering Highly Soluble Low LUMO [1]Benzothieno[3,2-b][1]benzothiophenes (BTBTs): Intramolecular Twists Governing Electronic Properties” 2019, Yayına hazırlandı, Dergiye gönderilecek.

Not: Bu proje kapsamında elde edilen sonuçlardan hazırlanan ve yukarıda künyesi verilen makalemiz “Journal of Materials Chemistry C (RSC) (Dergi Etki Faktörü = 6.6)” dergisine gönderilecektir. İngilizce yayının taslağı sonuç raporunun ekine eklenmiştir.

**Bildiri-1:** H. Usta, G. Demirel, M.-G. Kim “Molecular Engineering Approaches for High-Performance Optoelectronic Materials” International Union of Materials Research Societies-International Conference on Electronic Materials, IUMRS-ICEM, Daejeon, Güney Kore, Ağustos 19-24, 2018. (Bu bildirin sözlü sunumu Prof. Dr. Hakan Usta tarafından davetli konuşma olarak yapılmıştır)

**Bildiri-2:** H. Usta, M.-G. Kim “Molecular Engineering Approaches to High Performance Materials in Organic Optoelectronics” Materials.it 2018 Organic/Hybrid and Printed Electronics and Photonics Conference, CNR Research Area-Bologna, İtalya, Ekim 22-26, 2018. (Bu bildirin sözlü sunumu Prof. Dr. Hakan Usta tarafından davetli konuşma olarak yapılmıştır)

**Bildiri-3:** R. Özdemir, H. Usta “First Electron Transporting [1]Benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene (BTBT)- Based Molecular Semiconductor in TFTs” 15th International Conference on Organic Electronics (ICOE 2019), Hasselt, Belçika, Haziran 24-28, 2019. (Bu bildiri sonuç raporu döneminde sunulmuştur ve proje bursiyeri Resul Özdemir tarafından sözlü sunum olarak yapılmıştır)

216M430 nolu proje kapsamında yapılan karşılıklı ziyaretler:

**Türkiye tarafı ziyaret-1:**

Prof. Dr. Hakan Usta (Yürütücü), Resul Özdemir (Bursiyer), Chung-Ang University (Seoul, Güney Kore) 19/08/2018-27/08/2018.

**Türkiye tarafı ziyaret-2:**

Prof. Dr. Hakan Usta (Yürütücü), Chung-Ang University (Seoul, Güney Kore) 18/05/2019-26/05/2019.

**Güney Kore tarafı ziyaret-1:**

Prof. Dr. Myung-Gil Kim (Güney Kore Tarafı Yürütücü), Abdullah Gül Üniversitesi (Kayseri) 07/09/2017-14/09/2017.

**Güney Kore tarafı ziyaret-2:**

Prof. Dr. Myung-Gil Kim (Güney Kore Tarafı Yürütücü), Abdullah Gül Üniversitesi (Kayseri) 21/08/2018-27/05/2018.



## İçindekiler

Önsöz	ii
İçindekiler	v
Tablo ve Şekil Listeleri	vi
Özet	ix
Abstract	x
1. Giriş	1
2. Literatür Özeti	3
3. Gereç ve Yöntem	7
3.1 Kimyasallar, Sentez ve Analiz Metodları	7
3.2 Sentez, Saflaştırma ve Karakterizasyon	8
3.3 X-ışını data koleksiyonu ve yapı düzenlenmesi	11
3.4 Alan-Etkili Transistör Fabrikasyonu ve Karakterizasyonu	11
3.5 Teorik Modelleme Metodolojisi	12
4. Bulgular	12
4.1 Yapısal Tasarım, Teorik Ön Modelleme, Sentez ve Fizikokimyasal/Yapısal Karakterizasyon	12
4.1.1 Perflorofenilkarbonil Grubu ile Fonksiyonelleştirilmiş D(PhFCO)-BTBT Molekülü	12
4.1.2 Alkilkarbonil, Alkildisiyanovinilen ve Alkilfenilkarbonil Grupları ile Fonksiyonelleştirilmiş BTBT Molekülleri	17
4.2 Tek-kristal Büyütülmesi ve Üç-Boyutlu Kristal Yapısı Analizi	31
4.2.1 Perflorofenilkarbonil Grubu ile Fonksiyonelleştirilmiş D(PhFCO)-BTBT Molekülü	31
4.2.2 Alkilkarbonil, Alkildisiyanovinilen ve Alkilfenilkarbonil Grupları ile Fonksiyonelleştirilmiş BTBT Molekülleri	34
4.3 Optoelektronik ve Elektrokimyasal Karakterizasyonlar	39
4.3.1 Perflorofenilkarbonil Grubu ile Fonksiyonelleştirilmiş D(PhFCO)-BTBT Molekülü	39
4.3.2 Alkilkarbonil, Alkildisiyanovinilen ve Alkilfenilkarbonil Grupları ile Fonksiyonelleştirilmiş BTBT Molekülleri	42
4.4 Yarı-İletken İnce-Film Fabrikasyonu, Morfolojik/Mikro-Nanoyapı Karakterizasyonu, Organik Alan Etkili Transistör (OFET) Fabrikasyonu ve Elektriksel Karakterizasyonu	47
4.4.1 Perflorofenilkarbonil Grubu ile Fonksiyonelleştirilmiş D(PhFCO)-BTBT Molekülü	47
4.4.2 Alkilkarbonil, Alkildisiyanovinilen ve Alkilfenilkarbonil Grupları ile Fonksiyonelleştirilmiş BTBT Molekülleri	58
5. Sonuçlar ve Tartışma	59
6. Kaynaklar Listesi	63

## Tablo ve Şekil Listeleri

<b>Şekil 1.</b> Literatürde rapor edilmiş olan [1]Benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene (BTBT) $\pi$ -çekirdeği ve p-tipi moleküler yarı iletkenler DPh-BTBT, C <sub>n</sub> -BTBT ve DPV-BTBT'nin kimyasal yapıları.	4
<b>Şekil 2.</b> Literatürde rapor edilen p-tipi BTBT-temelli moleküler yarı iletkenlerin kimyasal yapıları.	5
<b>Şekil 3.</b> Proje kapsamında geliştirilen özgün <b>D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT</b> , <b>D(C<sub>7</sub>CO)-BTBT</b> , <b>C<sub>7</sub>CO-BTBT-CC(CN)<sub>2</sub>C<sub>7</sub></b> , <b>D(C<sub>7</sub>CC(CN)<sub>2</sub>)-BTBT</b> , <b>C<sub>6</sub>PhCO-BTBT</b> ve <b>D(C<sub>6</sub>PhCO)-BTBT</b> moleküllerinin kimyasal yapıları.	6
<b>Şekil 4.</b> BTBT $\pi$ -çekirdeği üzerindeki farklı fonksiyonelleşme konumları için topografik orbital gösterimli teorik (DFT/B3LYP/6-31G**) HOMO/LUMO enerji seviyeleri.	13
<b>Şekil 5.</b> <b>D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT</b> ve <b>C<sub>8</sub>-BTBT</b> 'nin topografik orbital gösterimli teorik (DFT/B3LYP/6-31G**) HOMO/LUMO enerji seviyeleri (-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> sübstitüentleri hesaplamaları kolaylaştırmak için kullanılmıştır).	14
<b>Şema 1.</b> <b>D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT</b> molekülünün sentezi.	14
<b>Şekil 6.</b> <b>D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT</b> 'nin CDCl <sub>3</sub> içinde ölçülen <sup>1</sup> H NMR spektrumu. CDCl <sub>3</sub> için olan <sup>13</sup> C satelit pikleri yıldız işaretiyle etiketlenmiştir.	15
<b>Şekil 7.</b> <b>D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT</b> 'nin pozitif iyon ve lineer mod MALDI TOF-MS spektrumu.	15
<b>Şekil 8.</b> (A) Azaltılmış basınçtaki (~0.1 Torr) termogravimetrik analiz (TGA) eğrisi ve (B) <b>D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT</b> 'nin 10 °C/dk'lık sıcaklık rampasında ikinci ısıtma/soğutma devresinin N <sub>2</sub> altındaki diferansiyel taramalı kalorimetre ölçüm eğrisi.	16
<b>Şekiller 9.</b> <b>D(C<sub>7</sub>CO)-BTBT</b> 'nin farklı fonksiyonelleşme konumları için olan topografik orbital gösterimli teorik (DFT/B3LYP/6-31G**) HOMO/LUMO enerji seviyeleri.	19
<b>Şekil 10.</b> <b>D(C<sub>7</sub>CC(CN)<sub>2</sub>)-BTBT</b> 'nin farklı fonksiyonelleşme konumları için olan topografik orbital gösterimli teorik (DFT/B3LYP/6-31G**) HOMO/LUMO enerji seviyeleri.	19
<b>Şema 2.</b> <b>D(C<sub>7</sub>CO)-BTBT</b> , <b>C<sub>7</sub>CO-BTBT-CC(CN)<sub>2</sub>C<sub>7</sub></b> ve <b>D(C<sub>7</sub>CC(CN)<sub>2</sub>)-BTBT</b> moleküllerinin sentezi.	21
<b>Şekil 11.</b> <b>D(C<sub>7</sub>CO)-BTBT</b> 'nin CDCl <sub>3</sub> içinde ölçülen <sup>1</sup> H NMR spektrumu.	22
<b>Şekil 12.</b> <b>D(C<sub>7</sub>CO)-BTBT</b> 'nin CDCl <sub>3</sub> içinde ölçülen <sup>13</sup> C NMR spektrumu.	22
<b>Şekil 13.</b> <b>D(C<sub>7</sub>CO)-BTBT</b> 'nin pozitif iyon ve lineer mod MALDI TOF-MS spektrumu.	23
<b>Şekil 14.</b> <b>C<sub>7</sub>CO-BTBT-CC(CN)<sub>2</sub>C<sub>7</sub></b> 'nin CDCl <sub>3</sub> içinde ölçülen <sup>1</sup> H NMR spektrumu.	23
<b>Şekil 15.</b> <b>C<sub>7</sub>CO-BTBT-CC(CN)<sub>2</sub>C<sub>7</sub></b> 'nin CDCl <sub>3</sub> içinde ölçülen <sup>13</sup> C NMR spektrumu.	24
<b>Şekil 16.</b> <b>C<sub>7</sub>CO-BTBT-CC(CN)<sub>2</sub>C<sub>7</sub></b> 'nin pozitif iyon ve lineer mod MALDI TOF-MS spektrumu.	24
<b>Şekil 17.</b> <b>D(C<sub>7</sub>CC(CN)<sub>2</sub>)-BTBT</b> 'nin CDCl <sub>3</sub> içinde ölçülen <sup>1</sup> H NMR spektrumu.	25
<b>Şekil 18.</b> <b>D(C<sub>7</sub>CC(CN)<sub>2</sub>)-BTBT</b> 'nin CDCl <sub>3</sub> içinde ölçülen <sup>13</sup> C NMR spektrumu.	25
<b>Şekil 19.</b> <b>D(C<sub>7</sub>CC(CN)<sub>2</sub>)-BTBT</b> 'nin pozitif iyon ve lineer mod MALDI TOF-MS spektrumu.	26
<b>Şekil 20.</b> <b>D(C<sub>7</sub>CO)-BTBT</b> , <b>C<sub>7</sub>CO-BTBT-CC(CN)<sub>2</sub>C<sub>7</sub></b> , ve <b>D(C<sub>7</sub>CC(CN)<sub>2</sub>)-BTBT</b> 'nin C=O (1680 cm <sup>-1</sup> ) ve C≡N (2227 cm <sup>-1</sup> ) titreşimli germe piklerini gösteren FT-IR spektrumu.	26
<b>Şekil 21.</b> <b>D(C<sub>7</sub>CC(CN)<sub>2</sub>)-BTBT</b> , <b>C<sub>7</sub>CO-BTBT-CC(CN)<sub>2</sub>C<sub>7</sub></b> , ve <b>D(C<sub>7</sub>CO)-BTBT</b> 'nin tiyenoasen aromatik protonlarının "a-f" kimyasal kaymalarını gösteren, CDCl <sub>3</sub> içinde ölçülen <sup>1</sup> H NMR spektrumu.	28
<b>Şekil 22.</b> (A) Termogravimetrik analiz (TGA) eğrisi ve (B) <b>D(C<sub>7</sub>CO)-BTBT</b> , <b>C<sub>7</sub>CO-BTBT-C(CCN)<sub>2</sub>C<sub>7</sub></b> , and <b>D(C<sub>7</sub>CC(CN)<sub>2</sub>)-BTBT</b> 'nin 10 °C/dk'lık sıcaklık rampasında N <sub>2</sub> altındaki diferansiyel taramalı kalorimetre ölçüm eğrisi (DSC).	29
<b>Şema 3.</b> <b>C<sub>6</sub>PhCO-BTBT</b> ve <b>D(C<sub>6</sub>PhCO)-BTBT</b> moleküllerinin sentezi.	30
<b>Şekil 23.</b> <b>C<sub>6</sub>PhCO-BTBT</b> 'nin CDCl <sub>3</sub> içinde ölçülen <sup>1</sup> N NMR spektrumu.	30
<b>Şekil 24.</b> <b>D(C<sub>6</sub>PhCO)-BTBT</b> 'nin CDCl <sub>3</sub> içinde ölçülen <sup>1</sup> H NMR spektrumu.	31
<b>Şekil 25.</b> A. İkidüzlemsellik (dihedral), bükülme açıları ve $\pi$ -ana yapısı eşdüzlemselliği gösteren <b>D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT</b> 'nin kristal yapısının capped-stick çizimleri. B. a,c-eksenleri ve b,c-eksenleri boyunca sırasıyla, sıralı istiflenmiş tabakalar ve iki boyutlu zikzak benzeri istiflenme gösteren moleküler düzenlerin perspektif görüntüleri. Şekil içindeki ek görüntü CH $\cdots\pi$ (benzen/tiyofen) (a = 3.45 Å; a' = 3.25 Å/c = 3.46 Å), S $\cdots\pi$ (tiyofen) (b = 3.38 Å), and F $\cdots\pi$ (pentaflorobenzen) (d = 3.30 Å; d' = 3.16 Å) temaslarına sahip zikzak motifi içindeki <b>D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT</b> molekül çiftlerini	32

göstermektedir.

- Tablo 1. D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT** molekülünün kristal dataları ve düzenleme parametreleri. 33
- Şekil 26.** A. İkidüzlemsellik (dihedral), bükülme açıları (BTBT çekirdek ve karbonil birimi arasında) ve π-ana yapısı eşdüzlemselliği gösteren **D(C<sub>7</sub>CO)-BTBT**'nin kristal yapısının capped-stick çizimleri. B. Kristalografik a, b-eksenleri ve a, c-eksenleri boyunca, sıralı istiflenmiş katmanların ve zikzak benzeri istiflenme gösteren ve çeşitli moleküller arası “S···S”, “C-H···π”, ve “S···π” etkileşimlerin, moleküler düzenlerinin perspektif görünüşleri. 34
- Şekil 27.** A. İkidüzlemsellik (dihedral), BTBT çekirdek ve disiyanovinilen birimi arasında ki bükülme açılarını ve π-ana yapısı eşdüzlemselliği gösteren **D(C<sub>7</sub>CC(CN)<sub>2</sub>)-BTBT**'nin kristal yapısının capped-stick çizimleri. B. Kristalografik a, b - eksenleri ve b, c – eksenleri boyunca dönüşümlü olarak istiflenmiş katmanların ve çeşitli moleküller arası “C-H···π” and “C=C···π” etkileşimlerini gösteren moleküler düzenlemelerin perspektif görünüşleri (heptil zincirleri sağdaki şekilde netlik için ihmal edilmiştir). 35
- Şekil 28.** **D(C<sub>7</sub>CO)-BTBT** (A) ve **D(C<sub>7</sub>CC(CN)<sub>2</sub>)-BTBT** için (B) Sayısal hesaplamalı olarak optimize edilmiş moleküler yapılar (DFT/B3LYP/6-31G\*\*). BTBT π sistemi ve karbonil/disiyanovinilen fonksiyonel grupları arasındaki burulma ve dihedral açıları (θ<sub>torsion</sub> and θ<sub>dihedral</sub>) gösterilmektedir. 35
- Şekil 29.** Varsayımsal olarak disiyanovinilen-işlevselleştirilmiş BTBT bileşiği, **D(HCC(CN)<sub>2</sub>)-BTBT** için sayısal hesaplamalı olarak optimize edilmiş moleküler yapılar (DFT/B3LYP/6-31G\*\*), BTBT π sistemi ve disiyanovinilen fonksiyonel grubu arasındaki dihedral açılarını (θ<sub>dihedral</sub>) gösterir. 36
- Tablo 2. D(C<sub>7</sub>CO)-BTBT ve D(C<sub>7</sub>CC(CN)<sub>2</sub>)-BTBT** moleküllerinin kristal dataları ve düzenleme parametreleri. 38
- Şekil 30.** (A) **D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT** ve referans molekül **C<sub>8</sub>-BTBT**'nin diklorometan çözeltileri içindeki optik absorpsiyon spektrumları ve **D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT**'nin diklorometan içindeki (0.1 M Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, tarama hızı = 50 mV/s<sup>-1</sup>) dönüşümlü voltametri ölçümü (grafik içinde). (B) **D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT** ve **C<sub>8</sub>-BTBT**'nin deneysel HOMO/LUMO enerji seviyeleri ve **D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT**'nin topografik orbital gösterimleri(DFT/B3LYP/6-31G\*\*). 39
- Şekil 31.** **D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT**'nin diklorometan çözeltisi içindeki ve buhar-biriktirmeli ince-filminin (30 nm) optik absorpsiyon spektrumları. 40
- Şekil 32.** Cam üzerindeki 30 nm'lik buhar-biriktirmeli **D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT** ince filminin geçirgenlik optik spektrumu bu yarı iletkenin 400-800 nm arasındaki etkileyici saydamlığını göstermektedir. 40
- Şekil 33.** Bu çalışmada kapsamında kullanılan aynı elektrokimyasal düzenek ile ölçülen **C<sub>8</sub>-BTBT**'nin diklorometan (0.1 M Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, tarama hızı = 50 mVs<sup>-1</sup>) içinde alınan dönüşümlü voltametrisi. 41
- Şekil 34.** (A) **D(C<sub>7</sub>CO)-BTBT** ve referans molekül **C<sub>8</sub>-BTBT**'nin diklorometan çözeltileri içindeki optik absorpsiyon spektrumları, **D(C<sub>7</sub>CO)-BTBT**'nin diklorometan içindeki dönüşümlü voltametri ölçümü (Şekil içinde) (0.1 M Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, tarama hızı = 50 mV/s<sup>-1</sup>). (B) **D(C<sub>7</sub>CO)-BTBT** ve **C<sub>8</sub>-BTBT**'nin deneysel HOMO/LUMO enerji seviyeleri ve **D(C<sub>7</sub>CO)-BTBT**'nin topografik orbital gösterimi (DFT/B3LYP/6-31G\*\*). 42
- Şekil 35.** A. Optik absorpsiyon spektrumları (diklorometan çözeltisi içindeki ve döndürmeli-kaplama ile kaplanmış ince-filmelerin) B. Ag/AgCl (3.0 M NaCl) karşı dönüşümlü voltametri ölçümleri (diklorometan içindeki 0.1 M Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, tarama hızı = 50 mV/s<sup>-1</sup>) C. **D(C<sub>7</sub>CO)-BTBT**, **C<sub>7</sub>CO-BTBT-C(CCN<sub>2</sub>)C<sub>7</sub>**, ve **D(C<sub>7</sub>CC(CN)<sub>2</sub>)-BTBT**'nin deneysel HOMO/LUMO enerji seviyeleri ve topografik orbital gösterimleri(DFT/B3LYP/6-31G\*\*). 43
- Şekil 36.** **C<sub>8</sub>-BTBT**'nin diklorometan çözeltisi içindeki optik absorpsiyon spektrumu ve (0.1 M Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, tarama hızı = 50 mV·s<sup>-1</sup>) dönüşümlü voltametri ölçümü. 44
- Şekil 37.** **D(C<sub>7</sub>CO)-BTBT**(A), **C<sub>7</sub>CO-BTBT-C(CCN<sub>2</sub>)C<sub>7</sub>**(B) ve **D(C<sub>7</sub>CC(CN)<sub>2</sub>)-BTBT**(C) moleküllerinin farklı polaritedeki çözücüler içerisinde alınmış optik absorpsiyon spektrumları. 45
- Şekil 38.** **D(C<sub>7</sub>CC(CN)<sub>2</sub>)-BTBT** molekülüne ait BTBT π-sistemi ve disiyanovinilen birimleri arasında değişen dihedral (θ<sub>dihedral</sub>) açılara bağlı olarak sınır orbital enerjisi ve topografisi değişimi. 47
- Şekil 39.** n<sup>++</sup>-Si/SiO<sub>2</sub>(200 nm)/HMDS üzerine 100 °C'de buhar-biriktirmeli **D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT** ince filmlerinin (30 nm) katmanlı adacıklarının (terraced islands) topografik görüntüsü ve karşılık gelen bölümsel adım-uzunluk (step-height) profili. 48
- Şekil 40.** n<sup>++</sup>-Si/SiO<sub>2</sub>(200 nm)/HMDS ve n<sup>++</sup>-Si/SiO<sub>2</sub>(200 nm) altlıkları üzerine oda sıcaklığında 49

25 °C, 70 °C, and 100 °C'lerde buhar-biriktirmeli **D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT** ince filmlerinin tapping modundaki atomik güç mikroskobu (AFM) topografisi.

**Şekil 41.** n<sup>++</sup>-Si/SiO<sub>2</sub>(200 nm) ve n<sup>++</sup>-Si/SiO<sub>2</sub>(200 nm)/HMDS üzerine çeşitli sıcaklıklarda (25 °C, 70 °C, 100 °C) buhar-biriktirmeli **D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT** ince filmlerinin (30 nm) iki boyutlu grazing incidence X-ray difraksiyon (2D-GIXD) dağılımları. 50

**Şekil 42.** n<sup>++</sup>-Si/SiO<sub>2</sub>(200 nm)/HMDS/ D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT(30 nm)/LiF (1 nm)-Au(50 nm) OFET cihazları için (A) Transfer ( $V_{SD} = 100$  V) and (B) Output karakteristikleri. (C) n<sup>++</sup>-Si/SiO<sub>2</sub>(200 nm)/HMDS üzerine 100 °C'de buhar-biriktirmeli **D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT** ince filmlerinin (30 nm) tapping modundaki atomik güç mikroskobu (AFM) topografik görüntüsü ve iki boyutlu grazing incidence X-ray difraksiyon (2D-GIXD) düzenleri. Ölçek çubuğu 2 µm göstermektedir. (D) *Kenar-yönlü (edge-on) moleküler yönelim (düzlem dışı) ve zikzak istiflenme motifi (düzlemsel) gösteren D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT* yarı iletken katmanının istiflenme düzeninin görünüşü. Şekil içindeki çizim BFDH (Bravais, Friedel, Donnay and Harker) teorik kristal morfolojisi ve karşılık gelen kristalli düzlemleri göstermektedir. 51

**Şekil 43.** 50 µm kanal uzunluğu ve 1000 µm kanal genişliği olan OFET cihazlarının transfer grafikleri ( $V_{SD} = 100$  V). 52

**Şekil 44.** 50 µm kanal uzunluğu ve 1000 µm kanal genişliği olan OFET cihazlarının output grafikleri. 52

**Tablo 3.** **D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT**'nin aktif katman olarak kullanıldığı alan-etkili transistör cihazının elektriksel karakterizasyon özellikleri. 53

**Şekil 45.** Ag kaynak-savak elektrotları kullanılarak elde edilen OFET cihazlarının Transfer (A) ve output (B) grafikleri. Not: Al kaynak-savak elektrotları kullanılarak elde edilen OFET cihazları çalışmadı. 54

**Şekil 46.** n<sup>++</sup>-Si/SiO<sub>2</sub>(200 nm)/HMDS ve n<sup>++</sup>-Si/SiO<sub>2</sub>(200 nm) altlıkları üzerine 120 °C'de buhar-biriktirmeli zayıf taneciklerarası bağlantılar (inter-grain connectivity) gösteren **D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT** ince filmlerinin tapping modundaki atomik güç mikroskobu (AFM) topografik görüntüleri. Ölçek çubuğu 2 µm göstermektedir. 55

**Şekil 47.** Sırasıyla *a,b*-eksenleri ve *b,c*-eksenleri boyunca olan **C<sub>8</sub>-BTBT** (A) ve **D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT** (B) moleküllerinin kristal yapıları, bu yapılar iki boyutlu düzlemsel zikzak benzeri istiflenmenin oluşumunu vurgulamaktadır. **C<sub>8</sub>-BTBT**'nin alkil zincirleri kolay anlaşılması adına ihmal edilmiştir. Face-to-edge (siyah noktalı çizgiler) ve edge-to-edge davranışlar (kırmızı noktalı çizgiler) gösteren seçilmiş dimer çiftlerinin holeler ( $t_h$ ) ve elektronlar ( $t_e$ ) için olan etkili transfer integrallerinin DFT tahminleri ayrıca gösterilmektedir. 56

**Tablo 4.** **D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT** dimerlerinin elektron ( $t_e$ ) için DFT ile hesaplanmış transfer integralleri. 57

**Tablo 5.** **C<sub>8</sub>-BTBT** dimerlerinin hole ( $t_h$ ) için DFT ile hesaplanmış transfer integralleri. 57

**Şekil 48.** n<sup>++</sup>-Si/SiO<sub>2</sub>(200 nm)/HMDS/ **D(C<sub>7</sub>CO)-BTBT** (30 nm)/Au(50 nm) ve n<sup>++</sup>-Si/SiO<sub>2</sub>(200 nm)/HMDS/**D(C<sub>7</sub>CC(CN)<sub>2</sub>)-BTBT**(30 nm)/Au(50 nm) OFET cihazları için (A) Transfer ( $V_{SD} = -100$  V for **D(C<sub>7</sub>CO)-BTBT** and  $V_{SD} = 100$  V for **D(C<sub>7</sub>CC(CN)<sub>2</sub>)-BTBT**) karakteristikleri. (B) n<sup>++</sup>-Si/SiO<sub>2</sub>(200 nm)/HMDS üzerine 100 °C'de çözeltide işlenmiş **D(C<sub>7</sub>CO)-BTBT** ve **D(C<sub>7</sub>CC(CN)<sub>2</sub>)-BTBT** ince filmlerinin tapping modundaki atomik güç mikroskobu (AFM) topografik görüntüsü. Ölçek çubukları 2 µm gösterir. 59



## Özet

Bu projede, daha önce literatürde bulunmayan, özgün kimyasal yapılara sahip 6 farklı düşük LUMO'lu BTBT-tabanlı yarı-iletken moleküler malzeme quantum mekaniksel hesaplamalarla teorik olarak tasarlanmış ve sentezlenmiştir. Bu yeni yarı-iletkenlerin saflaştırma sonrası detaylı bir şekilde yapısal, fizikokimyasal ve optoelektronik karakterizasyonları yapıp organik alan-etkili transistör uygulamaları çalışılmıştır. Bunun sonucunda, dünyada ilk defa n-tipi olarak çalışabilen ve oldukça yüksek yarı-iletkenlik performansı gösteren ( $\mu_e = 0.6 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ;  $I_{on}/I_{off} = 10^7-10^8$ ) BTBT yarı-iletken molekülü, D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT, perflorofenilkarbonil grupları ile geliştirilmiştir. Geliştirilen D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT molekülü, son yılların en önemli  $\pi$ -sistemlerinden birisi olan BTBT yapısının elektron iletimi yapabileceğini literatürde ilk defa göstermesinin yanında, sahip olduğu yüksek elektron akışkanlığı ile literatürdeki sayılı n-tipi yarı-iletken moleküllerden birisi olarak kayda geçmiştir. Alkildisiyanovinilen ile fonksiyonelleştirilmiş D(C<sub>7</sub>CC(CN)<sub>2</sub>)-BTBT ise literatürde geliştirilmiş ilk solüsyondan proses edilebilir n-tipi BTBT ( $\mu_e = 0.001 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ,  $I_{on}/I_{off} = 10^4$ ) yarı-iletken molekülü olmuştur. Karbonil ve disiyanovinilen fonksiyonelleştirmelerinin BTBT yapısındaki LUMO ve molekül-içi düzlemsellik etkisinin daha önceki  $\pi$ -sistemlerinden oldukça farklı olduğu bulgusuna ulaşılmıştır. Geliştirilen moleküler yarı-iletkenlerin moleküler dizilim/morfolojik/mikro-nanoyapı özellikleri dikkatlice incelendiğinde fonksiyonel grupların ve sübstitüyenlerin yarı-iletkenlik üzerindeki etkisi ortaya çıkarılmıştır. Ayrıca, bu projede geliştirilen farklı  $\pi$ -sistemlere sahip yarı-iletken kütüphanesinin detaylı incelemesi sonucunda “kimyasal yapı-optoelektronik özellikler-aygıt performansı” ilişkileri detaylı olarak çalışılmış, elektron-iletim özelliği olan yeni BTBT malzemelerinin geliştirilmeye devam edilmesi için ileriki çalışmalara ışık tutacak önemli bulgulara erişilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** organik yarı-iletken, organik optoelektronik, benzotiyeno[3,2-b][1]benzotiyofen (BTBT), organik alan-etkili transistör (OFET),  $\pi$ -konjüge küçük molekül



## Abstract

In this project, six novel BTBT-based semiconducting molecules with low LUMO energetics have been designed by using quantum mechanical calculations and synthesized via conventional synthetic chemistry. The structural, physicochemical, and optoelectronic properties of these new semiconductors have been characterized in depth and they have been studied in organic field-effect transistor (OFET) applications. The most important outcome of this project is that the first *n*-type BTBT semiconducting molecule (D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT) in the literature has been developed with a very high transistor performance ( $\mu_e = 0.6 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ,  $I_{\text{on}}/I_{\text{off}} = 10^7\text{-}10^8$ ). This molecule containing perfluorophenylcarbonyl end-groups demonstrates for the first time that the BTBT scaffold, as one of the most important  $\pi$ -systems of the past decade, could effectively transport electrons in optoelectronic devices. D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT is also one of the few *n*-type semiconducting molecules in the literature with an electron mobility of  $\mu_e > 0.5 \text{ cm}^2/\text{V}$ . Alkyldicyanovinylene functionalized D(C<sub>7</sub>CC(CN)<sub>2</sub>)-BTBT has also been demonstrated as the first solution-processed molecular *n*-channel BTBT ( $\mu_e = 0.001 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ,  $I_{\text{on}}/I_{\text{off}} = 10^4$ ) semiconductor in the literature. Carbonyl and dicyanovinylene functionalization on BTBT  $\pi$ -core has been found to have interesting effects on the LUMO and intramolecular co-planarity, which is very different than the previously developed  $\pi$ -systems. When the molecular packing/morphology/micro-nanostructure properties of these new semiconductors have been investigated in detail, the effects of functional groups and substitutions on their semiconducting characteristics are revealed. In addition, as a result of the detailed investigation of the BTBT molecular library developed in this project, “chemical structure-optoelectronic properties-device performance” relationships have been elucidated, which could shed light on further studies for electron transporting BTBT based semiconductors.

**Keywords:** organic semiconductor, organic optoelectronics, benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene (BTBT), organic field-effect transistor (OFET),  $\pi$ -conjugated small molecule



## 1. GİRİŞ

20. yüzyılın ikinci yarısından itibaren baş döndürücü bir hızla gelişme gösteren mikroelektronik teknolojisi sayesinde çok önemli bilimsel ve teknolojik ilerlemeler yaşanmıştır, ve günümüzde çok fonksiyonlu, işlem hızları/kapasiteleri yüksek, taşınabilir bir çok elektronik cihaz gündelik hayatımızda yer bulmuştur. Bu teknolojik ürünlere bilgisayar, tablet, akıllı telefon, güneş hücresi ve ince LCD/LED ekran gibi cihazları örnek olarak gösterebiliriz. Bu optoelektronik cihazların içerisinde asıl işlevi gören bileşenler ise alan-etkili transistör (FET), ışık-yayan diyot (LED) ve fotovoltaik hücre (PV) gibi aygıtlar olup, bunların fabrikasyonunda genellikle silisyum (Si), GaAs, SiO<sub>2</sub> gibi inorganik malzemeler yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu aygıtlarda inorganik malzemeler yüksek elektronik ve optoelektronik performansları ve fiziksel, kimyasal dayanıklılıklarından dolayı tercih edilirken, organik malzemeler uzun yıllar boyunca düşük optoelektronik performanslarından ve uygun mikrodeseleme metodlarının eksikliğinden dolayı ilgi çekmemiştir. Nobel Ödülü sahibi Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid, ve Hideki Shirakawa'nın 1970'li yıllarda poliasetilen polimeri üzerine yaptıkları ilk çalışmaların sonuçları, organik malzemelerin uygun fiziksel/kimyasal değişimlerden sonra elektriksel olarak yarı-iletken ve iletken özelliklere sahip olabileceğine işaret etmiştir. Bu oldukça önemli öncü çalışmalar; fizik, kimya, elektronik, ve malzeme mühendisliğinin bulunduğu noktada disiplinlerarası bir araştırma konusu olarak Organik Optoelektronik alanını ortaya çıkarmıştır.

Organik optoelektronik teknolojisi son 30 yıldır yoğun akademik ve endüstriyel araştırmaların odağındadır ve günümüze kadar bu alanda farklı uygulamalarda kullanılmak üzere birçok organik (polimerik ve moleküler) yarı-iletken malzeme geliştirilmiştir. Bu malzemelerin ortak özelliği elektriksel olarak yarı-iletkenliğin oluşması için  $\pi$ -konjüge yapılardan oluşmaları ve gerekli optoelektronik/fizikokimyasal özellikleri göstermeleri için özel fonksiyonel gruplara ve sübstitüsyonlara sahip olmalarıdır. Organik yarı-iletkenler, alan-etkili transistör (OFET), ışık-yayan diyod (OLED), fotovoltaik hücre (OPV), ışık-yayan transistör (OLET) gibi birçok farklı elektronik ve optoelektronik aygıt da kullanılabilir, ve bu aygıtlarda organik yarı-iletken malzemelerin kullanılması ile üretim ve fonksiyonellik açısından belirli avantajlar elde edilmektedir. Bu avantajlar kısaca şöyledir: i) optoelektronik özelliklerin organik modifikasyonlarla hassas şekilde kontrol edilebilmesi, ii) sentez maliyetinin düşük olması, iii) ince-film halinde plastik altlık malzemelerle uyumlu olmaları, iv) mekanik esneklik, hafiflik, ışık geçirgenliği/absorblama gibi birçok fiziksel ve mekanik özelliklerinin olması, v) düşük sıcaklıklarda (25-150 °C) ve atmosfer koşullarında proses edilebilmeleri, vi) maliyeti çok düşük olan baskı kaplama (printing) gibi tekniklerle büyük yüzeylerde ince film fabrikasyonlarının yapılabilmesi. Organik malzemelerin bu avantajları sayesinde, organik elektronik ve optoelektronik teknolojisi günümüzde olmayan elektronik

kağıt, bükülebilir esnek ekran, giyilebilir elektronikler, ve büyük ekranlar gibi bir çok yeni teknolojiyi hayata geçirebilecektir.

Organik yarı-iletken malzemeler içerisinde moleküler yapılar, monodispers moleküler ağırlığa sahip olmaları, sentez kolaylığı, yüksek saflık derecelerine ulaşabilmeleri, kolon kromatografisi/rekristalizasyon ve vakum altında süblimleştirme gibi yöntemlerle saflaştırılabilmesi, sentetik tekrarlanabilirlik (batch-to-batch consistency), ve çözelti tabanlı ince-film fabrikasyonları ile uyumlu olmaları gibi özellikleri ile ön plana çıkmaktadırlar. Günümüze kadar geliştirilmiş moleküler yarı-iletken  $\pi$ -sistemleri arasında son yıllarda ön plana çıkmış ve yüksek yük hareketliliğine sahip moleküllerden birisi benzotiyeno[3,2-b][1]benzotiyofen (BTBT) kaynaşık (fused) oligoasin (oligoacene)  $\pi$ -birimidir. İlk kez 2006 yılında Takimiya ve arkadaşları tarafından sentezlenmiş, ve OFET aygıtında polikristal ince-film halinde  $1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 'den fazla boşluk (hole) yük hareketliliği ile p-tipi özellik gösterilmiş olan bu yapının farklı türevleri son yıllarda hazırlanmış ve  $40 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 'den fazla boşluk (hole) yük hareketliliği elde edilmiştir. Bu moleküllerin sahip olduğu olduğu üstün yapısal ve optoelektronik özellikler mükemmel seviyede p-tipi yarı-iletkenliğin oluşmasına olanak sağlamıştır ve bundan dolayı da birçok araştırma grubunun dikkatini çekmiştir. Ama ne var ki, bütün avantajlarına rağmen literatür detaylı bir şekilde incelendiğinde, elektron iletmeye özelliği olan, BTBT yapısını içeren herhangi bir n-tipi veya ambipolar yarı-iletkenin olmadığı görülmektedir. BTBT yapısına ait bütün üstün fizikokimyasal ve elektronik özelliklerinin uygun bir n-tipi ve ambipolar yarı-iletken yapısında kullanılabilmesi yüksek yük hareketliliğine sahip yeni malzemelerin geliştirilmesi adına önemli bir adım olacaktır. Günümüze kadar geliştirilmiş olan organik yarı-iletkenlerin birçoğunun p-tipi özellikte olduğu göz önüne alındığında, n-tipi ve ambipolar yarı-iletken malzemelerin dizaynı ve geliştirilmesi halen önemini korumaktadır. Yüksek performanslı elektron iletimi sağlayan yarı-iletkenler OFET'lerde, CMOS-tipi organik mantık kapılarının fabrikasyonunda, ve OLED (organik ışık-yayan diyot) ve OPV (organik güneş pili) aygıtlarının fabrikasyonunda elektron-iletim katmanı ve akseptör malzeme olarak oldukça önemli işlevlere sahiptir.

Bu proje kapsamında yapılan araştırmada daha önceki çalışmalarımızdaki yarı-iletkenler üzerine olan bilgi ve deneysel tecrübemizi kullanarak ve teori ve malzeme sentezini birleştirerek, literatürde daha önce sentezlenmemiş, yeni yüksek performanslı sahip n-tipi (elektron ileten) BTBT tabanlı yarı-iletken moleküller geliştirilmiş ve böylelikle yüksek performanslı alan-etkili transistör (OFET) cihaz üretimine olanak sağlanmıştır. Özünde p-tipi (boşluk ileten) yarı-iletken özelliğine sahip olan BTBT yapısını uygun fonksiyonel gruplar ve aromatik halkalarla modifiye ederek, proje isterlerinde hedeflendiği gibi, 6 farklı yarı-iletken molekül geliştirilmiş ve literatürde ilk defa BTBT tabanlı elektron iletimine sahip yarı-iletken molekül elde edilmiştir. Proje hedefleri ile uyumlu bir şekilde yüksek OFET performanslarına ulaşılmıştır ( $\mu_e = 0.6 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ), ve çok önemli bir yarı-iletken olan BTBT moleküler yapısının

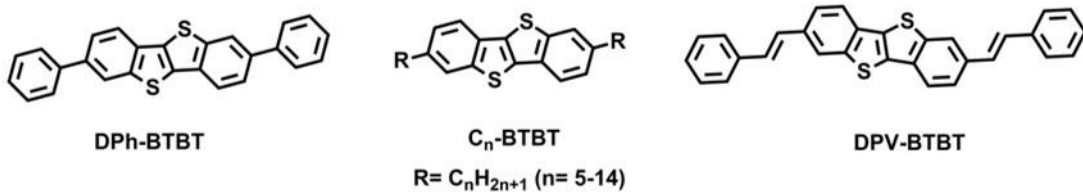
elektron iletkenliği hakkında önemli bulgulara erişilmiştir. Bu bulgularla kimyasal yapı-optoelektronik özellik-OFET yarı-iletkenlik performansı arasındaki ilişkiler açığa çıkarılarak bu alanda yapılacak gelecek çalışmalara ışık tutulmuştur. Bu proje kapsamında geliştirilen yeni malzemelerin yapısında, daha önce literatürde elektron iletimi için başarıyla uygulanmış olan Akseptör-Donör-Akseptör (A-D-A) kimyasal yapı mimarisi kullanılmış olup, BTBT yapısı donör kısım olarak kullanılırken molekül sonlarına akseptör özellikte fonksiyonel gruplar (alkilkarbonil, fenilkarbonil ve alkildisyanovinilen) yerleştirilmiştir. Yoğunluk fonksiyon teorisini (DFT) metodu ile yapılan teorik modellemeler sonucunda uygun özelliklerde olan moleküller tespit edilerek sentez ve saflaştırmalar yapılmıştır. Hazırlanan organik malzemelerin ince-filmeleri vakum altında termal buharlaştırma ve çözelti tabanlı metodla (döndürme kaplama) hazırlanarak, OFET çalışmaları yapılmıştır.

İkili işbirliği projesi kapsamında cihaz fiziği konusunda mevcut bilgi ve tecrübemize ek olarak karşılıklı ziyaretler, ortak çalışmalar ve proje toplantıları sayesinde proje ortağımızın bize aktardığı bilgi ve tecrübe ile çalışma grubumuz ve ülkemiz için önemli bir kazanım elde edilmiştir. Çıktılardan da görüleceği üzere bu proje başarı ile tamamlanmıştır: dünyada ilk defa n-tipi olarak çalışabilen ve oldukça yüksek performans gösteren BTBT molekülü geliştirilerek American Chemical Society'nin 10.2 etki faktörüne sahip dünyada oldukça prestijli "Chemistry of Materials" dergisinde yayınlanmış ve kapak makalesi olarak duyurulmuştur. Ayrıca, proje çıktılarından hazırlanan ve kısa zaman içerisinde yayına gönderilecek olan yeni makalede ise "kimyasal yapı-optoelektronik özellik-yarı-iletkenlik" özellikleri incelenerek BTBT alanında yapılacak yeni çalışmalara ışık tutulacak önemli prensipler ortaya konulmuştur. Bu yayının İngilizce draftı sonuç raporu ekinde sunulmaktadır. Proje çıktıları organik optoelektronik alanında ileriki yüksek performanslı yarı-iletken malzeme tasarım çalışmalarına temel teşkil edecek nitelikte ortaya çıkarak hızla ilerleyen teknolojik gelişmeler çağında yüksek katma değerli malzemelerin geliştirilmesi konusunda ülkemizin bilimsel ve teknolojik gelişimine katkıda bulunulmuştur. Proje ortağımız Prof. Dr. Myung-Gil Kim ve ekibi ile ileriki zamanlarda yeni konularda bilimsel işbirliği kurularak ortak bilimsel araştırmalar yapılmaya devam edilecektir.

## 2. LİTERATÜR ÖZETİ

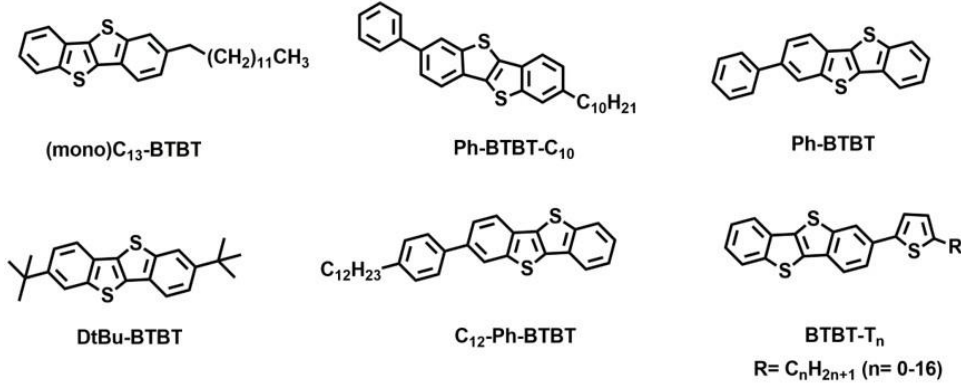
$\pi$ -konjüge moleküler yarı iletken malzemelerin geliştirilmesi organik optoelektroniklerde yeni ve sürekli olarak büyüyen bir araştırma alanıdır.(Burnett vd., 2018; Demirel vd., 2018; Mei vd., 2013; R. Ozdemir vd., 2017; Yılmaz vd., 2015) Plastik altlıklar üzerindeki mantık devreleri, esnek ekranlar ve elektronik deri (e-skin) gibi yeni nesil optoelektronik teknolojilerinde kullanılan yüksek performanslı organik alan-etkili transistörlerdeki (OFETs) temel aktif bileşen yarı iletken küçük moleküllerdir.(Figa vd., 2015; J. O. Kim vd., 2019; M. G. Kim vd., 2011; Y. Liu vd., 2015; Zhang vd., 2014) Geçmiş birkaç

on yıl içinde yeni  $\pi$ -konjüge yapılarının sürekli olarak tasarlanıp sentezlenmesindeki esas etkenler sadece gelişen yük iletim karakteristiği ve ortaya çıkan yeni fonksiyonlar değil, yapı-optoelektronik özellik-elektriksel performans ilişkilerinin daha iyi anlaşılıp ele alınmasıdır.(J. O. Kim vd., 2018; Nketia-yawson vd., 2018; M. Ozdemir vd., 2016; S. Shi vd., 2019; Y. Shi vd., 2018; Son vd., 2019) Otuz yıl önceki küçük-molekül temelli OFET'lerin ilk raporlarından(Horowitz vd., 1991) bu yana yarı iletken küçük-molekül araştırmaları ağırlıklı olarak [1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene (BTBT) türevlerini de içine alan (hetero)acene yapılarına yoğunlaşmıştır.(Anthony, 2006; Facchetti, 2007; Niimi vd., 2011) BTBT  $\pi$ -çekirdeğinin sentezi ilk olarak 1950'lerde yayınlanmıştır (Wesley Horton, 1949) ve ilk türevleri sıvı kristaller olarak çalışılmıştır.(Kaszynski ve Dougherty, 1993; Koşata vd., 2003) Takimiya ve arkadaşlarının öncü çalışmalarına kadar, bu BTBT  $\pi$ -çekirdeği türevlerinin yarı iletkenlik özellikleri keşfedilmemiştir. Bu çalışmalarda buharlı-kaplama (vapor-deposited) yöntemiyle elde edilen 2,7-difenilbenzo[*b*]benzo[4,5]thieno[2,3-*d*]thiophene (**DPh-BTBT**) filmlerin ve döndürmeli-kaplama (spin-coated) yöntemiyle elde edilen 2,7-dialkil[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene (**C<sub>n</sub>-BTBT**, n = 5-14) filmlerin p-tipi yük iletim özelliklerine sahip oldukları kanıtlanmıştır (Şekil 1).(Ebata vd., 2007; Takimiya vd., 2006)



**Şekil 1.** Literatürde rapor edilmiş olan [1]Benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene (BTBT)  $\pi$ -çekirdeği ve p-tipi moleküler yarı iletkenler **DPh-BTBT**, **C<sub>n</sub>-BTBT** ve **DPV-BTBT**'nin kimyasal yapıları.(Ebata vd., 2007; Takimiya vd., 2006)

Bu çalışmaları takiben OFET'lerde kullanılmak üzere geliştirilmiş, ek çekirdek fonksiyonelleşmesi ve benzen halkaları eklemeleriyle elde edilen çekirdek genişlemelerini içeren çok sayıda fonksiyonelleştirilmiş BTBT türevleri literatürde mevcuttur (Şekil 2).(Amin vd., 2012; Ebata vd., 2007; K. He vd., 2017; Y. He, Sezen, vd., 2016; Y. He, Xu, vd., 2016; lino vd., 2015; Reddy vd., 2018; Schweicher vd., 2015; Takimiya vd., 2006; Um vd., 2008) Ayrıca, iyi bilinen **C<sub>8</sub>-BTBT** (n = 8) türevinin kristallenme/istiflenme özellikleri geleneksel olmayan solüsyon-bazlı film fabrikasyon teknikleriyle (anti-solvent mürekkep püskürtmeli baskılama ve merkez dışı döndürmeli kaplama) ayarlanmıştır ve bu ayarlamalar sayesinde oldukça yüksek yük iletim karakteristikleri elde edilmiştir.(Minemawari vd., 2011; Yuan vd., 2014)

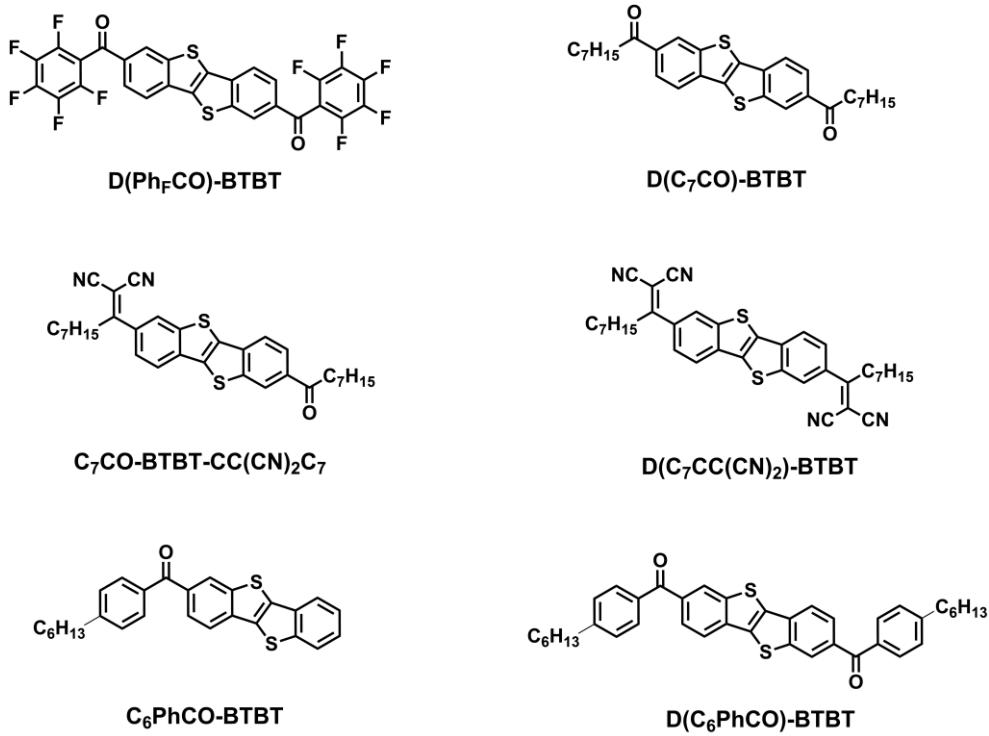


**Şekil 2.** Literatürde rapor edilen p-tipi BTBT-temelli moleküler yarı iletkenlerin kimyasal yapıları.

Geçmiş on yılda BTBT-temelli yarı iletken moleküllerinin inanılmaz bir hızla ortaya çıkmasının çeşitli sebepleri aşağıdaki gibidir: (i)  $\pi$ -çekirdeğinin kolay sentezi ve katı-hal istiflenmesi, çözünebilirlik ve sınır (frontier) orbitallerinin özelliklerinin ince ayarına izin veren fonksiyonelleşmeler; (ii) yük delokalizasyonunu ve moleküllerarası etkileşimi kolaylaştıran yapısal olarak simetrik ve yüksek eşdüzlemsellikli kaynaşık, sabit  $\pi$ -sisteminin varlığı; (iii) etkili moleküllerarası orbital örtüşmesi ve büyük transfer integralleri için yararlı olan kükürt atomu üzerindeki büyük sınır orbital katsayıları;(Takimiya vd., 2011) (iv) geniş optik bant aralığı (>3.0 eV) ve stabilize olmuş en yüksek enerjili dolu moleküler orbital (HOMO) enerji seviyesine (<-5.5 eV) neden olan thienoacene  $\pi$ -yapısının merkezindeki thieno[3,2-b]thiophene varlığı ve phene-tipi  $\pi$ -elektronik yapının varlığı. (Mori vd., 2013; Takimiya vd., 2011, 2007) Bu güne kadar ki görülen oldukça ilgi çekici yapısal/elektronik özellikler ve gelişmelere rağmen, rapor edilen tüm BTBT türevleri hole-iletken (p-tipi) yarı iletkenlerdir. Bildiğimiz kadarıyla, n-tipi (elektron-iletken) BTBT yarı iletkeni mevcut durumda literatürde bilinmemektedir ve temel prensipleri halen aydınlatılmamıştır. Bu durum muhtemelen quaterthiophene ( $E_g = 2.89$  eV,  $E_{LUMO} = -2.90$  eV),(Facchetti, Mushrush, vd., 2004; Facchetti, Yoon, vd., 2004) hexyl-substituted bis(fenil)-bithiophene ( $E_g = 2.97$  eV)(Facchetti, Letizia, vd., 2004) gibi kaynaşık olmayan  $\pi$ -sistemleri ile karşılaştırıldığında BTBT'de bulunan oldukça yüksek en düşük enerjili dolmamış moleküler orbital (LUMO) enerji seviyesi ve geniş bant aralıklı kaynaşık  $\pi$ -sistemlerinin (C<sub>8</sub>-BTBT'nin  $E_{g(opt)} = 3.65$  eV,  $E_{LUMO} = -2.10$  eV)(Ebata vd., 2007) sonucudur. Elektron-iletken BTBT-temelli malzemenin bilinen tek örneği tek-kristalli donör-akseptör karışımı olan p-tipi **Cn-BTBT** donörü ile n-tipi tetracyanoquinodimethane akseptörü içermektedir.(Tsutsumi vd., 2015) Bu durum, geniş bant aralıklı  $\pi$ -çekirdeği olan BTBT'nin enerjik olarak stabilize olmuş LUMO seviyesi ve iyi elektron enjeksiyon/iletim karakteristiği gösterip gösteremeyeceği sorusunu gündeme getirmektedir.

Bu proje kapsamında, BTBT  $\pi$ -çekirdeğinin moleküler uzun-eksen yönünde simetrik olarak pentaflorofenilkarbonil (Ph<sub>F</sub>CO), heptilkarbonil (C<sub>7</sub>CO), heptildisiyanovinil (C<sub>7</sub>CC(CN)<sub>2</sub>), fenilkarbonil (Ph<sub>F</sub>CO) gruplarıyla fonksiyonelleştirilmesine odaklanılmaktadır ve

bu yüksek elektron-çekme özelliği olan grupların bir araya getirilmesinin sınır orbital enerjilerini düşüreceği,  $\pi$ -konjügasyonunu genişleteceği ve moleküler  $\pi$ -yapısındaki elektron enjeksiyon/delokalizasyonunun kolaylaştıracağı öngörülmektedir. Buna ek olarak, BTBT  $\pi$ -çekirdekleri arasındaki kovalent olmayan yanal etkileşimler, molekül uçlarındaki uzun eksen boyunca konumlandırılan gruplar sayesinde korunmaktadır ve bu sayede efektif yük iletimine katkı sağlamaktadır. Bu proje kapsamında geliştirilen ve Şekil 3'de kimyasal yapıları verilen 6 adet BTBT tabanlı düşük LUMO enerjisine sahip özgün küçük molekülerin (**D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT**, **D(C<sub>7</sub>CO)-BTBT**, **C<sub>7</sub>CO-BTBT-CC(CN)<sub>2</sub>C<sub>7</sub>**, **D(C<sub>7</sub>CC(CN)<sub>2</sub>)-BTBT**, **C<sub>6</sub>PhCO-BTBT** ve **D(C<sub>6</sub>PhCO)-BTBT**) teorik dizaynı, sentezi, detaylı karakterizasyonu ve OFET aygıt çalışma sonuçları bu sonuç raporunda sunulacaktır.



**Şekil 3.** Proje kapsamında geliştirilen özgün **D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT**, **D(C<sub>7</sub>CO)-BTBT**, **C<sub>7</sub>CO-BTBT-CC(CN)<sub>2</sub>C<sub>7</sub>**, **D(C<sub>7</sub>CC(CN)<sub>2</sub>)-BTBT**, **C<sub>6</sub>PhCO-BTBT** ve **D(C<sub>6</sub>PhCO)-BTBT** moleküllerinin kimyasal yapıları.

Bu moleküllerden kromatografik saflaştırma uygulanmadan geçiş metali kullanılmayan iki basamaklı yöntemle sentezlenen yeni BTBT-temelli yarı iletken molekül **D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT**'nin dizaynı, sentezi ve kapsamlı karakterizasyonundan bahsedilecektir. Bu yeni yarı iletkenin fizikokimyasal ve optoelektronik özellikleri ve kristal yapısı detaylı olarak incelenmiştir. Bu yeni molekül, geniş optik bant aralığına (~2.9 eV) ve esas olarak BTBT  $\pi$ -çekirdeği ve düzlemsel karbonil gruplarından oluşan oldukça stabilize (-3.64 eV)/ $\pi$ -delokalize LUMO'ya sahiptir. LUMO stabilizasyonunda düzlemsel olmayan, bükülmüş (64°)



pentaflürofenil gruplarının etkisinin minimum olduğu bulunmuştur. Fiziksel buharlı biriktirme (PVD) kaplama yöntemiyle hazırlanmış olan çok kristalli **D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT** ince filmleri geniş tanecik (grains) (~2-5 µm boyutlarında) yapıları göstermekte ve düzlemsel zikzak biçimli (herringbone) (moleküllerarası uzaklıklar~3.25-3.46 Å) tabakalı olarak (layer-by-layer) istiflenmiş olan kenardan-yönlü (edge-on) moleküllere sahiptir. Bu yeni molekül OFET cihazlarında 0.57 cm<sup>2</sup>/V·s'lik yüksek elektron mobilitesine (µ<sub>e</sub>) ve 10<sup>7</sup>-10<sup>8</sup> civarlarında akım modülasyonuna (I<sub>on</sub>/I<sub>off</sub>) sahip n-tipi yarı iletkenlik davranışı göstermektedir. Böylece, gelecekteki bütünleyici optik ve devre uygulamalarında yeni imkanlara kapı açabilecek olan **D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT** molekülünün ilk n-tipi BTBT yarı iletken olduğu gösterilmiştir.

İkinci kısımda ise 2,7-konumlarından heptilkarbonil ve/ya da heptildisiyanovinilen birimleri ile fonksiyonelleştirilmiş olan üç özgün çözültide-çözünebilir BTBT bileşiklerinin, yani **D(C<sub>7</sub>CO)-BTBT**, **C<sub>7</sub>CO-BTBT-CC(CN)<sub>2</sub>C<sub>7</sub>** ve **D(C<sub>7</sub>CC(CN)<sub>2</sub>)-BTBT**, n-tipi iletkenlik özelliklerinden bahsedeceğiz. Önceki sonuçlarımız göz önünde bulundurulduğunda, düzlemsel karbonil birimlerinin, etkili S → D yük iletimi için olan moleküllerarası orbital örtüşmelerini kolaylaştıran LUMO stabilizasyonunda ve π-delokalizasyonunda anahtar rol oynadığı açık bir şekilde ortaya çıkarılmıştır ve bu çalışmada, yeni BTBT yarı iletkenlerinin geliştirilmesindeki başlıca motivasyonlar şunlardır: (i) çözültide-çözünebilir n-tipi BTBT moleküllerinin elde edilmesi, (ii) sübstitüentlerin (hexyl vs. perfluorofenil) ve kimyasal fonksiyonelleştirmelerin (sistemik cyanations) BTBT'lerin elektron iletmeye kabiliyetleri üzerindeki etkilerini açıklama, (iii) çevresel-stabilite eşik değerine (-4.0 eV) ulaşmak amacıyla daha düşük LUMO enerji seviyelerinin elde edilmesi, (iv) BTBT'ler içindeki elektron iletimi için olan yapı-özellik-yarı iletkenlik ilişkilerinin açıklanması. Burada rapor edilen bulguların, bu alanda yeni temeller oluşturarak n-tipi thienoacene'ler üzerine olan çalışmalarını hızlandıracağı beklenmektedir. Ayrıca, bu kısımda diğer iki özgün molekül olan **C<sub>6</sub>PhCO-BTBT** ve **D(C<sub>6</sub>PhCO)-BTBT** moleküllerinin sentezi başarıyla gerçekleştirilip saf maddeler elde edilmesine rağmen, elde edilen miktarın (<5 mg) çok düşük olmasından dolayı ileri karakterizasyonlar yapılamamıştır.

### 3. GEREÇ VE YÖNTEM

#### 3.1 Kimyasallar, Sentez ve Analiz Metodları

Aksi belirtilmedikçe, tüm kimyasallar ticari kaynaklardan satın alınmış olup, bu kimyasallara ek saflaştırmalar uygulanmadan kullanılmıştır. Tüm sulu olmayan reaksiyonlar kurutulmuş cam malzemelerin içinde N<sub>2</sub> inert atmosfer altında yapılmıştır. <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR spektroskopisi karakterizasyonu Bruker 400 spektrometresi (<sup>1</sup>H 400 MHz'de) kullanılarak yapılmıştır. D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT'nin tek kristallerinin intensite dataları monokromatik Mo K<sub>α</sub> X-radyasyonun (λ = 0.71073 Å) kullanıldığı Bruker APEX II QUAZAR three-circle

difraktometresi kullanılarak elde edilmiştir. Tek-kristal yapılarının aydınlatılması “X-ışını data koleksiyonu ve yapı düzenlenmesi” kısmında açıklandığı gibi yapılmıştır. Termal karakterizasyonlar, termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizleri azot altında 10 °C/min ısıtma hızında PerkinElmer Diamond modeli cihaz kullanılarak yapılmıştır. Dönüşümlü voltametre ölçümleri C3-cell stand electrochemical station’ı ile donatılmış olan BASi-Epsilon potentiostat/galvanostat ile yapılmıştır (Bioanalytical Systems Inc., Lafayette, IN). Dönüşümlü voltametredeki çalışma ve karşıt elektrot Pt ve referans elektrot ise Ag/AgCl (3 M NaCl)’dir. Tüm potansiyel değerleri standart ferrocene/ferrocenium redoks çifti (Fc/Fc<sup>+</sup>:  $E_{1/2} = +0.40$  V) kullanılarak kalibre edilmiştir. Yüksek-çözünürlüklü kütle spektrumları Bruker Microflex LT MALDI-TOF-MS kullanılarak elde edilmiştir. Morötesi ve görünür ışık absorpsiyon spektrumları Shimadzu UV-1800 spektrometresi kullanılarak elde edilmiştir.

### 3.2 Sentez, Saflaştırma ve Karakterizasyon

BTBT ve referans C<sub>8</sub>-BTBT bileşiği rapor edilmiş prosedürlere göre hazırlanmıştır.(Ebata vd., 2007; Koşata vd., 2003; Takimiya vd., 2006) Dikkat: 2,3,4,5,6-Pentafluorobenzoyl chloride ve aluminum chloride (AlCl<sub>3</sub>) su ile şiddetli tepkimeye girmektedir ve bu kimyasallar çok dikkatli bir biçimde kullanılmalıdır.

*Benzo[b]benzo[4,5]thieno[2,3-d]thiophene-2,7-diylbis((perfluorofenil) methanone) (D(Ph<sub>5</sub>CO)-BTBT)’in sentezi:* Dichloromethane (100 mL) içindeki BTBT (1.0 g, 4.16 mmol) çözeltilisine -10 °C’de azot altında aluminum chloride (AlCl<sub>3</sub>) (3.05 g, 22.88 mmol) eklendi. Oluşan reaksiyon karışımı 30 dakika boyunca -10 °C’de karıştırıldı. Daha sonra, damla damla 2,3,4,5,6-pentafluorobenzoyl chloride (3.7 mL, 25.8 mmol) maddesi eklendi ve karışım bir saat boyunca aynı sıcaklıkta karıştırıldı. Reaksiyon karışımının oda sıcaklığına gelmesine izin verilip 2 gün boyunca karıştırıldı. Açık sarı çökelti vermesi için reaksiyon karışımı su ile muamele edildi. Çökelti filtrasyonla toplanarak, sırasıyla su ve metanol ile yıkandı. Genel organik çözücülerdeki sınırlı çözünürlüğünden dolayı bu çökelti yüksek vakumda ( $P \sim 1 \times 10^{-5}$  Torr) thermal gradient sublimation yöntemi kullanılarak saflaştırıldı. Saflaştırma sonunda açık sarı katı ürün elde edildi (0.54 g, %21 verim). Erime noktası: 336-337 °C; <sup>1</sup>H NMR (400 Mhz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  (ppm): 8.46 (s, 2H), 8.07 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.99 (d, J = 8.0 Hz, 2H); (MALDI-TOF) C<sub>28</sub>H<sub>6</sub>F<sub>10</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>’nin hesaplanan  $m/z$  oranı [ $M^+$ ]: 627.96, bulunan  $m/z$  oranı [ $M^+$ ]: 627.90; C<sub>28</sub>H<sub>6</sub>F<sub>10</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>’nin hesaplanan elemental analizi (%): C, 53.51; H, 0.96; bulunan elemental analizi (%): C, 53.36; H, 0.99.

*1,1’-(benzo[b]benzo[4,5]thieno[2,3-d]thiophene-2,7-diyl)bis(octan-1-one) (D(C<sub>7</sub>CO)-BTBT)’nin sentezi:* Susuz Dichloromethane (100 mL) içindeki BTBT (1.0 g, 4.16 mmol) çözeltilisine -10 °C’de azot altında aluminum chloride (AlCl<sub>3</sub>) (3.05 g, 22.88 mmol) eklendi. Oluşan reaksiyon karışımı 30 dakika boyunca -10 °C’de karıştırıldı. Daha sonra, damla

damla octanoyl chloride (3.38 g, 20.8 mmol) maddesi eklendi ve karışım bir saat boyunca aynı sıcaklıkta karıştırıldı. Reaksiyon karışımının oda sıcaklığına gelmesine izin verilip 2 gün boyunca karıştırıldı. Reaksiyonun tamamlanmasından sonra beyaz renkte çökelti elde etmek için karışıma su ile muamele edildi. Çökelti filtrasyon ile toplanarak, sırası ile su ve metanol ile yıkandı. Açık sarı renkte katı ürün elde edildi (1.2 g, 58% verim). Ürün daha fazla saflaştırma gerektirmeden diğer adımda direkt olarak kullanıldı. Erime noktası: 265-266 °C; <sup>1</sup>H NMR (400 Mhz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm): 8.59 (s, 2H), 8.09-8.11 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.98-8.00 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 3.08-3.11 (t, 4H), 1.80-1.83 (m, 4H), 1.33-1.44 (m, 16H), 0.89-0.93 (t, 6H); <sup>13</sup>C NMR (100 Mhz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm): 199.5, 142.8, 136.2, 135.8, 134.3, 124.9, 124.6, 121.9, 38.9, 31.7, 29.3, 29.2, 24.5, 22.6, 14.1; MS (MALDI-TOF) C<sub>30</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>'nin hesaplanan m/z oranı [M<sup>+</sup>]: 492.22; bulunan m/z oranı [M<sup>+</sup>]: 492.44; C<sub>30</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>'nin hesaplanan elemental analizi (%): C, 73.13; H, 7.36; bulunan elemental analizi: C, 73.46; H, 7.67.

*2-(1-(7-octanoylbenzo[b]benzo[4,5]thieno[2,3-d]thiophen-2-yl)octylidene) malononitrile (C<sub>7</sub>CO-BTBT-CC(CN)<sub>2</sub>C<sub>7</sub>) sentezi:* Piperidine (0.728 g, 8.56 mmol) 1,1'-(benzo[b]benzo[4,5]thieno[2,3-d]thiophene-2,7-diyl)bis(octan-1-one) (D(C<sub>7</sub>CO)-BTBT) (0.500 g, 1.02 mmol), ve malononitrile (0.973 g, 14.61 mmol)'in 30 mL susuz DMSO'daki çözeltisine azot altında eklendi. Elde edilen karışım 2 saat boyunca 110 °C'de karıştırıldı. Reaksiyonun tamamlanmasından sonra, karışım oda sıcaklığına gelene kadar soğumaya bırakıldı. Reaksiyon karışımı, suyla muamele edildi, CHCl<sub>3</sub> ile ekstrakte edildi, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile kurutuldu, süzüldü ve ham ürün verecek şekilde konsantre edildi. Ham ürün sabit faz olarak silika jeli hareketli faz için chloroform kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırıldı ve sarı katı ürün elde edildi (110 mg, 20% verim). Erime noktası: 102-103 °C; <sup>1</sup>H NMR (400 Mhz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm): 8.59 (s, 1H), 8.10-8.12 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 8.05-8.07 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.99-8.01 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.59-7.62 (d, J = 12.0 Hz, 1H), 3.08-3.09 (t, J = 4.0 Hz, 4H), 1.79-1.83 (t, 2H), 1.24-1.32 (m, 18H), 0.84-0.93 (dd, 6H); <sup>13</sup>C NMR (100 Mhz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm): 199.5, 179.5, 143.2, 142.9, 135.6, 135.3, 134.5, 131.9, 124.6, 123.5, 122.6, 121.9, 112.9, 112.6, 84.8, 38.9, 37.9, 31.7, 31.5, 29.4, 29.2, 22.6, 22.5, 14.1, 14.0; MS (MALDI-TOF) C<sub>33</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>OS<sub>2</sub>'nin hesaplanan m/z oranı [M<sup>+</sup>]: 540.23; bulunan m/z oranı [M<sup>+</sup>]: 540.34; C<sub>33</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>OS<sub>2</sub>'nin hesaplanan elemental analizi (%): C, 73.29; H, 6.71; N, 5.18; bulunan elemental analizi (%): C, 73.47; H, 6.88; N, 5.01.

*2,2'-(benzo[b]benzo[4,5]thieno[2,3-d]thiophene-2,7-diyl)bis(octan-1-yl-1-ylidene)dimalononitrile (D(C<sub>7</sub>CC(CN)<sub>2</sub>)-BTBT) sentezi:* 1,1'-(benzo[b]benzo[4,5]thieno[2,3-d]thiophene-2,7-diyl)bis(octan-1-one) (D(C<sub>7</sub>CO)-BTBT) (0.250 g, 0.507 mmol) ve malononitrile (0.470 g, 7.10 mmol) karışımı susuz chlorobenzene (30 mL) içinde azot altında 35 °C'de 15 dakika karıştırıldı. Daha sonra, pyridine (0.762 g, 9.63 mmol) ve TiCl<sub>4</sub> (0.961 g, 5.07 mmol) reaksiyon karışımına eklendi. Elde edilen karışım 90 dakika boyunca 110 °C'de

karıştırıldı. Reaksiyonun tamamlanmasının ardından karışım oda sıcaklığına ulaşana kadar soğumaya bırakıldı. Reaksiyon karışımı, suyla muamele edildi,  $\text{CHCl}_3$  ile ekstrakte edildi,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ile kurutuldu, süzüldü ve ham ürün verecek şekilde konsantre edildi. Ham ürün sabit faz olarak silika jeli hareketli faz için chloroform kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırıldı ve açık sarı renkte katı ürün elde edildi (138 mg, 46% verim). Erime noktası: 211-212 °C;  $^1\text{H}$  NMR (400 Mhz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 8.10 (s, 2H), 8.05-8.07 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.60-7.62 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 3.06-3.10 (t, 4H) 1.34-1.40 (m, 4H), 1.24-1.32 (m, 16H), 0.84-0.87 (t, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 Mhz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 179.5, 143.3, 135.9, 135.1, 132.2, 124.4, 123.5, 122.6, 112.9, 112.5, 85.0, 37.9, 31.5, 29.1, 28.7, 28.6, 22.5, 14.0; MS (MALDI-TOF)  $\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{S}_2$ 'nin hesaplanan  $m/z$  oranı  $[\text{M}^+]$ : 588.24 bulunan  $m/z$  oranı  $[\text{M}^+]$ : 588.52;  $\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{S}_2$ 'nin hesaplanan elemental analizi (%): C, 73.43; H, 6.16; N, 9.52; bulunan elemental analizi (%): C, 73.74; H, 6.44; N, 9.42.

4-hekzilbenzoil klorür ve [1]benzotiyeno[3,2-b][1]benzotiyofen (BTBT) moleküllerinin çift Friedel-Crafts asilasyon reaksiyonu sonucunda mono ve di C6-fenil-karbonil süstitüye BTBT türevleri sentezlenmiştir. Sentezler ile ilgili detaylı bilgi aşağıda veilmmiştir.

*Benzo[b]benzo[4,5]thieno[2,3-d]thiophen-2-yl(4-hexylfenil)methanone* ( $\text{C}_6\text{PhCO-BTBT}$ ) sentezi: [1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene (BTBT) (0.100 g, 0.416 mmol) ve 10 mL susuz dichloromethane dan oluşan çözelti  $-10$  °C'ye kadar soğutuldu. Ardından bu sıcaklıkta yine azot altında aluminum chloride ( $\text{AlCl}_3$ ) (0.303 g, 2.276 mmol) eklendi. 30 dakika boyunca  $-10$  °C'de karıştırılan reaksiyon karışımı daha sonra  $-78$  °C'ye soğutuldu. Bu sıcaklıkta damla damla 4-Hexylbenzoyl chloride (0.467 g, 2.08 mmol) eklendi ve karışım bir saat boyunca aynı sıcaklıkta karıştırıldı. Reaksiyon karışımının oda sıcaklığına gelmesine izin verilip 24 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyonun tamamlanmasından ardından karışım, su ile muamele edildi.  $\text{CHCl}_3$  ile ekstrakte edildi,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ile kurutuldu, süzüldü ve ham ürün verecek şekilde konsantre edildi. Daha sonra, ham ürün sabit fazı silika jel, hareketli faz ise kloroform olan kolon kromatografisi ile saflaştırıldı ve açık sarı renkte katı ürün elde edildi (10.71 mg, %6.01 verim). Erime noktası: 142-144 °C;  $^1\text{H}$  NMR (400 Mhz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 8.41 (s, 1H), 7.96-7.98 (m, 4H), 7.79-7.81 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.46-7.58 (m, 2H), 7.34-7.36 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 2.71-2.75 (t, 2H), 1.68-1.71 (m, 2H), 1.27-1.35 (m, 6H), 0.91-0.93 (t, 3H).

*Benzo[b]benzo[4,5]thieno[2,3-d]thiophene-2,7-diylbis((4-hexylfenil)methanone)* ( $\text{D}(\text{C}_6\text{PhCO})\text{-BTBT}$ ) sentezi: [1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene (BTBT) (0.05 g, 0.208 mmol) ve 10 mL susuz dichloromethane dan oluşan çözelti  $-10$  °C'ye kadar soğutuldu. Ardından bu sıcaklıkta yine azot altında aluminum chloride ( $\text{AlCl}_3$ ) (0.152 g, 1.138 mmol) eklendi. 30 dakika boyunca  $-10$  °C'de karıştırılan reaksiyon karışımı daha sonra  $-78$  °C'ye soğutuldu. Bu sıcaklıkta damla damla 4-Hexylbenzoyl chloride (0.234, 1.04 mmol) eklendi ve karışım bir saat boyunca aynı sıcaklıkta karıştırıldı. Reaksiyon karışımının oda sıcaklığına

gelmesine izin verilip 48 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyonun tamamlanmasından ardından karışım, su ile muamele edildi.  $\text{CHCl}_3$  ile ekstrakte edildi,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ile kurutuldu, süzüldü ve ham ürün verecek şekilde konsantre edildi. Daha sonra, ham ürün sabit fazı silika jel, hareketli faz ise kloroform olan kolon kromatografisi ile saflaştırıldı ve açık sarı renkte katı ürün elde edildi (5.1 mg, % 3.97 verim). Erime noktası: 173-174 °C;  $^1\text{H}$  NMR (400 Mhz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 8.43 (s, 1H), 8.02-8.04 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.96-7.98 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.79-7.81 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.34-7.36 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 2.71-2.75 (t, 2H), 1.68-1.71 (m, 2H), 1.26-1.35 (m, 6H), 0.91-0.93 (t, 3H).

### 3.3 X-ışını Data Koleksiyonu ve Yapı Düzenlenmesi

Datalar Bruker APEX II QUAZAR three-circle difraktometre kullanılarak elde edilmiştir. Endeksleme (indexing) APEX2 [APEX2, version 2014.11-0, Bruker (2014), Bruker AXS Inc., Madison, WI] kullanılarak yapılmıştır. Data entegrasyonu ve indirgemeleri SAINT [SAINT, version 8.34A, Bruker (2013), Bruker AXS Inc., Madison, WI] kullanılarak yapılmıştır. Absorpsiyon doğrulaması multi-scan method implemented in SADABS [SADABS, version 2014/5, Bruker (2014), Bruker AXS Inc., Madison, WI.] kullanılarak yapılmıştır. Yapı SHELXT kullanılarak çözümlenmiştir ve full-matrix least-squares refinements  $F^2$  using the SHELXL in SHELXTL Software Package [Bruker, SHELXTL, version 6.14, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2010] kullanılarak düzenlenmiştir. Aromatik C atomuna bağlı H atomları geometrik olarak konumlandırılmış ve riding modu kullanılarak düzenlenmiştir. Kristal yapı doğrulamaları ve geometrik hesaplamaları Platon software kullanılarak yapılmıştır ve Mercury software cif dosyalarının görüntülenmesinde kullanılmıştır. **D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT**, **D(C<sub>7</sub>CO)-BTBT** ve **D(C<sub>7</sub>CC(CN)<sub>2</sub>)-BTBT** moleküllerinin kristallografik dataları ilgili tablolarda verilen referans numaraları ile Cambridge Crystallographic Data Center'da ([www.ccdc.cam.ac.uk/deposit](http://www.ccdc.cam.ac.uk/deposit))\_depolanmıştır.

### 3.4 Alan-Etkili Transistör Fabrikasyonu ve Karakterizasyonu

Yüksek oranda n-dop edilmiş (100) silikon altlığı (kapı) ile termal olarak büyütülmüş  $\text{SiO}_2$  (kapı yalıtkanı) yarı iletken ince-film altlığı olarak kullanılmıştır. Bu altlıklar ultrasonik banyoda izopropil alkol ile 10 dakika boyunca yıkanmış, her yıkama sonrası  $\text{N}_2$  akımı ile kurutma uygulanmıştır. Bu uygulamaları takiben 3 dakikalık 100 W oksijen plazma uygulaması yapılmıştır (Cute, Femto Science, South Korea). 200 nm  $\text{SiO}_2/\text{n}^{++}\text{Si}$  üzerine hexamethyldisilazane (HMDS) buhar uygulamasıyla hidrofobik bir yüzey elde edilmiştir. 30 nm'lik yarı-iletken ince filmler çeşitli altlık sıcaklıklarında (25, 70, 100, and 120 °C) ve 0.1–0.2 Å/s büyütme hızı kullanılarak  $\text{O}_2$  plazma uygulanmış  $\text{n}^{++}\text{Si}/\text{SiO}_2$  (200 nm) ve HMDS ile yüzey

modifikasyonu yapılmış n<sup>++</sup>Si/ SiO<sub>2</sub> (200 nm) altlıkları üzerine termal buharlaştırma yöntemi veya spin-coating yöntemiyle büyütülmüştür. Alan-etkili transistor cihaz mimarisini tamamlamak için shadow mask kullanılarak sırasıyla 50 µm'lik ve 1000 µm'lik yarı iletken kanal uzunluğu ve genişliği olan LiF (1 nm)/Au (50 nm) ya da Au (50 nm) kaynak-savak elektrotları termal buharlaştırma yöntemiyle büyütülmüştür. Yarı iletken ince filmlerinin yüzey morfolojisi atomik güç mikroskobu (AFM, NX10, Park systems) ve mikroyapıları ise grazing incidence X-ışını difraksiyonu (GIXD, PLS-II 9A U-SAXS beamline of Pohang Accelerator Laboratory in Korea) ile incelenmiştir. Üst-temas/alt-kapı geometrisindeki alan-etkili transistor cihazlarının elektriksel karakterizasyonları vakum prob istasyonu (M5VC, MSTech, South Korea) ve Keithley 4200-SCS yarı iletken analiz sistemleri (Tektronix Inc, USA) kullanılarak yapılmıştır. Farklı yöntemlerle üretilmiş olan cihazların saturasyon yük iletim mobiliteleri ( $\mu_{sat}$ ) aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır ve ortalama mobilite değerleri en az 10 OFET cihazı kullanılarak rapor edilmiştir.

$$\mu_{sat} = (2I_{DS}L)/[WC_i(V_G - V_{th})^2]$$

Bu formülde  $I_{DS}$  kaynak-savak akımı, L kanal uzunluğu, W kanal genişliği,  $C_i$  kapı yalıtkanının alansal kapasitansı,  $V_G$  kapı gerilimi ve  $V_{th}$  ise eşik gerilimidir. Yük taşıyıcı mobilitesi hesaplamalarında kullanılan gerilim aralığı 50 V ile 80 V arasındadır.

### 3.5 Teorik Modelleme Metodolojisi

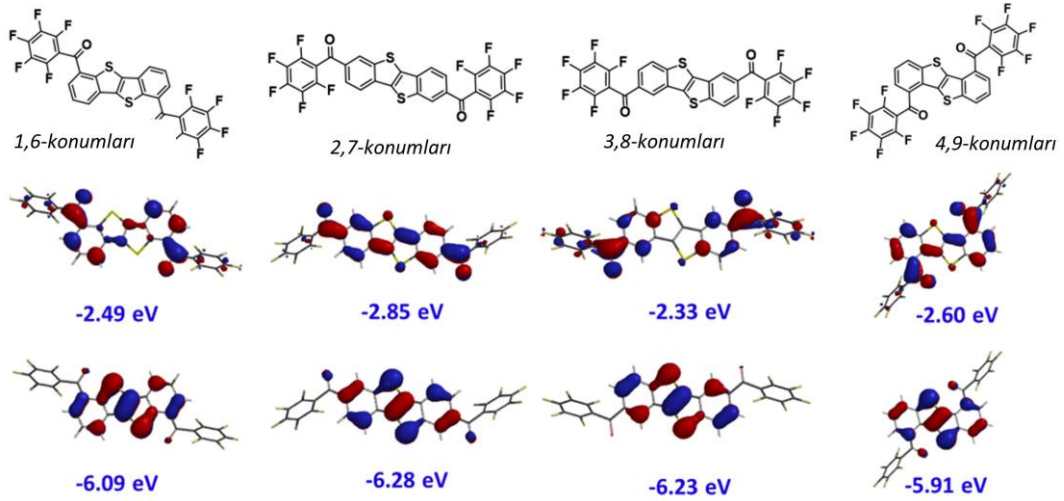
Proje kapsamında geliştirilen moleküller, türevleri ve referans C<sub>8</sub>-BTBT bileşiği için geometri optimizasyonu ve sınır orbitallarının analizleri DFT ile B3LYP/6-31G\*\* seviyesinde Gaussian 09 kullanılarak yapılmıştır. Ayrıca, D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT ve C<sub>8</sub>-BTBT molekülleri için literatürde rapor edilmiş olan standart prosedürler kullanılarak sırasıyla moleküller içi reorganizasyon enerjileriyle ilişkili hole ( $\lambda_h$ ) ve elektron transferi ( $\lambda_e$ ) hesaplanmıştır.(Brédas vd., 2004) Zikzak biçiminde istiflenmiş yapının içindeki D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT dimerlerinin elektronlarına ait transfer integralleri Valeev ve arkadaşları(Valeev vd., 2006) tarafından açıklanmış olan yaklaşımla hesaplanmıştır ve karşılık gelen matriks elementleri Gaussian 09 ile değerlendirilmiştir.(Frisch vd., 2009) Karşılaştırma amaçlı olarak zikzak yapısı içindeki C<sub>8</sub>-BTBT dimerlerinin holelerine ait transfer integralleri de ( $t_h$ ) hesaplanmıştır. B3LYP(Becke, 1993; Lee vd., 1988) ve PW91PW91(J.P. Perdew vd., 1992; John P. Perdew vd., 1993) fonksiyonelleri 6-31G\*\* temel kümesi (basis set)(Francl vd., 1982; Hehre vd., 1972) ile birlikte ele alınmıştır. Şu not edilmelidir ki, elektronik eşleşme değeri hesaplamalarda kullanılan fonksiyonele bağlıdır ve bu değer genel olarak Hartree-Fock değişim yüzdesiyle artmaktadır. B3LYP değişim-korelasyon fonksiyoneli ile hesaplanan transfer integralleri PW91PW91 fonksiyoneli kullanılarak elde edilen değerlerle çok benzer trendler göstermektedir.

## 4. BULGULAR

### 4.1 Yapısal Tasarım, Teorik Ön Modelleme, Sentez ve Fizikokimyasal/Yapısal Karakterizasyon

#### 4.1.1 Perflorofenilkarbonil Grubu ile Fonksiyonelleştirilmiş D(PhFCO)-BTBT Molekülü

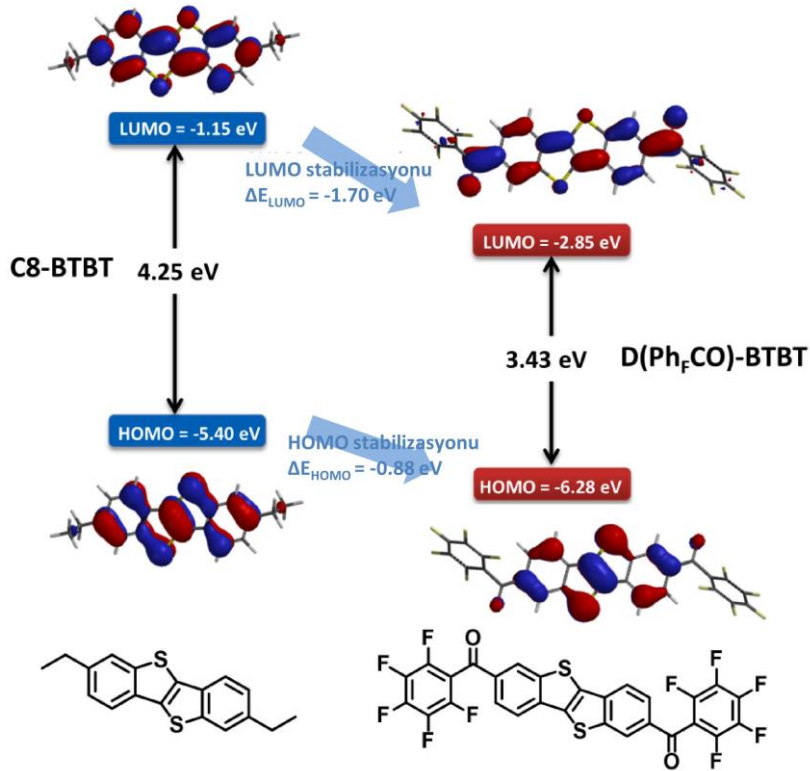
Bu yeni molekülün sentezinden önce, geniş bant aralıklı BTBT çekirdeği üzerindeki pentaflorofenilkarbonil fonksiyonelleşmesinin elektronik/yapısal etkileri DFT (B3LYP/6-31G\*\*) hesaplamalarıyla çalışılmıştır. BTBT'nin dıştaki benzen halkaları üzerindeki dört olası konumun arasından 2,7-konumları üzerindeki fonksiyonelleşmenin en büyük dalga fonksiyonu delokalizasyonlu en düşük LUMO enerji seviyesini yaratacağı bulunmuştur (Şekil 4).



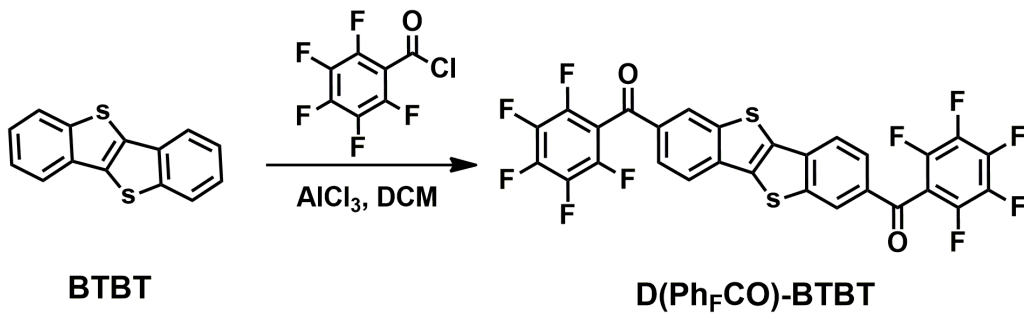
**Şekil 4.** BTBT  $\pi$ -çekirdeği üzerindeki farklı fonksiyonelleşme konumları için topografik orbital gösterimli teorik (DFT/B3LYP/6-31G\*\*) HOMO/LUMO enerji seviyeleri.

DFT hesaplamaları, "CO-BTBT-CO"  $\pi$ -parçasının BTBT ve karbonil birimleri arasında küçük burkulma açılı ( $\theta_{C=C-O} < 5^\circ$ ) iyi bir eşdüzlemsellik elde edildiğini göstermiştir (Şekil 5). Diğer taraftan, daha önce geliştirilmiş olan  $Ph_FCO$ -fonksiyonelli arenlerin (Chen vd., 2009; Letizia vd., 2005; Schwarzer vd., 2004) kristal yapıları ile uyumlu olarak, pentaflorofenil gruplarının eşdüzlemsel olan bu "CO-BTBT-CO"  $\pi$ -parçasına göre  $64.1^\circ$ lik ikidüzlemlilik (dihedral) açığa sahip, oldukça bükülmüş bir konformasyonda olduğu görülmektedir. P-tipi yarı iletken  $C_8$ -BTBT ile karşılaştırıldığında, **D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT** enerjik olarak stabilize olmuş sınır orbitalleri ( $\Delta E_{HOMO} = -0.88$  eV ve  $\Delta E_{LUMO} = -1.70$ ) ve oldukça azaltılmış HOMO-LUMO aralığı ( $\Delta E = -0.82$  eV) gösteren eşsiz bir elektronik yapıya sahiptir (Şekil 5). Bu durum moleküler seviyedeki yapısal özellikler sayesinde elde edilmiştir. Karbonil gruplarının LUMO üzerindeki kaydadeğer katkısına karşın, HOMO'nun merkez BTBT  $\pi$ -birimi üzerinde lokalize kalması LUMO'nun HOMO'ya göre enerjik olarak daha çok stabilizasyon göstermesini açıklamaktadır. İlginç olarak, büyük bükülmelerinin sonucu olarak pentaflorofenil uç birimleri

iki sınır orbitaline katkıda bulunmamaktadır. Bu uç birimler  $\pi$ -sistemi üzerindeki negatif endüktif (-I) etkisi vasıtasıyla sadece moleküler orbitallerin elektronik stabilizasyonuna katkı sağlamaktadır. Diğer taraftan, son derece eşdüzlemsel olan karbonil birimleri  $\pi$ -elektron sistemi üzerinde oldukça negatif rezonans (-R) etkisi göstermektedir. Bu birimlerin LUMO topolojisinin önemli bir kısmını oluşturduğu yukarıda belirtilen sonuçlarla doğrulanmaktadır. Tek kristal yapısının ve deneysel olarak elde edilen sınır orbital enerjilerinin teorik yapısal ve elektronik bulgularla yakından örtüştüğünü görmekteyiz.



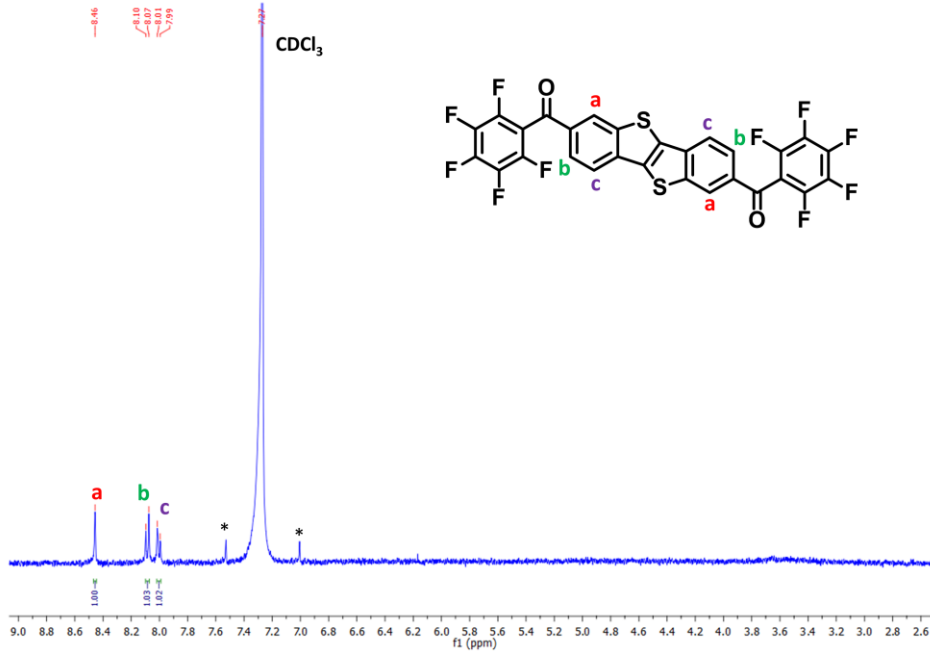
**Şekil 5.** D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT ve C8-BTBT'nin topografik orbital gösterimli teorik (DFT/B3LYP/6-31G\*\*) HOMO/LUMO enerji seviyeleri (-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> sübstitüentleri hesaplamaları kolaylaştırmak için kullanılmıştır).



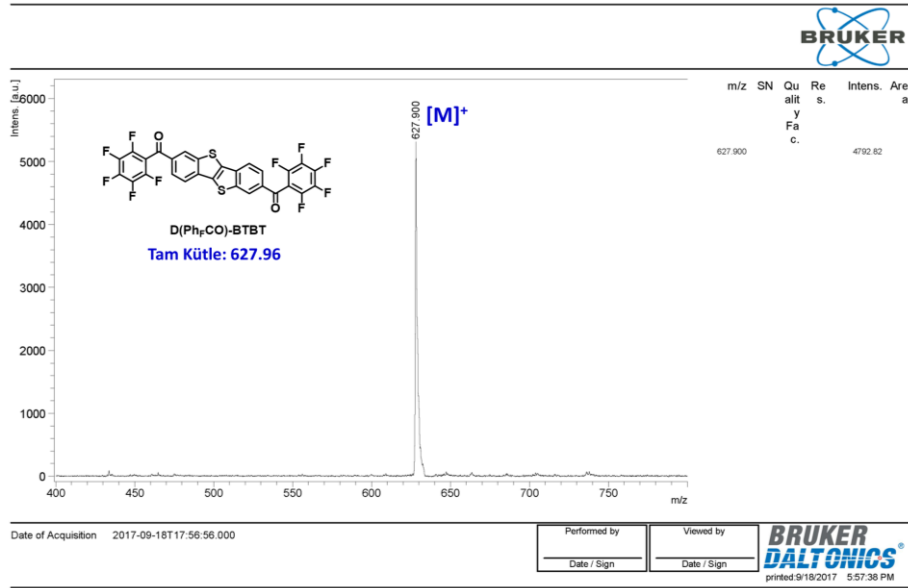
**Şema 1.** D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT molekülünün sentezi.



**D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT**, BTBT'nin 2,7-konumlarından çift Friedel-Crafts açilleme ile %45'lik verimle sentezlenmiştir (Şema 1) ve yüksek vakum ( $1 \times 10^{-5}$  Torr) altında thermal gradient süblimasyon yöntemiyle saflaştırılmıştır. **D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT**'nin kimyasal yapısı ve saflığı nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi (Şekil 6), elemental analiz, kütle spektroskopisi (Şekil 7) ve tek-kristal X-ışını difraksiyonu aracılığıyla karakterize edilmiştir.

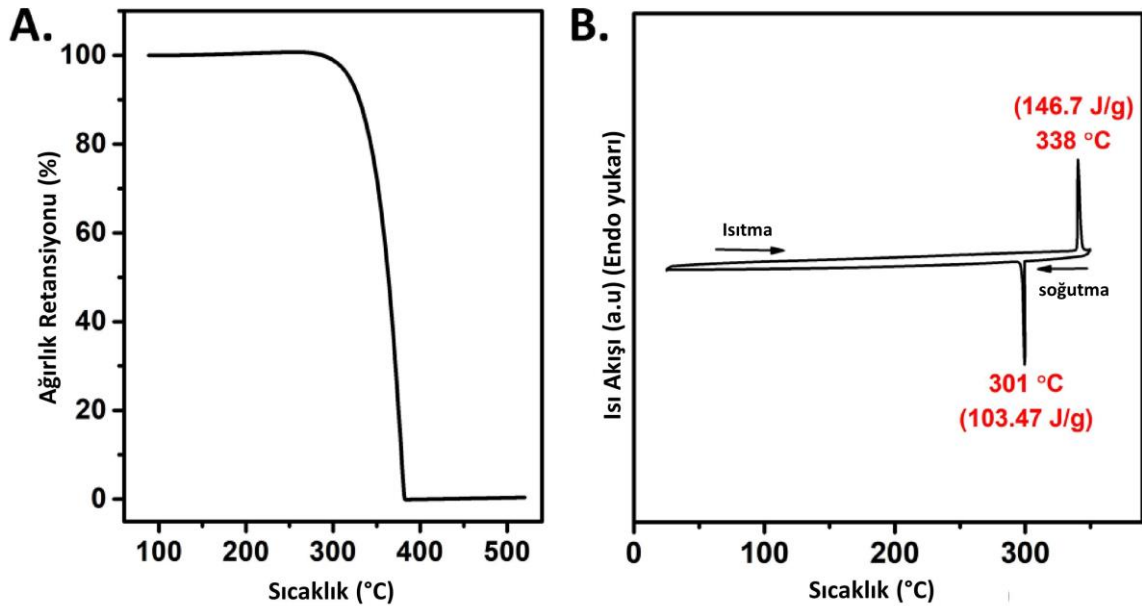


**Şekil 6.** **D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT**'nin CDCl<sub>3</sub> içinde ölçülen <sup>1</sup>H NMR spektrumu. CDCl<sub>3</sub> için olan <sup>13</sup>C satelit pikleri yıldız işaretliyle etiketlenmiştir.



**Şekil 7.** **D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT**'nin pozitif iyon ve lineer mod MALDI TOF-MS spektrumu.

Malzeme üretimi açısından bakıldığında, bu yeni yarı iletkenin kromatografik saflaştırmasız iki-basamaklı geçiş metalinin kullanılmadığı bir yöntemle sentezlenmesi oldukça umut vericidir. **D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT**'nin çözünürlüğünün oda sıcaklığında genel organik çözücülerde oldukça düşük olmasına rağmen, CDCl<sub>3</sub> içinde yüksek sıcaklıkta kaydedilen <sup>1</sup>H NMR spektrumuna bakıldığında **D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT**'de bulunan aromatik protonların kimyasal kaymalarının **C<sub>8</sub>-BTBT**'de ( $\delta_{Ar-H} = 7.2-7.8 \text{ ppm} \rightarrow 8.0-8.5 \text{ ppm}$ ) görülen kimyasal kaymalarla karşılaştırıldığında aşağı alana (downfield) ( $\Delta\delta \sim 0.7-0.8 \text{ ppm}$ ) hareket ettiği görülmektedir. Bu durum yüksek elektron-çekme özellikli pentaflorofenilkarbonil (Ph<sub>F</sub>CO) uç birimlerinin varlığından kaynaklanan BTBT  $\pi$ -sistemi üzerindeki elektron yoğunluğunun azaldığına (deshielding effect) işaret eder. Azaltılmış basınç ( $\sim 0.1 \text{ Torr}$ ) altında uygulanan TGA **D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT**  $\pi$ -yapısının termal dayanıklılıklı temiz ve kantitatif bir süblimleşme gösterdiğini ortaya koymuştur (Şekil 8A). Bu şüphesiz ki PVD yöntemi vasıtasıyla güvenilir ve kantitatif film fabrikasyonunda mükemmel uçuculuk sağlayan moleküler uçlardaki aren-florinasyonun sonucudur. DSC ölçümü 338 and 301 °C sıcaklıklarında sırasıyla endotermik (+146.7 J/g) ve ekzotermik (-103.47 J/g) geçişler göstermiştir (Şekil 8B). Erime noktaları bu geçişlerin sırasıyla erime (erime noktası 336–337 °C) ve kristallenme süreçlerine karşılık geldiğini göstermiştir. Erime sürecinden önce herhangi bir mezofaz oluşum bulgusu gözlenmemiş olup, bu durum daha önce rapor edilmiş olan pentaflorofenil ile süstitüsyon edilmiş moleküler yarı iletkenler ile tutarlılık göstermektedir. (Letizia vd., 2005; Yoon vd., 2006)

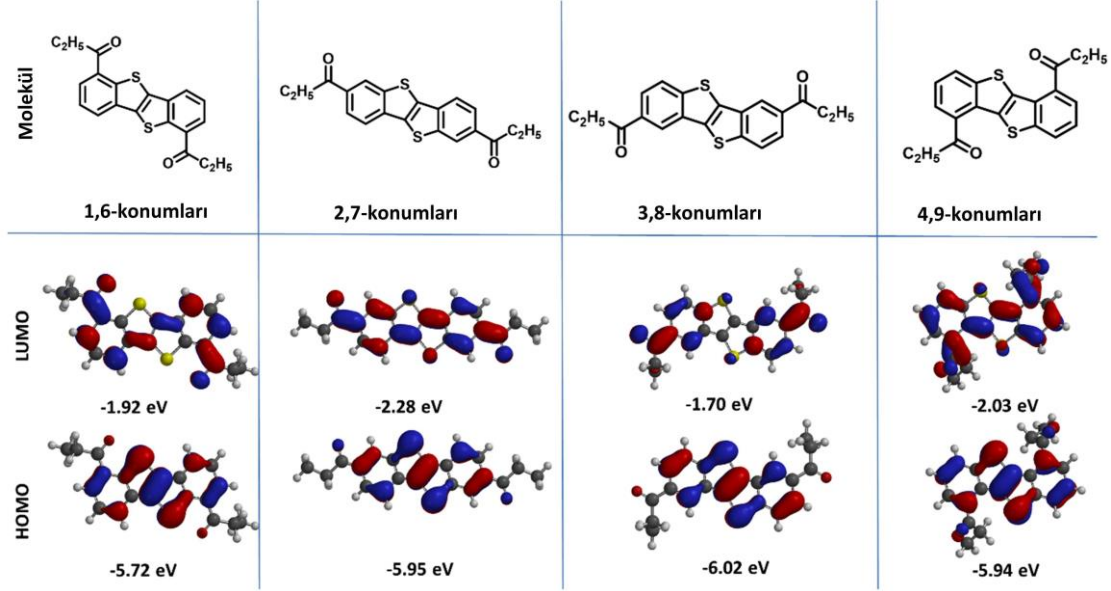


**Şekil 8.** (A) Azaltılmış basınçtaki ( $\sim 0.1 \text{ Torr}$ ) termogravimetrik analiz (TGA) eğrisi ve (B) **D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT**'nin  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}^{-1}$ lık sıcaklık rampasında ikinci ısıtma/soğutma devresinin N<sub>2</sub> altındaki diferansiyel taramalı kalorimetre ölçüm eğrisi.

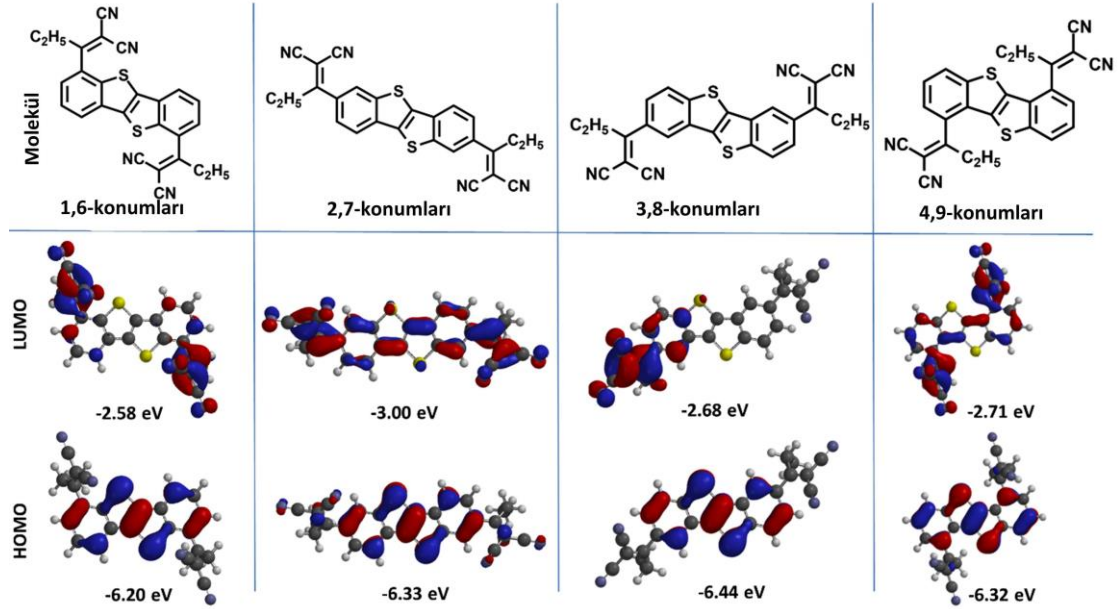
#### 4.1.2 Alkilkarbonil, Alkildisiyanovinilen ve Alkilfenilkarbonil Grupları ile Fonksiyonelleştirilmiş BTBT Molekülleri

Kaynaşık halkaları olan organik  $\pi$ -konjuge moleküller yarı iletkenlik rolleriyle yük iletim çalışma alanlarında ve optoelektronik cihaz uygulamalarında büyük öneme sahiptirler. Moleküler yarı iletkenlerin geliştirilmesi üzerine olan ilk yaklaşımlarda, yapısal çok yönlülük, kolay sentez ve yüksek yük iletim özelliklerinden dolayı oligothiophene/fenilene gibi oligomerik  $\pi$ -yapılarının üzerine yoğunlaşıldı. Fakat, oligomerlere göre daha avantajlı optoelektronik/fizikokimyasal özellikleri ve daha yüksek yük taşıyıcı mobilitelerinden dolayı kaynaşık  $\pi$ -konjuge yapıların tasarlanması ve sentezlenmesi moleküler yarı iletkenlerin geliştirilmesini olumlu yönde etkilemektedir. Kaynaşık  $\pi$ -sistemlerinin bazı ilgi çekici özellikleri şunlardır: etkili yük enjeksiyon/delokalizasyon/ekstraksiyon özellikleri sunan oldukça delokalize olmuş sınır (frontier) orbitallere sahip eşdüzlemsel  $\pi$ -yapıları, yük iletimindeki düşük reorganizasyon enerjileri ve katı halde meydana gelen oldukça etkili moleküllerarası etkileşimler (yüksek transfer integralleri). Optoelektronik uygulamalarda, kaynaşık  $\pi$ -sistemleri üzerine olan araştırmaların büyük bir kısmı pentacene, TIPS-pentacene ve perylenediimide gibi düşük bant aralıklı acene'ler ve çok halkalı aromatik bileşiklere odaklanırken, geçmiş on yıl içinde thienoacene bileşikleri (örneğin, BTBT) sahip oldukları eşsiz hole mobiliteleri ile yeni nesil yarı iletkenler olarak ortaya çıkmışlardır. Thienoacene'ler, merkezi thienyl halkaları üzerinde bulunan büyük kükürt atomları ile phene-benzeri elektronik yapıları sayesinde geniş bant aralıklı eşsiz yarı iletken  $\pi$ -yapılarına, stabilize olmuş HOMO enerji seviyelerine ve etkili hole iletme kapasitelerine olanak sağlamaktadır. Özellikle thienoacene'lerin katı hal yapıları, ister buharlı-bıralım yöntemiyle ya da çözelti ile çözdükten sonra elde edilen katı hal yapıları olsun, organik alan-etkili transistörlerde (OFETs) çok yüksek hole mobiliteleriyle ( $\sim 0.5-40 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ) sonuçlanan düzlemsel iki boyutlu (2D) zikzak istiflenme motiflerine olanak sağlamaktadır. Tüm bu öncüllere rağmen, bizim thienoacene'ler üzerine olan en son raporumuzdan önce, thienoacene'ler n-tipi yarı iletken moleküllerin tasarlanmasında daha önce kullanılmamışlardır. Optoelektronik uygulamalarda kullanılan hemen hemen tüm p-tipi  $\pi$ -yapıları düşünülürken, uygun fonksiyonelleştirmeler kullanılarak n-tipi yarı iletkenler elde etmek amacıyla bu yapılar üzerinde değişiklikler yapılmıştır. N-tipi thienoacene'lerin eksikliği göz önüne alındığında, n-tipi thienoacene'lerin elde edilmesinde benzer fonksiyonelleştirmelerin kullanılıp kullanılmayacağı sorusunu gündeme getirir. Thienoacene'lerde hole mobiliteleri kadar yüksek elektron mobilitelerinin elde edilmesi, tamamlayıcı organik devrelerin geliştirilmesine ve elektron iletiminin bir gereklilik olduğu optoelektronik uygulamalarına önemli ölçüde katkı sağlayacaktır. Bu amaçla, n-tipi [1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene (BTBT)-temelli yarı iletkenlerin ilk örneği olan **D(Ph<sub>2</sub>CO)-BTBT** molekülü BTBT  $\pi$ -çekirdeği ve düzlemsel karbonil birimlerinden

oluşan geniş  $\pi$ -delokalizasyonuna sahip oldukça stabilize olmuş LUMO ( $\Delta E_{\text{LUMO}} = 1.54 \text{ eV}$ ) enerji seviyesine sahiptir. PVD yöntemiyle elde edilen yüksek dizimli kristal özelliği gösteren **D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT** filmlerinden oluşan OFET cihazlarında  $\sim 0.6 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  elektron mobiliteleri ve  $10^7\text{--}10^8$  civarlarında  $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$  oranları elde edilmiştir. Bu umut vadeden sonuçların verdiği motivasyon ile, özellikle BTBT  $\pi$ -çekirdeği üzerinde yapılacak olan yapısal değişikliklerin çözümlenebilir (solution-processed) n-tipi OFET'lere ve düşük LUMO enerji seviyelerine neden olup olamayacağına yöneldik. Buna ek olarak, thienoacene'lerde elektron iletimini yöneten elektronik ve yapısal faktörleri ve bu faktörlerin sübstitüsyolar/fonksiyonelleştirmeler vasıtasıyla nasıl ayarlanabileceğini anlamak istemekteyiz. Bu kısımda, BTBT tercih edilen  $\pi$ -sistemidir. Bunun nedeni ise iyi hole-iletim özelliklerine sahip heteroacene türevlerinin en küçüğü olması ve BTBT  $\pi$ -çekirdeğine yapılacak olan fonksiyonelleştirmelerin elektronik yapı üzerinde çok hızlı etkiye neden olacağındandır. Ayrıca, BTBT  $\pi$ -çekirdeği Friedel-Crafts açılmasına ve diğer fonksiyonelleştirmelere açıktır ve BTBT  $\pi$ -yapısı, uygun sübstitüsyonlar vasıtasıyla çözümlenebilirliğe (solution-processability) olanak sağlayacağı muhtemeldir. Bu uğurda, BTBT elektron-çeken karbonil ve fonksiyonel gruplarıyla simetrik olarak fonksiyonelleştirilmiştir ve heptil ( $-\text{C}_7\text{H}_{15}$ ) sübstitüentleri sentez/saflaştırma ve film fabrikasyonu sırasında kolaylık sağlayacak olan iyi çözünebilirlik özelliğinin elde edilmesinde kullanılmıştır. BTBT üzerinde yapılan bu yapısal değişikliklerin, düşük LUMO enerji seviyesine ve iyi çözümlenebilirlik özelliklerinin elde edilmesine olanak sağlayacağı düşünülmektedir ve sistemik fonksiyonelleştirmelerin, karbonil ve disyanovinilen birimlerinin BTBT  $\pi$ -elektronik yapısı üzerindeki elektronik etkilerinin ne olabileceğini açıklığa kavuşturabilir. Sentez işleminden önce yeni tasarlanan bu moleküller üzerinde yapılan kuantum mekanik modellemeler ile (DFT, B3LYP/6-31G\*\*), tüm bu moleküller için olan dört olası simetrik BTBT fonksiyonelleştirme konumlarından (1,6/2,7/3,8/4,9), 2,7-konumlarının en geniş delokalize dalga fonksiyonlarına sahip en düşük enerjili LUMO seviyelerini oluşturduğu bulunmuştur (Şekil 9 ve 10).



**Şekil 9.** D(C<sub>7</sub>CO)-BTBT'nin farklı fonksiyonelleşme konumları için olan topografik orbital gösterimli teorik (DFT/B3LYP/6-31G\*\*) HOMO/LUMO enerji seviyeleri.



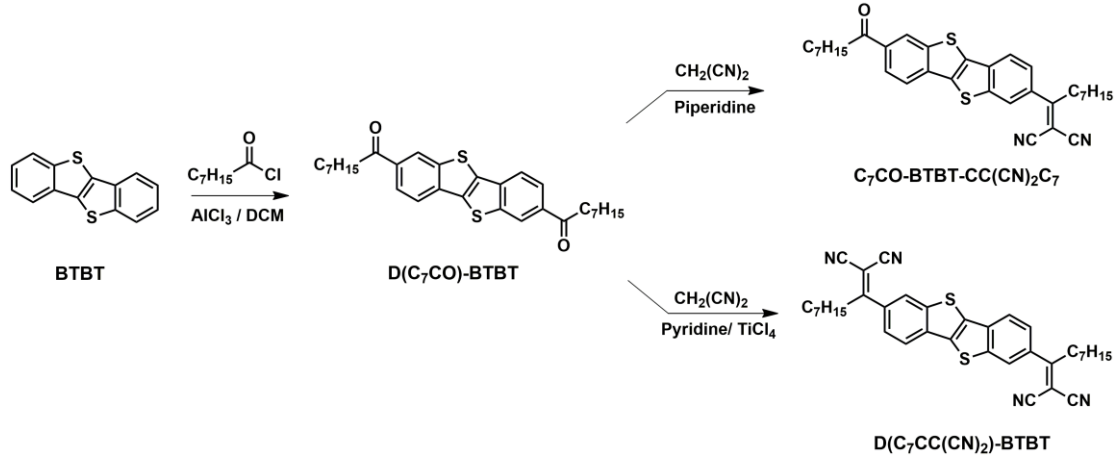
**Şekil 10.** D(C<sub>7</sub>CC(CN)<sub>2</sub>)-BTBT'nin farklı fonksiyonelleşme konumları için olan topografik orbital gösterimli teorik (DFT/B3LYP/6-31G\*\*) HOMO/LUMO enerji seviyeleri.

Bu konumlar arasındaki farklılıklar en çok disiyanovinilen gruplarının kullanıldığı moleküllerde görülmüş olup, 2,7-konumları hariç diğer üç olası konumda LUMO dalga fonksiyonlarının disiyanovinilen birimleri üzerinde lokalize olma eğiliminde olduğu bulunmuştur. Bu raporda, 2,7-konumlarından heptilasil ve/ya da heptildisiyanovinilen birimleri

ile fonksiyonelleştirilmiş olan üç çözültide-çözünebilir BTBT bileşiklerinin, yani **C<sub>7</sub>CO-D(C<sub>7</sub>CO)-BTBT**, **C<sub>7</sub>CO-BTBT-CC(CN)<sub>2</sub>C<sub>7</sub>** ve **D(C<sub>7</sub>CC(CN)<sub>2</sub>)-BTBT**, n-tipi iletkenlik özelliklerinden bahsedeceğiz. **C<sub>7</sub>CO-BTBT-CC(CN)<sub>2</sub>C<sub>7</sub>** ve **D(C<sub>7</sub>CC(CN)<sub>2</sub>)-BTBT** molekülleri yeni bileşiklerken, **D(C<sub>7</sub>CO)-BTBT** molekülü, OFET karakteristikleri hariç, p-tipi BTBT'lerin sentezi sırasında ara bileşik olarak sentezlenmiş olup daha önce rapor edilmiştir. Önceki sonuçlarımız göz önünde bulundurulduğunda, düzlemsel karbonil birimlerinin, etkili S → D yük iletimi için olan moleküllerarası orbital örtüşmelerini kolaylaştıran LUMO stabilizasyonunda ve π-delokalizasyonunda anahtar rol oynadığı açık bir şekilde ortaya çıkarılmıştır ve bu çalışmada, yeni BTBT yarı iletkenlerinin geliştirilmesindeki başlıca motivasyonlar şunlardır: (i) çözültide-çözünebilir n-tipi BTBT moleküllerinin elde edilmesi, (ii) sübstitüentlerin (hekzil vs. perflorofenil) ve kimyasal fonksiyonelleştirmelerin (sistemik cyanations) BTBT'lerin elektron iletme kabiliyetleri üzerindeki etkilerini açıklama, (iii) çevresel-stabilite eşik değerine (-4.0 eV) ulaşmak amacıyla daha düşük LUMO enerji seviyelerinin elde edilmesi, (iv) BTBT'ler içindeki elektron iletimi için olan yapı-özellik-yarı iletkenlik ilişkilerinin açıklanması. Burada rapor edilen bulguların, bu alanda yeni temeller oluşturarak n-tipi thienoacene'ler üzerine olan çalışmaları hızlandıracağı beklenmektedir.

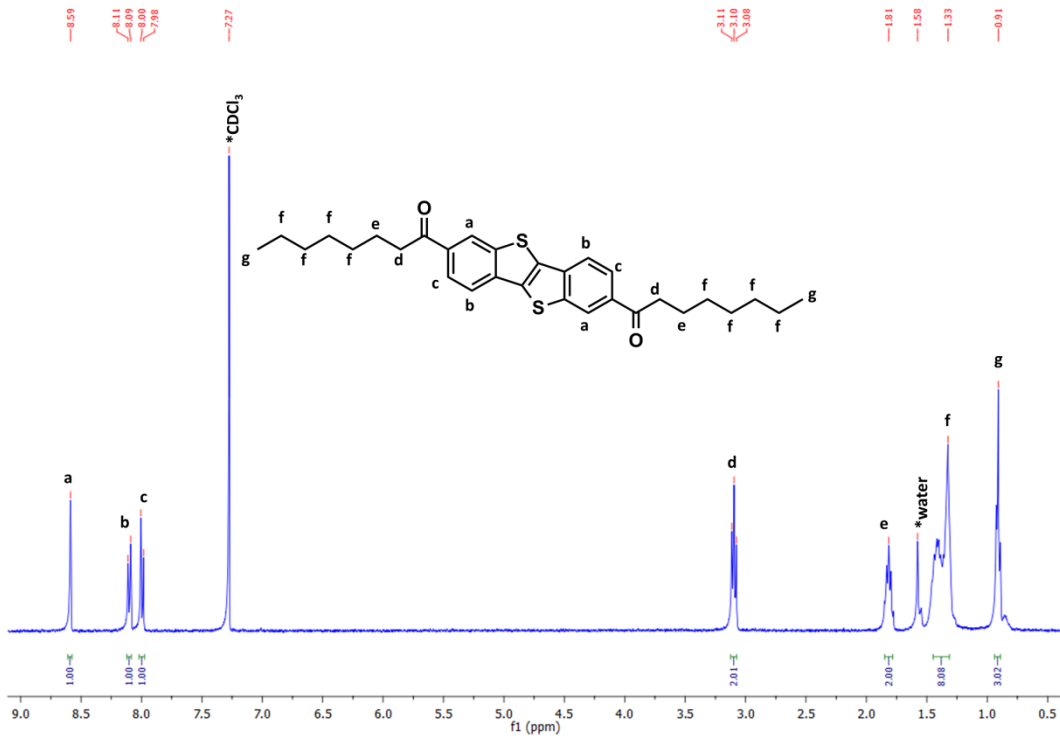
Tasarlanan bu yeni moleküllerin sentezi Şema 2'de gösterilmektedir. İlk aşama olarak, %58'lik verim ile Friedel-Crafts açılme yöntemiyle **D(C<sub>7</sub>CO)-BTBT** molekülü sentezlendi. Bu reaksiyon, p-tipi BTBT bileşiklerinin (örneğin, **C<sub>8</sub>-BTBT**) sentezi sırasında ara aşama olarak kullandığını daha önce not etmiştik. Bu reaksiyon, BTBT π-çekirdeğini 2,7-konumlarından seçici olarak fonksiyonelleştirilmesine olanak sağlamaktadır. Daha sonra, Knoevenagel kondensasyon reaksiyonu **D(C<sub>7</sub>CO)-BTBT** molekülü üzerindeki karbonil'lerin disiyanovinilen gruplarına dönüştürülmesinde kullanıldı. Bir karbonil grubunun disiyanovinilen grubuna dönüştürülmesinde, %20 verimle **C<sub>7</sub>CO-BTBT-C(CCN)<sub>2</sub>C<sub>7</sub>** molekülünü elde etmek için piperidine bazının varlığında malononitrile ile **D(C<sub>7</sub>CO)-BTBT** molekülü reaksiyona girmektedir. Diğer taraftan, **D(C<sub>7</sub>CC(CN)<sub>2</sub>)-BTBT**'nin sentezinde (%46 verim), iki karbonil grubunun disiyanovinilen gruplarına dönüştürmek için pyridine ve malononitrile yanında TiCl<sub>4</sub> Lewis asitine ihtiyaç vardır. Yeni sentezlenen bu moleküller, organik çözücülerde iyi çözünürlüğe sahip olup, kolay kromatografik saflaştırma ve çözelti-temelli ince-film fabrikasyonuna olanak sağlamaktadır. Oldukça sınırlı çözünürlüğe sahip **D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT** ile karşılaştırıldığında, bu moleküllerin iyi çözünürlükleri lipofilik alkil (-C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>) sübstitüentlerinin çözünürlük verme etkilerini yansıtmaktadır. P-tipi BTBT türevlerine benzer olarak, orta boyutlardaki lineer alkil zincirleri (-C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>, n = 5-8), fonksiyonelleştirilmiş düşük-LUMO'lu BTBT türevlerine çözünebilirlik vermede yeterli olduğu görülmektedir. Ayrıca, disiyanovinilen grubunun karbonil grubunun yerine geçmesi BTBT türevlerinin çözünürlüklerini daha da arttırdığı görülmüştür. Bu durum, disiyanovinilen türevleri içindeki artmış lokal dipollere ve

bükülmüş molekül-içi geometrilere dayandırılmakta olup, DFT hesaplamaları ve tek-kristal yapıları tarafından da doğrulanmaktadır. Kloroform içindeki çözünürlük sınırları **D(C<sub>7</sub>CO)-BTBT**, **C<sub>7</sub>CO-BTBT-CC(CN)<sub>2</sub>C<sub>7</sub>** ve **D(C<sub>7</sub>CC(CN)<sub>2</sub>)-BTBT** için sırasıyla 10, 25 ve 40 mg/mL olarak bulunmuştur.

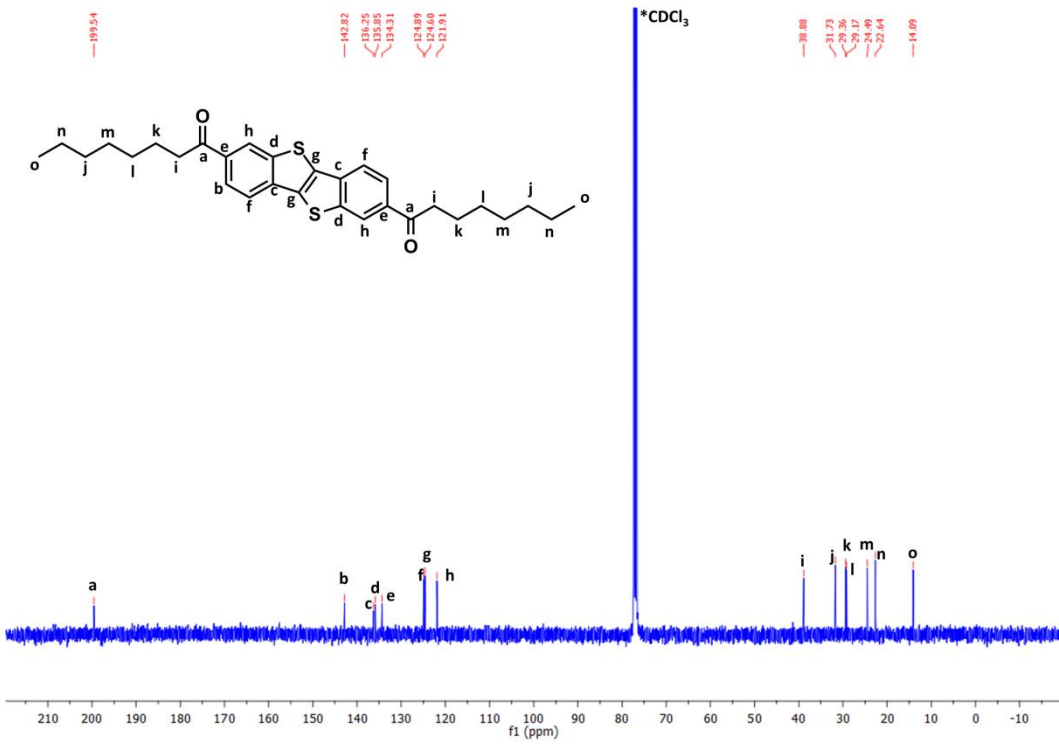


**Şema 2.** **D(C<sub>7</sub>CO)-BTBT**, **C<sub>7</sub>CO-BTBT-CC(CN)<sub>2</sub>C<sub>7</sub>** ve **D(C<sub>7</sub>CC(CN)<sub>2</sub>)-BTBT** moleküllerinin sentezi.

Molekül yapıları ve kimyasal saflıkları, <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR spektrometresi (Şekil 11,12,14,15,17 ve 18), MALDI-TOF kütle spektrometresi (Şekil 13,16 ve 19), elemental analiz, attenuated total reflection fourier transform IR (ATR-FTIR) (Şekil 20) ve tek-kristal X-ışını analizleri kullanarak karakterize edilmiştir. Dış kısımda bulunan fenil halkaları üzerindeki değiştirilemeyen aromatik protonların kimyasal kaymaları, bu yeni moleküllerin kayda değer yapısal/elektronik özelliklerini gözler önüne sermektedir. Bu yeni moleküllerdeki tüm aromatik protonların kimyasal kaymaların, p-tipi **C<sub>8</sub>-BTBT** molekülünde meydana gelen kaymalar ile karşılaştırıldığında, aşağı alanda (downfield) ( $\Delta\delta_{Ar-H} \sim 0.4-0.8$  ppm) olduğu bulunmuştur. Bu durum, bizim yeni moleküller için olan tasarım planımızla uyum içinde olduğunu göstermekte olup, yeni moleküller üzerindeki azaltılmış elektron yoğunluklarına ( $\pi$ -elektron yoksunluğu) işaret etmektedir.

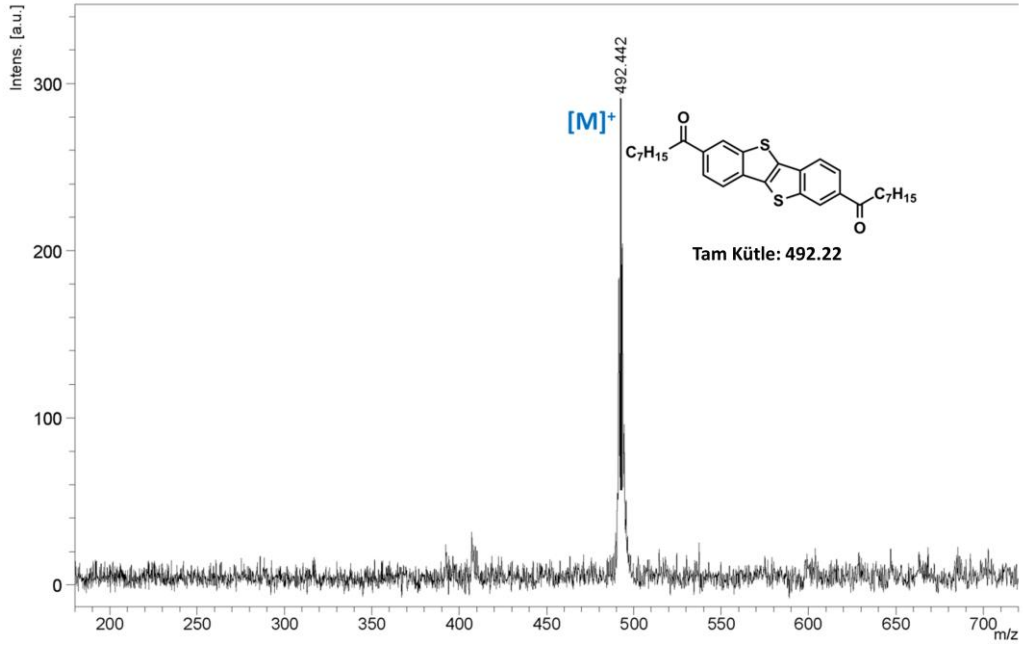


Şekil 11. D(C<sub>7</sub>CO)-BTBT'nin CDCl<sub>3</sub> içinde ölçülen <sup>1</sup>H NMR spektrumu.

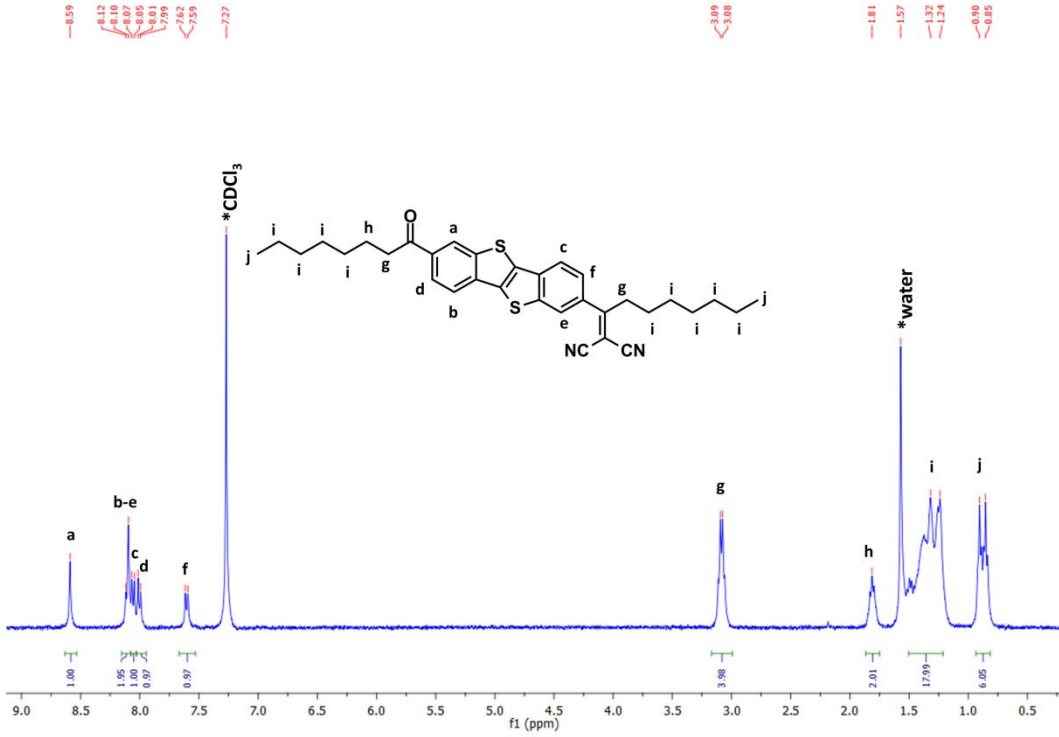


Şekil 12. D(C<sub>7</sub>CO)-BTBT'nin CDCl<sub>3</sub> içinde ölçülen <sup>13</sup>C NMR spektrumu.

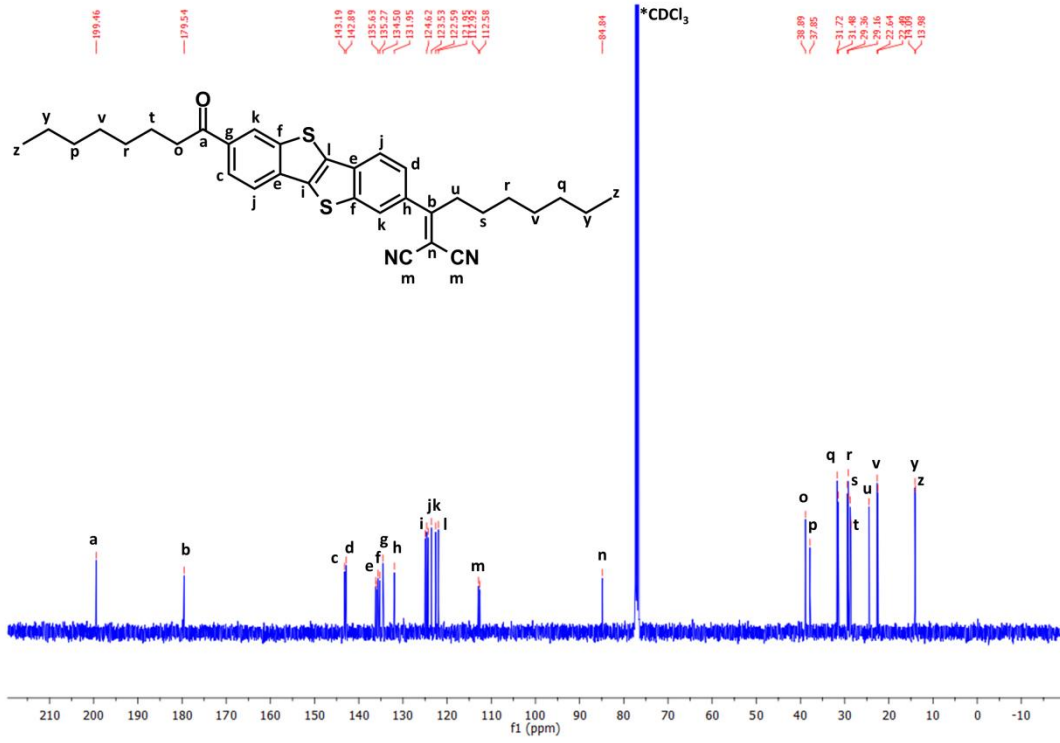




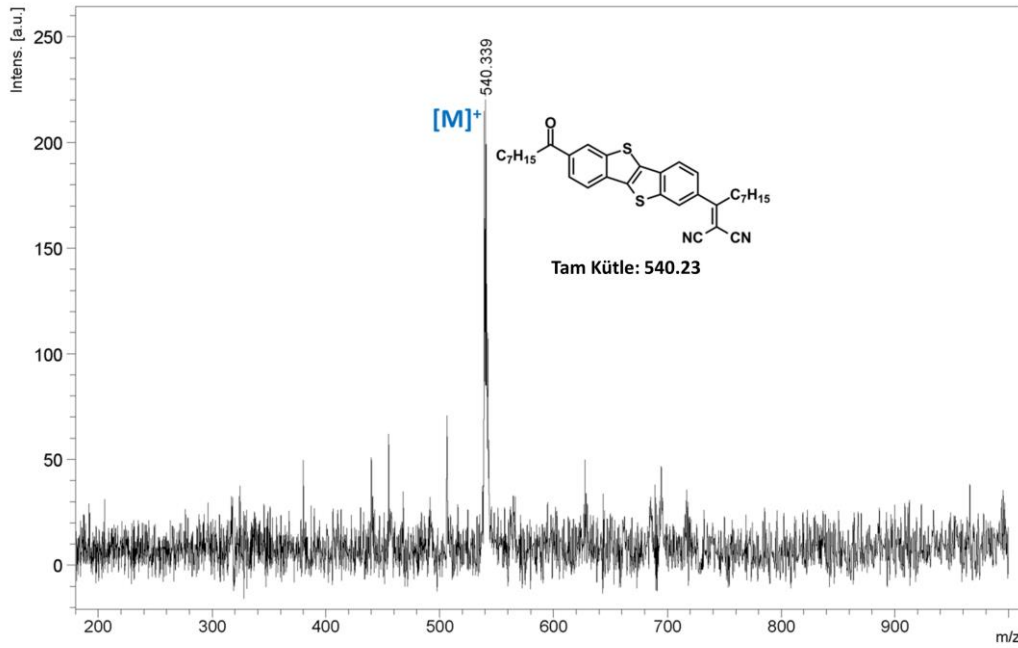
Şekil 13. D(C<sub>7</sub>CO)-BTBT'nin pozitif iyon ve lineer mod MALDI TOF-MS spektrumu.



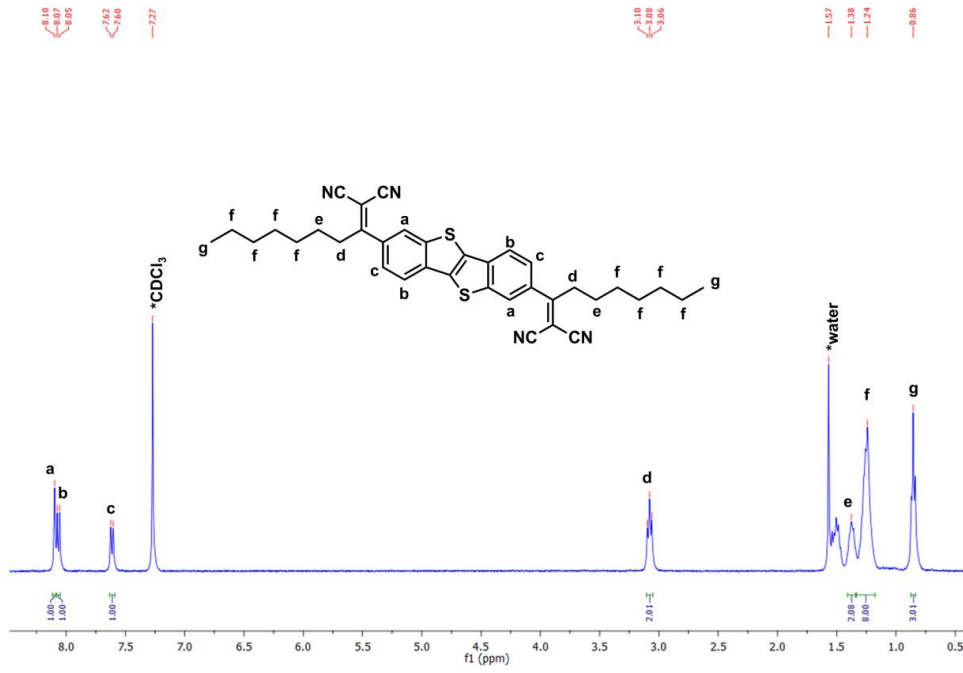
Şekil 14. C<sub>7</sub>CO-BTBT-CC(CN)<sub>2</sub>C<sub>7</sub>'nin CDCl<sub>3</sub> içinde ölçülen <sup>1</sup>H NMR spektrumu.



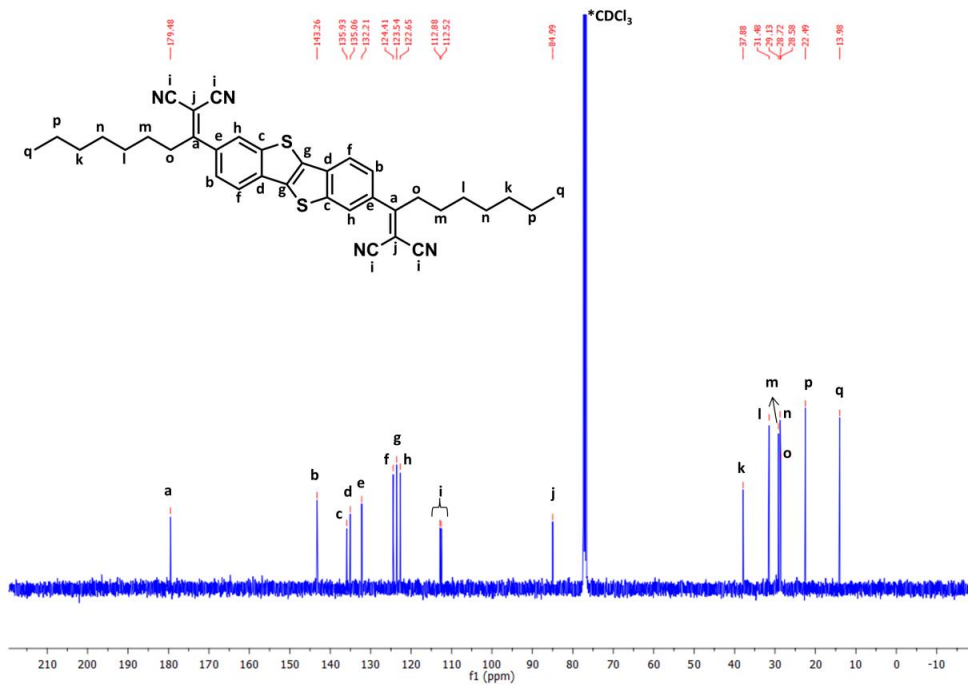
Şekil 15.  $C_7CO-BTBT-CC(CN)_2C_7$ 'nin  $CDCl_3$  içinde ölçülen  $^{13}C$  NMR spektrumu.



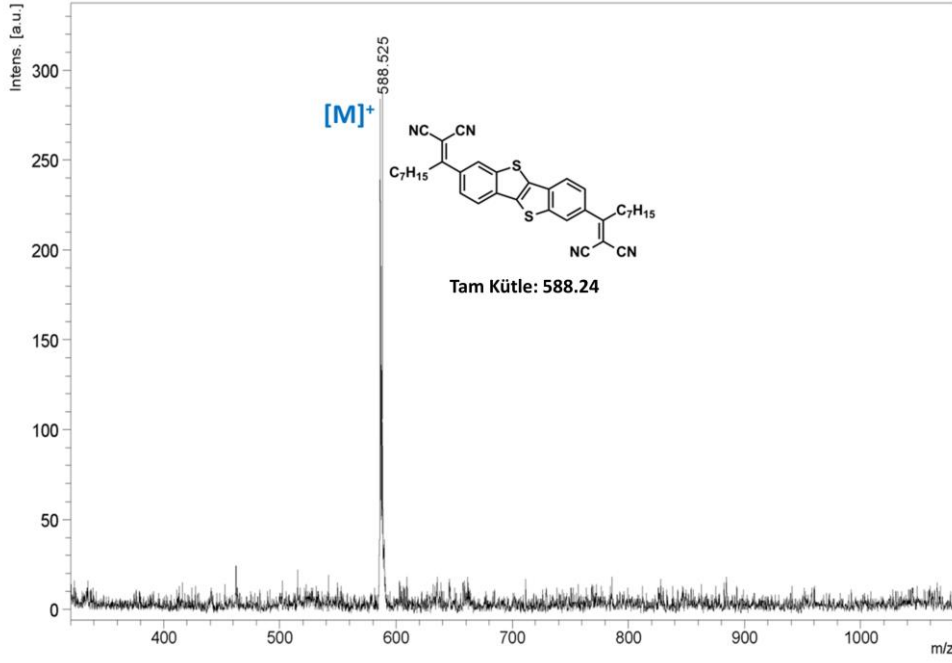
Şekil 16.  $C_7CO-BTBT-CC(CN)_2C_7$ 'nin pozitif iyon ve lineer mod MALDI TOF-MS spektrumu.



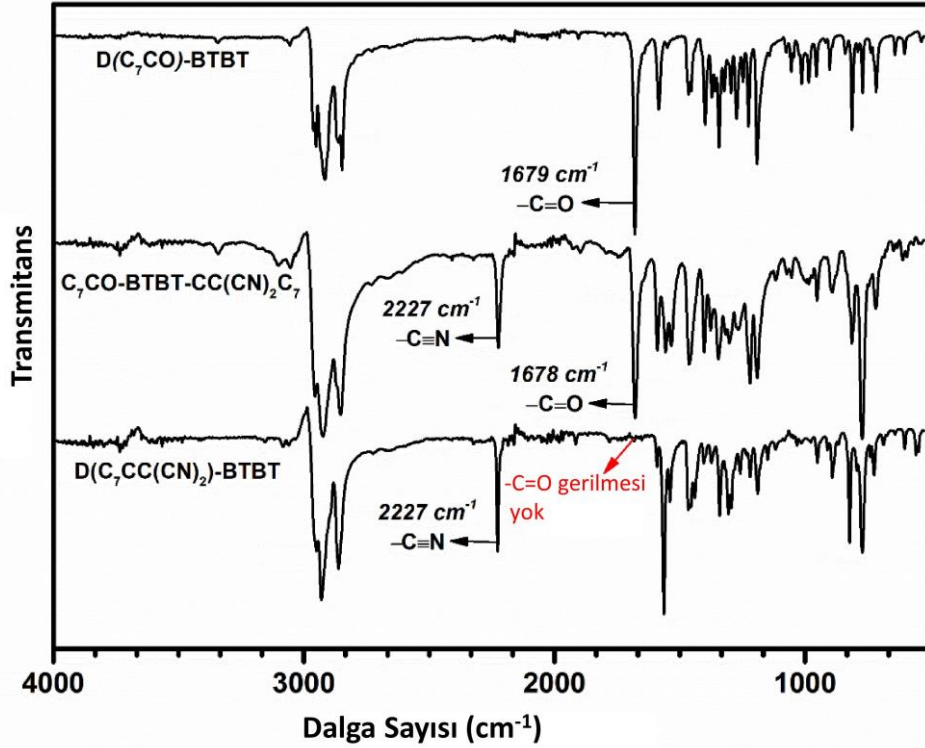
Şekil 17.  $D(C_7CC(CN)_2)$ -BTBT'nin  $CDCl_3$  içinde ölçülen  $^1H$  NMR spektrumu.



Şekil 18.  $D(C_7CC(CN)_2)$ -BTBT'nin  $CDCl_3$  içinde ölçülen  $^{13}C$  NMR spektrumu.

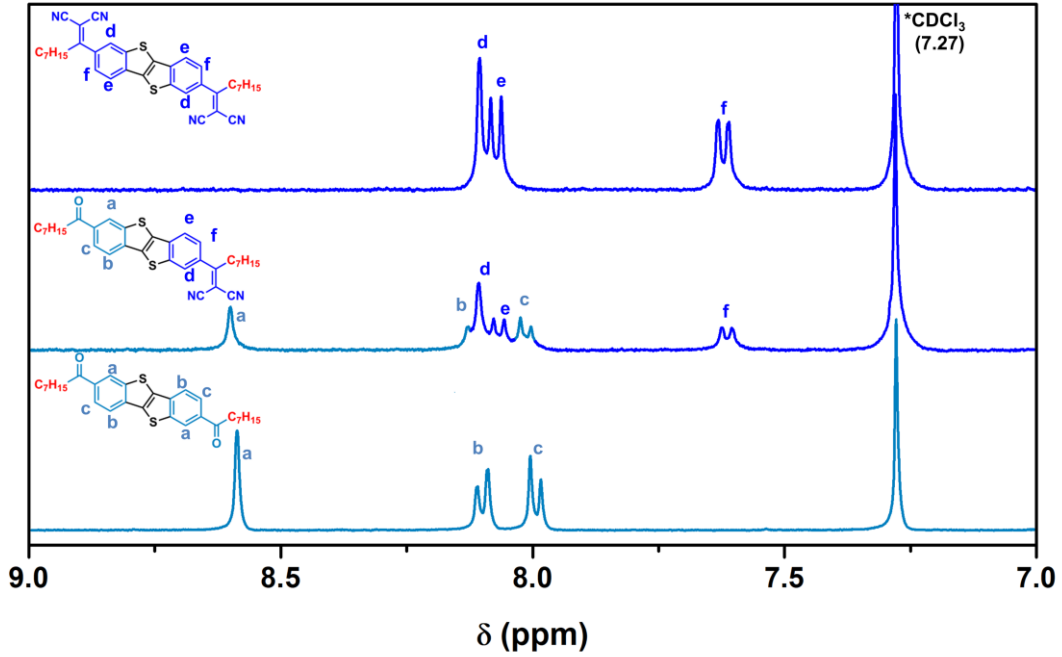


Şekil 19.  $D(C_7CC(CN)_2)$ -BTBT'nin pozitif iyon ve lineer mod MALDI TOF-MS spektrumu.



Şekil 20.  $D(C_7CO)$ -BTBT,  $C_7CO$ -BTBT- $CC(CN)_2C_7$ , ve  $D(C_7CC(CN)_2)$ -BTBT'nin  $C=O$  ( $1680\text{ cm}^{-1}$ ) ve  $C\equiv N$  ( $2227\text{ cm}^{-1}$ ) titreşimli germe piklerini gösteren FT-IR spektrumu.

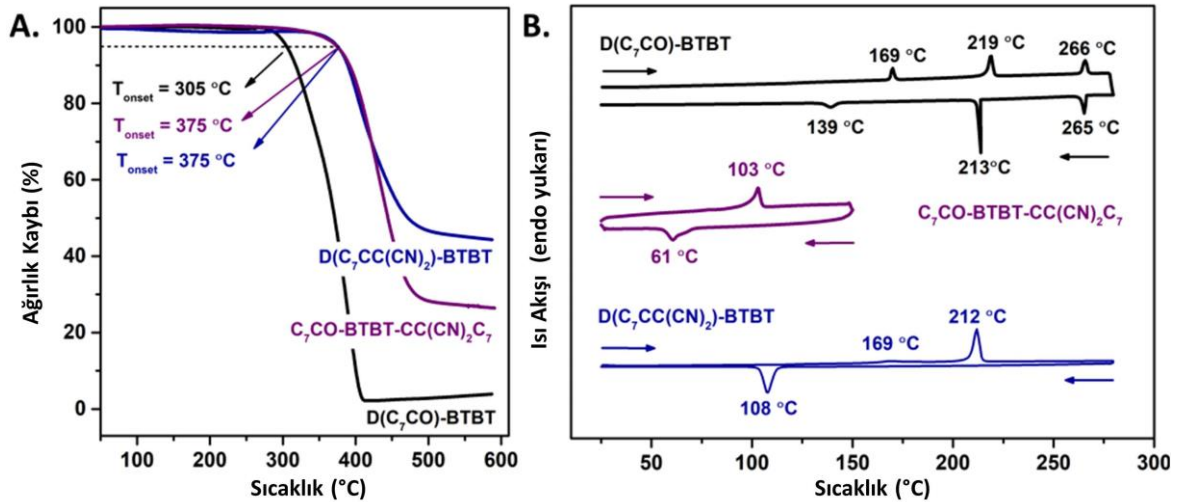
Öte yandan, Şekil 21'de gösterildiği gibi, bis(disianovinilen) türevi olan **D(C<sub>7</sub>CC(CN)<sub>2</sub>)-BTBT** molekülündeki kaymalar ile karşılaştırıldığında, dikarbonil türevi olan **D(C<sub>7</sub>CO)-BTBT** molekülünün aromatik protonlarının kimyasal kaymalarının daha da aşağı yönlü (downfield) olduğu ( $\delta_{Ar-H} = 7.6-8.1 \text{ ppm} \rightarrow 8.0-8.6 \text{ ppm}$ ) gözlemlenmiştir. Fakat, karbonil grubuna göre disianovinilen grubunun genişlemiş  $\pi$ -delokalizasyonuna sahip daha güçlü elektron-çekme özelliğinden dolayı yukarıda belirtilen kimyasal kaymaların tamamen zıttı bir davranış beklenmekteydi. Bu ilginç elektron-yoksunluğu davranışının arkasındaki iki neden şunlardır: (i) elektron-çeken -CN gruplarının ethylene (-C=C-) birimlerinden dolayı disianovinilen türevleri içinde bulunan BTBT  $\pi$ -sisteminden uzakta kalmasına karşın, karbonil grupları BTBT  $\pi$ -sistemine direkt olarak bağlıdır, (ii) disianovinilen BTBT  $\pi$ -sistemine göre düzlem-dışı konformasyon elde etmektedir ve bu durum tek-kristal yapısı ve DFT hesaplamaları tarafından desteklenmektedir. Buna karşın, karbonil grupları BTBT çekirdek düzleminde bulunmakta olup, bu daha güçlü negatif rezonans(-R)/endüktif (-I) etkilere neden olmaktadır. Diğer taraftan, **D(C<sub>7</sub>CO)-BTBT** ve **D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT** molekülleri karşılaştırıldığında, aromatik protonlarında minimum farklılık gözlemlenmiştir. Bu durum, her ne kadar -C<sub>7</sub>H<sub>15</sub> vs. -Ph<sub>F</sub> sübstitüentleri farklı elektron yoksuklukları ve  $\pi$ -yoğunluklarına sahip olsalar dahi, bu gruplar BTBT  $\pi$ -elektron yoksunluğu üzerinde oldukça az etkilere sahiptirler. Bu durum, bu iki molekülün teorik ve deneysel olarak hesaplanan HOMO-LUMO enerjileri (aşağıya bakınız) tarafından doğrulanmakta olup, bu iki molekül oldukça benzer enerji seviyelerine ve dalga fonksiyonlarına sahiptirler. İlginç olarak, simetrik olmayan **C<sub>7</sub>CO-BTBT-C(CCN<sub>2</sub>)C<sub>7</sub>** molekülünün dışta bulunan fenil halkalarının protonlarında, karbonil ve disianovinilen ile fonksiyonelleştirilmiş aromatik birimlerin kendilerine özgü olan kimyasal kayma davranışları gözlemlenmiştir. Bu molekülün  $\pi$ -sistemi boyunca yeni kimyasal kayma davranışları gösterecek elektronik etkileşimler bulunmamaktadır. Yani bu molekülün dış fenil halkaları minimum elektronik etkileşime sahip olan oldukça farklı elektron yoksunlukları göstermektedir ve bu durumun nedeni yüksek ihtimalle thienothiophene merkezi birimindeki phene-benzeri elektronik yapıdan kaynaklanmaktadır. Bildiğimiz kadarıyla, dış fenil halkalarında ilk defa tamamen ayrılmış elektronik davranışlar gözlemlendi ve bu durum, karbonil ve disianovinilen fonksiyonel gruplarının elektronik indirgenmeleri incelenerek daha da doğrulanmıştır (aşağıya bakınız).



**Şekil 21.**  $D(C_7CC(CN)_2)$ -BTBT,  $C_7CO$ -BTBT- $CC(CN)_2C_7$ , ve  $D(C_7CO)$ -BTBT'nin tiyenoasen aromatik protonlarının "a-f" kimyasal kaymalarını gösteren,  $CDCl_3$  içinde ölçülen  $^1H$  NMR spektrumu.

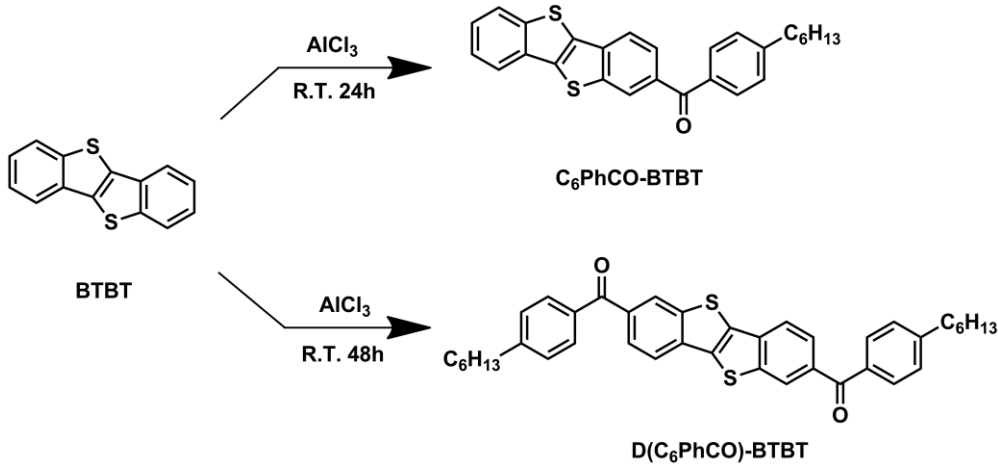
Termal karakterizasyonlar, termogravimetrik analiz (TGA) ve azot atmosferi altında diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) kullanılarak yapıldı. Şekil 22'de gösterildiği gibi, bu yeni moleküller 300 °C'den yüksek termoliz onset sıcaklıklarına ( $T_{onset}$ , corresponding to 5% weight loss) sahip olmakla birlikte, disiyanovinilen grubunun termal stabiliteyi kayda değer oranda arttırdığı bulunmuştur ( $D(C_7CO)$ -BTBT için  $T_{onset} = 305$  °C,  $D(C_7CC(CN)_2)$ -BTBT ve  $C_7CO$ -BTBT- $CC(CN)_2C_7$  için  $T_{onset} = 375$  °C).  $D(C_7CO)$ -BTBT,  $C_7CO$ -BTBT- $CC(CN)_2C_7$  ve  $D(C_7CC(CN)_2)$ -BTBT moleküllerinin ana endotermik termal geçişleri sırasıyla 266 °C (26.9 J/g), 103 °C (28.4 J/g) ve 212 °C (75.7 J/g) sıcaklıklarında olmakla birlikte, karşılık gelen egzotermik pikleri sırasıyla 265 °C (25.7 J/g), 61 °C (30.9 J/g) ve 108 °C (77.0 J/g) sıcaklıklarındadır. Bu termal geçişler, erime noktası cihazında da gözlemlendiği gibi, erime (moleküller için erime noktaları sırasıyla 265-266 °C, 102-103 °C ve 211-212 °C'dir) ve kristallenme süreçlerine dayandırılmaktadır. İlginçtir ki, karbonil türevleri disiyanovinilen ile fonksiyonelleştirildiğinde erime noktalarında artış ( $\Delta mp \sim 80$ -114 °C) gözlemlenmesine rağmen, bu duruma zıt olarak disiyanovinilen içeren  $D(C_7CC(CN)_2)$ -BTBT molekülünde karbonil içeren  $D(C_7CO)$ -BTBT molekülüne göre oldukça düşük ( $\Delta mp = -54$  °C) erime noktası gözlemlenmiştir. Katı-hal yapısal analizlerine göre,  $D(C_7CO)$ -BTBT'de bulunan karbonil'ler BTBT düzleminde bulunmakta ve  $D(C_7CO)$ -BTBT molekülleri "CO-BTBT-CO" birimleri arasındaki zikzak-benzeri istiflenme ile tabakalı (layer-by-layer) istiflenme motifine sahiptirler. Fakat,  $D(C_7CC(CN)_2)$ -BTBT'de bulunan disiyanovinilen'ler BTBT birimine göre

düzlem-dışı ( $\sim 44.9^\circ$ ) bir yönelime sahip olup, bu durum  $\pi$ -eşdüzlemselliğini ve etkili moleküllerarası etkileşimleri önlemektedir. Öte yandan, simetrik olmayan şekilde fonksiyonelleştirilen  $C_7CO-BTBT-CC(CN)_2C_7$  molekülü,  $D(C_7CO)-BTBT$  ve  $D(C_7CC(CN)_2)-BTBT$  molekülleriyle karşılaştırıldığında, oldukça düşük erime noktasına ( $\Delta mp \sim 110-160^\circ C$ ) sahiptir. Bu durum, düşük LUMO'lu moleküllerin tasarlanmasında simetrik BTBT fonksiyonelleştirmesinin önemini vurgulamaktadır ve bu simetrisinin uygun erime noktası sıcaklıklarının (cihaz fabrikasyonu için  $mp > 180-200^\circ C$ ). elde edilmesi için katı-hal etkileşimlerini (cohesive forces) arttıracığı bulunmuştur. Yüksek ihtimalle yukarıdaki bahsedilen nedenlerden dolayı  $C_7CO-BTBT-CC(CN)_2C_7$  molekülünün tek kristalli elde edilememiş olup, diğer iki molekülün tek kristalleri elde edilmiştir. Simetrik olarak fonksiyonelleştirilmiş  $D(C_7CO)-BTBT$  ve  $D(C_7CC(CN)_2)-BTBT$  moleküllerinin erime sıcaklıkları aynı alkil zincirine sahip olan  $C_8-BTBT$ 'den ( $mp = 129-130^\circ C$ ) daha yüksektir. Bunun nedeni ise bu iki molekülde bulunan polar fonksiyonel gruplar ve moleküllerarası etkileşimin artmasına neden olan genişlemiş  $\pi$ -yapısının sonucudur.  $D(C_7CO)-BTBT$  ve  $D(C_7CC(CN)_2)-BTBT$  moleküllerinin sırasıyla  $169 (16.2 J/g)/219^\circ C (51.3 J/g)$  ve  $169^\circ C (4.6 J/g)$  sıcaklıklarındaki ek termal pikleri izotropik sıvı faza geçişteki en yüksek sıcaklıklardan önce gözlemlenmiştir. Bu durum, benzer alkil zincirlerine sahip olan BTBT türevlerinde de daha önce gözlemlenen sıvı-kristal fazlarını oluşumuna işaret etmekte olup, molekül sonlarındaki esnek heptil zincirlerinin varlığına işaret etmektedir. Katı perfluorofenil ( $-Ph_F$ ) halkalarının varlığından dolayı n-tipi BTBT yarı iletkeni olan  $D(Ph_FCO)-BTBT$ 'de erime noktasından önce herhangi bir termal geçiş gözlemlenmediğini daha önce not etmiştik.

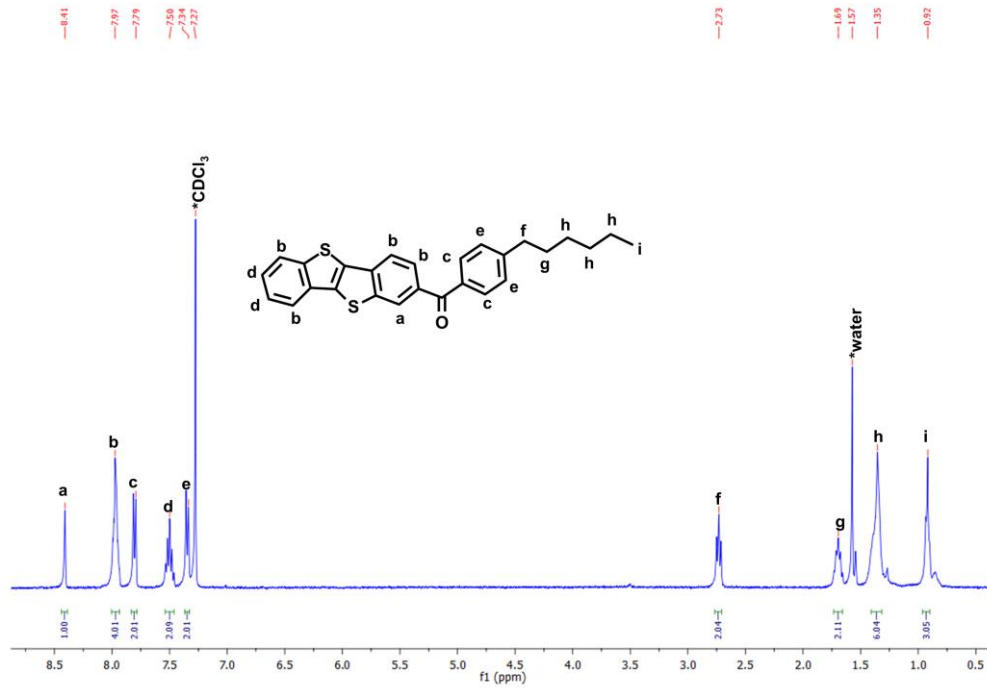


**Şekil 22.** (A) Termogravimetrik analiz (TGA) eğrisi ve (B)  $D(C_7CO)-BTBT$ ,  $C_7CO-BTBT-CC(CN)_2C_7$ , and  $D(C_7CC(CN)_2)-BTBT$ 'nin  $10^\circ C/dk$ 'lık sıcaklık rampasında  $N_2$  altındaki diferansiyel taramalı kalorimetre ölçüm eğrisi (DSC).

Şema 3'te gösterildiği gibi diğer iki özgün molekül olan **C<sub>6</sub>PhCO-BTBT** ve **D(C<sub>6</sub>PhCO)-BTBT** moleküllerinin sentezi başarıyla gerçekleştirilip saf maddeler elde edilmesine rağmen, elde edilen miktarın (<5 mg) çok düşük olmasından dolayı ileri karakterizasyonlar yapılamamıştır. Bu sentezlerde 4-hekzilbenzoil klorür ve [1]benzotiyeno[3,2-b][1]benzotiyofen (BTBT) moleküllerinin sırasıyla tek ve çift Friedel-Crafts asilasyon reaksiyonu sonucunda C<sub>6</sub>PhCO- ile fonksiyonelleştirilmiş BTBT türevleri sentezlenmiştir. Sentezler ile ilgili detaylı bilgi bir önceki kısımda verilmiştir ve ilgili <sup>1</sup>H NMR spektrumları Şekil 23 ve 24'te gösterilmiştir.

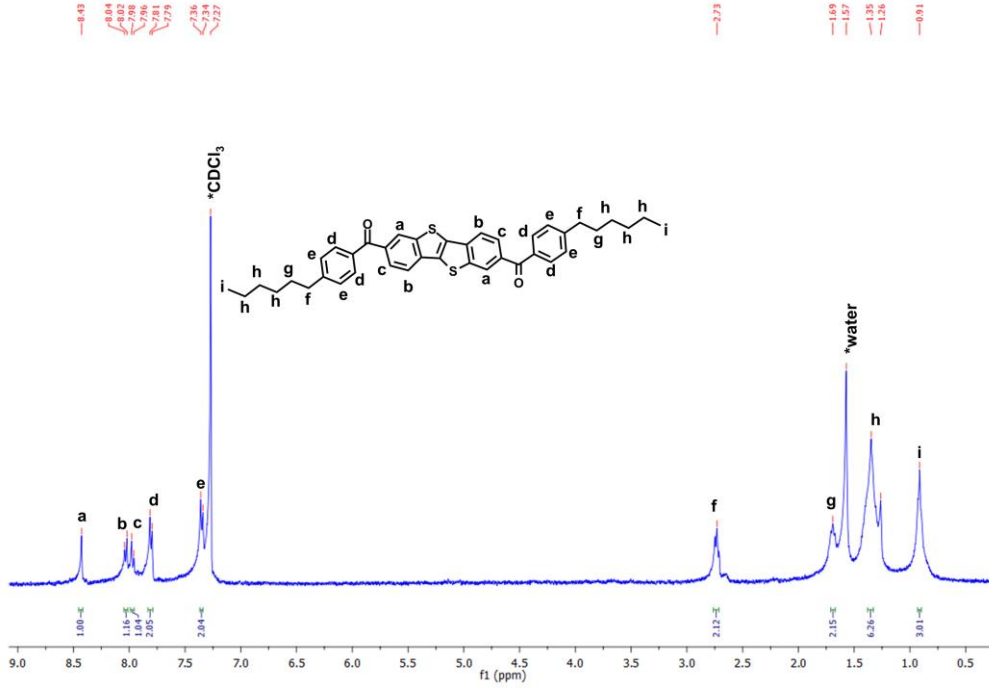


Şema 3. C<sub>6</sub>PhCO-BTBT ve D(C<sub>6</sub>PhCO)-BTBT moleküllerinin sentezi.



Şekil 23. C<sub>6</sub>PhCO-BTBT'nin CDCl<sub>3</sub> içinde ölçülen <sup>1</sup>H NMR spektrumu.





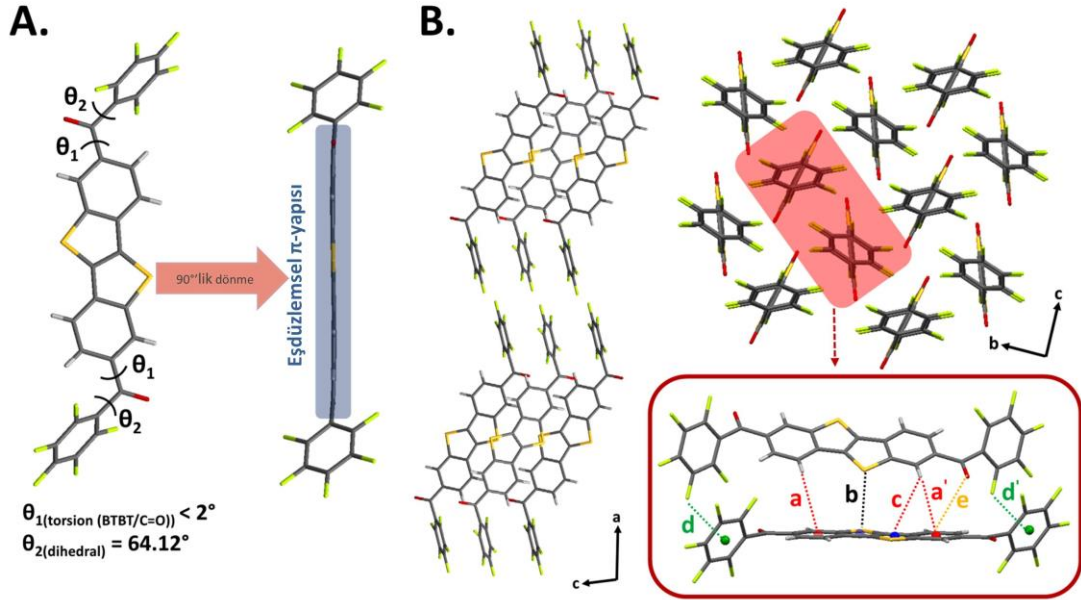
Şekil 24. D(C<sub>6</sub>PhCO)-BTBT'nin CDCl<sub>3</sub> içinde ölçülen <sup>1</sup>H NMR spektrumu.

## 4.2 Tek-kristal Büyütülmesi ve Üç-Boyutlu Kristal Yapısı Analizi

### 4.2.1 Perflorofenilkarbonil Grubu ile Fonksiyonelleştirilmiş D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT Molekülü

X-ışını difraksiyonu için uygun olan açık sarı **D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT** kristalleri (Şekil 25) thermal gradient sublimation yöntemiyle büyütülmüştür. Bu molekül "CO-BTBT-CO" ve pentaflorofenil birimlerinin sırasıyla istiflenmesinden oluşan kristalografik *a*-ekseni boyunca tabakalı olarak istiflenme gösteren monoklinik uzay grubu *C2/c*'de kristallenmiştir (Şekil 25B). Bu katmanlar iki boyutlu yük iletimini kolaylaştırabilecek olan tipik zikzak benzeri moleküler istiflenme oluşturmak için *b*- ve *c*-eksenlerinde genişleşmişlerdir. Zikzak motifine neden olan başlıca moleküllerarası etkileşimler şöyle tanımlanmaktadır: CH $\cdots$  $\pi$  (benzen/tiyofen) (*a* = 3.45 Å; *a'* = 3.25 Å/*c* = 3.46 Å), S $\cdots$  $\pi$  (tiyofen) (*b* = 3.38 Å), F $\cdots$  $\pi$  (pentaflorobenzen) (*d* = 3.30 Å / *d'* = 3.16 Å), and O $\cdots$  $\pi$  (benzen) (*d* = 3.52 Å) etkileşimleri (Şekil 8B). Buna ek olarak, kısa S $\cdots$ S (3.38 Å < *r*<sub>vdw</sub>(S)+*r*<sub>vdw</sub>(S) = 3.60 Å) etkileşimleri *c*-ekseni boyunca tiyofen halkaları arasında da bulunmaktadır. Şekil 25A'da gösterildiği gibi, "CO-BTBT-CO"  $\pi$ -parçası karbonil gruplarının mükemmel bir biçimde düzlemsel olarak uzandığı oldukça eşdüzlemsel bir yapıya sahiptir ve C8-C7-C=O için olan bükülme açısı sadece -1.9(4)'dir. BTBT çekirdeği ve pentaflorofenil halkası arasındaki ikidüzlemli (dihedral) açı ~64.12° olarak ölçülmüştür. Gözlemlenen katı-hal konformasyonu DFT ile

hesaplanmış olan moleküler yapı (aşağıya bakınız) ile tutarlılık göstermekte olup, bu yapı BTBT ve karbonil birimlerini içine alan moleküler yapı boyunca genişlemiş  $\pi$ -konjügasyonuna neden olmuştur. **D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT**'nin kristalografik data ve düzenleme detayları Tablo 1'de detaylı olarak verilmektedir.

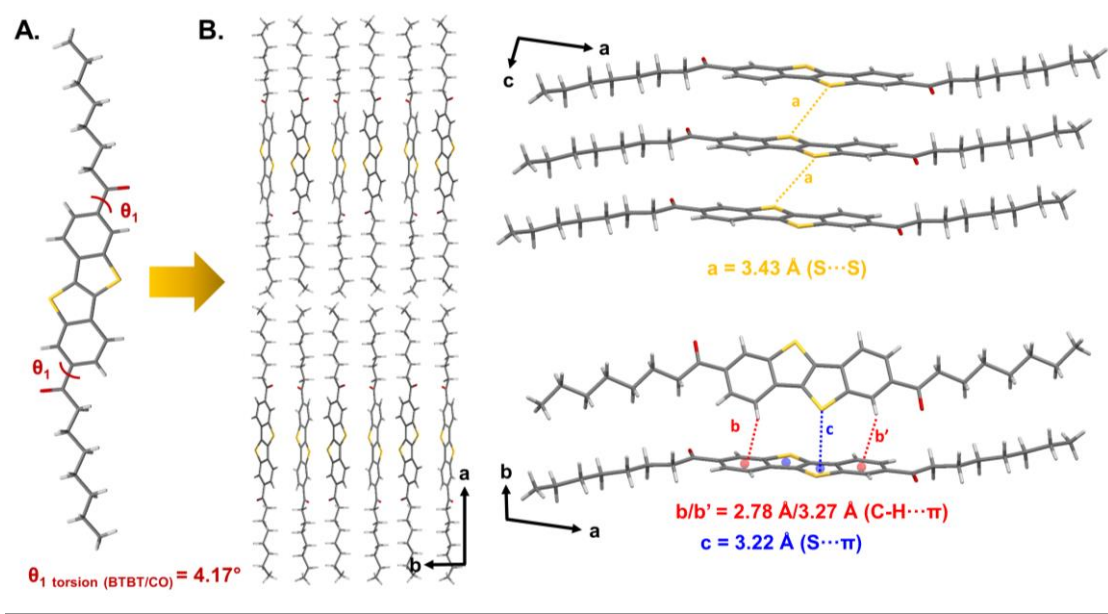


**Tablo 1. D(Ph<sub>7</sub>CO)-BTBT molekülünün kristal dataları ve düzenleme parametreleri.**

<b>CCDC</b>	1866567
<b>Empirical Formula</b>	C <sub>28</sub> H <sub>6</sub> F <sub>10</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>
<b>Formula weight (g. mol<sup>-1</sup>)</b>	628.45
<b>Temperature (K)</b>	293(2)
<b>Wavelength (Å)</b>	0.71073
<b>Crystal system</b>	Monoclinic
<b>Space group</b>	C <sub>2</sub> /c
<b>a (Å)</b>	43.611(3)
<b>b (Å)</b>	7.3973(5)
<b>c (Å)</b>	7.1455(5)
<b>α(°)</b>	90
<b>β(°)</b>	96.283(4)
<b>γ(°)</b>	90
<b>Crystal size (mm)</b>	0.12 x 0.14 x 0.16
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	2291.3(3)
<b>Z</b>	4
<b>ρ<sub>calcd</sub> (g. cm<sup>-3</sup>)</b>	1.822
<b>μ (mm<sup>-1</sup>)</b>	0.344
<b>F(000)</b>	1248
<b>θ range for data collection (°)</b>	3.09 to 25.02
<b>h/k/l</b>	-46<=h<=51, -8<=k<=8, -8<=l<=8
<b>Reflections collected</b>	16026
<b>Independent reflections</b>	2027 [R(int) = 0.1291]
<b>Data/restraints/parameters</b>	2027 / 0 / 190
<b>Goodness-of-fit on F<sup>2</sup> (S)</b>	1.035
<b>Final R indices [I &gt; 2σ(I)]</b>	R <sub>1</sub> = 0.0391, wR <sub>2</sub> = 0.0986
<b>R indices (all data)</b>	R <sub>1</sub> = 0.0488, wR <sub>2</sub> = 0.1040
<b>Largest diff. peak and hole (e.Å<sup>-3</sup>)</b>	0.336 and -0.276

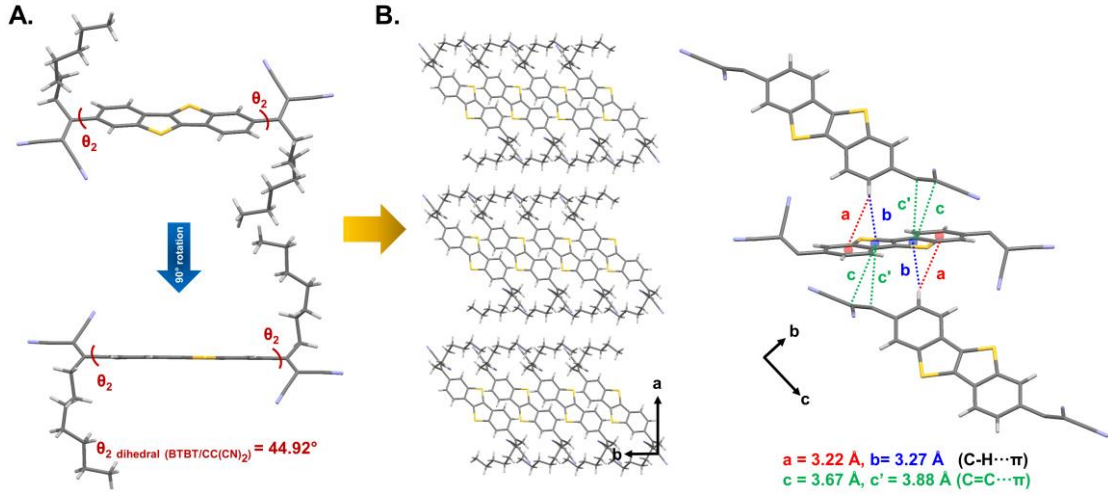
#### 4.2.2 Alkilkarbonil, Alkildisiyanovinilen ve Alkilfenilkarbonil Grupları ile Fonksiyonelleştirilmiş BTBT Molekülleri

**D(C<sub>7</sub>CO)-BTBT** ve **D(C<sub>7</sub>CC(CN)<sub>2</sub>)-BTBT** moleküllerinin tek-kristalleri sırasıyla sarı iğnecikler olarak kloroform çözeltisi içine metanolün yavaş difüzyonu ve sarı plakalar olarak kloroform çözeltisinin yavaş buharlaşması sonucunda elde edilmiştir. Bu moleküllerin kristal yapıları Şekil 26 ve 27’de gösterildiği gibidir ve tek-kristal X-ışını difraksiyonuyla belirlenmiştir. Kristalografik değerler ise Tablo 2’de verilmektedir.



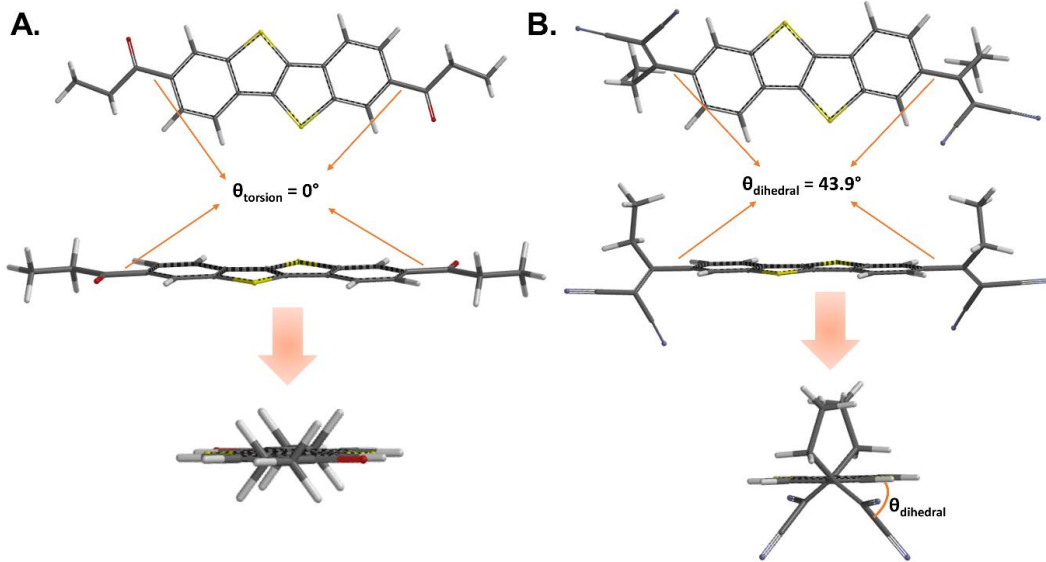
**Şekil 26.** A. İkidüzlemsellik (dihedral), bükülme açıları (BTBT çekirdek ve karbonil birimi arasında) ve  $\pi$ -ana yapısı eşdüzlemselliği gösteren **D(C<sub>7</sub>CO)-BTBT**'nin kristal yapısının capped-stick çizimleri. B. Kristalografik  $a, b$ -eksenleri ve  $a, c$ -eksenleri boyunca, sıralı istiflenmiş katmanların ve zikzak benzeri istiflenme gösteren ve çeşitli moleküller arası "S...S", "C-H... $\pi$ ", ve "S... $\pi$ " etkileşimlerin, moleküler düzenlerinin perspektif görünüşleri.

Bu iki molekülde bulunan konjüge BTBT birimleri oldukça eşdüzlemsel olup, halkalar arası (ring-to-ring) bükülme açısı ( $\theta_{Ar-Ar} = 0^\circ$ ; Ar is fenil or thienyl) yoktur. Fakat, bu moleküllerde bulunan fonksiyonel grupların (karbonil ve disiyanovinilen) ve sübstituentlerin (heptil zincirleri) üç boyutlu konformasyonları oldukça farklıdır. **D(C<sub>7</sub>CO)-BTBT** molekülü içindeki BTBT  $\pi$ -birimleri ve karbonil'ler arasında 4.17°'lik oldukça küçük bir burkulma açısı bulunmaktadır ve bu eşdüzlemsel moleküler  $\pi$ -yapısına ve genişlemiş  $\pi$ -konjugasyonuna neden olmaktadır. Öte yandan, **D(C<sub>7</sub>CC(CN)<sub>2</sub>)-BTBT** molekülü içindeki BTBT  $\pi$ -birimleri ve disiyanovinilen'ler arasında düzlem-dışı olan oldukça bükülmüş bir açı ( $\theta_{dihedral} = 44.92^\circ$ ) oluşmuştur ve bu açı, ~30-40° açı değerlerinden yüksek olup, molekül-içi  $\pi$ -konjugasyonunu destekleyecek olan  $\pi$ -örtüşmeleri için yetersizdir.



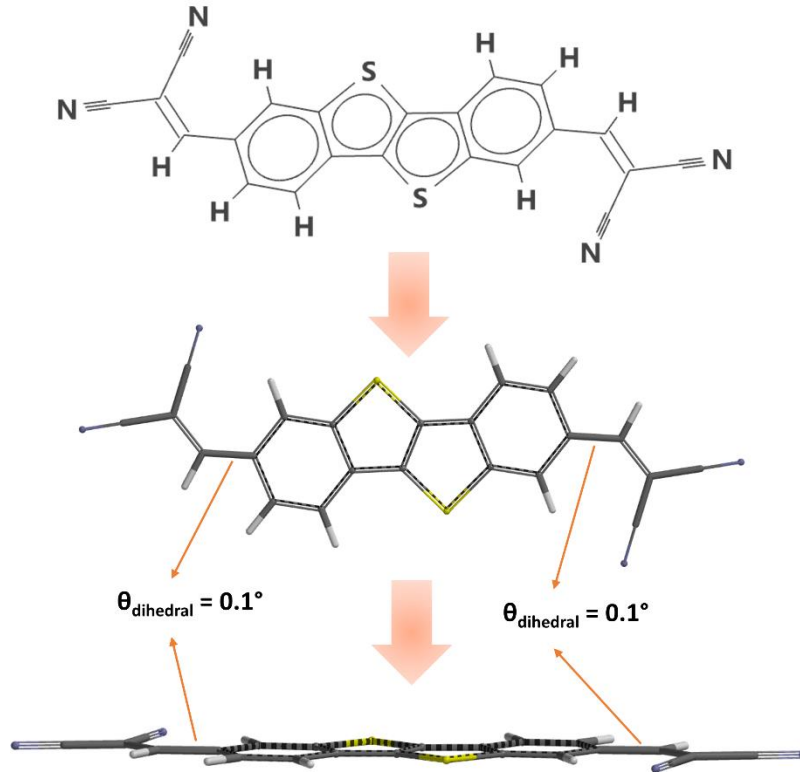
**Şekil 27.** A. İkidüzlemsellik (dihedral), BTBT çekirdek ve disyanovinilen birimi arasında ki bükülme açıları ve  $\pi$ -ana yapısı eşdüzlemselliği gösteren  $D(C_7CC(CN)_2)$ -BTBT'nin kristal yapısının capped-stick çizimleri. B. Kristalografik a, b - eksenleri ve b, c – eksenleri boyunca dönüşümlü olarak istiflenmiş katmanların ve çeşitli moleküller arası “C-H $\cdots\pi$ ” ve “C=C $\cdots\pi$ ” etkileşimlerini gösteren moleküler düzenlemelerin perspektif görünüşleri (heptil zincirleri sağdaki şekilde netlik için ihmal edilmiştir).

Yukarıda belirtilen durumlar, BTBT çekirdeği ve karbonil/disyanovinilen grupları arasında  $\sim 0^\circ/\sim 44^\circ$  bükülme (torsion)/iki düzlemlilik (dihedral) açıları gösteren DFT ile hesaplanmış moleküler yapılar ile mükemmel uyum içerisinde (Şekil 28).



**Şekil 28.**  $D(C_7CO)$ -BTBT (A) ve  $D(C_7CC(CN)_2)$ -BTBT için (B) Sayısal hesaplamalı olarak optimize edilmiş moleküler yapılar (DFT/B3LYP/6-31G<sup>\*\*</sup>). BTBT  $\pi$  sistemi ve karbonil/disyanovinilen fonksiyonel grupları arasındaki burulma ve dihedral açıları ( $\theta_{torsion}$  and  $\theta_{dihedral}$ ) gösterilmektedir.

**D(C<sub>7</sub>CO)-BTBT**'nin katı-hal moleküler konformasyonu, en son rapor ettiğimiz iki tane karbonil grubu içeren **D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT** ( $\theta_{\text{torsion(BTBT-CO)}} < 2^\circ$ ) molekülü ile örtüşmektedir, ki bu durum 2,7-konumlarındaki karbonil gruplarının, uçlarda bulunan sübstitüentlere bakmaksızın (heptil ve pentafluorofenil),  $\pi$ -genişlemiş elektronca fakir BTBT türevlerinin elde edilmesi için oldukça uygun fonksiyonel gruplar olduğunu ortaya koyar. Sentezlenmesi zor olmasına rağmen, teorik olarak modellenen varsayımsal disiyanovinilen ile fonksiyonelleştirilmiş BTBT (**D(HCC(CN)<sub>2</sub>)-BTBT**, Şekil 29) molekülü incelendiğinde, disiyanovinilen gruplarının alkil sübstitüentleri içermeyen BTBT  $\pi$ -sisteminde genişlemiş konjugasyon oluşturmada elverişli olabileceği görülmüştür. Alkil sübstitüentleri karbonil grupları içeren BTBT'lerdeki  $\pi$ -eşdüzlensizlik için bir sorun teşkil etmemekle birlikte, disiyanovinilen gruplarının BTBT  $\pi$ -sistemine göre oldukça bükülmüş yapısı disiyanovinilen fonksiyonel grubu ile  $\alpha$ -methylene'nin (-CH<sub>2</sub>-) sterik etkilerinden kaynaklanmaktadır. Bu bulgular yeni düşük LUMO'lu BTBT bileşiklerinin geliştirilmesi noktasında önemlidir ve gelecek çalışmalara ışık tutabilecek niteliktedir.



**Şekil 29.** Varsayımsal olarak disiyanovinilen-işlevselleştirilmiş BTBT bileşiği, **D(HCC(CN)<sub>2</sub>)-BTBT** için sayısal hesaplamalı olarak optimize edilmiş moleküler yapılar (DFT/B3LYP/6-31G\*\*), BTBT  $\pi$  sistemi ve disiyanovinilen fonksiyonel grubu arasındaki dihedral açılarını ( $\theta_{\text{dihedral}}$ ) gösterir.

**D(C<sub>7</sub>CO)-BTBT** molekülü, ileken  $\pi$ -parçalarının (CO-BTBT-CO) ve yalıtkan alkil sübstitüentlerinin (-C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>) kristalografik *a*-ekseninde sıralandığı C2/c monoklinik uzay grubunda kristallenmiştir (Şekil 26B). Bu istiflenme motifi, daha önce rapor edilen **D(Ph<sub>F</sub>CO)-**

**BTBT**'de olan istiflenmeye benzemektedir. **D(C<sub>7</sub>CO)-BTBT** molekülünün uçlarında bulunan heptil zincirleri genişlemiş trans konformasyon gösterirken, bu zincirler moleküler uzun-eksen boyunca uzanarak *a*-ekseni boyunca hidrokarbon tabakalarının oluşumuna olanak sağlamışlardır. **D(C<sub>7</sub>CO)-BTBT** molekülleri, kısa moleküllerarası S···S temasların ( $a = 3.43 \text{ \AA} < r_{vdw}(\text{S}) + r_{vdw}(\text{S}) = 3.60 \text{ \AA}$ ) kullanıldığı *c*-ekseni boyunca kaymış istiflenme düzeni göstermektedir. CH(fenil)··· $\pi$ (fenil) ( $b = 2.78 \text{ \AA}$  and  $b' = 3.27 \text{ \AA}$ ) ve S··· $\pi$  (thienyl) ( $c = 3.22 \text{ \AA}$ ) moleküllerarası etkileşimlerinin neden olduğu zikzak-benzeri moleküler istiflenme ise *b*-ekseni boyunca gözlemlenmiştir. **D(C<sub>7</sub>CC(CN)<sub>2</sub>)-BTBT** molekülü, P 2<sub>1</sub>/c monoklinik uzay grubunda kristalleşmiştir. Bu molekülün uçlarında bulunan heptil zincirleri genişlemiş trans konformasyonuna sahip olmamakla birlikte, bu zincirler BTBT  $\pi$ -sisteminin alt ve üst kısmında uzanım göstermelerine rağmen, **D(C<sub>7</sub>CC(CN)<sub>2</sub>)-BTBT** kristalleri *a*-ekseni boyunca sıralanmış olan iletken  $\pi$ -parçalarının (CC(CN)<sub>2</sub>-BTBT-CC(CN)<sub>2</sub>) ve yalıtkan alkil sübstitüentlerinin (-C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>) düzenine sahiptir (Şekil 27B). Fakat, **D(C<sub>7</sub>CC(CN)<sub>2</sub>)-BTBT** molekülü için *b*- ve *c*-eksenleri boyunca olan istiflenmeler daha karmaşık hale gelmiştir ve her bir **D(C<sub>7</sub>CC(CN)<sub>2</sub>)-BTBT** molekülü, diğer iki molekül ile BTBT  $\pi$ -sisteminin alt ve üst kısımlarından etkileşim halindedir. Bunun nedeni ise, moleküllerarası "C-H(fenil)··· $\pi$ (fenil/thienyl)" ( $a = 3.22 \text{ \AA}/b = 3.27 \text{ \AA}$ ) and "C=C(disianovinilen)··· $\pi$  (thienyl)" ( $c = 3.67 \text{ \AA}$  ve  $c' = 3.88 \text{ \AA}$ ) temaslarını oluşturmak içindir. Bu iki molekül için genişlemiş  $\pi$ - $\pi$  istiflenme etkileşimi görülmemektedir. Ancak, bu iki molekülün kristalleri karşılık gelen yarı iletken filmlerinde uygun bir şekilde yönlendirildiği zaman, bu moleküllerde gözlemlenen zikzak-benzeri istiflenme ve  $\pi$ -konjüge birimleri içine alan kısa moleküllerarası etkileşimler, iki boyutlu yük iletimine olanak sağlayabilirler. **C<sub>7</sub>CO-BTBT-C(CCN)<sub>2</sub>C<sub>7</sub>**'de tek-kristal difraksiyonu elde edilememiş olup, bu durum muhtemelen **D(C<sub>7</sub>CO)-BTBT** ve **D(C<sub>7</sub>CC(CN)<sub>2</sub>)-BTBT** molekülleri ile karşılaştırıldığında molekül sistemi içinde gözlemlenen daha zayıf etkileşimlerden (cohesive forces) (~110-160 °C azaltılmış erime noktası) kaynaklanmaktadır.

**Tablo 2. D(C<sub>7</sub>CO)-BTBT ve D(C<sub>7</sub>CC(CN)<sub>2</sub>)-BTBT moleküllerinin kristal dataları ve düzenleme parametreleri.**

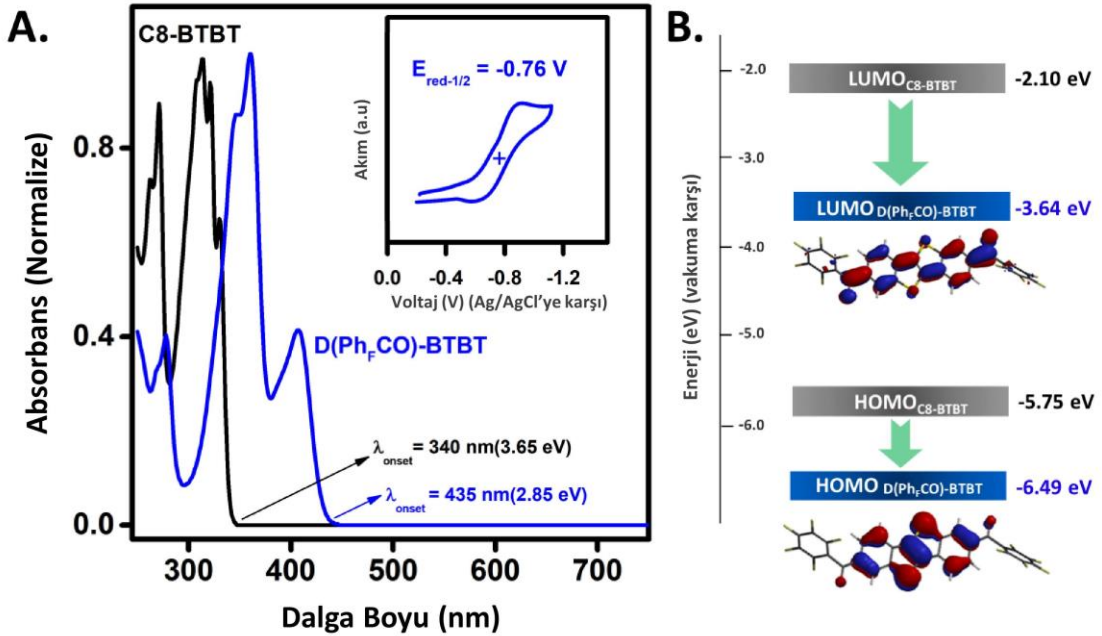
	<b>D(C<sub>7</sub>CO)-BTBT</b>	<b>D(C<sub>7</sub>CC(CN)<sub>2</sub>)-BTBT</b>
<b>CCDC</b>	1946322	1946323
<b>Empirical Formula</b>	C <sub>30</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>36</sub> H <sub>36</sub> N <sub>4</sub> S <sub>2</sub>
<b>Formula weight (g. mol<sup>-1</sup>)</b>	492.71	588.81
<b>Temperature (K)</b>	296.15	296.15
<b>Wavelength (Å)</b>	MoK <sub>α</sub> (λ = 0.71073)	MoK <sub>α</sub> (λ = 0.71073)
<b>Crystal system</b>	Monoclinic	Monoclinic
<b>Space group</b>	C2/c	P2 <sub>1</sub> /c
<b>a (Å)</b>	60.991(12)	17.703(10)
<b>b (Å)</b>	7.6857(18)	7.556(3)
<b>c (Å)</b>	5.7799(13)	12.385(5)
<b>α (°)</b>	90	90
<b>β (°)</b>	92.122(16)	106.60(3)
<b>γ (°)</b>	90	90
<b>Crystal size (mm)</b>	0.12 × 0.04 × 0.03	0.25 × 0.22 × 0.08
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	2707.5(10)	1587.6(13)
<b>Z</b>	4	2
<b>ρ<sub>calcd</sub> (g. cm<sup>-3</sup>)</b>	1.209	1.232
<b>μ (mm<sup>-1</sup>)</b>	0.221	0.199
<b>F(000)</b>	1056	624.0
<b>2θ range for data collection (°)</b>	4.01 to 49.98	5.902 to 50.026
<b>h/k/l</b>	-72 ≤ h ≤ 71, -9 ≤ k ≤ 8, -6 ≤ l ≤ 6	-12 ≤ h ≤ 21, -5 ≤ k ≤ 8, -14 ≤ l ≤ 13
<b>Reflections collected</b>	9352	6702
<b>Independent reflections</b>	2264 [R <sub>int</sub> = 0.1058, R <sub>sigma</sub> = 0.1037]	2755 [R <sub>int</sub> = 0.0913, R <sub>sigma</sub> = 0.1648]
<b>Data/restraints/parameters</b>	2264/12/156	0.75/-0.55
<b>Goodness-of-fit on F<sup>2</sup> (S)</b>	1.743	0.964
<b>Final R indices [I &gt; 2σ(I)]</b>	R <sub>1</sub> = 0.1840, wR <sub>2</sub> = 0.4296	R <sub>1</sub> = 0.0805, wR <sub>2</sub> = 0.1969
<b>R indices (all data)</b>	R <sub>1</sub> = 0.2107, wR <sub>2</sub> = 0.4418	R <sub>1</sub> = 0.1855, wR <sub>2</sub> = 0.2513
<b>Largest diff. peak and hole (e.Å<sup>-3</sup>)</b>	1.14/-0.89	0.75/-0.55



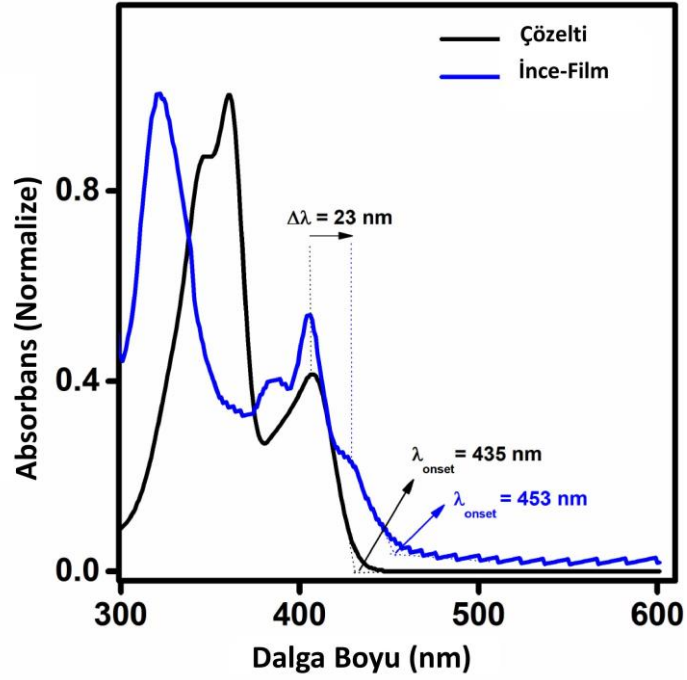
### 4.3 Optoelektronik ve Elektrokimyasal Karakterizasyonlar

#### 4.3.1 Perflorofenilkarbonil Grubu ile Fonksiyonelleştirilmiş D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT Molekülü

Karbonil ve pentaflorofenil sübstitüsyonlarının BTBT çekirdeğinin optik absorpsiyonu ve sınır orbital enerjileri üzerindeki etkilerini incelemek için **C<sub>8</sub>-BTBT** molekülünün referans olarak alındığı, **D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT** molekülünün morötesi-görünür ışık absorpsiyonu ve dönüşümlü voltametri ölçümleri diklorometan çözeltisi içinde kaydedildi. Şekil 30A'da gösterildiği gibi, **D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT** molekülü **C<sub>8</sub>-BTBT** ile karşılaştırıldığında kırmızı bölgeye kaymış (red-shifted) ( $\Delta\lambda \sim 90-100$  nm) düşük-enerji absorpsiyon maksimumu ( $\lambda_{\max} = 406$  nm) and onset ( $\lambda_{\text{onset}} = 435$  nm) değerlerinin elde edildiği kaynaşık heteroacene  $\pi$ -sisteminde görülen tipik titreşimsel (vibronic) özellikler sergilemiştir. **D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT** molekülünün optik bant aralığının 2.85 eV olduğu tahmin edilmiştir ve söz konusu bu değer **C<sub>8</sub>-BTBT** molekülüne ( $E_{g(\text{opt})} = 3.65$  eV) göre oldukça düşük ( $\Delta E_{g(\text{opt})} = -0.80$  eV) olduğu ortadadır. Solüsyondan buhar-biriktirmeli ince filme geçilirken **D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT** molekülü onset değerinin 453 nm ( $E_{g(\text{opt-film})} = 2.75$  eV) olduğu ve 429 nm'de yeni bir düşük-enerji absorpsiyon maksimumu gösterdiği saptanmıştır. Bu durum katı haldeki moleküllerarası etkileşimi göstermektedir (Şekil 31).

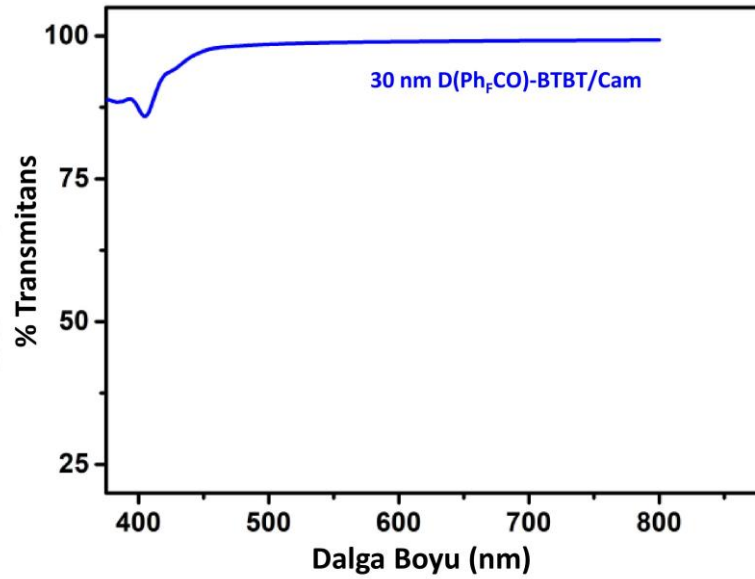


**Şekil 30.** (A) **D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT** ve referans molekül **C<sub>8</sub>-BTBT**'nin diklorometan çözeltileri içindeki optik absorpsiyon spektrumları ve **D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT**'nin diklorometan içindeki (0.1 M Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, tarama hızı = 50 mV/s<sup>-1</sup>) dönüşümlü voltametri ölçümü (grafik içinde). (B) **D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT** ve **C<sub>8</sub>-BTBT**'nin deneysel HOMO/LUMO enerji seviyeleri ve **D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT**'nin topografik orbital gösterimleri(DFT/B3LYP/6-31G\*\*).



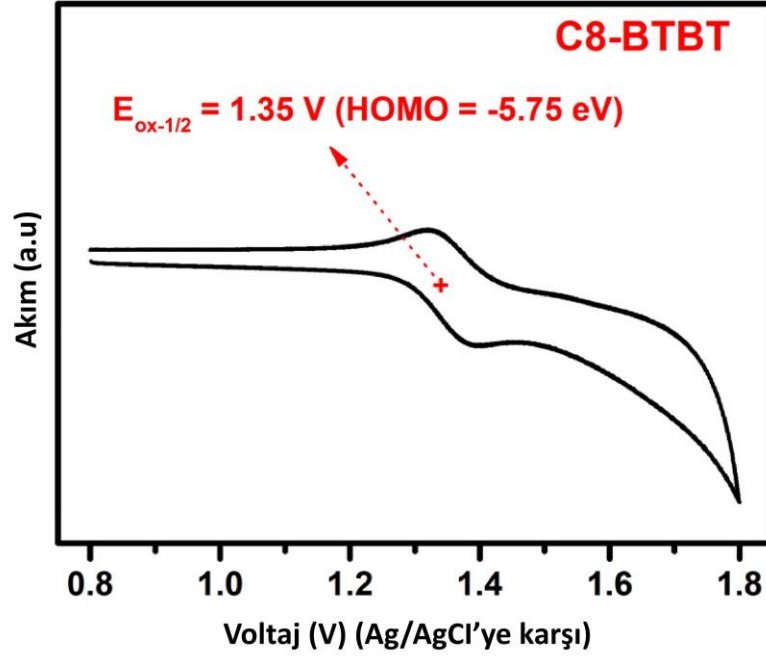
**Şekil 31.** D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT'nin diklorometan çözeltisi içindeki ve buhar-biriktirmeli ince-filminin (30 nm) optik absorpsiyon spektrumları.

Literatürde rapor edilmiş olan tipik n-tipi yarı-iletkenlerle ( $E_{g(\text{opt})} = 1.3\text{-}2.5 \text{ eV}$ ) (Wang vd., 2012) karşılaştırdığında, D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT molekülünün geniş katı-hal optik bant aralığına sahip olması görünür bölgede saydamlığa neden olur (Şekil 32). Bu durum karbon-temelli şeffaf elektronikler ve çok katmanlı (multilayer) yeşil/mavi ışık yayan transistörler (OLEDs) için avantajlı olabilir. (Capelli vd., 2010; Usta ve Facchetti, 2018)



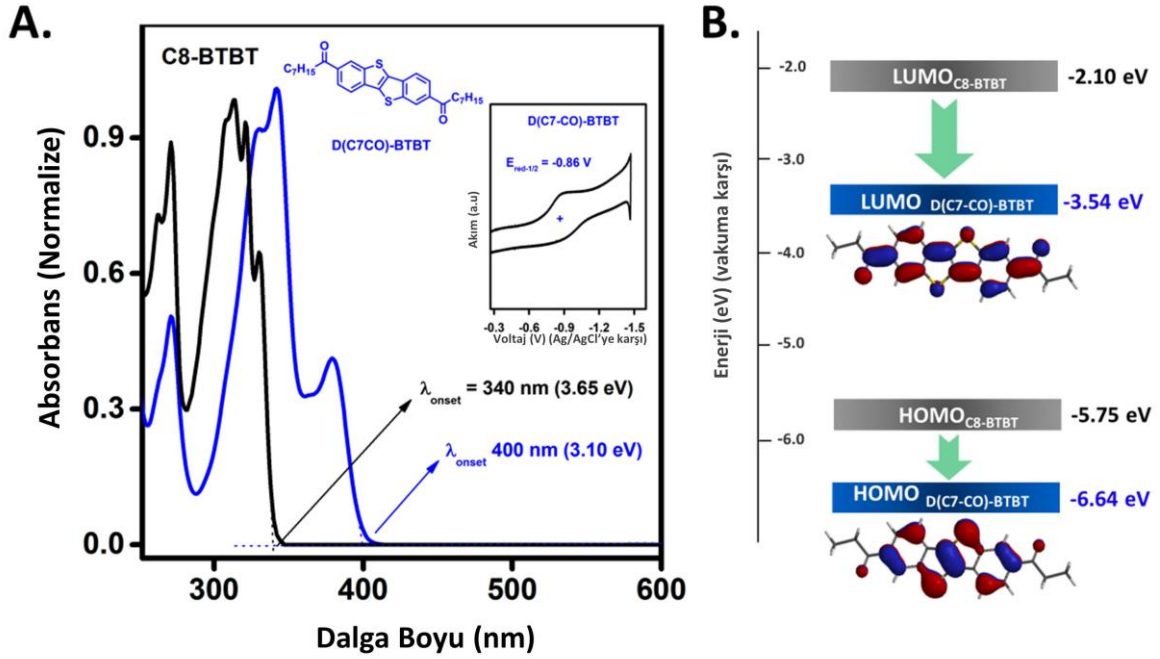
**Şekil 32.** Cam üzerindeki 30 nm'lik buhar-biriktirmeli D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT ince filminin geçirgenlik optik spektrumu bu yarı iletkenin 400-800 nm arasındaki etkileyici saydamlığını göstermektedir.

Sadece +0.89 V'da (Fc/Fc<sup>+</sup>'e karşı) (Ebata vd., 2007) bir yükseltgenme değeri gösteren p-tipi **C<sub>8</sub>-BTBT**'nin elektrokimyasal davranışına karşın, **D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT** molekülü -0.76 V'da (Ag/ AgCl'e karşı) yarım-dalga (half-wave) indirgenme potansiyelli yarı-tersinir (quasi-reversible) indirgenme değerine sahiptir. Bu yeni molekülün HOMO ve LUMO enerjilerinin sırasıyla -3.64 ve -6.49 eV (Şekil 30B) olduğu tahmin edilmiştir, ki bu değerler **C<sub>8</sub>-BTBT** molekülü için aynı elektrokimyasal düzenele elde edilen değerlerden ( $E_{LUMO} = -2.10$  eV and  $E_{HOMO} = -5.75$  eV) oldukça düşüktür (Şekil 33).



**Şekil 33.** Bu çalışmada kapsamında kullanılan aynı elektrokimyasal düzenele ile ölçülen **C<sub>8</sub>-BTBT**'nin diklorometan (0.1 M Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, tarama hızı = 50 mVs<sup>-1</sup>) içinde alınan dönüşümlü voltametri.

**C<sub>8</sub>-BTBT** molekülünden **D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT** molekülüne geçilirken ortaya çıkan elektrokimyasal indirgenme süreci,  $E_{LUMO}/E_{HOMO}$  stabilizasyonu (önceki orbital için oldukça geniş ölçekli olan), optik bant aralığındaki azalmaların hepsi DFT hesaplamalarıyla uyum içindedir. Bu durum bir araya getirilmiş olan karbonil ve pentaflorofenil gruplarının etkili elektron-çekme kapasitelerini işaret etmekte olup, yarı iletken cihazlarında elektron iletimine neden olabilmektedir. BTBT ile elektron-veren (donating) heptil (-C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>) grubu ile elektron-çeken karbonil grubunun bir araya getirilmesiyle elde edilen **D(C<sub>7</sub>CO)-BTBT** molekülünün LUMO değeri -3.54 eV olarak bulunmuştur (Şekil 34).



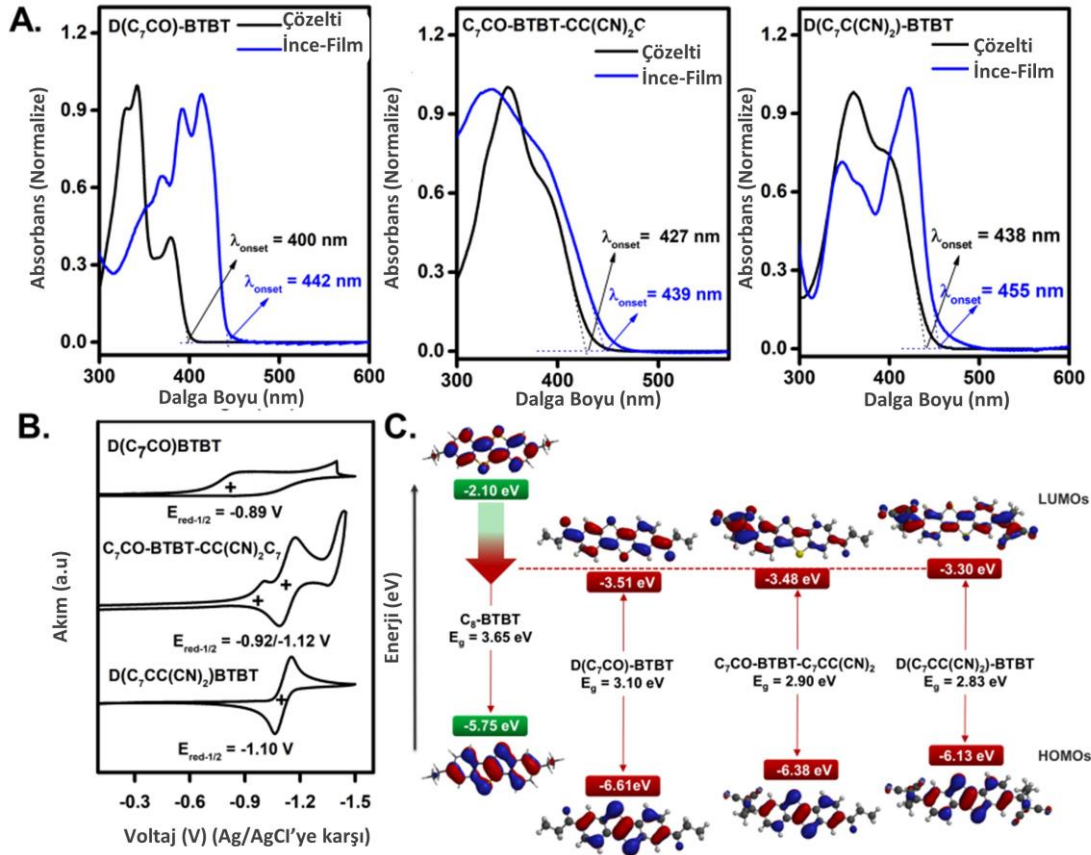
**Şekil 34.** (A) **D(C<sub>7</sub>CO)-BTBT** ve referans molekül **C<sub>8</sub>-BTBT**'nin diklorometan çözeltileri içindeki optik absorpsiyon spektrumları, **D(C<sub>7</sub>CO)-BTBT**'nin diklorometan içindeki dönüşümlü voltametri ölçümü (Şekil içinde) (0.1 M Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, tarama hızı = 50 mV/s<sup>-1</sup>). (B) **D(C<sub>7</sub>CO)-BTBT** ve **C<sub>8</sub>-BTBT**'nin deneysel HOMO/LUMO enerji seviyeleri ve **D(C<sub>7</sub>CO)-BTBT**'nin topografik orbital gösterimi (DFT/B3LYP/6-31G<sup>\*\*</sup>).

Böylece, **D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT** molekülü üzerindeki başlıca LUMO stabilizasyonun (~1.44 eV) düzlemsel olarak uzanmış olan karbonil gruplarından [negatif rezonans (-R) etkisi] kaynaklandığı ve buna karşılık düzlem-dışı bükülmüş pentaflorofenil birimlerinin negatif endüktif (-I) etki vasıtasıyla minimum stabilizasyona neden olduğu açık bir şekilde görülmüştür. Benzer LUMO stabilizasyon trendleri pentaflorofenil grubuyla ve fenil grubuyla süstitüsyon edilmiş dikarbonil oligotiyofenlerde de gözlemlenmiştir. (Letizia vd., 2005) Yarı-iletken çekirdeklerinin (kısmi) florinasyonu, yük tuzakları (charge traps) olarak davranan bileşenlerin (örneğin, H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub>) adsorpsiyonunda kinetik bariyer olarak davranarak elektron iletimini olumlu yönde etkileyebileceğini not etmek önemlidir. (Jones vd., 2007; Katz vd., 2000; Tang ve Bao, 2011)

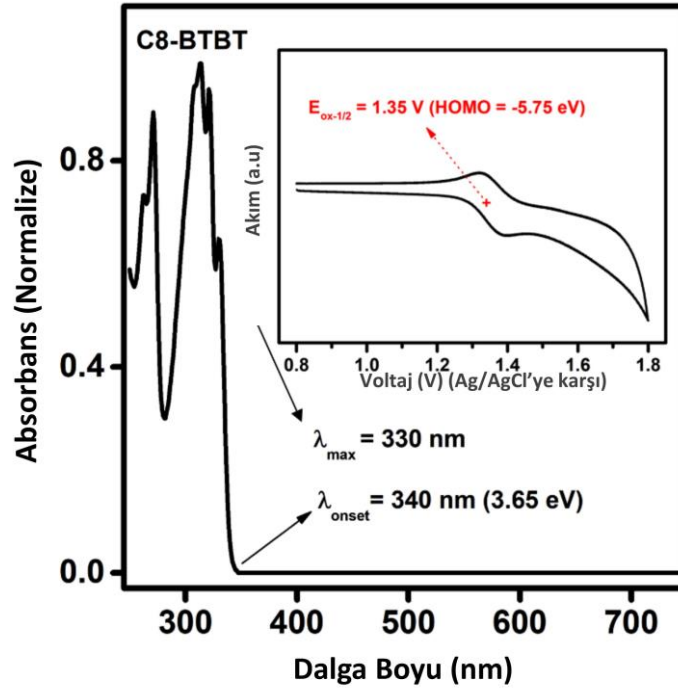
#### 4.3.2 Alkilkarbonil, Alkildisiyanovinilen ve Alkilfenilkarbonil Grupları ile Fonksiyonelleştirilmiş BTBT Molekülleri

Yeni BTBT moleküllerinin diklorometan içindeki çözeltilerinin ( $1.0 \times 10^{-5}$  M) ve ince-filmelerinin optik ve elektrokimyasal özellikleri, karbonil ve disiyanovinilen gruplarının ve alkil süstitüentlerinin etkilerini ortaya çıkarmak için, morötesi-görünür ışık absorpsiyonu ve dönüşümlü voltametre kullanılarak çalışılmıştır. Şekil 35'de görüldüğü gibi, fonksiyonelleştirilmemiş alkil ile süstitüye edilmiş **C<sub>8</sub>-BTBT** ( $\lambda_{\text{max}} = 330$  nm/ $\lambda_{\text{onset}} = 340$  nm, Şekil 36) türevi ile karşılaştırıldığında, tüm yeni moleküllerde, kaynaşık heteroacene  $\pi$ -

sistemlerinde gözlemlenen tipik titreşimsel (vibronic) özellikler ile birlikte kırmızı bölgeye kaymış düşük-enerji absorpsiyon maksimumları ( $\lambda_{\max} = 380$  nm for **D(C<sub>7</sub>CO)-BTBT**,  $\lambda_{\max} = 389$  nm for **C<sub>7</sub>CO-BTBT-C(CCN<sub>2</sub>)C<sub>7</sub>**, and  $\lambda_{\max} = 400$  nm for **D(C<sub>7</sub>CC(CN)<sub>2</sub>)-BTBT**) ve onset değerleri ( $\lambda_{\text{onset}} = 400$  nm for **D(C<sub>7</sub>CO)-BTBT**,  $\lambda_{\text{onset}} = 427$  nm for **C<sub>7</sub>CO-BTBT-C(CCN<sub>2</sub>)C<sub>7</sub>**, and  $\lambda_{\text{onset}} = 438$  nm for **D(C<sub>7</sub>CC(CN)<sub>2</sub>)-BTBT**) gözlemlenmiştir. **D(C<sub>7</sub>CO)-BTBT**, **C<sub>7</sub>CO-BTBT-C(CCN<sub>2</sub>)C<sub>7</sub>** ve **D(C<sub>7</sub>CC(CN)<sub>2</sub>)-BTBT** molekülleri için sırasıyla optik bant aralıkları 3.10 eV, 2.90 eV ve 2.83 eV'dur ve bu değerler **C<sub>8</sub>-BTBT** ( $E_g^{\text{opt}} = 3.65$  eV, Şekil 36) molekülünden oldukça küçüktür.



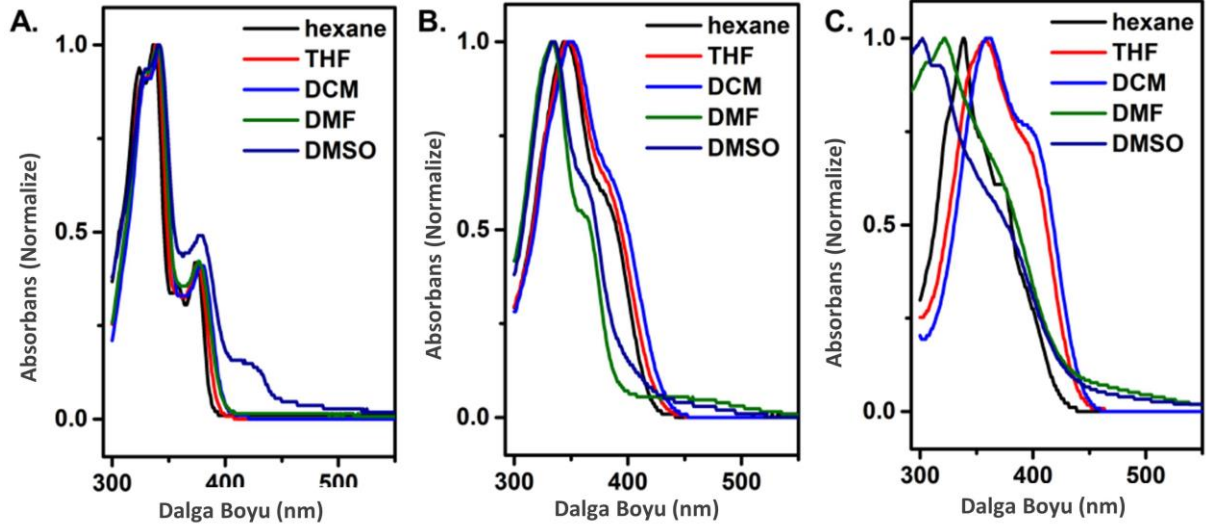
**Şekil 35.** A. Optik absorpsiyon spektrumları (diklorometan çözeltisi içindeki ve döndürmeli-kaplama ile kaplanmış ince-filmelerin) B. Ag/AgCl (3.0 M NaCl) karşı dönüşümlü voltametri ölçümleri (diklorometan içindeki 0.1 M Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, tarama hızı = 50 mV/s<sup>-1</sup>) C. **D(C<sub>7</sub>CO)-BTBT**, **C<sub>7</sub>CO-BTBT-C(CCN<sub>2</sub>)C<sub>7</sub>**, ve **D(C<sub>7</sub>CC(CN)<sub>2</sub>)-BTBT**'nin deneysel HOMO/LUMO enerji seviyeleri ve topografik orbital gösterimleri(DFT/B3LYP/6-31G\*\*).



**Şekil 36.** C<sub>8</sub>-BTBT'nin diklorometan çözeltisi içindeki optik absorpsiyon spektrumu ve (0.1 M Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, tarama hızı = 50 mV·s<sup>-1</sup>) dönüşümlü voltametri ölçümü.

Bunun nedeni ise, karbonil ve disiyanovinilen gruplarından kaynaklanan elektronik (negatif rezonans (-R)/endüktif (-I)) etkilerden dolayıdır. Ayrıca, karbonil grubu yerine disiyanovinilen grubunun kullanılması BTBT π-sisteminin optik bant aralığında azalmaya neden olmaktadır ( $\lambda_{\text{onset}} = 400 \text{ nm} \rightarrow 427 \text{ nm} \rightarrow 438 \text{ nm}$ ). Şekil 37'de görüldüğü gibi, çözücü ortamının polaritesi düşük seviyeden orta seviyeye getirildiğinde (hexane ( $\epsilon = 1.9$ )  $\rightarrow$  THF ( $\epsilon = 7.6$ )  $\rightarrow$  DCM ( $\epsilon = 8.9$ )), bu üç molekülün absorpsiyon maksimumları ve onset değerleri kırmızı bölgeye kayma göstermiştir. Bu pozitif solvachromatizm davranış, Franck-Condon uyarılmış durumunun ( $S_{1(\pi-\pi^*)}$ ) polar özelliğe sahip olduğunu göstermekle birlikte, bu durum π-elektronlarınca zengin sistemin içindeki elektron-çeken uç birimlerin varlığına dayandırılmaktadır. Çözücü polaritesinin artmasıyla gözlemlenen en büyük kırmızı bölgeye kayma, **D(C<sub>7</sub>CC(CN)<sub>2</sub>)-BTBT** molekülünde gözlemlenmiştir. Fakat, çözücü polaritesi daha yüksek değerlere çıkarıldığında (N,N'-dimethylformamide (DMF) ( $\epsilon = 36.6$ ) and dimethyl sulfoxide (DMSO) ( $\epsilon = 46.6$ )), disiyanovinilen grupları içeren **C<sub>7</sub>CO-BTBT-C(CCN<sub>2</sub>)C<sub>7</sub>** ve **D(C<sub>7</sub>CC(CN)<sub>2</sub>)-BTBT** moleküllerinde mavi bölgeye kayma gözlemlenmiştir. Bu durum, disiyanovinilen ve BTBT π-birimleri arasında artan molekül-içi bükülmelerin sonucu olan azalmış π-delokalizasyonundan kaynaklanmaktadır. Öte yandan, eşdüzlemsel olan **D(C<sub>7</sub>CO)-BTBT** molekülünde çözücü polaritesinin daha yüksek değerlere artışına karşı herhangi bir spectral kayma gözlemlenmemiştir. Fakat, karbonil grubunun n-π\* geçişi ~424

nm'de belirgin hale gelmiştir. Benzer  $n-\pi^*$  geçişi DMF içindeki  $C_7CO-BTBT-C(CCN_2)C_7$  molekülü için  $\sim 460$  nm'de gözlemlenmiştir.



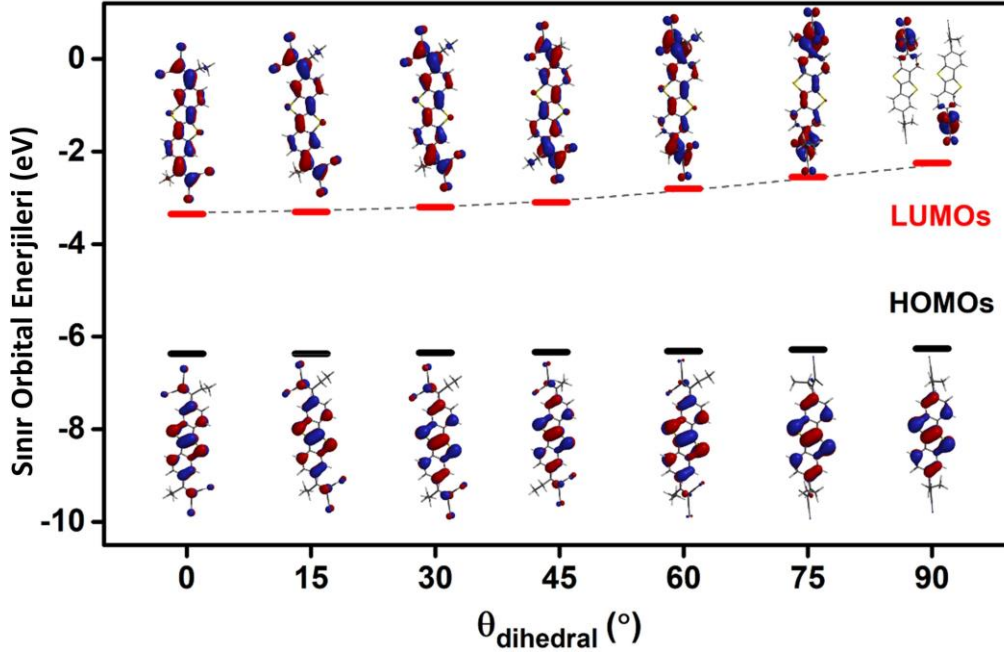
**Şekil 37.**  $D(C_7CO)-BTBT$ (A),  $C_7CO-BTBT-C(CCN_2)C_7$ (B) ve  $D(C_7CC(CN)_2)-BTBT$ (C) moleküllerinin farklı polaritedeki çözücüler içerisinde alınmış optik absorpsiyon spektrumları.

Çözelti halinden katı hale geçilirken, simetrik olmayan  $C_7CO-BTBT-C(CCN_2)C_7$  molekülünün absorpsiyon onset değerinde ( $\Delta\lambda_{onset} \sim 12$  nm) küçük kırmızı bölgeye kaymalı bir spectrum genişlemesi gözlemlenirken,  $D(C_7CO)-BTBT$  ve  $D(C_7CC(CN)_2)-BTBT$  moleküllerinde, J-agrege benzeri spectral değişimler ile birlikte düşük-enerji maksimumlarında ( $\Delta\lambda_{max} \sim 21-33$  nm) ve onset değerlerinde ( $\Delta\lambda_{onset} \sim 17-42$  nm) geniş kırmızı bölgeye kayma gözlemlenmiştir. Bu durum,  $C_7CO-BTBT-C(CCN_2)C_7$  molekülü ile karşılaştırıldığında  $D(C_7CO)-BTBT$ 'de daha çok olmak üzere,  $D(C_7CO)-BTBT$  ve  $D(C_7CC(CN)_2)-BTBT$  moleküllerinin katı hallerinde artan moleküllerarası etkileşimlere (cohesive energetics) işaret etmekte olup, bu gözlemlenen davranış erime sıcaklıkları ve tek-kristal yapıları ile tutarlılık göstermektedir (yukarıya bakınız). Şekil 35B'de görüldüğü gibi,  $D(C_7CO)-BTBT$ ,  $C_7CO-BTBT-C(CCN_2)C_7$  ve  $D(C_7CC(CN)_2)-BTBT$  moleküllerinin elektrokimyasal karakteristiklerine bakıldığında sırasıyla,  $-0.89$  V,  $-0.92$  V ve  $-1.10$  V değerlerinde yarı-tersinir indirgenme pikleri (vs Ag/AgCl) gözlemlenmiştir. Fonksiyonelleştirilmemiş alkyl ile süstitüye edilmiş  $C_8-BTBT$  türevi  $1.35$  V değerinde (vs Ag/AgCl) (Şekil 36) yükseltgenme piki göz önüne alındığında, BTBT'nin 2,7-konumlarındaki elektron-çeken karbonil ve disiyanovinilen gruplarının  $\pi$ -elektron yoksunluğunu arttırdığı ve indirgenme sürecine olanak sağladığı açık bir şekilde görülür. Simetrik olarak fonksiyonelleştirilmemiş  $C_7CO-BTBT-C(CCN_2)C_7$  molekülünde art arda iki indirgenme görülmekte olup ( $E_{red-1/2}^1 = -0.92$  V and  $E_{red-1/2}^2 = -1.12$  V), herbir indirgenme tek başına

karbonil ( $\sim -0.9$  V) ve disiyanovinilen ( $\sim -1.1$  V) içeren BTBT  $\pi$ -birimlerinin elektrokimyasal davranışlarına karşılık gelmektedir. Bu davranış, bu molekülde bulunan uç fenil halkalarına bağlı olan grupların kendilerine özgü elektron-çekme özelliklerinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu ile tutarlılık göstermesi ile ortaya çıkmıştır. **D(C<sub>7</sub>CO)-BTBT**, **C<sub>7</sub>CO-BTBT-C(CCN<sub>2</sub>)C<sub>7</sub>** ve **D(C<sub>7</sub>CC(CN)<sub>2</sub>)-BTBT** moleküllerinin LUMO enerji seviyeleri sırasıyla  $-3.51$  eV,  $-3.48$  eV ve  $-3.30$  eV olmakla birlikte, bu değerler daha önce rapor edilmiş olan n-tipi yarı iletkenlerin LUMO enerji değerlerinin ( $-2.9$  eV –  $-4.3$  eV) aralıklarında yer almaktadır. Bu moleküllerin LUMO'ları ( $\Delta E_{\text{LUMO}} = -1.2$  eV– $-1.4$  eV), **C<sub>8</sub>-BTBT** ( $E_{\text{LUMO}} = -2.10$  eV) ile karşılaştırıldığında, oldukça stabilize olmuştur ve bu durum, 2,7-konumlarındaki karbonil/disiyanovinilen gruplarının negatif rezonans(-R)/endüktif (-I) etkilerinden kaynaklanmaktadır. Disiyanovinilen, LUMO dalga fonksiyon yoğunluklarını karbonil grubuna göre daha çok kendi üzerinde lokalize etmek eğiliminde iken, yeni BTBT moleküllerinin DFT ile hesaplanmış LUMO'ları moleküler  $\pi$ -çekirdeği boyunca delokalize olmuştur ve bu elektron iletimi için avantajlı bir durumdur. Bu yeni moleküllerin çözeltide-işlenmiş (solution-processed) yarı iletken filmlerinin optik ve elektrokimyasal sonuçlarına göre, bu moleküller alışılmış elektrotların kullanıldığı optoelektronik cihazlarda iyi bir elektron enjeksiyon/iletim karakteristiği gösterebileceklerdir. **D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT** ile karşılaştırıldığında, **D(C<sub>7</sub>CO)-BTBT**'de gözlemlenen yüksek LUMO seviyesi ( $\sim 0.13$  eV), elektro-veren heptil zincirlerinin varlıklarına dayandırılmaktadır. İlginç olarak, karbonil'den disiyanovinilen'e geçilirken LUMO seviyelerinde **D(C<sub>7</sub>CO)-BTBT**  $\rightarrow$  **C<sub>7</sub>CO-BTBT-C(CCN<sub>2</sub>)C<sub>7</sub>**  $\rightarrow$  **D(C<sub>7</sub>CC(CN)<sub>2</sub>)-BTBT** sırasında artış gözlemlenmiştir. Karbonil grubuna göre disiyanovinilen'nin daha yüksek elektron-çekme özelliğinden dolayı genel olarak bu grup, yaklaşık  $0.5$ - $1.0$  eV'luk LUMO seviyelerinde stabilizasyona neden olmaktadır. Fakat, disiyanovinilen içeren BTBT'lerin LUMO seviyelerindeki zıt davranış, disiyanovinilen ve BTBT birimleri arasındaki bozulmuş  $\pi$ -konjugasyonuna işaret etmektedir. Tek-kristal yapılar ve DFT ile hesaplanmış optimize edilmiş moleküler geometriler, disiyanovinilen'den kaynaklanan molekül-içi bükülmeleri doğrulamaktadırlar ( $44.9^\circ$  between  $-\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$  and BTBT  $\pi$ -system vs.  $4.2^\circ$  between  $-\text{C}=\text{O}$  and BTBT  $\pi$ -system). Disiyanovinilen için olan iki düzlemlilik açısı (dihedral angle), negatif rezonans (-R) etkilerini desteklemek için olan molekül-içi  $\pi$ -örtüşmeleri için gerekli olan  $\sim 30$ - $40^\circ$  açı değerinin üzerindedir. **D(C<sub>7</sub>CC(CN)<sub>2</sub>)-BTBT** konformasyonlarının teorik hesaplamaları (Şekil 38), disiyanovinilen ve BTBT  $\pi$ -birimleri arasındaki iki düzlemlilik açısının (dihedral angle), etkili LUMO stabilizasyonu için önemli olduğunu göstermiştir; LUMO eşdüzlemsellikten dikey konformasyona geçerken  $\sim 1$  eV'luk değerden daha yüksek bir artış geçirmektedir. Optimize (katı-hal) moleküler konformasyona ulaşmadan önce LUMO enerjisinde yavaş bir artış gözlemlenirken ( $\Delta E_{\text{LUMO}} \sim 0.3$  eV for  $\theta_{\text{dihedral}} = 0^\circ \rightarrow 44^\circ$ ), LUMO dalga fonksiyonlarının  $\theta_{\text{dihedral}} = 44^\circ$ 'den  $\theta_{\text{dihedral}} = 90^\circ$ 'ye geçme esnasında disiyanovinilen üzerinde lokalize olmasından dolayı LUMO enerjisinde daha hızlı



bir artış gözlemlenmektedir ( $\Delta E_{\text{LUMO}} \sim 0.85$  eV). **C<sub>7</sub>CO-BTBT-C(CCN<sub>2</sub>)C<sub>7</sub>** ve **D(C<sub>7</sub>CC(CN)<sub>2</sub>)-BTBT** moleküllerindeki disiyanovinilen'lerin çözelti halindeyken katı-hallerine göre daha çok bükülmüş olmalarından dolayı ( $\theta_{\text{dihedral}} \gg 44^\circ$ ), elektrokimyasal olarak hesaplanan BTBT moleküllerinin LUMO'ları hızlı artan LUMO rejimi içindedir. Sınır orbitallerindeki bu benzer davranış aromatik halka temelli  $\pi$ -konjuge sistemlerde de rapor edilmiştir. Beklendiği gibi, BTBT  $\pi$ -sistemi üzerinde lokalize olmuş HOMO seviyesinin iki düzlemli açıdan (dihedral angle) minimum düzeyde etkilendiği bulunmuştur ( $\Delta E_{\text{HOMO}} \sim 0.1$  eV).



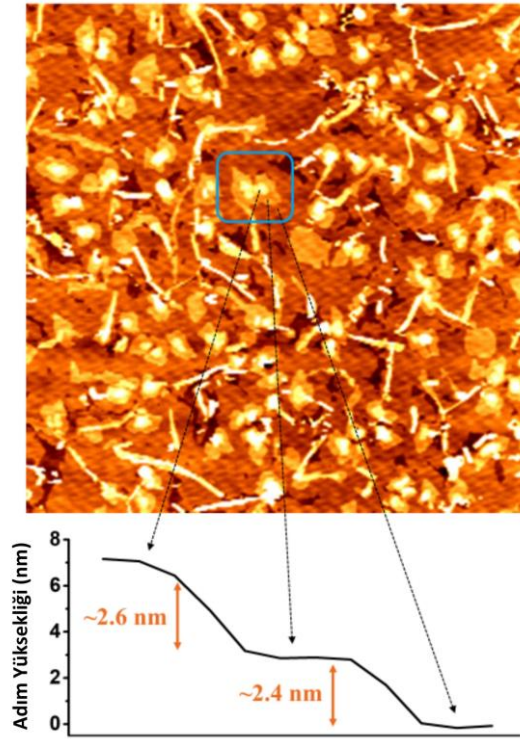
**Şekil 38.** BTBT  $\pi$ -sistemi ve disiyanovinilen birimleri arasında değişen dihedral ( $\theta_{\text{dihedral}}$ ) açılara bağlı olarak **D(C<sub>7</sub>CC(CN)<sub>2</sub>)-BTBT** molekülüne ait sınır orbital enerjisi ve topografisi değişimi.

#### 4.4 Yarı-İletken İnce-Film Fabrikasyonu, Morfolojik/Mikro-Nanoyapı Karakterizasyonu, Organik Alan Etkili Transistör (OFET) Fabrikasyonu ve Elektriksel Karakterizasyon

##### 4.4.1 Perflorofenilkarbonil Grubu ile Fonksiyonelleştirilmiş D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT Molekülü

Bu yeni yarı iletkenin yük iletim özellikleri üst-temas/alt-kapı (TC/BG) mimarisindeki OFET cihazlarında incelenmiştir. Bu cihazlar, **D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT** ince filmleri (~30 nm) yüksek vakum (~10<sup>-6</sup> torr) altında sıcaklık-kontrollü n<sup>++</sup>-Si/SiO<sub>2</sub> (200 nm) ve n<sup>++</sup>-Si/SiO<sub>2</sub> (200 nm)/HMDS altlıkları üzerine buharlı-biriktirme yöntemiyle kaplanmıştır. Bu işlemi takiben, kaynak-savak elektrotlarını ve yarı iletken kanalını [1000  $\mu\text{m}$  (W)  $\times$  50  $\mu\text{m}$  (L)] oluşturmak için termal buharlaştırma yöntemiyle Au (50 nm), LiF/Au (1 nm/50 nm), Ag (50 nm) ya da Al (50 nm) malzemeleri ile kaplanmıştır. Yarı iletken filmlerinin kaplanması sırasında altlık sıcaklıkları 25, 70, 100 ve 120 °C'lerde tutulmuştur. Yük iletim ölçümlerinden önce, 2D-GIXD ve AFM kullanılarak tüm **D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT** filmlerinin morfoloji ve mikroyapıları incelenmiştir. Bu incelemeler neticesinde **D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT** moleküllerinin altlık (substrate) boyunca

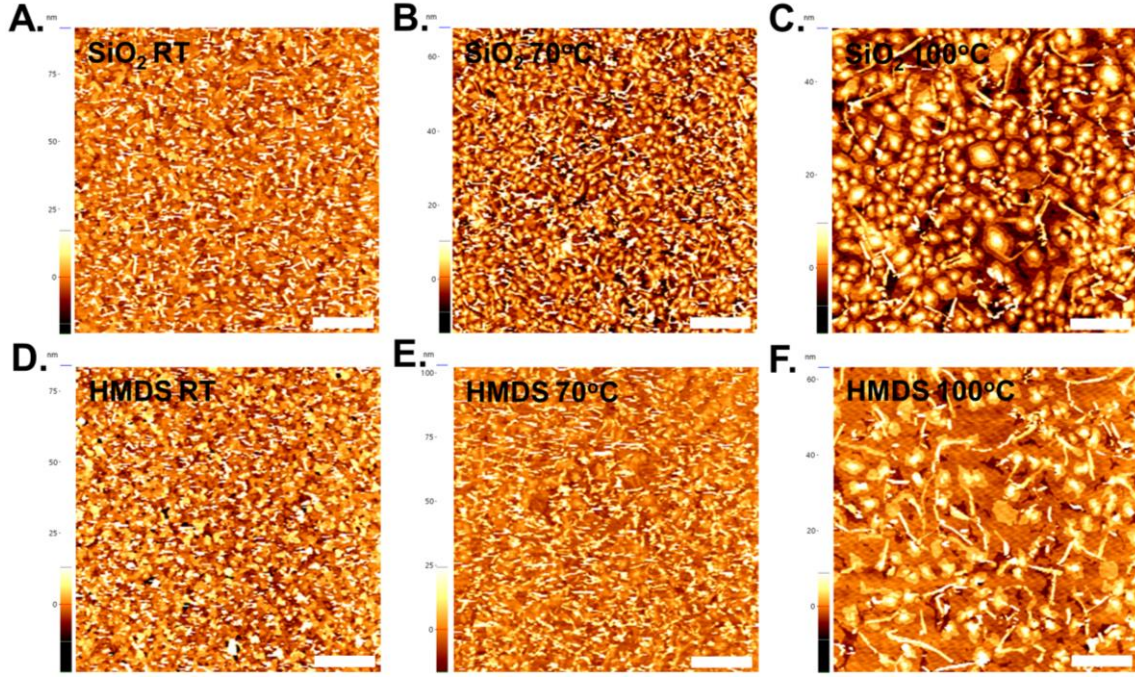
katmanlı adacıklar şeklinde (terraced islands) iki boyutlu (2D) tabaka benzeri (plate-like) yapıların (grains) kenar-yönlü (edge-on) moleküler yönelimler gösterdiği gözlemlenmiştir (Şekil 39-41, 42C, 46). 2D-GIXD analizlerinde görülen güçlü difraksiyonlar; (200), (400) ve (600) düzlem-dışı düzlemler ve (020), (111) ve (002) düzlem-içi düzlemler ana difraksiyonlardan sorumlu düzlemler olarak tanımlanmış olup, tek-kristal fazlarıyla uyum içindedir. Bu sonuçlar kristal yapıdaki (crystalline domains) kenar-yönelimli (edge-on) moleküler istiflenme motiflerini göstermekte olup, “CO-BTBT-CO”  $\pi$ -parçası yük iletim yönü boyunca avantajlı olan moleküllerarası uzaklıklara (3.25–3.46 Å) sahip altlığın (substrate) normaline göre  $\sim 35^\circ$ ’lik bir burkulma açısı ile zikzak istiflenmesine sahiptir (Şekil 42D). BFDH (Bravais– Friedel–Donnay–Harker) teorik kristal morfoloji çalışması da altlık yüzeyinde plaka benzeri (plate-like) taneciklerin (grains) oluşumunu doğrulamış olup, bu yapılar zikzak istiflenme vasıtasıyla (200) düzlemi boyunca iki boyutlu kristal düzlem olarak genişlerler (Şekil 42D-içi). Katmanlı adacıklar (terraced islands) arasındaki adım uzunlukları ( $\sim 2.4$ - $2.6$  nm, Şekil 39)  $a$ -ekseni boyunca **D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT**’nin moleküler boyutu ( $\sim 2.2$  nm) birim hücre parametrelerinin yarısına karşılık gelen model ile tamamen örtüşmektedir.



**Şekil 39.**  $n^{++}$ -Si/SiO<sub>2</sub>(200 nm)/HMDS üzerine 100 °C’de buhar-biriktirmeli **D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT** ince filmlerinin (30 nm) katmanlı adacıklarının (terraced islands) topografik görüntüsü ve karşılık gelen bölümsel adım-uzunluk (step-height) profili.

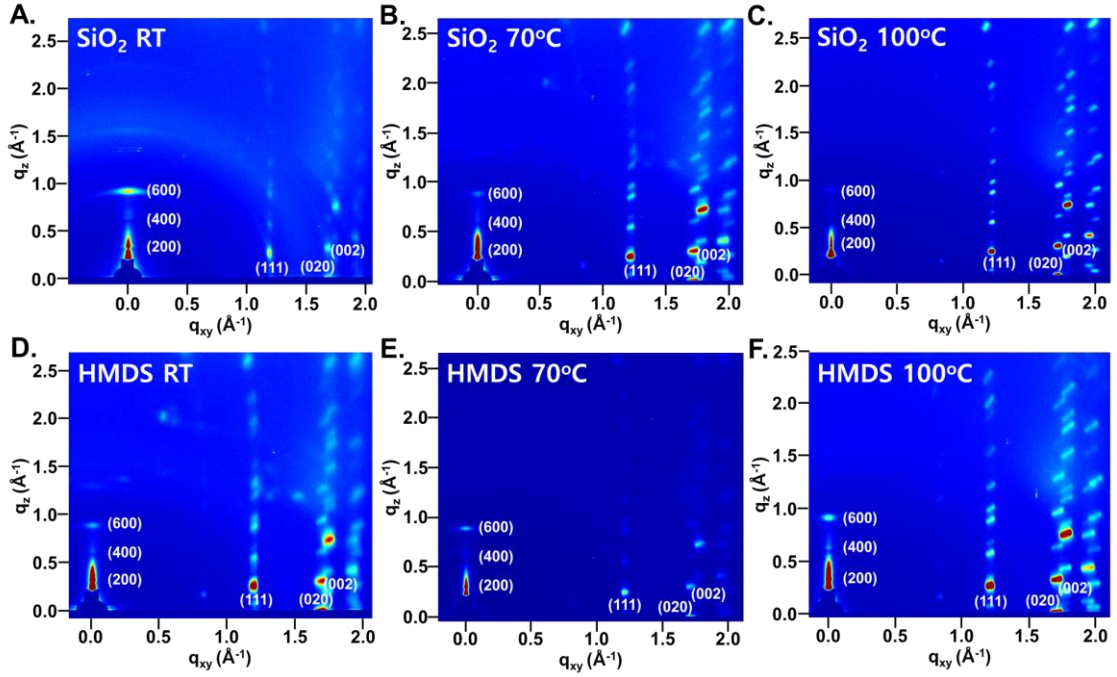
HMDS’li Si/SiO<sub>2</sub> altlıklar üzerinde büyütülen **D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT** filmler hiçbir yüzey modifikasyonu yapılmamış (bare surface) SiO<sub>2</sub> yüzeyinde büyütülmüş olan filmler ile

karşılaştırıldığında, flor ile süstitüye (florinated) edilmiş yarı iletkenin (Yagi vd., 2005; Yang vd., 2005) hidrofobik doğasıyla daha iyi uyum gösteren düşük yüzey enerjisinin sonucu olarak daha büyük kristal (Şekil 40) yapılar göstermektedir.



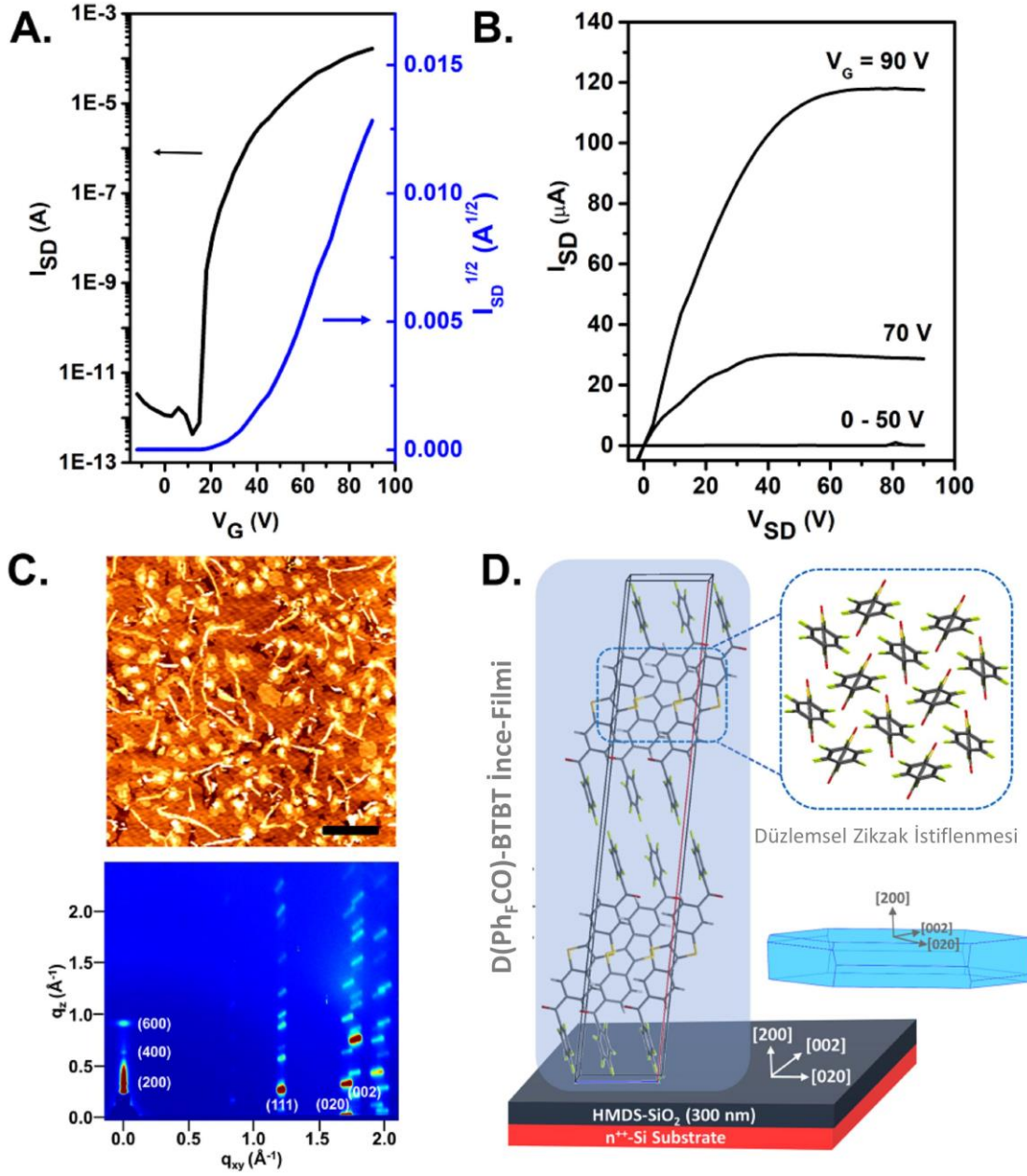
**Şekil 40.**  $n^{++}$ -Si/SiO<sub>2</sub>(200 nm)/HMDS ve  $n^{++}$ -Si/SiO<sub>2</sub>(200 nm) altlıkları üzerine oda sıcaklığında 25 °C, 70 °C, and 100 °C’lerde buhar-biriktirmeli **D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT** ince filmlerinin tapping modundaki atomik güç mikroskobu (AFM) topografisi.

Ayrıca, yüzey hidrofobikliğin **D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT** ince filminin üzerindeki etkisi 2D-GIXD ölçümlerine bakılarak da görülebilmektedir. Şekil 41’de gösterildiği gibi, yüzey modifikasyonu yapılmamış (bare surface) SiO<sub>2</sub> yüzeyi üzerine oda sıcaklığında büyütülmüş olan **D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT** filmler halka dağılımları (ring patterns) göstermesine rağmen, ki bu durum hizasız (misaligned) kristalli alanların (domains) göstergesi olmaktadır, HMDS ile yüzey modifikasyonu yapılmış yüzey üzerine oda sıcaklığında büyütülen **D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT** filmler tek fazda (phase-pure) kristal alanlar gösterir. Buna ek olarak, yüzey modifikasyonu yapılmamış (bare surface) SiO<sub>2</sub> yüzeyi ve HMDS ile yüzey modifikasyonu yapılmış altlıklar üzerinde büyütülmüş olan **D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT** yarı iletkenin tanecik (grain) boyutları artan altlık sıcaklığıyla (25 °C → 100 °C) sırasıyla 100-200 nm’den yaklaşık 0.5–1.0 µm’e kadar ve 300-500 nm’den yaklaşık 2-5 µm’e kadar artış göstermektedir (Şekil 40).

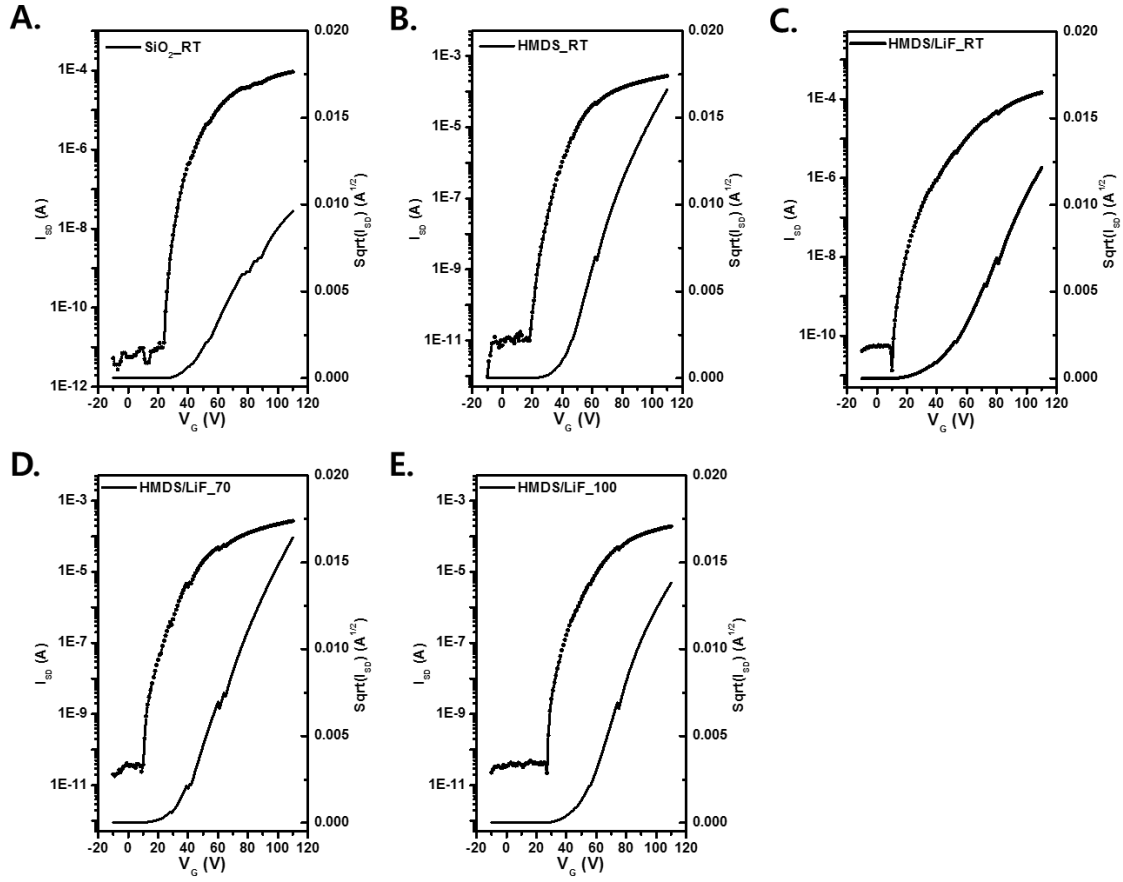


**Şekil 41.**  $n^{++}$ -Si/SiO<sub>2</sub>(200 nm) ve  $n^{++}$ -Si/SiO<sub>2</sub>(200 nm)/HMDS üzerine çeşitli sıcaklıklarda (25 °C, 70 °C, 100 °C) buhar-biriktirmeli **D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT** ince filmlerinin (30 nm) iki boyutlu grazing incidence X-ray difraksiyon (2D-GIXD) dağılımları.

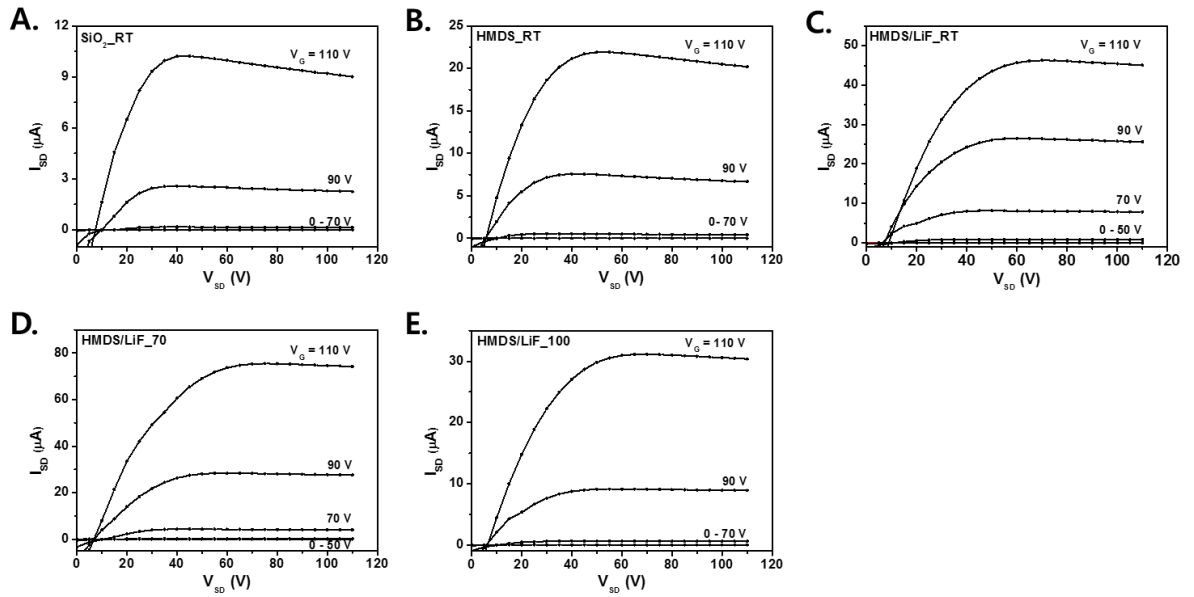
Çoğunluk yük taşıyıcı tipini incelemek ve yarı iletkenlik performansını değerlendirmek için **D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT**-temelli OFET cihazlarının elektriksel karakteristikleri pozitif ve negatif kapı voltajları (gate biases) altında ölçülmüştür. Bu yeni yarı iletkenin LUMO seviyesi (-3.64 eV) havada stabil (air-stable) tipik n-tipi yarı iletkenlerinkinden (< -4 eV)(Facchetti, 2007; R. Ozdemir vd., 2017) yüksek olduğundan dolayı, bu yarı iletkenin OFET cihazları inert (vakum) atmosferi altında test edilmiştir. Transfer/output grafikleri Şekiller 42A,B, 43 ve 44'de gösterilirken, OFET dataları Tablo 3'de özetlenmiştir.



**Şekil 42.**  $n^{++}$ -Si/SiO<sub>2</sub>(200 nm)/HMDS/  $D(Ph_FCO)-BTBT$ (30 nm)/LiF (1 nm)-Au(50 nm) OFET cihazları için (A) Transfer ( $V_{SD} = 100$  V) and (B) Output karakteristikleri. (C)  $n^{++}$ -Si/SiO<sub>2</sub>(200 nm)/HMDS üzerine 100 °C'de buhar-biriktirmeli  **$D(Ph_FCO)-BTBT$**  ince filmlerinin (30 nm) tapping modundaki atomik güç mikroskobu (AFM) topografik görüntüsü ve iki boyutlu grazing incidence X-ray difraksiyon (2D-GIXD) düzenleri. Ölçek çubuğu 2  $\mu m$  göstermektedir. (D) *Kenar-yönlü* (edge-on) moleküler yönelim (*düzlem dışı*) ve zikzak istiflenme motifi (*düzlemsel*) gösteren  **$D(Ph_FCO)-BTBT$**  yarı iletken katmanının istiflenme düzeninin görünüşü. Şekil içindeki çizim BFDH (Bravais, Friedel, Donnay and Harker) teorik kristal morfolojisi ve karşılıklı gelen kristalli düzlemleri göstermektedir.



**Şekil 43.** 50  $\mu\text{m}$  kanal uzunluğu ve 1000  $\mu\text{m}$  kanal genişliği olan OFET cihazlarının transfer grafikleri ( $V_{SD} = 100$  V).



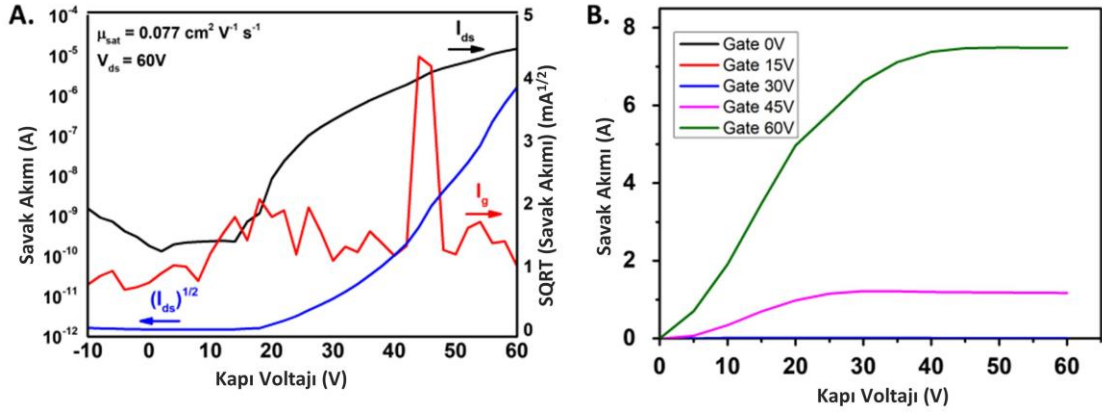
**Şekil 44.** 50  $\mu\text{m}$  kanal uzunluğu ve 1000  $\mu\text{m}$  kanal genişliği olan OFET cihazlarının output grafikleri.

**Tablo 3. D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT'nin aktif katman olarak kullanıldığı alan-etkili transistör cihazının elektriksel karakterizasyon özellikleri.**

Dielectric	S/D electrode	$T_{\text{Annealing}}$	$\mu$ (cm <sup>2</sup> /V·s)	$I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$	$V_{\text{th}}$ (V)
SiO <sub>2</sub>	Au	R.T.	0.18	3 x 10 <sup>7</sup>	40.9
HMDS/SiO <sub>2</sub>	Al	R.T.	Not Active		
	Ag	R.T.	0.077	4x 10 <sup>4</sup>	29.0
	Au	R.T.	0.14	9 x 10 <sup>7</sup>	39.0
	LiF/Au	R.T.	0.12	2 x 10 <sup>6</sup>	31.6
	LiF/Au	70	0.45	1 x 10 <sup>7</sup>	37.5
	LiF/Au	100	0.57	1 x 10 <sup>7</sup>	41.8

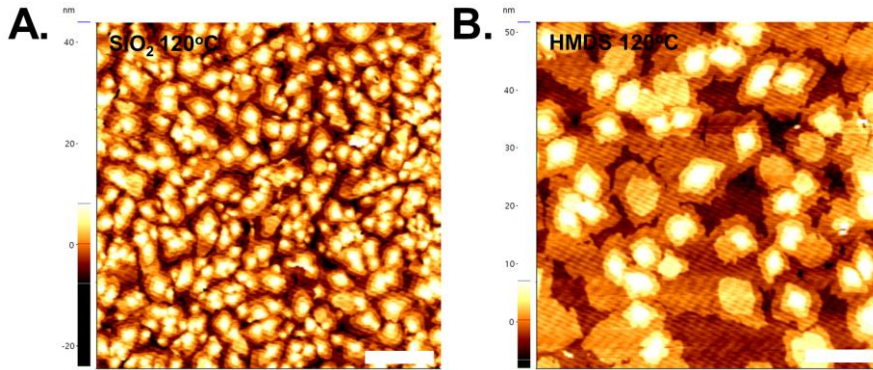
Tüm cihazlar, SiO<sub>2</sub> fonksiyonelleşmesine ve altlık sıcaklıklarına ( $T_D$ ) bakmaksızın, mükemmel akım modülasyon karakteristiğine sahip n-tipi davranış göstermektedir. Bildiğimiz kadarıyla, **D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT** molekülü BTBT-temelli elektron-iletken organik yarı iletkenlerin ilk örneğidir.

Yüzey modifikasyonu yapılmamış (bare surface) ve HMDS ile yüzey modifikasyonu yapılmış SiO<sub>2</sub> yüzeyleri üzerine oda sıcaklığında **D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT**'nin büyütülmesiyle elde edilen ve Au ( $\phi = 5.1$  eV) S-D elektrotlarına sahip OFET cihazları sırasıyla 0.18 cm<sup>2</sup>/V.s elektron mobilitesi ( $V_{\text{th}} = +40.9$  V) ve 0.14 cm<sup>2</sup>/V.s mobilitesi ( $V_{\text{th}} = +39.0$  V) ve 10<sup>7</sup>-10<sup>8</sup>  $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$  oranları göstermektedir. D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT yarı iletken kanalı içine elektron enjeksiyonunu geliştirmek için daha düşük iş fonksiyonlu (work function) metaller (örneğin, Ag ( $\phi = 4.6$  eV) ya da Al ( $\phi = 4.1$  eV) ve modifiye edilmiş altın [örneğin, LiF/Au ( $\phi = 3.6$  eV)]) kaynak-savak elektrotları kullanılmıştır ve bunun sebebi bu elektrotların **D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT** yarı iletkeninin LUMO seviyesiyle (-3.64 eV) olan uyumundan dolayıdır. (Chu vd., 2005; Zhou vd., 2012) Ag'nin kaynak-savak elektrodu olduğu OFET'lerin +29.0 V'luk düşük eşik voltaj ( $V_{\text{th}}$ ) değeri göstermesine rağmen, Ag ve Al elektrotlarının kullanımı muhtemelen tercih edilmeyen metal/yarı iletken temasından dolayı zayıf elektron enjeksiyonuna neden olmuş ve cihaz performanslarını (Tablo 3 ve Şekil 45) olumsuz etkilemiştir. (Liu vd., 2015)



**Şekil 45.** Ag kaynak-savak elektrotları kullanılarak elde edilen OFET cihazlarının Transfer (A) ve output (B) grafikleri. Not: Al kaynak-savak elektrotları kullanılarak elde edilen OFET cihazları çalışmadı.

Diğer taraftan, LiF/Au elektrodunun kullanıldığı cihazlar (bu cihazlar en yakın elektrot/yarı iletken-LUMO enerji uyumuna sahiptir) +31.6 eV'luk  $V_{th}$ 'ına sahip en iyi cihaz performansı ( $\mu_e = 0.12 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  ve  $I_{on}/I_{off} = 2 \times 10^6$ ) sergilemiştir. (Sun vd., 2015) LiF/Au elektrodunun kullanıldığı OFET'lerin yarı iletkenlik karakteristiğini daha fazla geliştirilmesi  $T_D$ 'nin 70 ve 100 °C'ye artırılmasıyla elde edilmiş olup, altlık sıcaklığına bağlı olarak sırasıyla 0.45  $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  ( $V_{th} = +37.5 \text{ V}$ ) ve 0.57  $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  ( $V_{th} = +41.8 \text{ V}$ ) elektron mobiliteleri ile sonuçlanmıştır ( $I_{on}/I_{off} \approx 10^7-10^8$ ). Daha yüksek büyütülme sıcaklıklarıyla (70 ve 100 °C'de) elde edilmiş cihazların daha yüksek cihaz karakteristikleri, bu sıcaklıklarda gözlemlenen iyileştirilmiş morfolojik/mikroyapısal özelliklerle (daha büyük kristalli tanecikler ve iyileştirilmiş kenardan yönlü (edge-on) yönelim) uyum içerisindedir (yukarıya bakınız). Fakat,  $T_D$ 'nin 120 °C'ye artırılması elektron iletimini azalmaktadır [ $\mu_e = 0.08 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ,  $V_{th} = +47.4 \text{ V}$ ,  $I_{on}/I_{off} \approx 10^6$ ]. Bu elektron iletim performansındaki azalma, **D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT** moleküllerinin yüksek sıcaklıkta kısmi olarak tekrar buharlaşmasına dayandırılmakta olup, bu durum zayıf tanecikler arası bağlantı (intergrain connectivity) ile sonuçlanmaktadır (Şekil 46).



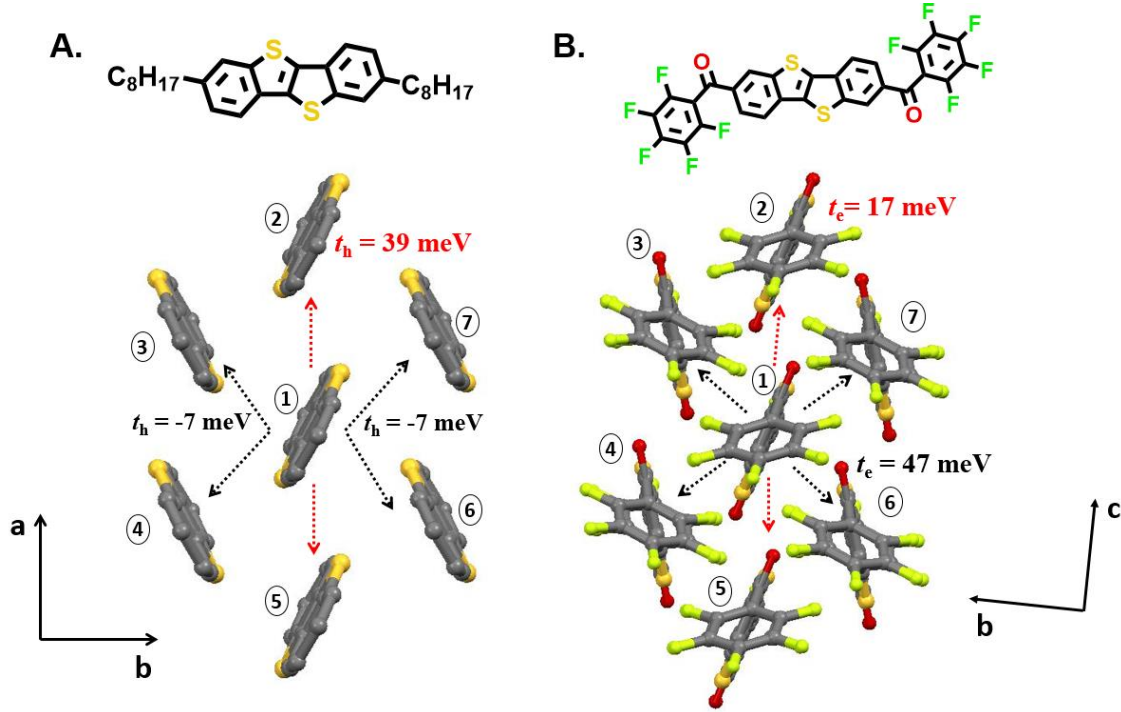
**Şekil 46.**  $n^{++}$ -Si/SiO<sub>2</sub>(200 nm)/HMDS ve  $n^{++}$ -Si/SiO<sub>2</sub>(200 nm) altlıkları üzerine 120 °C'de buhar-birikirtmeli zayıf taneciklerarası bağlantılar (inter-grain connectivity) gösteren **D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT** ince filmlerinin tapping modundaki atomik güç mikroskobu (AFM) topografik görüntüleri. Ölçek çubuğu 2  $\mu\text{m}$  göstermektedir.



Beklenildiği üzere, yarı iletkenin yüksek altlık sıcaklıklarında ( $T_D > 130 \text{ }^\circ\text{C}$ ) biriktirmeye çalışılması altlık üzerinde herhangi bir yarı iletken filminin oluşumuyla sonuçlanmamıştır. **D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT** ilk n-tipi BTBT-temelli yüksek elektron mobilitesine sahip yarı iletken olmasına rağmen, bu molekülün LUMO seviyesinin çevresel stabilite eşik değerinin (ambient stability threshold) ( $\sim -4 \text{ eV}$ ) ve tipik stabil elektrotların iş fonksiyonlarının ( $\sim 5 \text{ eV}$ ) oldukça üzerinde olduğu not edilmelidir. Bu durum transistör operasyonu sırasında termodinamik çevresel stabiliteyi engellemekle kalmayıp, metal/**D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT** temas noktalarında enjeksiyon bariyerlerinin oluşumuna sebebiyet vermektedir. LiF/Au, metal/yarı iletken temas noktalarındaki enjeksiyon bariyerlerinin oluşum sorununu kısmi olarak ele almasına rağmen; farklı elektrotlar/ara katmanlar (interlayers) kullanılarak **D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT** ince filmi içerisine elektron enjeksiyonunun daha da artırılması, karşılık gelen n-tipi OFET'lerde ek gelişmelere neden olabileceğini not ettik.(C. Liu vd., 2015) Çevresel olarak stabil olan elektron iletimi için, dikarbonil BTBT  $\pi$ -sistemi üzerine daha güçlü elektron-çeken sübstitüentler (örneğin, -CN, C=C(CN)<sub>2</sub> ve C=S) ile yapılan kimyasal fonksiyonelleşmeler, sınır orbital enerjilerini daha fazla düşürmek için gerekli olabileceğini not ettik.(Usta vd., 2011) Bununla birlikte, **D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT** temelli OFET'ler, bu TFT'ler, örneğin bir OLED cihazını çalıştıracığı zaman gerekli olmamakla birlikte, uygun enkapsülasyonlarla çalışabilirler.(Huang vd., 2016; Yan vd., 2013) Üstelik, **D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT**'nin yüksek elektron mobilitesi, HOMO/LUMO enerji seviyeleri, geniş optik bant aralığı ve buharlı biriktirme (vapor deposition) vasıtasıyla düzgün (smooth) iki boyutlu film oluşturma kabiliyeti sayesinde, bu molekül OLET gibi (enkapsüle edilmiş) çok katmanlı (multilayer) (opto)elektronik cihazlar içinde elektron-iletken/hole-bloke eden ara katman olarak kullanılabilir.(Capelli vd., 2010; Usta vd., 2014)

Referans olan p-tipi analog **C<sub>8</sub>-BTBT** ile kıyaslandığında **D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT**'de gözlemlenen yüksek elektron mobilitesini açıklamak için iki önemli moleküler yük iletim parametresi DFT hesaplamalarıyla çalışıldı: (i) molekül-içi (intramolecular) reorganizasyon enerjisi ( $\lambda$ ) ve (ii) etkili transfer integrali (effective transfer integral) ( $t$ ). Molekül-içi reorganizasyon enerjisi ( $\lambda_{h/e}$ ) sırasıyla bir hole/elektronun yerleştirilmesi için gerekli olan yapısal reorganizasyonu tanımlarken, etkili transfer integrali ( $t_{h/e}$ ) en yakın komşu molekül çiftleri arasındaki hole/elektron transferi için olan moleküllerarası elektronik etkileşimlerin ölçüsünü yansıtmaktadır. Molekül seviyesindeki yük iletimi bakımından, daha küçük  $\lambda_{h/e}$  ve daha büyük  $t_{h/e}$  değerleri genellikle karşılık gelen yük taşıyıcı türleri için yüksek mobilitelere neden olur. **D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT**'nin elektron iletimiyle ilişkili olan reorganizasyon enerjisinin ( $\lambda_e$ ) 315 meV olduğu hesaplanmıştır ve bu değer referans molekül **C<sub>8</sub>-BTBT**'nin hole iletimiyle ilişkili olan reorganizasyon enerjisinden (243 meV) daha yüksektir. Buna karşılık, **D(Ph<sub>F</sub>CO)-**

**BTBT** için hesaplanan  $\lambda_e$  değeri perylene tetracarboxylic diimides gibi referans olan moleküler n-tipi yarı iletkenler için hesaplanan değerlerle (250–322 meV) benzer aralıktadır.(Delgado vd., 2010) Şekil 47’te gösterildiği gibi, **D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT** ve **C<sub>8</sub>-BTBT** zikzak istiflenmelerinde iletilen sırasıyla elektron ( $t_e$ ) ve hole’ün ( $t_h$ ) transfer integralleri çeşitli kristal yönlerinde karşılaştırılmıştır.



**Şekil 47.** Sırasıyla *a,b*-eksenleri ve *b,c*-eksenleri boyunca olan **C<sub>8</sub>-BTBT** (A) ve **D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT** (B) moleküllerinin kristal yapıları, bu yapılar iki boyutlu düzlemsel zikzak benzeri istiflenmenin oluşumunu vurgulamaktadır. **C<sub>8</sub>-BTBT**’nin alkil zincirleri kolay anlaşılması adına ihmal edilmiştir. Face-to-edge (siyah noktalı çizgiler) ve edge-to-edge davranışlar (kırmızı noktalı çizgiler) gösteren seçilmiş dimer çiftlerinin holeler ( $t_h$ ) ve elektronlar ( $t_e$ ) için olan etkili transfer integrallerinin DFT tahminleri ayrıca gösterilmektedir.

Karşılık gelen değerler Tablo 4 ve 5’de toplanmıştır. Rapor edilen değerlerle uyum içinde olmak üzere,(Nan ve Li, 2014) **C<sub>8</sub>-BTBT**’nin en büyük transfer integralleri (39 meV) kristalografik *a*-ekseni boyunca  $\pi$ -istifli moleküller arasında elde edilirken, daha küçük değerler (7 meV) face-to-edge dimerler arasında bulunmuştur. Diğer yandan, **D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT**’nin daha büyük transfer integral değerleri hem  $\pi$ -istifli (47 meV) hem de face-to-edge (17 meV) yönleri için hesaplanmıştır. Kükürt atomunun **C<sub>8</sub>-BTBT**’nin HOMO’suna göre **D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT**’nin LUMO’suna olan az katkısına rağmen, düzlemsel karbonyl grupları boyunca LUMO dalga fonksiyonlarının genişlemesi, bu yeni molekül içindeki moleküllerarası dalga fonksiyonlarının örtüşmesini kolaylaştırmada anahtar bir rol oynadığı görülmektedir. Kısmen daha büyük olan reorganizasyon enerjisi yeni molekülün elektronik yapısı içindeki daha büyük transfer integralleri tarafından telafi edildiği için, benzer yük iletim özellikleri **D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT** ve **C<sub>8</sub>-BTBT** için beklenebileceğini not etmekteyiz. Ayrıca, **D(Ph<sub>F</sub>CO)-**

BTBT'de daha çok iki boyutlu yük iletim karakteri beklendiği için, yarı iletken kanalı içindeki ısıl dalgalanmalar ve kristal yönelimler  $C_8$ -BTBT'nin referans sistemiyle karşılaştırıldığında  $D(Ph_FCO)$ -BTBT molekülü üzerinde daha sınırlı bir etkiye neden olabilir.

**Tablo 4.**  $D(Ph_FCO)$ -BTBT dimerlerinin elektron ( $t_e$ ) için DFT ile hesaplanmış transfer integralleri.

$t_e$ (meV)		
$D(Ph_FCO)$ -BTBT	PW91PW91/6-31G**	B3LYP/6-31G**
12	17	19
13	-47	-56
14	47	56
15	-17	-19
16	47	56
17	-47	56

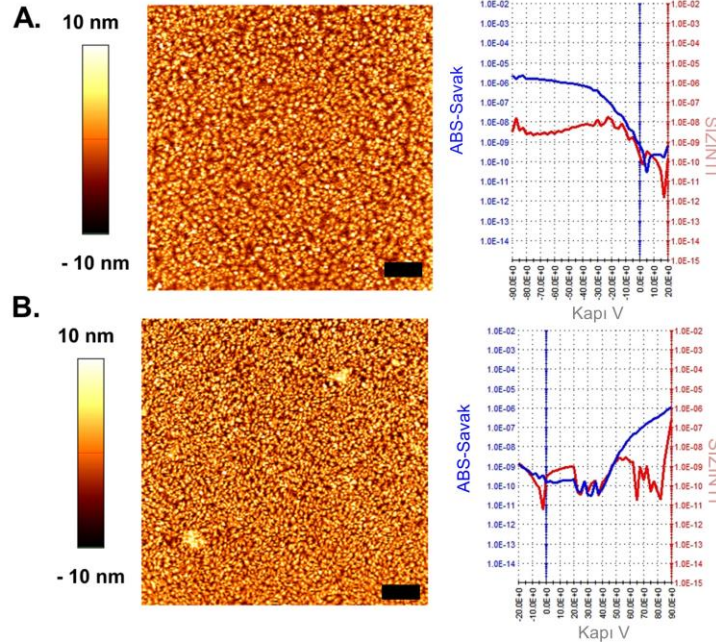
**Tablo 5.**  $C_8$ -BTBT dimerlerinin hole ( $t_h$ ) için DFT ile hesaplanmış transfer integralleri.

$t_h$ (meV)		
$C_8$ -BTBT	PW91PW91/6-31G**	B3LYP/6-31G**
12	39	37
13	-7	3
14	-7	3
15	39	37
17	-7	3
18	-7	3

#### 4.4.2 Alkylkarbonil, Alkildisyanovinilen ve Alkilfenilkarbonil Grupları ile Fonksiyonelleştirilmiş BTBT Molekülleri

Üst-temas alt-kapı (TC / BG) OFET'ler, aktif yarı iletken tabakası olarak mevcut BTBT yarı iletkenlerinin kullanılması ile üretildi. Tüm yarı iletken ince filmler (40 nm), iyi çözünürlük

özelliklerinden ötürü çözelti işleme (döndürerek kaplama) ile  $n^{++}$ -Si/SiO<sub>2</sub> (200 nm) / HMDS üzerine hazırlandı. Kaynak-savak elektrotlar için Au (50 nm) elektrotlar kullanıldı. Elektriksel karakteristikler, yarı iletken tipini ve performansını belirlemek için pozitif ve negatif kapı öngerilimleri altında ölçülmüştür. **C<sub>7</sub>CO-BTBT-C(CCN<sub>2</sub>)C<sub>7</sub>** molekülü çok düşük OFET aktivitesi gösterirken ( $\mu_e \sim 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/V·s), **D(C<sub>7</sub>CO)-BTBT** ve **D(C<sub>7</sub>CC(CN)<sub>2</sub>)-BTBT** molekülleri sırasıyla  $3 \times 10^{-3}$  cm<sup>2</sup>/V·s ve  $2 \times 10^{-3}$  cm<sup>2</sup>/V·s kayda değer hole ve elektron mobiliteleri sergilemiştir (Şekil 48B).  $I_{on}/I_{off}$  oranı her iki yarıiletken içinde  $\sim 10^4$  civarındadır. **D(C<sub>7</sub>CO)-BTBT**'nin **D(C<sub>7</sub>CC(CN)<sub>2</sub>)-BTBT** 'ye göre düşük LUMO seviyesine sahip olmasına rağmen **D(C<sub>7</sub>CO)-BTBT** bazlı OFET'ler sadece p-tipi rejimde çalışmıştır. Bu muhtemelen **D(C<sub>7</sub>CO)-BTBT** 'de ki yüksek elektron reorganizasyon enerjisi, zayıf elektron delokalizasyonu ve zayıf katı hal LUMO dalga fonksiyonu gibi diğer elektronik faktörlerden kaynaklanmaktadır. **C<sub>7</sub>CO-BTBT-C(CCN<sub>2</sub>)C<sub>7</sub>** 'nin zayıf OFET özelliklerini, daha önce bahsedildiği gibi yarı iletkenin simetrik olmayan moleküler yapısının, yük taşınmasını desteklemek için gerekli olan güçlü moleküller arası etkileşimleri sağlamaması, açıklar. Şekil 48A'da görüldüğü gibi, solüsyondan işlenmiş **D(C<sub>7</sub>CO)-BTBT** ve **D(C<sub>7</sub>CC(CN)<sub>2</sub>)-BTBT** ince filmlerinin AFM karakterizasyonu, iyi bağlanmış kristal alanların oluşumunun  $\sim 200$ - $400$  nm boyutlarında olduğunu göstermektedir. Bildiğimiz kadarıyla, **D(C<sub>7</sub>CC(CN)<sub>2</sub>)-BTBT**, BTBT  $\pi$ -çekirdeğine dayanarak rapor edilen ilk çözültiden işlenmiş n-tipi organik yarı iletkenidir.



**Şekil 48.**  $n^{++}$ -Si/SiO<sub>2</sub>(200 nm)/HMDS/ **D(C<sub>7</sub>CO)-BTBT** (30 nm)/Au(50 nm) ve  $n^{++}$ -Si/SiO<sub>2</sub>(200 nm)/HMDS/**D(C<sub>7</sub>CC(CN)<sub>2</sub>)-BTBT**(30 nm)/Au(50 nm) OFET cihazları için (A) Transfer ( $V_{SD} = -100$  V for **D(C<sub>7</sub>CO)-BTBT** and  $V_{SD} = 100$  V for **D(C<sub>7</sub>CC(CN)<sub>2</sub>)-BTBT**) karakteristikleri. (B)  $n^{++}$ -Si/SiO<sub>2</sub>(200 nm)/HMDS üzerine 100 °C'de çözeltide işlenmiş **D(C<sub>7</sub>CO)-BTBT** ve **D(C<sub>7</sub>CC(CN)<sub>2</sub>)-BTBT** ince filmlerinin tapping modundaki atomik güç mikroskobu (AFM) topografik görüntüsü. Ölçek çubukları 2 μm gösterir.

## 5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu proje çalışmasında daha önce literatürde bulunmayan, özgün kimyasal yapılara sahip 6 farklı BTBT tabanlı, düşük LUMO'lu yarı-iletken moleküler malzeme quantum mekaniksel hesaplamalarla teorik olarak tasarlanmış ve sentezlenmiştir. Bu yeni yarı-iletkenlerin saflaştırma sonrası detaylı bir şekilde yapısal, fizikokimyasal ve optoelektronik karakterizasyonları yapıp organik alan-etkili transistör uygulamaları çalışılmıştır. Bir önceki kısımda detaylı bir şekilde açıklanmış olan ve bu projeye ait olan deneysel bulguları, dünya literatürüne yapılmış olan katkılar göz önüne alınarak aşağıdaki şekilde özetleyebiliriz:

- BTBT  $\pi$ -sistemi seçici olarak karbonil ve disiyanovinilen grupları ile 2,7-konumlarından sentetik olarak fonksiyonelleştirilebilir ve oluşturulan moleküller sübstitüyenlerine bağlı olarak vakum süblimasyonu (perflorofenil için) veya kolon kromatografisi (alkil grupları için) yöntemleri ile saflaştırılabilir.
- Malzeme üretimi açısından, D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT yarı iletkeninin kromatografik saflaştırmasız iki-basamakta geçiş metalinin kullanılmadığı bir yöntemle sentezlenmesi oldukça umut vericidir ve düşük maliyetli organik yarı-iletken teknolojilerinin geliştirilmesi yolunda önemli bir adım olarak değerlendirilmektedir.
- BTBT  $\pi$ -sisteminde karbonil ve disiyanovinilen fonksiyonelleştirmeleri için dört olası simetrik BTBT fonksiyonelleştirme konumlarından (1,6/2,7/3,8/4,9) 2,7 konumunun LUMO enerjisinin düşüklüğü ve dalga fonksiyonu dağılımının genişliği (delokalizasyon) açılarından en avantajlı olduğu görülmüştür.
- Geliştirilen karbonil ve disiyanovinilen BTBT moleküllerinin termal kararlılıklarının (termoliz bozunma başlangıç sıcaklıkları 300 °C'de yüksek) oldukça yüksek olduğu görülmüştür.
- BTBT moleküllerinden lipofilik alkil gruplarına sahip olanların organik çözücülerde iyi çözünürlüğe sahip olduğu ve kolay kromatografik saflaştırma ve çözelti-temelli ince-film fabrikasyonuna olanak sağladığı görülmüştür.
- Geliştirilen BTBT moleküllerinin NMR spektrumlarındaki kimyasal kaymaların p-tipi BTBT moleküllerine göre aşağı alanda (downfield) ( $\Delta\delta \sim 0.7-0.8$  ppm) olduğu görülmüştür. Bu durum moleküler tasarım ilkelerimiz ile uyumlu olarak geliştirilen BTBT  $\pi$ -sistemleri üzerindeki elektron yoğunluğunun azaldığına (deshielding effect) işaret etmektedir ve bununla örtüşen LUMO enerji düşüşleri (1.2-1.54 eV) ve optik bant aralığı düşüşleri (0.55-0.8 eV) optoelektronik karakterizasyonlarda görülmüştür.

- Literatürde ilk defa bu kadar düşük LUMO enerjisine sahip (-3.64 eV – -3.30 eV) BTBT yarı-iletken moleküller elde edilmiştir.
- Beklenenin aksine disiyanovinilen fonksiyonel grupları karbonil gruplarından daha düşük LUMO enerjisi vermemiştir. Bu literatürde ilk defa gözlemlenen bir durumdur. Detaylı DFT ve tek kristal çalışmaları bu durumun sebebinin molekül-içi  $\pi$ -konjügasyonu azaltan bükülmeler olduğunu göstermiştir. Karbonil ve disiyanovinilen fonksiyonelleştirmelerinin BTBT yapısındaki LUMO ve molekül-içi düzlemsellik etkisinin daha önceki  $\pi$ -sistemlerinden oldukça farklı olduğu bulgusuna ulaşılmıştır.  $^1\text{H}$  NMR’da görülen elektron yoğunluğu etkisi de bu gözlemler ile uyumludur. Bu oldukça ilginç bulgular yeni düşük enerjili BTBT moleküllerinin geliştirilmesi için literatüre önemli katkılar sunmaktadır.
- Karbonil grupları süstitüyenlerden bağımsız olarak BTBT sistemi ile yüksek  $\pi$ -konjügasyonda bulunurken, disiyanovinilen grupları sterik etkilerden dolayı  $44^\circ$ ’lik burkulma açıları göstermiştir. DFT hesaplamaları ve tek-kristal analizleri “CO-BTBT-CO”  $\pi$ -parçasında BTBT ve karbonil birimleri arasında küçük burkulma açılı ( $\theta_{\text{C=C-C=O}} < 5^\circ$ ) iyi bir eşdüzlemsellik elde edildiğini göstermiştir. Bu yapısal farklılık moleküllerin optoelektronik özelliklerinde kendini göstermiştir. Bu bağlamda, ileriki çalışmalarda geliştirilebilecek potansiyel yeni yarı-iletken molekül yapılarında eğer alkil grupları kullanılmaz ise moleküller düzlemselliğin disiyanovinilen grupları ile de yakalanabileceği DFT hesaplamaları ile gösterilmiştir.
- Daha önce geliştirilmiş olan  $\text{Ph}_F\text{CO}$ -fonksiyonelli arenlerin kristal yapıları ile uyumlu olarak,  $\text{D}(\text{Ph}_F\text{CO})$ -BTBT molekülünde pentaflorofenil gruplarının eşdüzlemsel olan “CO-BTBT-CO”  $\pi$ -parçasına göre  $64.1^\circ$ ’lik burkulma açısına sahip olduğu görülmüştür ve LUMO delokalizasyonunda bu birimler herhangi bir rol oynamamaktadır. Bundan dolayı, dikarbonil BTBT türevleri için alkil ve pentaflorofenil süstitüyenleri LUMO enerji seviyesinde çok az bir değişime ( $\sim 0.1$  eV) sebep olmaktadır.
- Literatürde rapor edilmiş olan tipik n-tipi yarı-iletkenlerle ( $E_{g(\text{opt})} = 1.3\text{-}2.5$  eV) karşılaştırdığında,  $\text{D}(\text{Ph}_F\text{CO})$ -BTBT molekülünün geniş katı-hal optik bant aralığına sahip olması malzemenin görünür bölgede saydamlığına olanak sağlamaktadır. Bu durum burada geliştirilen BTBT türevlerinin karbon-temelli şeffaf elektronikler ve çok katmanlı (multilayer) yeşil/mavi ışık yayan transistörler (OLETs) için gelecekte yapılacak çalışmalarda avantajlı malzemeler olacağına işaret etmektedir.

- Dünyada ilk defa n-tipi olarak çalışabilen ve oldukça yüksek yarı-iletkenlik performansı gösteren ( $\mu_e = 0.6 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ;  $I_{\text{on}}/I_{\text{off}} = 10^7\text{-}10^8$ ) BTBT yarı-iletken molekülü, D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT, perflorofenilkarbonil grupları ile geliştirilmiştir. Geliştirilen D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT molekülü, son yılların en önemli  $\pi$ -sistemlerinden birisi olan BTBT yapısının elektron iletimi yapabileceğini literatürde ilk defa göstermesinin yanında, sahip olduğu yüksek elektron akışkanlığı ile literatürdeki sayılı n-tipi yarı-iletken moleküllerden birisi olarak kayda geçmiştir.
- Çok kristalli D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT ince filmleri altlık yüzeyi üzerinde tabakalı olarak (layer-by-layer) istiflenme motifli geniş taneciklere (grains) (~2-5  $\mu\text{m}$  boyutlarında) sahip olup kısa moleküllerarası mesafelere (3.25-3.46 Å) sahip düzlemsel zikzak istiflenmeler (herringbone) oluşturmuştur ve bu istiflenme davranışı iki boyutlu kaynak-savak (S→D) yük iletimini kolaylaştırmıştır. Düşük LUMO'lu BTBT sistemlerinde yüksek elektron akışkanlıkları elde edilebilmesi için ince-film fazında moleküllerin bu şekilde istiflenmesine olanak sağlayacak fabrikasyon tekniklerinin kullanılması önemlidir.
- D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT molekülü için gözlemlenen bu yüksek mobilite şüphesiz ki, DFT hesaplamaları tarafından da desteklemekte olup, bu molekülün oldukça  $\pi$ -delokalize/enerjik olarak stabilize olmuş LUMO, yüksek kristalli geniş film tanecik (grain) boyutları ve kuvvetli moleküllerarası  $\pi$ -orbital örtüşmesini kolaylaştıran kenardan-yönlü (edge-on) moleküler yönelimlerinin bir araya gelmesiyle elde edilmiştir.
- D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT ince filmi, referans p-tipi BTBT moleküllerine göre, daha büyük transfer integral değerlerini hem  $\pi$ -istifli (47 meV) hem de face-to-edge (17 meV) yönleri için göstermiştir. Küçük atomunun C<sub>8</sub>-BTBT'nin HOMO'suna göre D(Ph<sub>F</sub>CO)-BTBT'nin LUMO'suna olan az katkısına rağmen, düzlemsel karbonil grupları boyunca LUMO dalga fonksiyonlarının genişlemesi, bu yeni molekül içindeki moleküllerarası dalga fonksiyonlarının örtüşmesini kolaylaştırmada anahtar bir rol oynadığı görülmüştür.
- Alkildisiyanovinilen ile fonksiyonelleştirilmiş D(C<sub>7</sub>CC(CN)<sub>2</sub>)-BTBT ise literatürde geliştirilmiş ilk solüsyondan proses edilebilir n-tipi BTBT ( $\mu_e = 0.001 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ,  $I_{\text{on}}/I_{\text{off}} = 10^4$ ) yarı-iletken molekülü olmuştur. Bu molekül sayesinde hem elektron iletiminin hem de solüsyondan proses edilebilme özelliğinin aynı anda BTBT sisteminde başarılabilirliği gösterilmiştir. Literatürde solüsyondan proses edilebilir yarı-iletkenler içerisinde önemli bir yere sahip olan BTBT sisteminde gelecekte yapılacak yeni çalışmalara bu bulgular önemli ölçüde ışık tutabilecek niteliktedir.

Özet olarak, proje kapsamında, BTBT tabanlı elektron-iletim özelliği olan yüksek performanslı organik yarı-iletkenler alanında dünya literatüründe önemli boşluklar doldurulmuş ve gelecek çalışmalara ışık tutulmuştur. Geliştirilen moleküler yarı-iletkenlerin moleküler dizilim/morfolojik/mikro-nanoyapı özellikleri dikkatlice incelendiğinde fonksiyonel grupların ve sübstitüyenlerin yarı-iletkenlik üzerindeki etkisi ortaya çıkarılmıştır. Farklı  $\pi$ -sistemlere sahip 6 özgün BTBT yarı-iletken molekülü içeren kütüphanenin detaylı çalışılması sonucunda "kimyasal yapı-optoelektronik özellikler-aygıt performansı" ilişkileri ortaya çıkarılmış, elektron-iletim özelliği olan yeni BTBT malzemelerinin geliştirilmeye devam edilmesi için ileriki çalışmalara yol gösterecek kilit bulgulara erişilmiştir. Bu proje sonucunda elde edilen bilgi birikimi, araştırma tecrübesi, ve uluslararası ikili işbirliği kazanımı bundan sonra yapılacak yeni organik yarı-iletken malzeme geliştirme çalışmaları ve bilimsel işbirlikleri için önemli bir alt yapı oluşturulmuştur. BTBT çekirdeğinin yapısal olan oldukça yüksek yük iletim kapasitesi ( $> 10 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ) ve optik şeffaflığı göz önünde bulundurulduğunda sonuçlarımız, BTBT çekirdeği içeren n-tipi yarı iletkenlerin yeni nesil yüksek performanslı organik (opto)elektroniklerde kullanılmak üzere yeni cihazların geliştirilmesinde önemli adaylar olduğunu göstermiştir. Bu proje kapsamında elde edilen bütün bu sonuçlar n-tipi tiyanoasenler için temel oluşturarak bu alandaki daha ileri seviye araştırmalara yol gösterecek niteliktedir.

## 6. KAYNAKLAR LİSTESİ

- Amin, A. Y., Khassanov, A., Reuter, K., Meyer-Friedrichsen, T., Halik, M. 2012. "Low-voltage organic field effect transistors with a 2-tridecyl[1] benzo[thieno[3,2-b ][1]benzothiophene semiconductor layer", *Journal of the American Chemical Society*, *134*, 16548–16550.
- Anthony, J. E. 2006. "Functionalized acenes and heteroacenes for organic electronics", *Chemical Reviews*, *106*, 5028–5048.
- Becke, A. D. 1993. "Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange", *The Journal of Chemical Physics*, *98*, 5648–5652.
- Brédas, J.-L., Beljonne, D., Coropceanu, V., Cornil, J. 2004. "Charge-Transfer and Energy-Transfer Processes in  $\pi$ -Conjugated Oligomers and Polymers: A Molecular Picture", *Chemical Reviews*, *104*, 4971–5004.
- Burnett, E. K., Ly, J., Niazi, M. R., Zhang, L., McCuskey, S. R., Amassian, A., Smilgies, D. M., Mannsfeld, S. C. B., Briseno, A. L. 2018. "Bistetracene Thin Film Polymorphic Control to Unravel the Effect of Molecular Packing on Charge Transport", *Advanced Materials Interfaces*, *5*, 1701607.



Capelli, R., Toffanin, S., Generali, G., Usta, H., Facchetti, A., Muccini, M. 2010. "Organic light-emitting transistors with an efficiency that outperforms the equivalent light-emitting diodes", *Nature materials*, *9*, 496–503.

Chen, M.-C., Chiang, Y.-J., Kim, C., Guo, Y.-J., Chen, S.-Y., Liang, Y.-J., Huang, Y.-W., Hu T.-S., Lee G.-H., Facchetti, A., Marks, T. J. 2009. "One-pot [1+1+1] synthesis of dithieno[2,3-b:3',2'-d]thiophene (DTT) and their functionalized derivatives for organic thin-film transistors", *Chemical Communications*, 1846–1848.

Chu, C.-W., Li, S.-H., Chen, C.-W., Shrotriya, V., Yang, Y. 2005. "High-performance organic thin-film transistors with metal oxide/metal bilayer electrode", *Applied Physics Letters*, *87*, 193508.

Delgado, M. C. R., Kim, E.-G., Filho, D. A. da S., Bredas, J.-L. 2010. "Tuning the Charge-Transport Parameters of Perylene Diimide Single Crystals via End and/or Core Functionalization: A Density Functional Theory Investigation", *Journal of the American Chemical Society*, *132*, 3375–3387.

Demirel, G., Usta, H., Yilmaz, M., Celik, M., Alidagi, H. A., Buyukserin, F. 2018. "Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS): an adventure from plasmonic metals to organic semiconductors as SERS platforms", *Journal of Materials Chemistry C*, *6*, 5314–5335.

Ebata, H., Izawa, T., Miyazaki, E., Takimiya, K., Ikeda, M., Kuwabara, H., Yui, T. 2007. "Highly soluble [1]benzothieno[3,2-b]benzothiophene (BTBT) derivatives for high-performance, solution-processed organic field-effect transistors", *Journal of the American Chemical Society*, *129*, 15732–15733.

Facchetti, A. 2007. "Semiconductors for organic transistors", *Materials Today*, *10*, 28–37.

Facchetti, A., Letizia, J., Yoon, M. H., Mushrush, M., Katz, H. E., Marks, T. J. 2004. "Synthesis and characterization of diperfluorooctyl-substituted phenylene-thiophene oligomers as n-type semiconductors. Molecular structure-film microstructure-mobility relationships, organic field-effect transistors, and transistor nonvolatile memory elements", *Chemistry of Materials*, *16*, 4715–4727.

Facchetti, A., Mushrush, M., Yoon, M. H., Hutchison, G. R., Ratner, M. A., Marks, T. J. 2004. "Building blocks for n-type molecular and polymeric electronics. Perfluoroalkyl- versus alkyl-functionalized oligothiophenes (nT; n = 2-6). Systematics of thin film microstructure, semiconductor performance, and modeling of majority charge injection in field-effect transistors", *Journal of the American Chemical Society*, *126*, 13859–13874.

Facchetti, A., Yoon, M. H., Stern, C. L., Hutchison, G. R., Ratner, M. A., Marks, T. J. 2004. "Building blocks for N-type molecular and polymeric electronics. Perfluoroalkyl- versus alkyl-



functionalized oligothiophenes (nTs;  $n = 2-6$ ). Systematic synthesis, spectroscopy, electrochemistry, and solid-state organization". *Journal of the American Chemical Society*, *126*, 13480–13501.

Figa, V., Chiappara, C., Ferrante, F., Casaletto, M. P., Principato, F., Cataldo, S., Chen, Z., Usta, H., Facchetti, A., Pignataro, B. 2015. "Symmetric naphthalenediimidequaterthiophenes for electropolymerized electrochromic thin films", *Journal of Materials Chemistry C*, *3*, 5985–5994.

Francl, M. M., Pietro, W. J., Hehre, W. J., Binkley, J. S., Gordon, M. S., DeFrees, D. J., Pople, J. A. 1982. "Self-consistent molecular orbital methods. XXIII. A polarization-type basis set for second-row elements", *The Journal of Chemical Physics*, *77*, 3654–3665.

Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H. P., Izmaylov, A. F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J. L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, J. A., Jr., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J. J., Brothers, E., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Keith, T., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J. C., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J. M., Klene, M., Knox, J. E., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Martin, R. L., Morokuma, K., Zakrzewski, V. G., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Dapprich, S., Daniels, A. D., Farkas, O., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cioslowski, J., Fox, D. J. 2010. *Gaussian 09, Revision C.01*, Gaussian Inc.: Wallingford, CT.

He, K., Li, W., Tian, H., Zhang, J., Yan, D., Geng, Y., Wang, F. 2017. "Asymmetric Conjugated Molecules Based on [1]Benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene for High-Mobility Organic Thin-Film Transistors: Influence of Alkyl Chain Length", *ACS Applied Materials and Interfaces*, *9*, 35427–35436.

He, Y., Sezen, M., Zhang, D., Li, A., Yan, L., Yu, H., He, C., Goto, O., Loo, Y.-L., Meng, H. 2016. "High Performance OTFTs Fabricated Using a Calamitic Liquid Crystalline Material of 2-(4-Dodecyl phenyl)[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene", *Advanced Electronic Materials*, *2*, 1600179.

He, Y., Xu, W., Murtaza, I., Zhang, D., He, C., Zhu, Y., Meng, H. 2016. "Molecular phase engineering of organic semiconductors based on a [1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene core", *RSC Advances*, *6*, 95149–95155.

Hehre, W. J., Ditchfield, K., Pople, J. A. 1972. "Self-consistent molecular orbital methods.



XII. Further extensions of gaussian-type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules", *The Journal of Chemical Physics*, *56*, 2257–2261.

Horowitz, G., Fichou, D., Peng, X., Garnier, F. 1991. "Thin-film transistors based on alpha-conjugated oligomers", *Synthetic Metals*, *41*, 1127–1130.

Huang, J., Mao, Z., Chen, Z., Gao, D., Wei, C., Zhang, W., Yu, G. 2016. "Diaza-indigo-Based Polymers with High-Performance Charge-Transport Properties: From Computational Screening to Experimental Characterization", *Chemistry of Materials*, *28*, 2209–2218.

Iino, H., Usui, T., Hanna, J.-I. 2015. "Liquid crystals for organic thin-film transistors", *Nature Communications*, *6*, 6828.

Jones, B. A., Facchetti, A., Wasielewski, M. R., Marks, T. J. 2007. "Tuning Orbital Energetics in Arylene Diimide Semiconductors. Materials Design for Ambient Stability of n-Type Charge Transport", *Journal of the American Chemical Society*, *129*, 15259–15278.

Kaszynski, P., Dougherty, D. A. 1993. "Synthesis and Properties of Diethyl 5,10-Dihetera-5,10-dihydroindeno[2,1-a]indene-2,7-dicarboxylates", *Journal of Organic Chemistry*, *58*, 5209–5220.

Katz, H. E., Johnson, J., Lovinger, A. J., Li, W. 2000. "Naphthalenetetracarboxylic diimide-based n-channel transistor semiconductors: Structural variation and thiol-enhanced gold contacts", *Journal of the American Chemical Society*, *122*, 7787–7792.

Kim, J. O., Kwon, S. Y., Kim, Y., Choi, H. B., Yang, J. C., Oh, J., Lee, S. H., Sim, J. Y., Ryu, S., Park, S. 2019. "Highly Ordered 3D Microstructure-Based Electronic Skin Capable of Differentiating Pressure, Temperature, and Proximity", *ACS Applied Materials and Interfaces*, *11*, 1503–1511.

Kim, J. O., Lee, J. C., Kim, M. J., Noh, H., Yeom, H. I., Ko, J. B., Lee, T. H., Park, S.-H. K., Kim, D.-P., Park, S. 2018. "Inorganic Polymer Micropillar-Based Solution Shearing of Large-Area Organic Semiconductor Thin Films with Pillar-Size-Dependent Crystal Size", *Advanced Materials*, *30*, 1800647.

Kim, M. G., Kanatzidis, M. G., Facchetti, A., Marks, T. J. 2011. "Low-temperature fabrication of high-performance metal oxide thin-film electronics via combustion processing", *Nature Materials*, *10*, 382–388.

Košata, B., Kozmik, V., Svoboda, J., Novotná, V., Vaněk, P., Glogarová, M. 2003. "Novel liquid crystals based on [1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene", *Liquid Crystals*, *30*, 603–610.

Lee, C., Yang, W., Parr, R. G. 1988. "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy



formula into a functional of the electron density", *Physical Review B*, *37*, 785–789.

Letizia, J. A., Facchetti, A., Stern, C. L., Ratner, M. A., Marks, T. J. 2005. "High Electron Mobility in Solution-Cast and Vapor-Deposited Phenacyl-Quaterthiophene-Based Field-Effect Transistors: Toward N-Type Polythiophenes", *Journal of the American Chemical Society*, *127*, 13476–13477.

Liu, C., Xu, Y., Noh, Y.-Y. 2015. "Contact engineering in organic field-effect transistors", *Materials Today*, *18*, 79–96.

Liu, Y., Zhang, L., Lee, H., Wang, H.-W., Santala, A., Liu, F., Diao, Y., Briseno, A. L., Russell, T. P. 2015. "NDI-Based Small Molecule as Promising Nonfullerene Acceptor for Solution-Processed Organic Photovoltaics", *Advanced Energy Materials*, *5*, 1500195.

Mei, J., Diao, Y., Appleton, A. L., Fang, L., Bao, Z. 2013. "Integrated materials design of organic semiconductors for field-effect transistors", *Journal of the American Chemical Society*, *135*, 6724–6746.

Minemawari, H., Yamada, T., Matsui, H., Tsutsumi, J. Y., Haas, S., Chiba, R., Kumai, R., Hasegawa, T. 2011. "Inkjet printing of single-crystal films", *Nature*, *475*, 364–367.

Mori, T., Nishimura, T., Yamamoto, T., Doi, I., Miyazaki, E., Osaka, I., Takimiya, K. 2013. "Consecutive Thiophene-Annulation Approach to  $\pi$ -Extended Thienoacene-Based Organic Semiconductors with [1]Benzothieno[3,2- b ][1]benzothiophene (BTBT) Substructure", *Journal of the American Chemical Society*, *135*, 13900–13913.

Nan, G., Li, Z. 2014. "Crystal structure versus charge transport in organic single crystals of [1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene derivatives from a multiscale theoretical study", *Journal of Materials Chemistry C*, *2*, 1447–1456.

Niimi, K., Shinamura, S., Osaka, I., Miyazaki, E., Takimiya, K. 2011. "Dianthra[2,3- b:2',3'- f ]thieno[3,2- b ]thiophene (DATT): Synthesis, characterization, and FET characteristics of new  $\pi$ -extended heteroarene with eight fused aromatic rings", *Journal of the American Chemical Society*, *133*, 8732–8739.

Nketia-yawson, B., Jung, A., Nguyen, H. D., Lee, K., Kim, B., Noh, Y. 2018. "Difluorobenzothiadiazole and Selenophene-Based Conjugated Polymer Demonstrating an Effective Hole Mobility Exceeding  $5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  with Solid-State Electrolyte Dielectric", *ACS Applied Materials & Interfaces*, *10*, 32492–32500.

Ozdemir, M., Choi, D., Kwon, G., Zorlu, Y., Kim, H., Kim, M.-G., Seo, S. Y., Sen, U., Citir, M., Kim, C., Usta, H. 2016. "Design, synthesis, and characterization of  $\alpha,\omega$ -disubstituted indeno[1,2-b]fluorene-6,12-dione-thiophene molecular semiconductors. Enhancement of ambipolar charge transport through synthetic tailoring of alkyl substituents", *RSC Advances*,



6, 212–226.

Ozdemir, R., Choi, D., Ozdemir, M., Kwon, G., Kim, H., Sen, U., Kim, C., Usta, H. 2017. "Ultralow bandgap molecular semiconductors for ambient-stable and solution-processable ambipolar organic field-effect transistors and inverters", *Journal of Materials Chemistry C*, *5*, 2368–2379.

Perdew, J.P., Chevary, J. A., Vosko, S. H., Kobljar, A. J., Pederson, M. R., Singh, D. J., Fiolhais, C. 1992. "Atoms, molecules, solids and surfaces: Applications of the GGA for exchange correlation", *Physical Review B*, *46*, 6671–6687.

Perdew, John P., Chevary, J. A., Vosko, S. H., Jackson, K. A., Pederson, M. R., Singh, D. J., Fiolhais, C. 1993. "Erratum: Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation", *Physical Review B*, *48*, 4978.

Reddy, M. R., Kim, H., Kim, C., Seo, S. 2018. "2-Thiopene[1]benzothieno[3,2- b ]benzothiophene derivatives as solution-processable organic semiconductors for organic thin-film transistors", *Synthetic Metals*, *235*, 153–159.

Schwarzer, A., Seichter, W., Weber, E., Stoeckli-Evans, H., Losada, M., Hulliger, J. 2004. "Supramolecular control of fluorinated benzophenones in the crystalline state", *CrystEngComm*, *6*, 567–572.

Schweicher, G., Lemaur, V., Niebel, C., Ruzié, C., Diao, Y., Goto, O., Lee, W.-Y., Kim, Y., Arlin, J.-B., Karpinska, J., Kennedy, A. R., Parkin, S. R., Olivier, Y., Mannsfeld, S. C. B., Cornil, J., Geerts, Y. H., Bao, Z. 2015. "Bulky end-capped [1]Benzothieno[3,2- b]benzothiophenes: Reaching high-mobility organic semiconductors by fine tuning of the crystalline solid-state Order", *Advanced Materials*, *27*, 3066–3072.

Shi, S., Wang, H., Uddin, M. A., Yang, K., Su, M., Bianchi, L., Chen, P., Cheng, X., Guo, H., Zhang, S., Woo, H.Y., Guo, X. 2019. "Head-to-Head Linked Dialkylbifuran-Based Polymer Semiconductors for High-Performance Organic Thin-Film Transistors with Tunable Charge Carrier Polarity", *Chemistry of Materials*, *31*, 1808–1817. research-article.

Shi, Y., Guo, H., Qin, M., Wang, Y., Zhao, J., Sun, H., Wang, H., Wang, Y., Zhou, X., Facchetti, A., Lu, X., Zhou, M., Guo, X. 2018. "Imide-Functionalized Thiazole-Based Polymer Semiconductors: Synthesis, Structure-Property Correlations, Charge Carrier Polarity, and Thin-Film Transistor Performance", *Chemistry of Materials*, *30*, 7988–8001. research-article.

Son, S. Y., Lee, G., Kim, S., Park, W., Park, S. A., Noh, Y., Park, T. 2019. "Control of Crystallite Orientation in Diketopyrrolopyrrole-Based Semiconducting Polymers via Tuning of Intermolecular Interactions", *ACS Applied Materials & Interfaces*, *11*, 10751–10757.

- Sun, Z., Shi, S., Bao, Q., Liu, X., Fahlman, M. 2015. "Role of Thick-Lithium Fluoride Layer in Energy Level Alignment at Organic/Metal Interface: Unifying Effect on High Metallic Work Functions", *Advanced Materials Interfaces*, 2, 1400527.
- Takimiya, K., Ebata, H., Sakamoto, K., Izawa, T., Otsubo, T., Kunugi, Y. 2006. "2,7-Diphenyl[1]benzothieno[3,2-b]benzothiophene, a new organic semiconductor for air-stable organic field-effect transistors with mobilities up to 2.0 cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>", *Journal of the American Chemical Society*, 128, 12604–12605.
- Takimiya, K., Shinamura, S., Osaka, I., Miyazaki, E. 2011. "Thienoacene-Based Organic Semiconductors", *Advanced Materials*, 23, 4347–4370.
- Takimiya, K., Yamamoto, T., Ebata, H., Izawa, T. 2007. "Design strategy for air-stable organic semiconductors applicable to high-performance field-effect transistors", *Science and Technology of Advanced Materials*, 8, 273–276.
- Tang, M. L., Bao, Z. 2011. "Halogenated materials as organic semiconductors", *Chemistry of Materials*, 23, 446–455.
- Tsutsumi, J., Matsuoka, S., Inoue, S., Minemawari, H., Yamada, T., Hasegawa, T. 2015. "N-type field-effect transistors based on layered crystalline donor-acceptor semiconductors with dialkylated benzothienobenzothiophenes as electron donors", *Journal of Materials Chemistry C*, 3, 1976–1981.
- Um, M.-C., Kwak, J., Hong, J.-P., Kang, J., Yoon, D. Y., Lee, S. H., Lee, C., Hong, J.-I. 2008. "High-performance organic semiconductors for thin-film transistors based on 2,7-divinyl[1]benzothieno[3,2-b]benzothiophene", *Journal of Materials Chemistry*, 18, 4698–4703.
- Usta, H., Facchetti, A. 2018. "Organic Semiconductors for Transparent Electronics". *Flexible Carbon-based Electronics*. Editör: Samori, P., Palermo, V. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Usta, H., Facchetti, A., Marks, T. J. 2011. "n -Channel Semiconductor Materials Design for Organic Complementary Circuits", *Accounts of Chemical Research*, 44, 501–510.
- Usta, H., Sheets, W. C., Denti, M., Generali, G., Capelli, R., Lu, S., Yu, X., Muccini, M., Facchetti, A. 2014. "Perfluoroalkyl-functionalized thiazole-thiophene oligomers as N-channel semiconductors in organic field-effect and light-emitting transistors", *Chemistry of Materials*, 26, 6542–6556.
- Valeev, E. F., Coropceanu, V., da Silva Filho, D. A., Salman, S., Brédas, J.-L. 2006. "Effect of Electronic Polarization on Charge-Transport Parameters in Molecular Organic Semiconductors", *Journal of the American Chemical Society*, 128, 9882–9886.



Wang, C., Dong, H., Hu, W., Liu, Y., Zhu, D. 2012. "Semiconducting  $\pi$ -conjugated systems in field-effect transistors: A material odyssey of organic electronics", *Chemical Reviews*, *112*, 2208–2267.

Wesley Horton, A. 1949. "The mechanism of the reactions of hydrocarbons with sulfur", *Journal of Organic Chemistry*, *14*, 761–770.

Yagi, I., Tsukagoshi, K., Aoyagi, Y. 2005. "Modification of the electric conduction at the pentacene SiO<sub>2</sub> interface by surface termination of SiO<sub>2</sub>", *Applied Physics Letters*, *86*, 103502.

Yan, Z., Sun, B., Li, Y. 2013. "Novel stable (3E,7E)-3,7-bis(2-oxoindolin-3-ylidene)benzo[1,2-b:4,5-b']difuran-2,6(3H,7H)-dione based donor-acceptor polymer semiconductors for n-type organic thin film transistors", *Chemical Communications*, *49*, 3790–3792.

Yang, H., Shin, T. J., Ling, M. M., Cho, K., Ryu, C. Y., Bao, Z. 2005. "Conducting AFM and 2D GIXD studies on pentacene thin films", *Journal of the American Chemical Society*, *127*, 11542–11543.

Yilmaz, M., Ozdemir, M., Erdogan, H., Tamer, U., Sen, U., Facchetti, A., Usta, H., Demirel, G. 2015. "Micro-/Nanostructured Highly Crystalline Organic Semiconductor Films for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Applications", *Advanced Functional Materials*, *25*, 5669–5676.

Yoon, M. H., Facchetti, A., Stern, C. E., Marks, T. J. 2006. "Fluorocarbon-modified organic semiconductors: Molecular architecture, electronic, and crystal structure tuning of arene-versus fluoroarene-thiophene oligomer thin-film properties", *Journal of the American Chemical Society*, *128*, 5792–5801.

Yuan, Y., Giri, G., Ayzner, A. L., Zoombelt, A. P., Mannsfeld, S. C. B., Chen, J., Nordlund, D., Toney, M. F., Huang, J., Bao, Z. 2014. "Ultra-high mobility transparent organic thin film transistors grown by an off-centre spin-coating method", *Nature communications*, *5*, 3005.

Zhang, L., Colella, N. S., Cherniawski, B. P., Mannsfeld, S. C. B., Briseno, A. L. 2014. "Oligothiophene Semiconductors: Synthesis, Characterization, and Applications for Organic Devices", *ACS Applied Materials & Interfaces*, *6*, 5327–5343.

Zhou, Y., Fuentes-Hernandez, C., Shim, J., Meyer, J., Giordano, A. J., Li, H., Winget, P., Papadopoulos, T., Cheun, H., Kim, J., Fenoll, M., Dindar, A., Haske, W., Najafabadi, E., Khan, T. M., Sojoudi, H., Barlow, S., Graham, S., Brédas, J.-L., Marder, S. R., Kahn, A., Kippelen, B. 2012. "A Universal Method to Produce Low-Work Function Electrodes for Organic Electronics", *Science*, *336*, 327–332.

**TÜBİTAK**  
**PROJE ÖZET BİLGİ FORMU**

Proje Yürütücüsü:	Prof. Dr. HAKAN USTA
Proje No:	216M430
Proje Başlığı:	Benzotiyeno[3,2-B][1]Benzotiyofen (Btbt) Tabanlı, Yüksek Performanslı N-Tipi/Ambipolar Yarı-İletkenlerin Geliştirilmesi Ve Yüksek Hizda Alan-Etkili Transistör (Ofet) Uygulamaları
Proje Türü:	Uluslararası
Proje Süresi:	24
Araştırmacılar:	GÖKHAN DEMİREL
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	KAYSERİ ABDULLAH GÜL Ü. MÜHENDİSLİK VE DOĞA BİLİMLERİ F. MALZEME BİLİMİ VE NANOTEKNOLOJİ MÜH. B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	01/07/2017 - 01/07/2019
Onaylanan Bütçe:	552940.0
Harcanan Bütçe:	413593.49
Öz:	<p>Organik optoelektronik teknolojisi akademik ve endüstriyel araştırmaların odağında bulunan günümüzün en önemli çalışma alanlarından biridir. Bu teknolojiye yönelik farklı uygulamalarda kullanılmak üzere birçok organik yarı-iletken malzeme geliştirilmiştir. Organik yarı-iletkenler, alan-etkili transistör (OFET), ışık-yayan diyot (OLED), fotovoltaiik hücre (OPV), ışık-yayan transistör (OLET) gibi birçok farklı optoelektronik aygıtta kullanılabilir, ve bu aygıtlarda organik yarı-iletken malzemelerin kullanılması ile üretim ve fonksiyonellik açısından belirli avantajlar elde edilmektedir. Günümüze kadar geliştirilmiş moleküler yarı-iletken pi-sistemleri arasında son yıllarda ön plana çıkmış ve yüksek yük hareketliliğine sahip benzotiyeno[3,2-b][1]benzotiyofen (BTBT) molekülleri sahip olduğu oldukları üstün yapısal ve optoelektronik özellikler sayesinde mükemmel seviyede p-tipi yarı-iletkenlerdir ve bundan dolayı da bir çok araştırma grubunun dikkatini çekmiştir. Ama ne var ki, bütün avantajlarına rağmen literatür detaylı bir şekilde incelendiğinde, elektron-iletim özelliği olan (n-tipi) ve BTBT yapısını içeren herhangi bir yarı-iletken olmadığı görülmektedir. Organik optoelektronik teknolojileri için yüksek performanslı n-tipi BTBT yarı-iletken malzemelerinin tasarlanması ve geliştirilmesi, dünyadaki organik yarı-iletken literatürünün genişletilmesi, BTBT'lerin elektron-iletim potansiyellerinin açığa çıkarılması ve bu alanda gelecekte yapılacak malzeme tasarım çalışmalarına ışık tutulması açılarından önemlidir.</p> <p>Bu projede, daha önce literatürde bulunmayan, özgün kimyasal yapılara sahip 6 farklı düşük LUMO'lu BTBT-tabanlı yarı-iletken moleküler malzeme quantum mekaniksel hesaplamalarla teorik olarak tasarlanmış ve sentezlenmiştir. Bu yeni yarı-iletkenlerin saflaştırma sonrası detaylı bir şekilde yapısal, fizikokimyasal ve optoelektronik karakterizasyonları yapılarak organik alan-etkili transistör uygulamaları çalışılmıştır. Bunun sonucunda, dünyada ilk defa n-tipi olarak çalışabilen ve oldukça yüksek yarı-iletkenlik performansı gösteren (elektron akışkanlığı = 0.6 cm<sup>2</sup>/V·s; Ion/Ioff = 10<sup>7</sup>-10<sup>8</sup>) BTBT yarı-iletken molekülü, D(PhFCO)-BTBT, perflorofenilkarbonil grupları ile geliştirilmiştir. Geliştirilen D(PhFCO)-BTBT molekülü, son yılların en önemli pi-sistemlerinden birisi olan BTBT yapısının elektron iletimi yapabileceğini literatürde ilk defa göstermesinin yanında, sahip olduğu yüksek elektron akışkanlığı ile literatürdeki sayılı n-tipi yarı-iletken moleküllerden birisi olarak kayda geçmiştir.</p> <p>Alkildisiyanovinilen ile fonksiyonelleştirilmiş D(C7CC(CN)<sub>2</sub>)-BTBT ise literatürde geliştirilmiş ilk solüsyondan proses edilebilir n-tipi BTBT (elektron akışkanlığı = 0.001 cm<sup>2</sup>/V·s, Ion/Ioff = 10<sup>4</sup>) yarı-iletken molekülü olmuştur. Karbonil ve disiyanovinilen fonksiyonelleştirmelerinin BTBT yapısındaki LUMO ve molekül-içi düzlemsellik etkisinin daha önceki pi-sistemlerinden oldukça farklı olduğu bulgusuna ulaşılmıştır. Geliştirilen moleküler yarı-iletkenlerin moleküler dizilim/morfolojik/mikro-nanoyapı özellikleri dikkatlice incelendiğinde fonksiyonel grupların ve sübstitüyenlerin yarı-iletkenlik üzerindeki etkisi ortaya çıkarılmıştır. Ayrıca, bu projede geliştirilen farklı pi-sistemlere sahip yarı-iletken kütüphanesinin detaylı incelemesi sonucunda kimyasal yapı-optoelektronik özellikler-aygıt performansı ilişkileri detaylı olarak çalışılmış, elektron-iletim özelliği olan yeni BTBT malzemelerinin geliştirilmeye devam edilmesi için ileriki çalışmalara ışık tutacak önemli bulgulara erişilmiştir.</p>
Anahtar Kelimeler:	organik yarı-iletken, optoelektronik, organik alan-etkili transistör (OFET), pi-konjüge molekül



Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır
Projeden Yapılan Yayınlar:	1- High Electron Mobility in [1]Benzo[thieno[3,2-b][1]benzothiophene-Based Field-Effect Transistors: Toward n-Type BTBTs (Makale - Diğer Hakemli Makale), 2- Molecular Engineering Approaches to High Performance Materials in Organic Optoelectronics (Bildiri - Uluslararası Konferans - Davetli Konuşmacı), 3- Molecular Engineering Approaches for High-Performance Optoelectronic Materials (Bildiri - Uluslararası Konferans - Davetli Konuşmacı),

TÜBİTAK