



T.C.
NECMETTİN ERBAKAN NİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**GÜMÜŞ (Ag) ATOMLARI İLE DEKORE
EDİLMİŞ TEK TABAKA GRAFENİN SENTEZ
VE KARAKTERİZASYONU**

Mustafa BÜYÜKHARMAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı

Eylül-2020
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Mustafa BÜYÜKHARMAN tarafından hazırlanan “Gümüş (Ag) Atomları İle Dekore Edilmiş Tek Tabaka Grafenin Sentez ve Karakterizasyonu” adlı tez çalışması 31/08/2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Prof. Dr. Hüseyin Bekir YILDIZ

.....

Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Mücahit YILMAZ

.....

Üye

Dr. Öğr. Üyesi Yasin Ramazan EKER

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun/.../20.. gün ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. S. Savaş DURDURAN
FBE Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Mustafa BÜYÜKHARMAN

01.09.2020

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GÜMÜŞ (Ag) ATOMLARI İLE DEKORE EDİLMİŞ TEK TABAKA GRAFENİN SENTEZ VE KARAKTERİZASYONU

Mustafa BÜYÜKHARMAN

**NECMETTİN ETBAKAN ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
NANOBİLİM VE NANOMÜHENDİSLİK ANABİLİM DALI**

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Mücahit YILMAZ

2020, 92 Sayfa

Jüri

Dr. Öğr. Üyesi Mücahit YILMAZ

Prof. Dr. Hüseyin Bekir YILDIZ

Dr. Öğr. Üyesi Yasin Ramazan EKER

Son yılların en önemli gelişmelerinden biri malzeme alanında yaşanmıştır. İki-boyutlu malzemelerin sentezlenmeye başlaması ile bu malzemelerin teknolojiye entegre edilmesi çalışmaları da hız kazanmıştır. Bu yeni nesil malzemelerin öncüsü grafendir. Hem oldukça iyi bir iletken hem de saydam olan grafenin elektronik uygulamalarda gelecek vaat etmektedir. Tek tabaka grafenlerin saydam iletken elektrot olarak kullanılması için grafenin katkılanması ve dekorasyonuna ilişkin pek çok çalışma yapılmıştır. Bu tez çalışmasında SLG üzerine transfer edilmiş büyük ölçekli tek tabaka grafen yüzeyine elektrokimyasal yöntemle Ag atomları aktarılmıştır. Aktarım miktarı da yük cinsinde 0.05, 0.25, 0.5 ve 1 mC olarak belirlenmiştir. Aktarım işleminden sonra Ar atmosferinde 500 °C’de tavlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen Ag dekore edilmiş grafenlerin özellikleri optik mikroskop, Raman spektroskopisi, AFM, FESEM, UV-Vis ve elektriksel olarak karakterize edilmiştir. Bakır alttaş üzerine büyütülen grafen ve SLG üzerine aktarılan grafen tek tabaka bir grafen olup elektriksel ve optik özellikleri bakımından literatüre yakındır. Gümüş atomlarının grafen yüzeyine tutunması ile grafen yüzeyinde gümüş nano partiküller oluşmuş ve bu da hem optik geçirgenliği hem de elektriksel iletkenliği kötü etkilemiştir. Buna neden olarak gümüş atomlarını grafen yüzeyine transfer etmek için kullanılan elektrokimyasal yöntemin grafene zarar vermiş olması veya meydana gelen gümüş nano partiküllerin grafen yüzeyinde lokalize yük bölgeleri meydana getirmesi ve buna bağlı olarak buraların elektronlar için saçılma merkezleri olması düşünülmüştür.

Bu çalışma, elektrokimyasal yöntemle büyük ölçekli tek tabaka grafenlere depo edilmiş gümüş atomlarının grafen kalitesini kötü etkilediğini göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Tek tabaka grafen, Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD), Elektrokimyasal, Katkılama.

ABSTRACT

MS THESIS

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SINGLE LAYER GRAPHENE DECORATED WITH SILVER (Ag) ATOMS

Mustafa BÜYÜKHARMAN

**THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF
NECMETTİN ERBAKAN UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN NANOSCIENCE AND NANOENGINEERING**

Advisor: Asst. Prof. Dr. Mücahit YILMAZ

2020, 92 Pages

Jury

Asst. Prof. Dr. Mücahit YILMAZ

Prof. Dr. Hüseyin Bekir YILDIZ

Asst. Prof. Dr. Yasin Ramazan EKER

One of the most important developments in recent years has been experienced in the field of materials. With the beginning of the synthesis of two-dimensional materials, the integration of these materials into technology has also gained momentum. The pioneer of this new generation of materials is graphene. Graphene, which is both a very good conductor and transparent, is promising in electronic applications. Much work has been done on the doping and decoration of graphene to use monolayer graphenes as transparent conductive electrodes. In this thesis, Ag atoms were transferred by the electrochemical method to large-scale single-layer graphene surface transferred on SLG. The transfer amount was determined as 0.05, 0.25, 0.5, and 1 mC in terms of load. After the transfer process, annealing was carried out at 500 °C in the Ar atmosphere. The properties of Ag decorated graphenes obtained were characterized by optical microscopy, Raman spectroscopy, AFM, FESEM, UV-Vis, and electrically. Graphene grown on a copper substrate and graphene transferred onto SLG is single-layer graphene and is close to the literature in terms of its electrical and optical properties. With the attachment of silver atoms to the graphene surface, silver nanoparticles were formed on the graphene surface, which negatively affected both the optical transmittance and the electrical conductivity. The reason for this is that the electrochemical method used to transfer silver atoms to the graphene surface has damaged the graphene or the silver nanoparticles formed to create localized charge regions on the graphene surface and, accordingly, these are scattering centers for electrons.

This study showed that silver atoms deposited in large-scale monolayer graphene by electrochemical method adversely affect the graphene quality.

Keywords: Single layer graphene, Chemical Vapor Deposition (CVD), Electrochemical, Doping.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim süresince yardımlarını, deneyim ve bilgi birikimini esirgemeyen, çalışmaların tamamlanabilmesi için gerekli desteği veren değerli danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Mücahit YILMAZ'a ve Prof. Dr. Oğuz DOĞAN'a,

Elektrokimyasal deney sürecimde bilgi ve birikimlerini aktaran değerli hocalarım Dr. Öğr. Üyesi Mahir GÜLEN ve Öğr. Gör. Adem AKDAĞ'a,

Tez çalışmasına desteklerinden dolayı çalışma arkadaşlarım Arife EFE GÖRMEZ, Ayşe KARATAŞ, Ayşegül SEZGİN, Merve GÖKÇE, Mohamed Ali Basyoni, Shrouk Eid Zaki'ye ve her daim yanımda olan dostlarım Muhammed Zahid GÖKÇE ve Miraç KÜÇÜKCİVİL'e sonsuz teşekkürler.

Son olarak bende büyük emekleri olan, benim için hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan ve dualarını esirgemeyen aileme, tezin hazırlanması sırasında gösterdikleri sabır, özveri ve desteklerinden dolayı gönülden teşekkürü bir borç bilir şükranlarımı sunarım.

Mustafa BÜYÜKHARMAN
KONYA-2020

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	ix
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Grafenin Yapısı ve Özellikleri.....	3
1.1.2. Grafenin elektronik özellikleri.....	5
1.1.3. Grafenin optik özellikleri.....	7
1.1.4. Grafenin mekanik özellikleri	9
1.2. Grafenin Üretim Yöntemleri.....	10
1.2.1. Mekanik ayrıştırma yöntemi.....	11
1.2.2. Epitaksiyel büyütme yöntemi	12
1.2.3. Bilyeli değirmen yöntemi	12
1.2.4. Elektrokimyasal yöntem	13
1.2.5. Hummers yöntemi.....	14
1.2.6. Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi.....	14
1.3. Grafen Karakterizasyonu	16
1.3.1. Optik Mikroskop.....	16
1.3.2. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM).....	17
1.3.3. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM).....	18
1.3.4. Açık Çözümlemeli Fotoemiyon Spektroskopisi (ARPES)	19
1.3.5. Raman Spektrometresi (Raman Saçılımı).....	20
1.4. Grafen Katkılama ve Dekorasyon Çalışmaları	22
1.5. Elektrokimyasal Yöntem	23
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	26
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	31
3.1. Tek Tabakalı Grafen Üretim Aşamaları	31
3.1.1. Metal Alttaşın Hazırlanması	31
3.1.2. Tek Tabakalı Grafen Üretimi.....	32
3.1.3. Tek Tabakalı Grafenin Transferi	33
3.2. Tek Tabakalı Grafenin Dekore Edilme Aşamaları	34
3.2.1. Tek Tabakalı Grafende Kontak Oluşturma.....	34
3.2.2. Tek Tabakalı Grafenin Dekorasyonu.....	35
3.3. Karakterizasyon Analizleri	36
3.3.1. Yapısal Karakterizasyon Analizleri	36
3.3.2. Optik Karakterizasyon Analizi	39
3.3.2. Elektriksel Karakterizasyon Analizi	41

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	42
4.1. Optik Mikroskop Karakterizasyonu.....	43
4.2. Raman Karakterizasyonu.....	47
4.3. AFM Karakterizasyonu.....	51
4.4. FESEM Karakterizasyonu	55
4.6. UV-Vis Karakterizasyonu.....	58
4.7. Elektriksel Karakterizasyon	59
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	61
6. KAYNAKLAR	63
ÖZGEÇMİŞ	81



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

1/2/3-D:	Bir/İki/Üç-Boyutlu
$^{\circ}\text{C}$:	Santigrat Derece
Å:	Angstrom
α :	İnce yapı sabiti
π :	Pi (3.14159)
Ω :	Ohm
e^{-} :	Elektron
μ :	Mobilite
A:	Soğurma
Ag:	Gümüş
Ag/AgCl:	Gümüş/Gümüş Klorür
AgNO ₃ :	Gümüş Nitrat
AuCl ₃ :	Altın Klorür
Al:	Alüminyum
Ar:	Argon
Au:	Altın
B:	Bor
c:	Işık Hızı
C:	Karbon
CH ₄ :	Metan
Cu:	Bakır
e:	Elektron Yüğü
Eg:	Yasak Bant Aralığı
eV:	Elektron Volt
FeCl ₃ :	Demir Klorür
FTO:	Flor Katkılı Kalay Oksit
FWHM:	Yarı Yükseklikteki Tam Genişlik
h:	Planck Sabiti
h ν :	Foton Enerjisi
H ₂ :	Hidrojen
H ₂ SO ₄ :	Sülfirik Asit
HNO ₃ :	Nitrik Asit
I ₀ :	Işık Şiddeti
IPA:	2-Propanol
ITO:	İndiyum Katkılı Kalay Oksit
K:	Kelvin Derece
KMnO ₄ :	Potasyum Permanganat
m ₀ :	Elektronun Durgun Kütlesi
MoCl ₃ :	Molibdenyum Klorür
N ₂ :	Nitrojen
NaOH:	Sodyum Hidroksit
NH ₄ OH:	Amonyum Hidroksit
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ :	Amonyum persülfat
Ni:	Nikel
O:	Oksijen
Pt:	Platin
Ra:	Ortalama Pürüzlülük

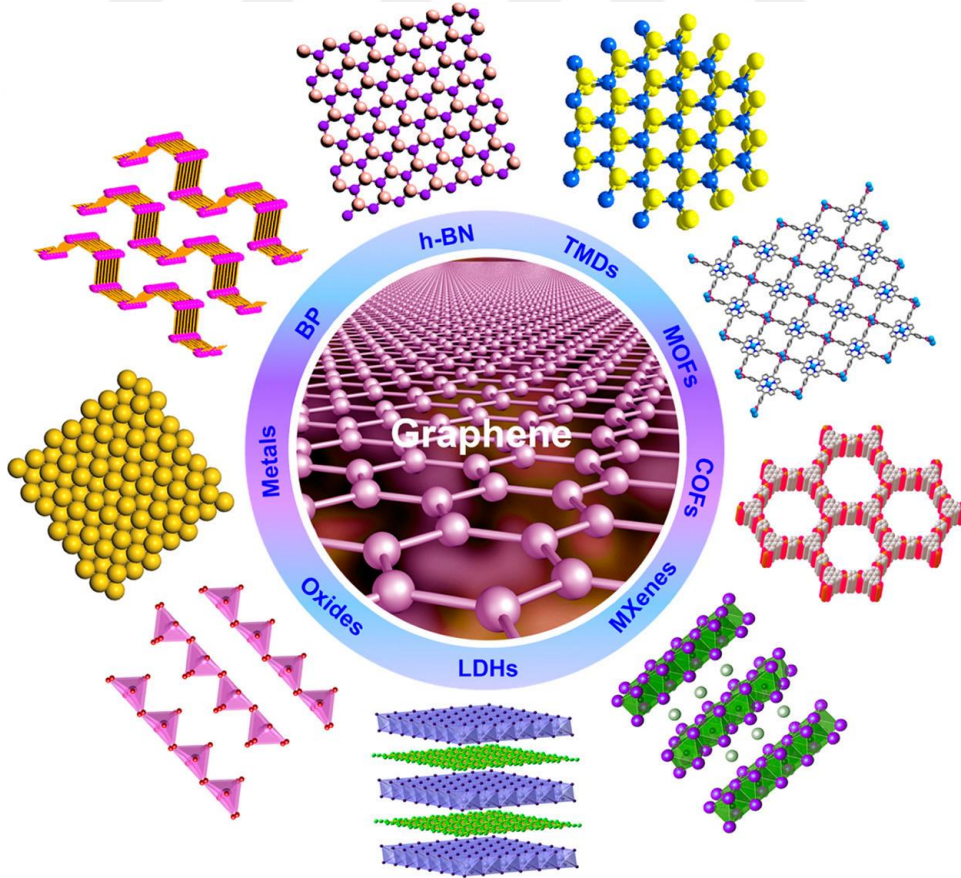
Ru:	Rubidyum
Si:	Silisyum
SiC:	Silisyum Karbür
SiO ₂ :	Silisyum Dioksit
SOCl ₂ :	Tiyonil Klorür
t:	Film Kalınlığı
T:	Geçirgenlik
TCNQ:	Tetrasiyanoquinodimetan
TFSA:	Bis (Trifluorometansülfonil) Amid
V:	Gerilim
V _F :	Etkin Işık Hızı
W:	Tungsten

Kısaltmalar

ALD:	Atomik Tabaka Biriktirme
AFM:	Atomik Kuvvet Mikroskobu
ARPES:	Açı Çözümlemeli Fotoemiyon Spektroskopisi
BP:	Siyah Fosfor
cm:	santimetre (10 ⁻² m)
CNT:	Karbon Nanotüp
CVD:	Kimyasal Buhar Biriktirme
GO:	Grafen Oksit
FESEM:	Alan Etkili Taramalı Elekttron Mikoskobu
FET:	Alan Etkili Transistör
FLG:	Birkaç tabakalı grafen
h-BN:	Hegzagonal Bor Nitrür
HRTEM:	Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobu
I.B.B.:	I. Brillouin Bölgesi
IR:	Kızılötesi
I-V:	Akım – Gerilim
k.b:	Keyfi Birim
LCD:	Sıvı Kristal Ekran
LED:	Işık Yayan Diyot
mC:	miliCloumb
MFC:	Kütle Akış Kontrolü
nm:	nanometre (10 ⁻⁹ m)
pm:	pikometre (10 ⁻¹² m)
PMMA:	Poly(methylmethacrylate)
rGO:	İndirgenmiş Grafen Oksit
sccm:	Dakikada Akan Standart Santimetre Küp (Gaz Akış Birimi)
SLG:	Cam
TCO:	Saydam İletken Oksit
TEM:	Geçirimli Elektron Mikroskobu
TMDC:	Geçiş Metal Dikalkojeni
UV:	Morötesi

1. GİRİŞ

İçinde bulunduğumuz çağda teknolojinin ilerleme ivmesinin artmasıyla birlikte hayatımızda yer alan teknolojik ürünler de çok hızlı bir değişime uğramaktadır. Bu değişimin etkilerinin en çok kendini hissettirdiği alanlardan birisi de malzeme alanıdır. Önce mikro daha sonra da mikro ve nano ölçekli malzemelerin sentezlenmesi ile makro boyutta gözlenmeyen birtakım özellikler nano boyutlarda ortaya çıkmış ve bu özellikler teknolojik ilerleyişe entegre edilmeye çalışılmıştır. Bu çalışmalar günümüzde ve gelecekte de tüm hızıyla devam edecek gibi görünmektedir. Son yıllarda artan bir ilgi odağı haline gelen iki boyutlu malzemeler de bu nano malzemeler içinde yer almaktadır (Ge vd., 2020). Şekil 1.1’de gösterildiği üzere günümüzde sentezlenen ve sentezlenmesi hedeflenen iki boyutlu malzemeler genelde grafen, geçiş metal dikalkojenleri (TMDCs), fosforen (BP), h-bor nitrür (h-BN), Mxenes vb. gibi iki boyutlu kristallerdir (Azadmanjiri vd., 2016). Bu malzemelerden grafen iletken, BP ve TMDC yarıiletken, h-BN yalıtkan özellikler göstermekte olup iki boyutlu malzeme ailesinde en çok çalışılan malzemelerdir.



Şekil 1.1. İki boyutlu nano yapıların şematik gösterimi (Hua Zhang, 2015).

1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57-71	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89-103	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og
57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu			
89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr			

Boyutların küçülüp nano boyuta inmesiyle hayatımıza giren nanoteknolojinin en bilindik malzemelerinden birisi olan grafen, karbon atomlarının iki boyutta bal peteği şeklinde bir araya gelmesiyle meydana gelen formudur ve grafitik malzemelerin temel yapı taşı oluşturmaktadır.

1.1. Grafenin Yapısı ve Özellikleri

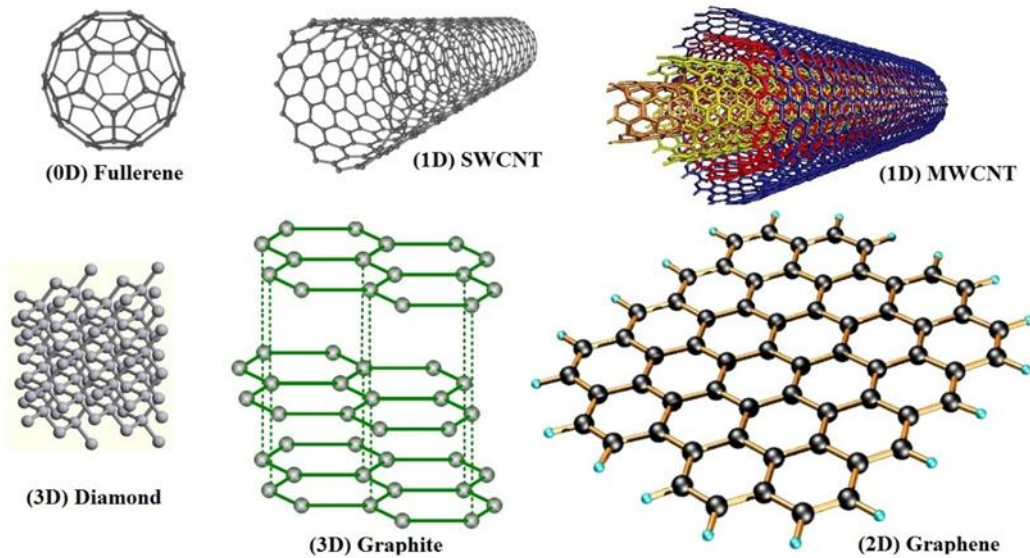
1.1.1. Grafen yapısı

Grafen ile ilgili ilk çalışmalar 1947 yılında Wallace tarafından yapılmış olup "tek tabakalı yapı" olarak ifade edilmiştir. Daha sonra 2004 yılında Geim ve Novoselov tarafından sentezlenen grafen üstün özelliklere sahip olmasından dolayı ilgi odağı haline gelmiştir. Karbonun yeni bir formu olan grafen çeşitli uygulamalar için düşünülmeye başlanmıştır. Grafen, sp^2 -bağlı karbon atomlarının iki boyutlu (2D) balpeteği örgüsünde sıkı paketlenmesi ile bir atom kalınlığındaki tabakasına verilen isimdir ve diğer bütün boyutlu grafitli malzemeler için temel bir yapı taşıdır. Grafen yapısında iki karbon atomu arası mesafe 1.4 Å'dur (Geim & Novoselov, 2007). Ayrıca gelecek nesil elektronik materyallerde kullanılmak için oldukça dikkat çekici bir malzemedir. Grafen, 0D (sıfır boyutlu) fullenere (her molekülü tamamen karbondan meydana gelmiş içi boş küre, elipsoid veya tüp), 1D (bir boyutlu) nanotüp şeklinde yuvarlanmış veya 3D (üç boyutlu) grafit şeklinde yığılmış olabilir. Şekil 1.3'te de karbon yapılarının farklı formlardaki görünüşleri mevcuttur.

Teorik olarak grafen 2001'den beri çalışılmakta ve karbon tabanlı çeşitli materyallerin özelliklerini tanımlamada kullanılmaktadır (J. H. Chen vd., 2008; Geim & Novoselov, 2007). Yapısal olarak grafen tek-tabaka, çift-tabaka ve az-tabaka (3'ten 10 tabakaya kadar) olabilir. Çift ve az-tabakalı grafende karbon atomları hegzagonal, Bernal (Karbon atomların bir tabakada hegzagonal yapı meydana getirmek için atomların yarısının doğrudan bir tabakanın altında ve üstünde diğer yarısının ilk tabakanın üstündeki boşluklarda olacak şekilde istiflenmesi) veya rombohedral olarak yığılabirirler. Grafen, hibride olmuş sp^2 bağlarına sahiptir. Düzlemde üç σ bağ/atom vardır ve π orbitalleri düzleme diktir. Güçlü σ bağları hegzagonal yapının omurgasını oluşturur. Düzlem dışı π bağları diğer grafen tabakaları ile etkileşimi kontrol eder (Hass vd., 2008).

Grafenin balistik taşıma, kimyasal kararlılığı, yüksek ısısal iletkenliği, optik iletimi ve nanometre ölçeğinde süper su geçirmez özellikleri vardır (Kuzmenko vd., 2008). Bununla birlikte grafenin alışlagelmişin dışında elektronik özellikleri de vardır. Grafenlerde yük taşıyıcılarının kütlesiz Dirac Fermionları gibi davranması (Novoselov vd., 2004) ve ampipolar alan etkisi (Yuanbo Zhang, Tan, vd., 2005), oda sıcaklığı Kuantum Hall etkisi (Pisana vd., 2007) ve Born-Oppenheimer yaklaşımının bozulması (Peter Blake vd., 2008) gibi yeni etkiler gözlenmiştir. Grafenin üstün elektriksel özellikleri, balistik transistör, alan yayıcı, tümleşik devrelerin bileşenleri, saydam

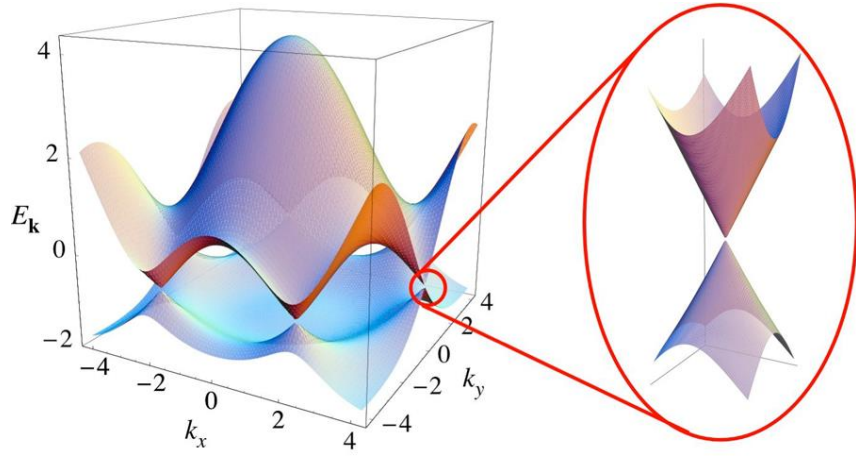
iletken elektrotlar ve sensörler gibi gelecekteki elektronik uygulamalar için oldukça dikkat çekicidir. Grafen yüksek elektron (veya hol) mobilitesine ve düşük Johnson gürültüsüne sahiptir. (Elektronik gürültü, dengedeki bir elektriksel iletken içindeki yük taşıyıcılarının uygulanan gerilimden bağımsız olarak ısısal olarak uyarılması ile meydana gelir.) Bu özellikler grafenin alan etkili transistör (FET) içinde kanal olarak kullanılmasına izin verir. Düşük gürültü ve çok iyi elektriksel özelliğin birleşimi grafeni harika bir sensör yapar. Grafenin 2D yapısı, absorbe edilen moleküllerin tespit edilmesinde oldukça faydalıdır. Yüksek elektriksel iletkenliği ve yüksek optik saydamlığı da grafeni, dokunmatik ekranlar, LCD ekranlar, organik fotovoltaik hücreler, LED'lerde gerekli olan saydam iletken elektrot için iyi bir aday yapar (Bonaccorso vd., 2010; Geim & Novoselov, 2007). Tek atom kalınlığında olduğu halde sağlamlığı en iyi bilinen çelikten bile 200 kat daha fazladır ve oldukça esnektir (Yuan vd., 2014). Tek tabakalı formunun bakırdan daha yüksek bir elektriksel iletkenliğe ve ~5000 W/mK'lık ısı iletkenliğine sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu özelliklerinin yanı sıra yasak bant aralığının olmayışı, yüksek saydamlığının ve esnekliğinin olması da kullanma ve araştırma düşüncesini daha cazip kılmaktadır. Grafenin çok yaygın olarak kullanıldığı alanlara polimer destekleri, kompozit malzemeler, gaz sensörler, biyolojik sensörler, alan etkili transistörler, hidrojen depolama aygıtları, şeffaf dokunmatik ekranlar, güneş hücreleri, ışık panelleri ve lityum iyon bataryaları gibi örnekler verilebilir (Yuan vd., 2014).



Şekil 1.3. Elmas, grafen, grafit, karbon nano tüp (CNT) ve fullerene yapılar.

1.1.2. Grafenin elektronik özellikleri

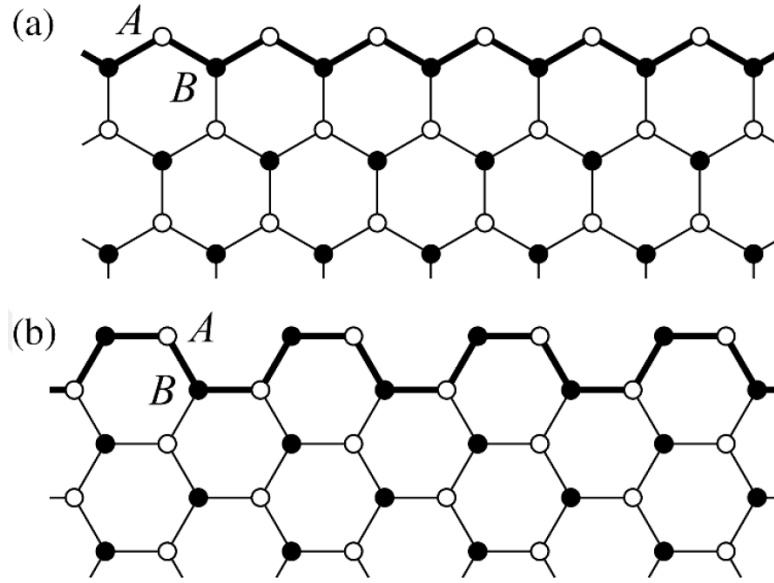
1947 yılında Wallace, grafenin teorik açıdan sıfır bant aralığına sahip olmasından dolayı mükemmele yakın elektriksel iletkenliğe sahip olduğunu rapor etmiştir (Wallace, 1947). Grafenin kalitesini iki kutuplu elektrik alan etkisindeki davranışı açıkça belirler. Öyle ki, yük taşıyıcıları 10^{13} cm^{-2} kadar yüksek n konsantrasyonlardaki elektronlar ve boşluklar (hole) arasında sürekli olarak ayarlanabilir ve mobilitesi μ , $15000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 'yi aşabilir (Novoselov vd., 2004; Yuanbo Zhang, Tan, vd., 2005). Dahası, gözlemlenen mobilite zayıf bir şekilde T sıcaklığına bağlıdır, bu da 300 K'de yani oda sıcaklığında μ 'nin safsızlık saçılmasıyla sınırlı olduğu anlamına gelmektedir. Bundan dolayı mobilite $\sim 100000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 'ye kadar ulaşabilmektedir. Bazı yarı iletkenler (InSb), oda sıcaklığında $77000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ değerinde mobilite sergilemektedir ancak bu değerler saf yarı iletkenler için geçerli olup katkılı yarı iletkenleri kapsamamaktadır. Grafende μ , hem elektriksel hem de kimyasal olarak katkılı aygıtlardaki (Schedin vd., 2007a) yüksek n konsantrasyonlarında bile ($>10^{12} \text{ cm}^{-2}$) yüksek kalmaya devam eder, bu da mikrometre ölçeğinde balistik taşımaya dönüşür (300 K'de $0.3 \text{ }\mu\text{m}$). Grafendeki yük taşıyıcıları, grafeni çekici kılan kendine özgü bir diğer özelliktir. Yoğun madde fiziğinde, Schrödinger denklemi genellikle malzemelerin elektronik özelliklerini tanımlamak için kullanılır ancak bu durum grafen için geçerli değildir. Yük taşıyıcıları göreceli parçacıkları taklit eder ve Schrödinger denklemi yerine Dirac denkleminde başlayarak daha kolay ve doğal olarak tanımlanır. Karbon atomları etrafında hareket eden elektronlar hakkında özellikle göreceli bir şey olmamasına rağmen, grafenin petek örgüsünün periyodik potansiyeli ile etkileşimleri, düşük E enerjilerinde $V_F \approx 10^6 \text{ m/s}$ etkin ışık hızı, (2+1)-boyutlu Dirac denklemi ile tanımlanan yeni parçacığımsı (quasiparticle) oluşumuna yol açar. Kütlesiz Dirac fermiyonları olarak adlandırılan bu parçacığımsılar, durgun kütlelerini m_0 yitirmiş elektronlar veya e^- elektron yüklü nötrinolar olarak görülebilir.



Şekil 1.4. Grafenin elektronik bant yapısının momentum uzayındaki gösterimi (Castro Neto vd., 2009).

Şekil 1.4'te grafenin I. Brillouin Bölgesi (I.B.B) içindeki valans ve iletim bantları huniye benzetilmiştir. Üst koni iletim, alt koni valans bandı temsil etmektedir. Wallace'ın hesapladığı π valans ve π^* iletim bantları nötr veya Dirac noktası diye adlandırılan altı noktada birbirleri ile temas etmektedir (Castro Neto vd., 2009). Dirac noktalarında hem deşiklerin hem de elektronların sayısı eşit olmasına rağmen taşıyıcıların yükleri zıt olması, bu noktalar yüksüz olmasına sebep olur. Bundan dolayı bu noktalarda iletim minimumdur (Abergel vd., 2010). Enerjinin dağılım ilişkisi grafende Dirac noktalarının yakın bölgelerinde lineerdir. Bu özellik grafene oldukça yüksek mobilite kazandırmaktadır (Krauss vd., 2010).

Diğer bir önemli özellikte grafen ve grafenin yapısı üzerindeki kenar yapılarıdır. Her malzeme olduğu gibi ideal bir grafen sonlu olduğundan dolayı, grafenin elektronik özellikleri üzerinde kenar yapıları oldukça etkili olmaktadır (Castro Neto vd., 2009). Şekil 1.5'te gösterildiği gibi olası iki kenar türü olan zikzak (Şekil 1.5(a)) ve koltuk-tipi (Şekil 1.5(b)) gösterilmektedir (Castro Neto vd., 2009; G. Yang vd., 2018).



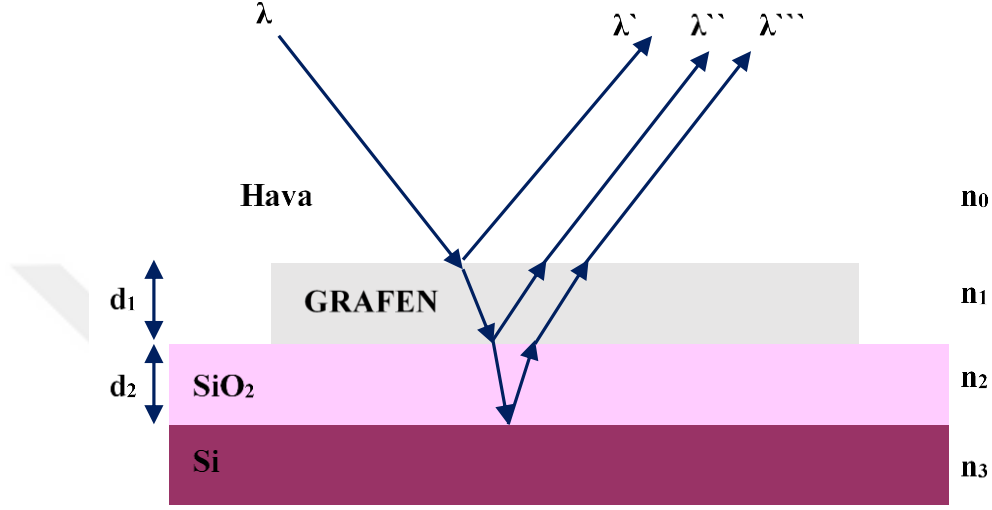
Şekil 1.5. Grafen tanecik kenarların (a) zikzak ve (b) koltuk tipinin görünümü.

1.1.3. Grafenin optik özellikleri

Siyah veya gümüşü renklerde olan grafit kristali tek tabakaya indirildiğinde yani grafen haline getirildiğinde oldukça şeffaf hale gelir. Bu özellik grafenin mükemmel iletkenliği ile birleştiğinde, saydam iletken oksit (TCO) yerine güçlü bir aday haline gelmektedir. Aslında, görünür aralıkta, ince grafen filmler, film kalınlığıyla doğrusal olarak azalan bir şeffaflığa sahiptir. 2 nm kalınlığında filmler için, geçirgenlik % 95'ten yüksektir ve 10 nm kalınlığında filmler için % 70'in üzerinde kalır (Peter Blake vd., 2008; X. Wang vd., 2008). Dahası, optik spektrum 500 ve 3000 nm arasında oldukça düzdür ve baskın absorpsiyon 400 nm'nin altındadır (Hernandez vd., 2008). Ancak literatürde ideal grafen kalınlığı 3.4 Å olarak tespit edilmiştir (Z. H. Ni vd., 2007). Grafenin bu kalınlık değeri optik mikroskopta görülmesi imkânsız gibi görünmektedir ancak grafen tabakalarının görülebildiğine dair çalışmalar yapılmıştır. Singapur Üniversitesinden G. Teo ve ark. 2008 yılında yaptıkları çalışmalarıyla grafenin görülebilirliğinin olduğunu hem deneysel hem de teorik olarak kanıtlamışlardır. Yaptıkları çalışmalarda farklı kalınlıkta dielektrik özelliğe sahip altlıkların üzerinde tek tabaka grafenin görünür halde olduğunu göstermişlerdir (Teo vd., 2008).

Şaşırtıcı bir şekilde, geçirgenliğin grafen filmlerin kalınlığına makroskobik doğrusal bağımlılığı, grafenin iki boyutlu boşluksuz elektronik yapısı ile yakından ilişkilidir. Bir ve iki tabakalı grafenin alttaşı etkisi ortadan kaldırıldığında, ölçülen beyaz ışık soğurumu, ihmal edilebilir bir yansıma ($< 0.1\%$) ile sırasıyla % 2.3 ve % 4.6'dır

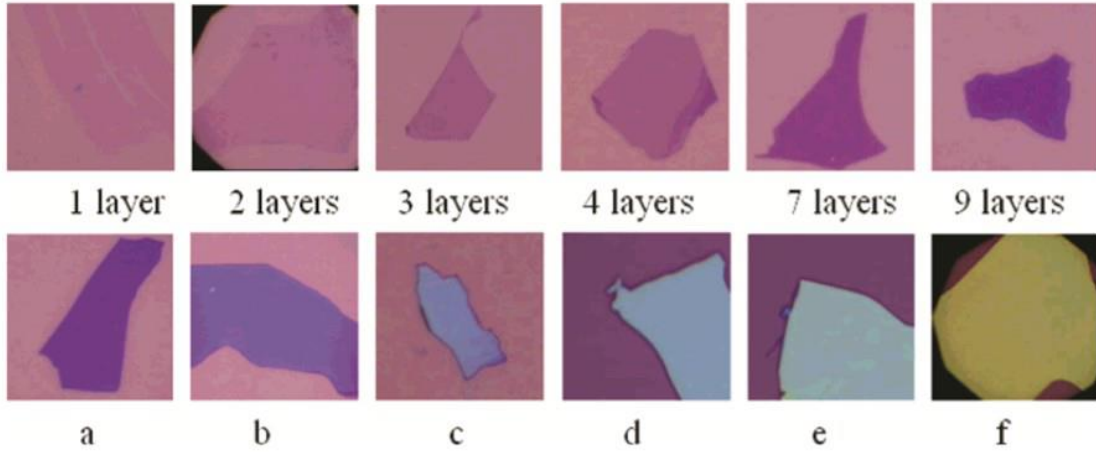
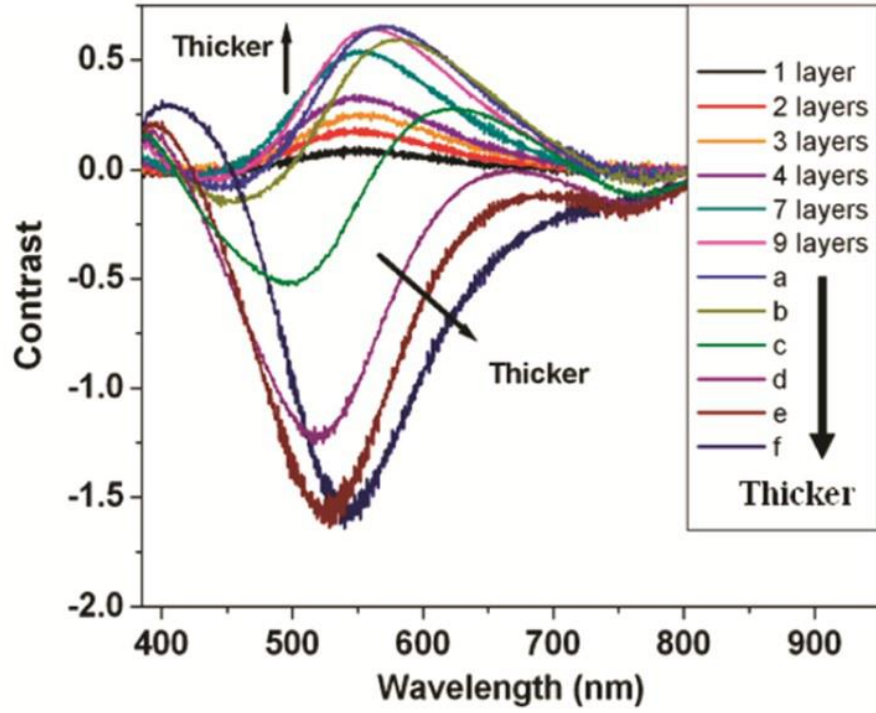
(Nair vd., 2008). Kesin doğrusallık beş tek tabakaya kadar gösterilmiştir ve soğurmanın spektral varyasyonu, makroskobik ince filmler için gözlemlenenlerle eşleşmektedir. Grafenin saydamlığı yalnızca, kuantum elektrodinamik fenomeni ile ilişkili olan ışık ve göreceli elektronlar arasındaki eşleşmeyi tanımlayan ince yapı sabitine $\alpha = \frac{2\pi e^2}{hc} = \frac{1}{137}$, ye (h: planck sabiti, c: ışık hızı ve e: elektronun yükü) bağlıdır.



Şekil 1.6. Işığın Si/SiO2 alttaşı üzerindeki grafen tabakasından yansıması (Manukyan, 2010).

Grafenin kendine özgü bal peteği yapısı ve yüksek ışık geçirgenliğinden dolayı tek tabaka grafenin ışık geçirgenliği %97,7 olduğu tespit edilmiştir. Grafen yüzeyine gelen beyaz ışığın %2,3'ü bir tek tabaka grafen tarafından soğrulur. Tek karbon atomu kalınlığındaki grafen göz önüne alındığında bu soğurma değeri oldukça dikkat çekicidir (P. Blake vd., 2007; Teo vd., 2008). Şekil 1.6'da ışığın Si/SiO2 alttaşı üzerindeki grafen tabakasından yansıması gösterilmektedir (P. Blake vd., 2007).

Işığın soğrulması grafendeki tabaka sayısı ile doğru orantılıdır ve Şekil 1.7'de grafenin farklı tabaka sayılarına ait optik görüntüsü gösterilmiştir.



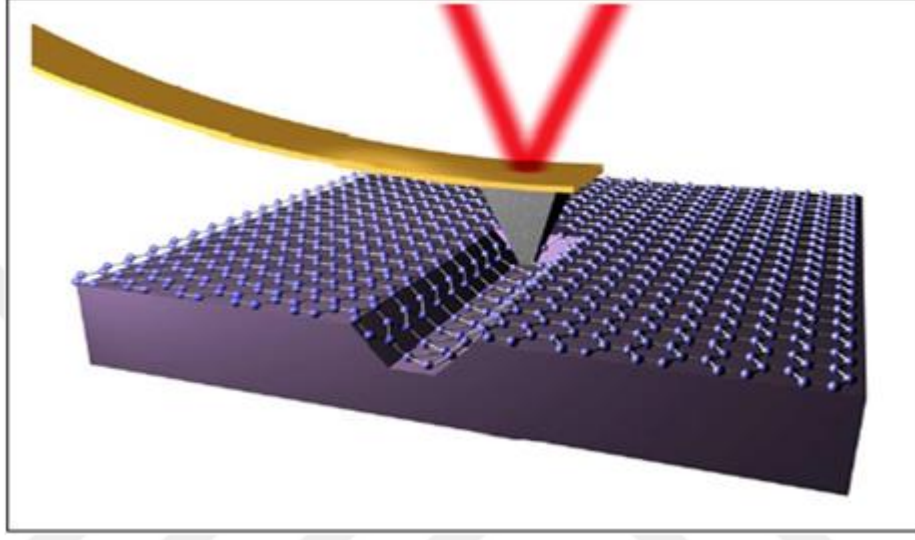
Şekil 1.7. Farklı tabaka sayılarına sahip grafenin optik görüntüleri (P. Blake vd., 2007).

1.1.4. Grafenin mekanik özellikleri

Grafende karbon-karbon bağları arasında güçlü kovalent bağlar olduğundan dolayı grafen tabakaları olağanüstü mekanik özelliklere sahiptir (Y. Zhu vd., 2010). Ancak grafenin mekanik özelliklerini belirlemek klasik mekanik testler ile mümkün değildir. Malzemelerin mekanik özellikleri belirlemek için iki parametre gereklidir. Bunlardan biri elastik modülü diğeri ise kopma gerilmesidir.

Grafit, grafen tabakalarının üst üste yığılmış olmasından bu tabakalar arasında zayıf Van der Waals etkileşimi bulunmaktadır. Bu yüzden grafit yapısına küçük bir kuvvet uygulandığında grafen tabakalarının birbirini üzerinden kayması sonucu grafit yapısı bozulur (T. Yu vd., 2008; Y. Zhu vd., 2010). Tek tabakalı grafenlerin

üretilmesinin ardından yapılan çalışmalarda Şekil 1.8’de gösterildiği gibi Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ile mekanik özelliklerin belirlenmesi çalışmaları başlamıştır(Y. Zhu vd., 2010). Yapılan bu çalışmalarda grafen yapısının kopmaya karşı %25 esneyebildiği, elastik modülünün 1 TPa ve gerçek gerilmesi ise 130 GPa olarak bilinmektedir. Grafenin mekanik özelliklerinin belirlenmesi için Atomik Kuvvet Mikroskobu ile yapılan işlemler şekilde verilmektedir (Marcano vd., 2010).

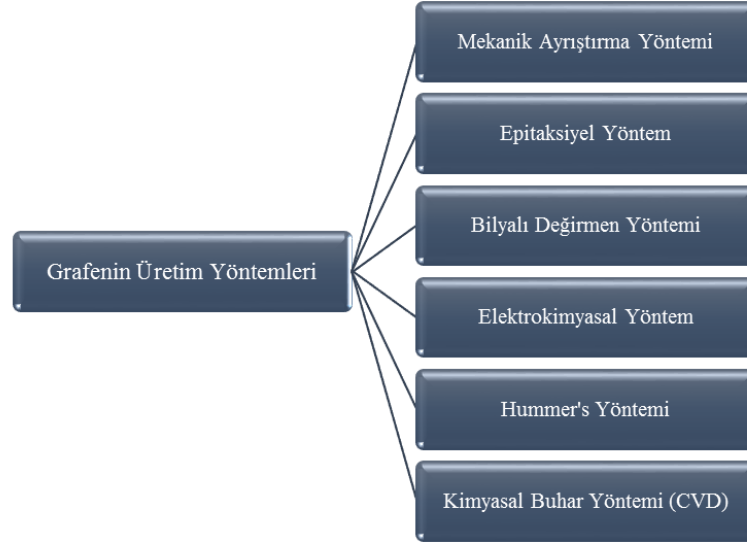


Şekil 1.8. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ile grafenin mekanik özelliklerinin belirlenmesi (Marcano vd., 2010).

Grafenin epoksi, karboksil ve hidroksil grupları içeren formu olan grafen oksitin mekanik özelliklerinin belirlenmesinde de atomik kuvvet mikroskobu kullanılmaktadır (Marcano vd., 2010; Y. Zhu vd., 2010). Yapılan çalışmalar sonucunda iki ve üç tabakaya sahip grafen oksitin elastik modülü sırasıyla yaklaşık 223,9 GPa ve 229 GPa olarak belirlenmiştir (Peng & Ahuja, 2008; Y. Zhu vd., 2010).

1.2. Grafenin Üretim Yöntemleri

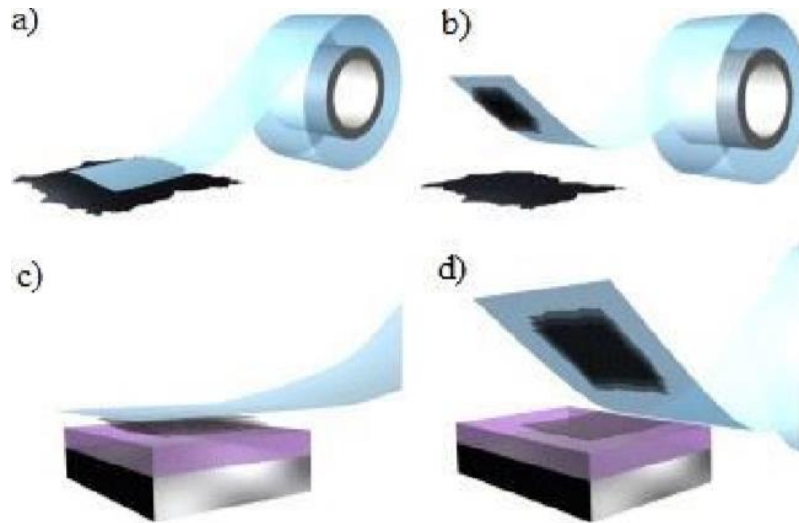
2004 yılından itibaren kimya, fizik ve malzeme alanlarında çalışan araştırmacılar farklı yöntemlerle grafen üretiminde yoğun olarak çalışmışlardır. Son 15 yıldır temelde 6 farklı yöntemle grafen üretimi sağlanmaktadır. Grafen üretimi mekanik ayrıştırma, epitaksiyel büyütme, bilyalı değirmen yöntemi, elektrokimyasal yöntem, Hummers yöntemi ve kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemleri ile yapılabilmektedir (Şekil 1.9).



Şekil 1.9. Grafen üretim yöntemleri.

1.2.1. Mekanik ayırıştırma yöntemi

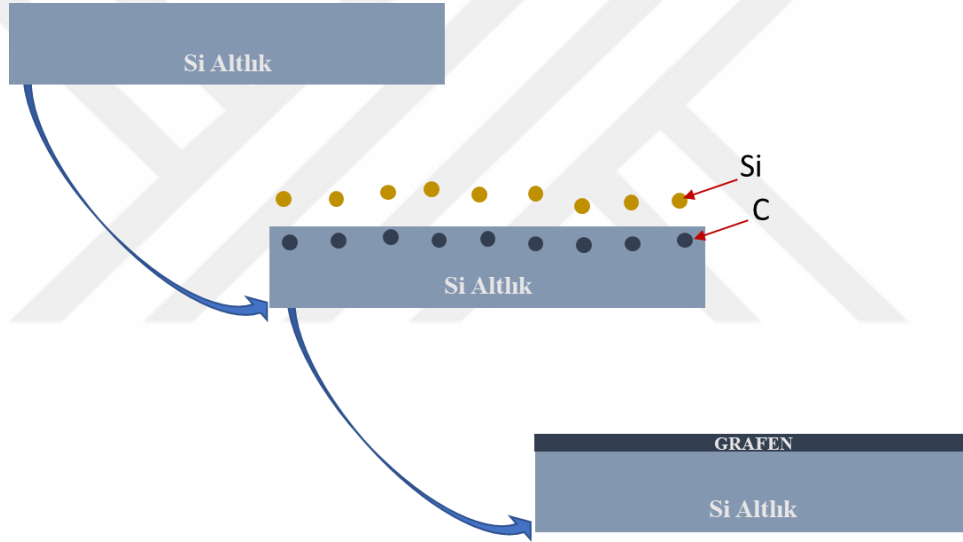
Geim ve Novoselov isimli Rus araştırmacılar, 2004 yılında Manchester’da Şekil 1.10’da gösterildiği gibi yapışkan bir bandın yüksek biçimde yönlendirilmiş pirolitik grafit yüzeyine birden fazla tekrarlanarak yapıştırma-çekme yöntemi ile birkaç atom kalınlığında grafit tabakasından oluşan grafeni tutmayı başarmışlardır (Peng & Ahuja, 2008). Daha sonraki uygulamalarda kullanılması için elde edilen grafenleri SiO_2/Si altaşlara aktarmışlardır. Bu yöntem ile geniş yüzeyli, yapısındaki kusurları az olan, birkaç atom kalınlığında grafen tabakaları üretilebilmektedir. Bu yöntemin göze çarpan en büyük dezavantajı kontrollü bir şekilde büyük miktarlarda grafen üretimine izin vermemesidir (Peng & Ahuja, 2008).



Şekil 1.10. Mekanik ayırıştırma yönteminin şematik gösterimi (Novoselov & Castro Neto, 2012).

1.2.2. Epitaksiyel büyüme yöntemi

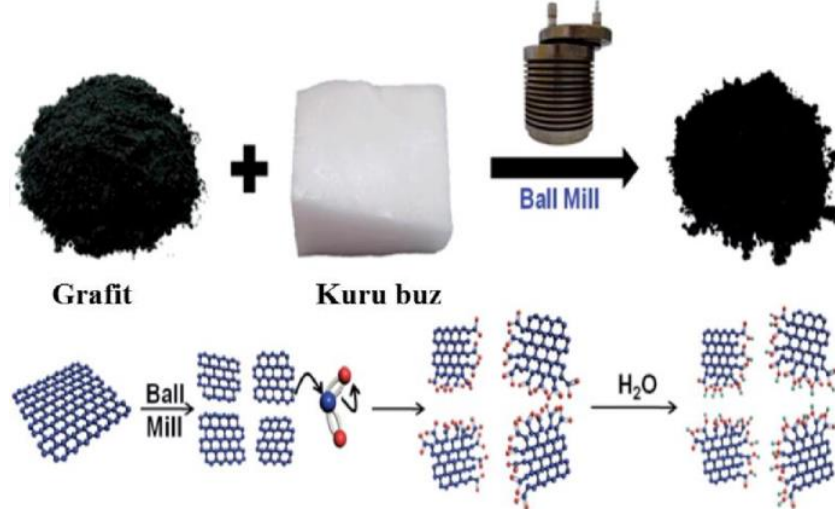
Grafen üretim yöntemlerinden biri olan epitaksiyel büyüme yönteminde ilk olarak tek kristal SiC yapısı metal alttaşlar üzerinde büyütülür. Grafen, SiC kristalinin hem karbon yönünden hem de silisyum yönünde zengin her iki yüzeyinde de epitaksiyel olarak büyütülebilmektedir (Gaskill vd., 2019). Şekil 1.11’de gösterildiği gibi bu yöntemde, metal alttaş yüzeyinde SiC tek kristali yüksek sıcaklığa kadar ısıtılır ve Si atomlarının geride C atomlarını bırakarak yüzeyden kopması sağlanır. Geride kalan C atomları altıgen formda bir araya gelerek grafen yapısını oluşturur. Bu yöntemdeki işlemler yüksek sıcaklıkta yapıldığı için reaksiyon kontrolünün zorlaşması ve bu esnada oluşabilecek kusurların kontrolsüz olması nedeniyle yüksek kalitede grafen üretimi sağlanamamaktadır (Gaskill vd., 2019; Manuel & Soler, y.y.).



Şekil 1.11. Epitaksiyel büyüme yönteminin şematik gösterimi.

1.2.3. Bilyeli değirmen yöntemi

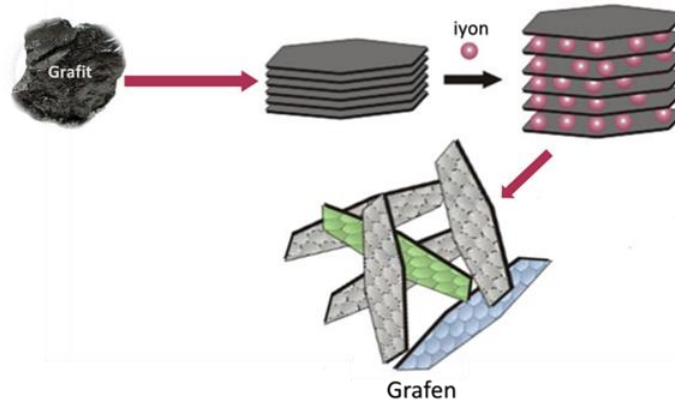
Şekil 1.12’de gösterildiği gibi bilyeli değirmen yönteminde, bilyeli değirmen cihazı kendi eksenini etrafında ve yatay bir ekseninde dönen içi boş silindirik bir cihazdır. Grafen sentezinde, bilyeli değirmen cihazına toz grafit ve kuru buz doldurularak öğütme işlemi gerçekleştirilir (Haiping Zhang vd., 2016). Öğütme işlemi gerçekleştirildikten sonra elde edilen grafit-grafen karışımı uygun bir çözücü içerisinde alınarak grafitin çöktürülmesiyle grafen elde edilmektedir (Jeon vd., 2012).



Şekil 1.12. Bilyalı değirmen yönteminin şematik gösterimi (Haiping Zhang vd., 2016).

1.2.4. Elektrokimyasal yöntem

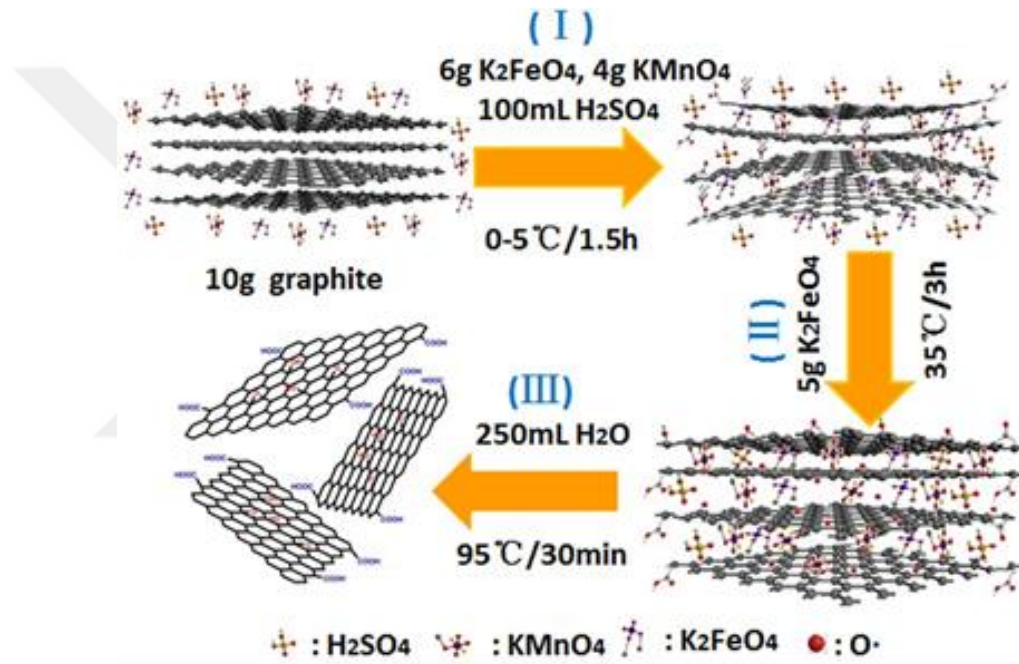
Sentez aşamasında zararlı kimyasallar kullanılmadığından çevreci ve düşük maliyetli bu yöntemde temel iki alt yöntem bulunmaktadır: Birincisinde iki elektrotlu hücrede anot olarak grafit kullanılmasıdır. İşlem sırasında yükseltgenme ve ayrışma sonucunda grafen oksit (GO) elde edilmektedir. Diğerinde ise, üç elektrotlu hücrede elektrokimyasal teknikle katılama ve sonrasında ayrışma olmak üzere iki aşamada gerçekleşmektedir. Katılama sürecinde; öncelikle oksidasyon potansiyelinde çeşitli iyonların grafen tabakaları arasına girmesi sağlanır ve ardından ayrıştırma işlemine geçilerek, indirgenme potansiyelinde grafit tabakaların arasına girmiş moleküllerin tabakaları ayırması ile grafen sentezini gerçekleştirmektedir ve Şekil 1.13'te üretim şeması gösterilmektedir. (F. Liu vd., 2019; N. Liu vd., 2008).



Şekil 1.13. Elektrokimyasal yönteminin şematik gösterimi.

1.2.5. Hummers yöntemi

Grafitin yapısındaki karbon atomları, iki boyutta geniş ve yassı olarak üst üste yığılmış formdadır. İki boyutlu düzlem içinde karbon atomlarının birbirleriyle yaptığı bağlar çok kuvvetli olmasına rağmen düzlemler arasındaki bağ kuvvetleri zayıftır. Geniş yüzey alanlarına sahip grafit tozlarının kuvvetli oksidasyonlarla ve derişik asit çözeltileri ile ekzotermik reaksiyonları içeren Şekil 1.14'te de gösterilen Hummers yönteminde bir takım modifiye işlemler sayesinde GO elde edilir. Elde edilen grafen oksitler kurutularak iki boyutlu grafen oksit kağıtlar elde edilebilmektedir (Marcano vd., 2010; H. Yu vd., 2016).

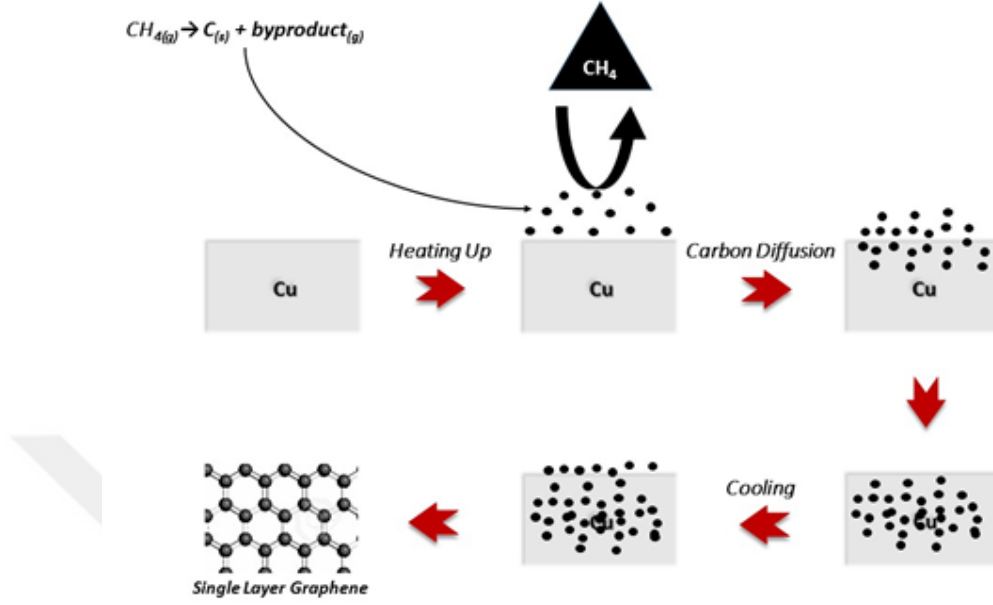


Şekil 1.14. Hummers yönteminin şematik gösterimi (H. Yu vd., 2016).

1.2.6. Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi

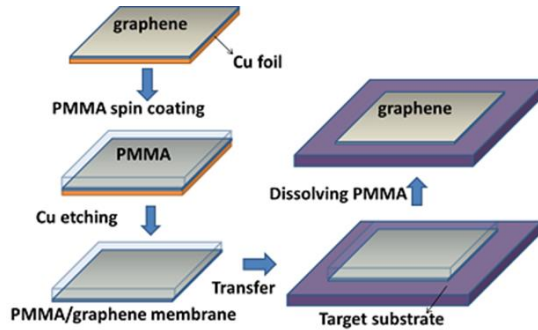
2009 yılında Rouff ve grubu tarafından ortaya atılan büyük ölçekli ve tek tabakalı grafen sentezinde en verimli üretim yöntemi kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemidir(Xuesong Li vd., 2009). Bu yöntemde bakır (Cu) veya nikel (Ni) metal alttaş üzerine grafen büyütülmekte ve elde edilen yapı istenilen yüzeye aktarılmaktadır. Bu yöntemde, alttaşların yerleştirileceği kuvars altlık, CVD fırınında bulunan kuvars tüp içine yerleştirildikten sonra kuvars tüp içindeki basınç 100 mTorr değerine düşürülür. Hidrokarbon (genellikle metan (CH_4)) ve hidrojen (H_2) gazlarının akışında metal alttaş

üzerine 1000 °C’de grafen yapısı oluşmaktadır. (Xuesong Li vd., 2009; Reina vd., 2009). Şekil 1.15’te CVD metodu ile grafen üretiminin şeması detaylı olarak verilmiştir.



Şekil 1.15. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) yönteminin şematik gösterimi.

Metal alttaş üzerinde CVD yöntemi ile biriktirilen karbon atomlarının bir araya gelerek oluşturduğu grafen tabakası Poly(methylmethacrylate) (PMMA) (Ajay Kumar & Huei, 2013) kullanılarak döndürmeli kaplama cihazında kaplandıktan sonra 0.1 M $FeCl_3$ çözeltisi içine bırakılır. Bakır alttaş bu çözelti içinde eridikten sonra grafen/PMMA yapısı istenilen yüzeye aktarılır ve PMMA’nın ortamdan uzaklaştırılması için aseton ile yıkama işlemi yapılır ve son olarak azot (N_2) gazı ile kurutulur. Grafen transfer işleminin şematik gösterimi şekil 1.26’da gösterilmektedir.



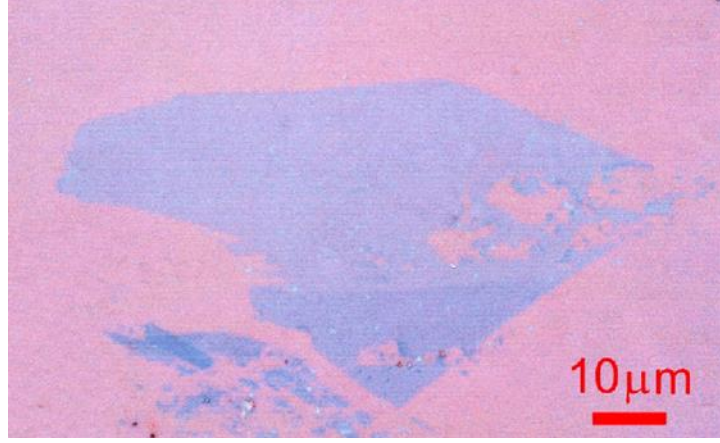
Şekil 1.16. Grafen transfer aşamalarının şematik gösterimi (Ajay Kumar & Huei, 2013).

1.3. Grafen Karakterizasyonu

Tek tabakalı grafen bir karbon atomu kalınlığında olup 0,335 nm' dir. Grafen üretimindeki çevre koşullarından dolayı oluşan aksaklıklar grafenin yapısında kusurların oluşmasına ve istenilen özellikte üretilmemesine sebep olabilir. Çalışılacak alana bağlı olarak üretilen grafenin kalitesini belirlemede optik mikroskop, atomik kuvvet mikroskobu (AFM), geçirimli elektron mikroskobu (TEM), açı çözümülemeli fotoemiyon spektroskopisi (ARPES), Raman Spektroskopisi gibi teknikler kullanılır. Bunlar içinden en belirleyici ve en çok kullanılanı Raman spektroskopisidir (Soldano vd., 2010).

1.3.1. Optik Mikroskop

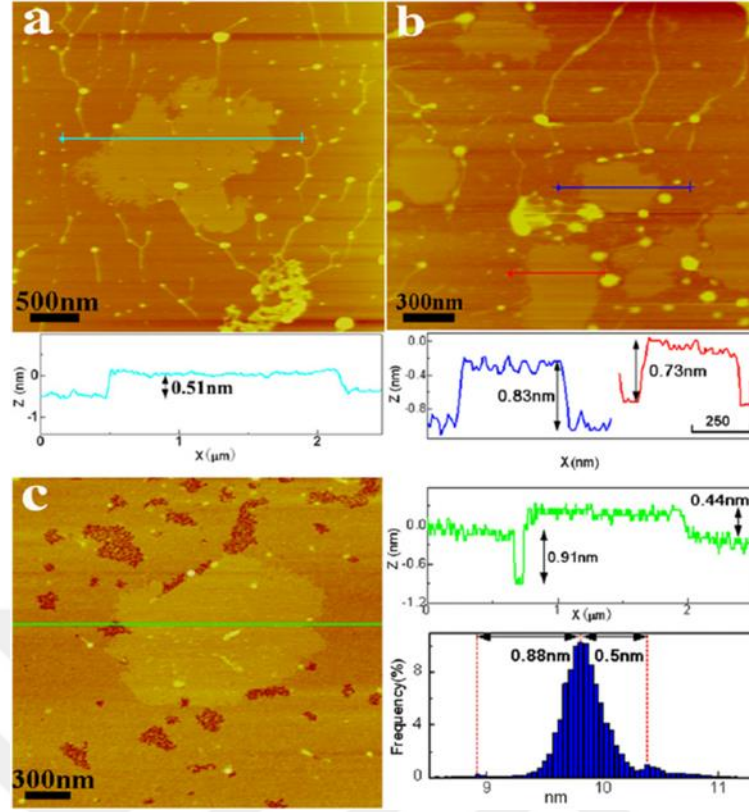
Grafen keşfindeki kilit unsurlardan biri ve günümüzde hala çoğu çalışmada ele alınan, maksimum duyarlılıktaki dalga boyu aralığında karbon atomunun tek tabakasının optik kontrastını en üst düzeye çıkaran uygun bir altlık kullanarak optik mikroskop ile grafen analizi yapılabilir. Yaygın olarak oksit kaplı silisyum levhalar kullanılmaktadır. Grafen, Si üzerindeki SiO₂ tabakasında oluşan Fabry-Perrot boşluğuna küçük bir optik yol oluşturur (P. Blake vd., 2007). SiO₂ kalınlığı 90 veya 300 nm olarak ayalanır ve yansıyan ışık yoğunluğu yaklaşık 550 nm gözlemlenir. Oluşan kısa optik alan sayesinde grafen ile alt tabaka arasındaki kontrast %12' ye kadar çıkabildiği için kolayca görülebilir. Birkaç mikronluk alanlara sahip grafen örneklerinin tanımlanması büyük ölçüde kolaylaştırılmıştır. SiO₂'ye alternatifler de araştırılmıştır ve grafenin mavi ışık (P. Blake vd., 2007) kullanılarak 50 nm'de Si₃N₄ üzerinde, 72 nm' de Al₂O₃/Si (Gao vd., 2008) ve beyaz ışık kullanılarak 90 nm' de polimetil-metakrilat (PMMA) üzerinde görülebilirliği tespit edilmiştir (Akcöltekin vd., 2009; P. Blake vd., 2007). Ayrıca, grafenin optik kontrastı, monokromatik ışık dalga boyunun maksimum kontrastta uygun şekilde ayarlanmasıyla da görüntülenebilmektedir (P. Blake vd., 2007; I. Jung vd., 2007). Altlığın rengine göre grafenin optik kontrastının optimizasyonu da bir dizi görüntü işleme yöntemiyle sağlanabilmektedir. Grafenin optik mikroskop görüntüsüne ilişkin görsel Şekil 1.17'de gösterilmektedir.



Şekil 1.17. Si üzerindeki 300 nm kalınlığındaki SiO₂ tabakası üzerindeki grafenin optik mikroskop görüntüsü (Stubrov vd., 2017).

1.3.2. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

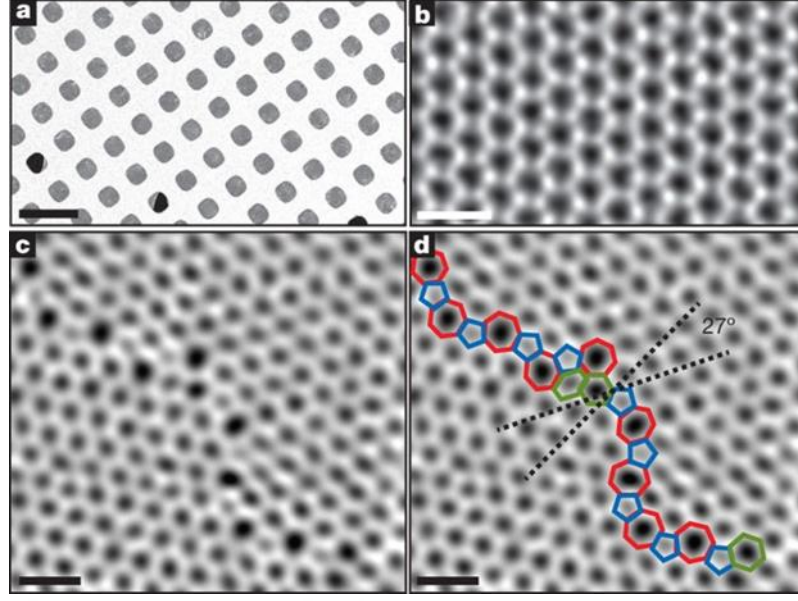
AFM, tek atom kalındaki grafen yapısının optik olarak ilk tanımlanan tekniklerden birisidir. 1 nm pürüzlülüğü olan bir SiO₂ altlığı üzerindeki grafenin tabakası, aralıklı temaslı AFM modunda (Intermittent Contact AFM mode) tipik bir 0,4 nm kalınlık gösterir. Şaşırtıcı bir şekilde, oksitlenmiş yapıdaki tek tabakalı bir grafen tutarlı bir şekilde 0,8-1,2 nm kalınlığında görünmektedir (Novoselov vd., 2005; Yuanbo Zhang, Small, vd., 2005). Tek tabakalı bir grafen tabası bir AFM ucu tarafından manipüle edildiğinde, ortam nemine bağlı olarak AFM tam olarak aynı şekle ve 0,3-0,6 nm yüksekliğinde grafen görüntüsü çıkarır. AFM'nin birincil tanımlama yöntemi olarak kullanılması için yanal tarama boyutunda çok yavaş ve sınırlı olmasına dikkat edilmelidir. Alttaş olarak seçilen malzemenin kalitesi grafenin topolojisinin belirlenmesindeki kalitesinde oldukça önemlidir (Soldano vd., 2010). Tek ve çift tabaka grafen ile büyükçe tek tabaka grafen üzerindeki çift tabakalı grafenin olduğu AFM görüntüsü Şekil 1.18'de gösterilmektedir.



Şekil 1.18. (a) Tek tabaka, (b) çift tabaka ve (c) büyükçe tek tabaka grafen üzerindeki çift tabaka grafene ilişkin AFM görüntüsü ve grafenlerin yükseklik profilleri (Shen vd., 2011).

1.3.3. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)

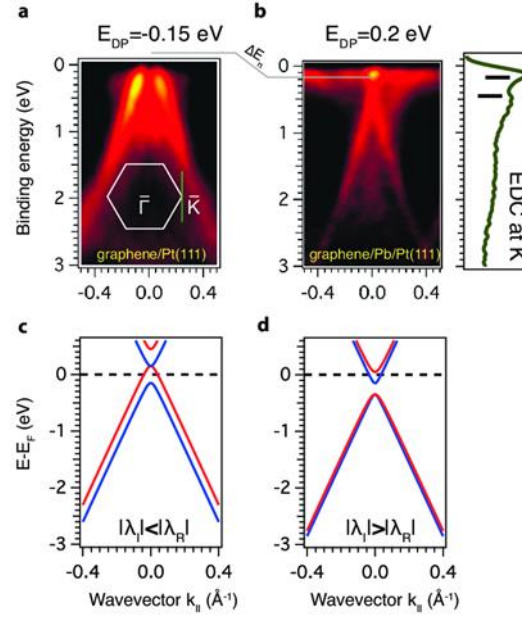
Grafen tabakaların üretiminde kullanılan koloidal yöntemlerin ortaya çıkmasıyla desteksiz grafende görülmesi mümkün bazı görüntüler askıdaki grafen tabakalarının TEM görüntüleri ile atomik ölçekte elde edilmiştir (Hashimoto vd., 2004; J. C. Meyer vd., 2007). Öyle ki elde edilen görüntüler karbon ve hidrojen gibi hafif atomların yüzeye tutunması ile meydana gelen bireysel kusurları gözlemleyebilecek kadar yüksek çözünürlüklü görüntüler (Z. Liu vd., 2009; Jannik C. Meyer vd., 2008), elde edilmiştir ki bu görüntüler tek atom kalınlığında askıdaki grafen tabakasından alınabilmektedir (Jannik C. Meyer vd., 2007). Tek tabaka grafen tabakasının yüksek çözünürlüklü TEM görüntüsü Şekil 1.19’da gösterilmektedir.



Şekil 1.19. Grafen tabakasının yüksek çözünürlüklü TEM görüntüsü (P. Y. Huang vd., 2011).

1.3.4. Açık Çözümlemeli Fotoemisyon Spektroskopisi (ARPES)

ARPES standart bir laboratuvar ölçekli teknik olmamasına rağmen grafendeki ve diğer karbon temelli malzemelerin elektronik yapıları direkt kanıtlar (Damascelli vd., 2003). 10–300 eV enerjili fotonlar alttaşı aydınlatırken fotoelektronlar alttaşı yüzeyinden çıkarılır, enerji bant diyagramı yeniden oluşturulmak için momentum ve enerji 15 meV kadar küçük çözünürlükle analiz edilir (Bostwick vd., 2007; Ohta vd., 2007). Grafen söz konusu olduğunda, Brillouin bölgesi K köşesine yakın göreceli Dirac benzeri doğrusal dağılım ve yük taşıyıcılarının kiralitesi, grafen ara tabakası veya grafenle altlık malzemenin etkileşimleri nedeniyle küçük bant boşluklarının ortaya çıkmasının yanı sıra doğrudan gözlemlenebilmektedir (Ohta vd., 2006; S. Y. Zhou vd., 2006). ARPES spektroskopisine ilişkin görsel Şekil 1.20’de gösterilmektedir.

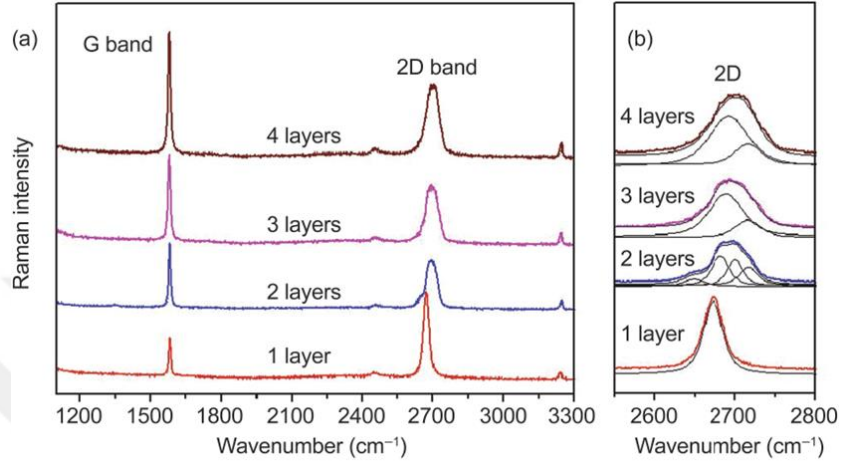


Şekil 1.20. Pt ve Pb/Pt üzerindeki grafenin ARPES spektroskopisi (Klimovskikh vd., 2017).

1.3.5. Raman Spektrometresi (Raman Saçılımı)

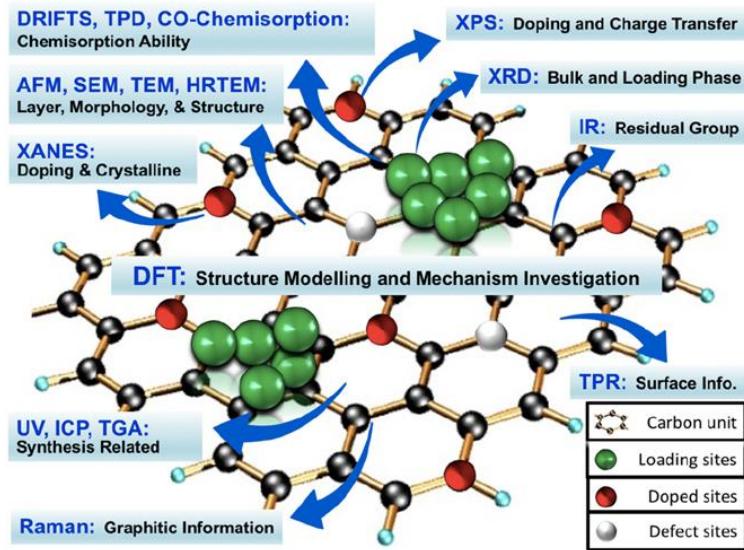
Raman spektroskopisi, elektron-fonon etkileşimlerinin incelendiği hızlı ve tahribatsız bir tekniktir, bu da elektronik ve kristalografik yapılara yüksek bir duyarlılık anlamına gelir. Bu nedenle, karbon materyallerin ve iki boyutlu ince filmlerin yapısal araştırmalarına kapsamlı bir şekilde uygulanmıştır (Dresselhaus vd., 2002; Malard vd., 2009). Raman spektroskopisi, özellikle yaklaşık 1350 cm^{-1} (D piki), 1580 cm^{-1} (G piki) ve 2700 cm^{-1} (A. C. Ferrari vd., 2006)'de gözlenen 3 ana pik ile grafen numunesinin özelliklerini belirlemek için etkili bir analizdir. G-bandı, hem halkalarda hem de zincirlerdeki tüm sp^2 atom çiftlerinin bağ gerilmesi yoluyla oluşturulur (Brillouin bölgesi merkezinde E_{2g} fononu). D-bandı, halkalardaki sp^2 atomlarının nefes alma modları (breathing mode, grafen tabakaları arası etkileşim) ile orantılıdır ve sp^2 atomlarının düzlem dışı titreşiminden kaynaklandığı gibi materyal kusurları (sp^3 karbonları) hakkında da fikir verir (A. C. Ferrari & Robertson, 2001; Thomsen & Reich, 2000). Son olarak 2D-bant, 2-fonon emisyonlu çift rezonanslı Raman saçılmasıyla ortaya çıkar (Basko vd., 2009; A. C. Ferrari vd., 2006). Tipik olarak, tek tabakalı grafen, 2D pikinin tek bir Lorentzian eğri ile başarılı bir şekilde uydurulmasıyla karakterize edilir (Bunch vd., 2007; A. C. Ferrari vd., 2006; Malard vd., 2009). Çift tabakalı grafen için, 2D piki dört Lorentzian (2D_{1B} , 2D_{1A} , 2D_{2A} , 2D_{2B}) piki ile ifade edilir ve daha fazla grafen tabakası için uydurulan pik grafitte ait olan D_1 ve D_2 piklerine dönüşmeye başlar (A. C. Ferrari vd., 2006; Andrea C. Ferrari, 2007; Graf vd., 2007). Bunlardan 2D_{1A} ve

2D_{2A}, diğer ikisinden daha yüksek bağıl yoğunluklara sahiptir. Tabaka sayısı arttıkça, düşük frekanslı 2D₁ pikinin yoğunluğunda önemli bir azalma meydana gelir. İdeal bir tek tabaka grafenin Raman spektrumunda 2D pikinin şiddeti G pikinin şiddetinin 2 veya 4 katı olmalı ve D piki gözlemlenmemelidir (A. C. Ferrari vd., 2006; Tang vd., 2010). Farklı tabaka sayılarına sahip grafenin Raman spektrumu Şekil 1.21’de gösterilmiştir.



Şekil 1.21. (a) Farklı tabaka sayılarına sahip grafenin Raman spektrumları. **(b)** 2D pikinin tabaka sayısına bağlı olarak ters evrişim ile alt piklere ayrılması (Z. Ni vd., 2008).

Bu tekniklerin haricinde yapılan çalışmanın hedefine uygun olarak başka karakterizasyon teknikleri de mevcuttur. Bu teknikler Şekil 1.22’de özetlenerek gösterilmiştir.



Şekil 1.22. Grafen tabanlı malzemelerin karakterizasyon tekniklerinin şematik diyagramı (M. Hu vd., 2017).

1.4. Grafen Katkılama ve Dekorasyon Çalışmaları

Grafenin yüksek elektriksel iletkenliği, optik geçirgenliği ve yüksek mekanik dayanımı ile başta opto-elektronik olmak üzere pek çok alanda uygulaması bulunmaktadır. Grafenin sahip olduğu sıfır yasak bant aralığı bazı uygulamalarda avantaj sağlarken özellikle elektronik uygulamalarındaki anahtarlama etkilerini kullanmada dezavantaj sağlamaktadır. Grafenin sahip olduğu sıfır yasak bant aralığını genişletmek/kaydırmak için farklı atomlarla katkılama yapılması konusunda pek çok çalışma mevcuttur. Grafenin morfolojisinin kontrolü dışında, kimyasal katkılama işlemi ki katkılama işleminin karbon nanotüplerde (CNT'ler) etkili olduğu kanıtlanmıştır, grafene uyarlanmaya çalışılmıştır (Derycke vd., 2002; Gong vd., 2009; Shuangyin Wang vd., 2008, 2010; C. Zhou vd., 2000). Genellikle, grafeni kimyasal olarak katkılamının iki yolu vardır: Birincisi gazın (Schedin vd., 2007a), metalin (Giovannetti vd., 2008) veya organik moleküllerin (W. Chen vd., 2007) grafen yüzeyine adsorpsiyonu ve ikinci olarak azot, bor gibi hetero-atomları grafenin karbon kafesine yerleştirmektedir. Bu yöntemlerin her ikisi de grafenin elektronik özelliklerini değiştirebilir. Katkılama işlemi genelde Al, Ag, Au, B, Cu ve Pt gibi elementlerle kimyasal olarak elde edilen ve nano boyutlu grafen oksitlere (GO) daha kolay yapılabilir (Ahmad vd., 2018; Sherlala vd., 2018; Shengfan Wang vd., 2018). Bunla birlikte kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi ile büyütülen grafenlerde ise katkılama işlemi grafen oksitlerdeki kadar kolay olmamaktadır. Grafeni oluşturan karbon atomları yatay ekseninde üçer bağ yaparak balpeteği yapısını meydana getirmektedir. Düşey ekseninde ise zayıf van der Waals etkileşimi yapabilmektedir. Dolayısıyla katkılama işlemi atomik yerdeğiştirmeden ziyade van der Waals etkileşimi ile yüzeye atom/molekül yerleştirme işlemi olarak karşılık bulmaktadır. Bu işlem dekorasyon olarak da isimlendirilmektedir. CVD ile üretilmiş tek/çift tabaka grafenlerin farklı atom ve moleküllerle dekore edilmesine ilişkin literatürde çok fazla çalışma bulunmamaktadır (Bazylewski vd., 2016).

Dekore edilmiş atomlar grafen üzerinde elektronca zengin veya fakir bölgeler meydana getirebilmektedir. Bu bölgelerde grafenin iletkenlik özellikleri de değişiklik gösterebilmektedir. Buna bağlı olarak dekore edilen atom ve molekülün özelliklerine de bağlı olarak optik geçirgenlik, esneklik gibi birtakım özellikler de değişebilmektedir.

Grafen dekorasyon çalışmalarında izlenen yöntemlerden bazıları çözelti karıştırma yöntemi, atomik tabaka biriktirme (ALD) yöntemi, sol-gel yöntemi, solvotermal yöntem, kendi kendine montaj (self-assembly) yöntemi, mikrodalga

yöntemi, elektrokimyasal biriktirme yöntemi, indirgeme yöntemi, kapsülleme yöntemi, tabaka tabaka montaj yöntemi termal sentez yöntemi, birlikte çöktürme yöntemi, mekanik destekli katıhal sentezi, fotokimyasal sentez, in-situ hazırlama: UV ışınlatması yöntemi, ex-situ biriktirme: ultrafiltrasyon yöntemi, yeşil dönüşüm yöntemidir.

1.5. Elektrokimyasal Yöntem

Kimyasal reaksiyonların elektrik üretmesi, elektriğin de kimyasal reaksiyon oluşturması gibi kullanılması ile ilgili olan kimyanın bu dalına elektrokimya denir (Wahab vd., 2020). Elektrokimya fizikokimyanın da önemli bir dalıdır ve elektrolit çözeltilerin termodinamiği, iletkenliği ve kimyasal-elektriksel enerjilerinin birbirlerine dönüşümünü de inceler (Jiang vd., 2020). Elektrokimyasal sistemler, kimyasal bir sistemden elektrik sinyali üretildiğinden derişimin izlenmesinde elektronik aletleri kullanmamızı sağlarlar (Wahab vd., 2020). Elektrokimyasal tekniklerde çok sayıda pratik uygulamalar mevcuttur. Bu uygulamalar genellikle elektrik güç kaynakları olarak yakıt hücreleri ve pillerin yapımı, kimyasalların üretimi ve metallerin arıtımı gibi geniş bir alana yayılmaktadır. Elektrokimyanın kuramsal uygulamaları da bir hayli önemlidir. Çünkü bir elektron akışı yani elektrik gerektiğinden, elektrik ve kimya arasındaki ilişkiyi incelenmesi, elektronların aktarıldığı yükseltgenme-indirgenme tepkimelerinin anlaşılır hale getirir (Cevik vd., 2019).

- i. **İndirgenme Reaksiyonu:** Bir gümüş iyonu, Ag^+ , elektrotla çarpışarak $n = 1$ tane elektron kazanıp bir gümüş atomu, Ag ’ ye dönüşebilir. Bu durumda iyon aşağıdaki reaksiyona göre indirgenir (S. Chen vd., 2020; Jansi Rani vd., 2020).

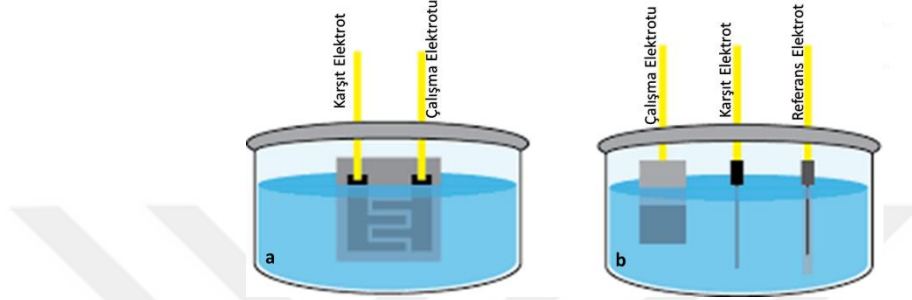


- ii. **Yükseltgenme reaksiyonu:** Elektrottaki bir gümüş atomu, Ag , $n = 1$ tane elektron kaybeder ve Ag^+ iyonu olarak çözeltiliye geçebilir. Bu durumda gümüş atomu aşağıdaki reaksiyona göre yükseltgenir (S. Chen vd., 2020; Jansi Rani vd., 2020).



Yapılan bir çalışmada, gümüş nitrat ($AgNO_3$) çözeltisine bir bakır (Cu) çubuğun batırılmasıdır. Gümüş iyonları metale doğru akar ve indirgenir. Oluşan indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonların gerçekleşmesi ile $AgNO_3$ çözeltisi içerisindeki Ag^+ iyonları çözeltiliye batırılan Cu çubuk üzerine $Ag_{(k)}$ halinde birikerek bir gümüş ağacını oluşturur (Carmody & Wiersma, 1967).

Yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarda en önemli nokta, elektron aktarımı ile net reaksiyon yönü, indirgenin ve yükseltgenin fiziksel olarak birbirinden ayrı olduğu bir elektrokimyasal hücrede gerçekleşme olayıdır. Bir elektrokimyasal hücre her biri elektrot olarak adlandırılan elektrolit çözeltisine daldırılmış iki veya üç elektrot içerir. Bir elektrokimyasal hücrelerde katot indirgenme reaksiyonunun olduğu elektrot, anot ise yükseltgenmenin olduğu elektrottur (Hsia, 2013).



Şekil 1.17. (a) iki elektrotlu ve (b) üç elektrotlu elektrokimyasal hücre gösterimi

Elektrokimyasal hücrelerde kullanılan elektrotlar çalışma elektrotu, karşıt elektrot ve referans elektrot olmak üç tanedir. Çalışma elektrot olarak Metalik (Pt, Au, ...), Membran (Cam elektrot, Sıvı, Kristalin, Gaz duyarlı...) ve ISFET (İyon Seçici Alan Etkili Transistorler) kullanılır. Çalışma elektrotu, üzerinde elektrokimyasal reaksiyonların meydana geldiği elektrottur. Yapılan bütün çalışmalarda Grafen/SLG örnekleri çalışma elektrod olarak kullanıldı (Akdağ, 2013).

Karşıt elektrot, helezon, plaka veya tel şeklinde altın, platin, grafit, karbon ve metal oksitlerden oluşmaktadır. Karşıt elektrot elektriğin kaynaktan gelerek çözelti içinden çalışma elektrotuna aktarılmasını sağlayarak deneyi tamamlamak için kullanılmaktadır. Karşıt elektrotun çalışma elektrotundaki reaksiyona etkisi olmaz, sadece onu elektronlarla besler (Akdağ, 2013). Şekil 1.1.8'de tel formunda bir karşıt elektrot gösterilmektedir.



Şekil 1.18. Karşıt elektrot (Tel şeklinde)

Referans elektrotlar, yarı hücre potansiyelinde herhangi bir değişme olmaksızın çalışılan çözeltinin bileşiminden bağımsız ve potansiyel değeri bilinen elektrotlardır. Referans elektrot, çalışma elektrotunun potansiyelini ölçerek reaksiyon ile hiçbir ilgisi yoktur. Standart Hidrojen elektrot, Kalomel Referans Elektrot ve Gümüş/Gümüş Klorür Elektrot (Ag/AgCl) olmak üzere üç adet referans elektrot kullanılır (Akdağ, 2013). Şekil 1.19.'da Gümüş/Gümüş Klorür Elektrot (Ag/AgCl) yer almaktadır.



Şekil 1.19. Referans elektrot (Ag/AgCl Referans Elektrotu)

Tez çalışmasında CVD yöntemi ile elde edilen grafen yapıları, cam ve FTO üzerine transfer edildikten sonra hazırlanan AgNO_3 çözeltisi içine daldırılarak grafen tabakaları üzerinde 0,05 mC, 0,25 mC, 0,5 mC ve 1 mC yüklerde gümüş atomlarının birikmesi sağlanacaktır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Grafen, 2-boyutlu altıgen bir kafes içinde yoğun bir şekilde paketlenmiş karbon atomlarının melezleştirildiği tek tabakalı bir sp^2 'dir. Bu yapısal düzenleme grafene iyi termal ve elektrik iletkenliği, aşırı yüksek yüzey alanı, mekanik mukavemet ve mekanik esneklik gibi üstün özellikler kazandırır. Benzeri görülmemiş özellikleri nedeniyle, nanomalzeme üzerinde en çok çalışılan grafenin neredeyse her endüstride entegrasyon için sınırsız potansiyeli vardır. Bugüne kadar, grafen nanoelektronik (Akinwande vd., 2014; Kulkarni vd., 2014), ekranlar (Ayranci vd., 2019; Cinti & Arduini, 2017; Ozkan vd., 2019; Woo vd., 2014), sensörler (Novoselov vd., 2012; T. Yang vd., 2017; X. Yu vd., 2017), piller (El-Kady vd., 2016; Raccichini vd., 2015), süper kapasitörler (Yılmaz vd., 2020), katalizör (Deng vd., 2016), biyosensörler (Cevik vd., 2019; S. Xu vd., 2017; H. Zhu vd., 2016), vs. alanlarda çalışılmıştır. Son olarak, araştırmacılar, CVD tekniği ile metal yüzeyde toksik kimyasallar kullanmadan ve farklı yüzeylere transfer etmeden tek bir grafen tabakası elde etmeyi başardılar. Ne yazık ki, bu yöntemi kullanarak üretilen grafenin kalitesi, moleküler elektronik cihazları başarıyla üretecek kadar yüksek değildir.

2004 yılında Novoselov ve Geim tarafından grafenin keşfinden bu yana, kimyasal buhar birikimi (CVD) bu harika malzemeyi sentezlemede en önemli yöntemlerden biri olmuştur (Geim & Novoselov, 2007). Bunun nedeni, yöntemin büyük ölçekli, kaliteli grafen üretiminde maliyet etkinliğinden kaynaklanmaktadır (Randviir vd., 2014; Y. Zhu vd., 2010). Bununla birlikte CVD, özellikle grafenin aşırı duyarlı oluşumunda ekstra hassasiyet gerektiren bir yöntemdir. Yüksek kaliteli, daha az tabakalı grafen elde edilirken, büyüme sıcaklığı, metal alttaş seçimi, basınç ve gaz bileşimini içeren bir dizi faktör dikkate alınmalıdır. Çoğu durumda, CVD sistemi Ar, CH_4 ve H_2 gibi gazları içerir. Argon, sistem içindeki gaz basıncını kontrol etmek için tampon gaz olarak kullanılır (D. H. Jung vd., 2014). CH_4 , metal alttaş üzerinde biriktirilecek karbon öncüsü olarak yaygın olarak kullanılır. Bu iki gazın rolleri yeterince açıktır. Bununla birlikte, hidrojen gazının CVD yoluyla grafen sentezi üzerindeki rolü ve etkileri halen tartışmalıdır (Novoselov vd., 2012). Bu konuyla ilgili olarak, önceki araştırmalar grafen büyümesinin tüm CVD süreci boyunca hidrojen varlığından büyük ölçüde etkilendiğini belirtir. Genellikle, grafenin üretim sırasında dört adım vardır. İlgili adımlar: 1) ısıtma, 2) tavlama, 3) grafen büyümesi ve 4) soğutma. Metal alttaşların grafen büyümesinden önce tavlama, metal alttaşları veya katalizör yüzeyini azaltmak için standart bir prosedürdür. Jung ve diğ. hidrojenin; 1) yüzey aktif karbon için aktivatör ve 2)

büyümesi sırasında grafenin morfolojisini etkileyen dağlama reaktifi olarak kullanıldığını göstermiştir (D. H. Jung vd., 2014). Bir çalışma, hidrojen gazının karbon birikmesinden önce metal alttaş üzerinde bulunan oksit tabakasını çıkarabildiğini bildirmiştir (Muñoz & Gómez-Aleixandre, 2013). Ayrıca, Hu ve diğ. hidrojenin metal alttaşların kristallliğini belirlemede önemli olduğunu bildirmiştir. Çalışmalarında, hidrojenin bir katalizör üzerindeki grafen alan oryantasyonunu hizalayabildiğini öne sürülmüştür (J. Hu vd., 2017). Bu çalışmalar ayrıca hidrojen gazının grafen sentezinde avantajlı olduğunu düşündürmektedir. Bununla birlikte, yüksek kaliteli, ölçeklenebilir grafen üretiminde tavlama sırasında optimize edilmiş hidrojen konsantrasyonu hakkında çok az çalışma vardır. İbrahim ve ark. grafen kalitesine tavlama sırasında hidrojen gazının zararlı etkilerini vurgulamıştır. Bu çalışma, daha yüksek hidrojen konsantrasyonunda, üretilen grafenin, oldukça kusurlu, muntazam olmayan ve çok tabakalı olduğunu bildirmiştir (Ramlan vd., 2019). Aksine, düşük hidrojen konsantrasyonunda, homojen ve yüksek kaliteli grafen üretilir. Shin & Kong tarafından yapılan çok radikal bir çalışma, tüm CVD adımlarında hidrojen gazını tamamen dışlanmıştır (Shin & Kong, 2013). Test bozulmamış, tek tabakalı bir grafen ile sonuçlanmış, böylece önceki çalışmalarda iddia edildiği gibi CVD sırasında hidrojen ihtiyacı reddedilmiştir. Bir diğer çalışma ise Mücahit & Yasin'nin yaptığı çalışmada da kullanılan metal alttaş yüzeyinin kalitesi ile yaptıkları deneyde yüzeyin pürüzlüğü üzerine çalışılmıştır. Sonuç olarak metal alttaşın yüzey pürüzlülüğü ne kadar az olursa üretilen tek tabakalı grafenin kalitesi o kadar daha iyi olduğu belirtilmiştir (Eker & Yılmaz, 2016; Yılmaz & Ramazan Eker, 2017).

~10 kat kalınlığa kadar yüksek kaliteli tek veya birkaç tabakalı grafen, kimyasal buhar biriktirme (CVD) gibi vakum bazlı çökeltme teknolojileri kullanılarak başarılı bir şekilde imal edilebilir (Yi Zhang vd., 2013). CVD grafen genellikle C-H'den oluşan bir taşıyıcı gaz kullanılarak, Nikel (Ni) ve Bakır (Cu) gibi metal altlıklar üzerinde büyütülebilir. Grafen büyümesini desteklemek için genellikle yüksek sıcaklık koşullarında yüzeyle reaksiyona giren CH₄'ten oluşan bir taşıyıcı gaz kullanılarak büyütülebilir. Her iki metal altlığın türü, CVD kullanılarak yüksek kaliteli tek ve birkaç tabakalı grafen üretmek için kullanılabilir ancak spesifik büyüme yöntemi, metal altlık malzemesine bağlı olarak değişir. CVD yöntemleriyle büyütülen grafenin mükemmel elektronik özelliklere sahip olduğu ve grafen tabakalarının tahmini teorik performansına yakın bir şekilde yaklaşabileceği gösterilmiştir. Bununla birlikte, CVD tarafından üretilen yüksek kaliteli grafenin üretilmesi maliyetli olabilir ve kontaminasyon ile

kusurlara karşı hassastır, bu da birçok cihaz uygulamasında etkili bir şekilde kullanılmasını zorlaştırır. Grafen büyümesinde kullanılan metal altlıklar tüm cihaz mimarileri için arzu edilmediğinden, grafenin Si / SiO₂ gibi başka bir altlığa aktarılması gerekir. Bu genellikle poli-metil-metakrilat (PMMA) veya başka bir çapraz bağlı polimer bazlı bir yöntem kullanılarak gerçekleştirilir (S. Park & Ruoff, 2009; Yi Zhang vd., 2013).

Yarı iletken malzemeler birçok teknolojik uygulamada kullanılırken, bu pratik uygulamalarda grafen kullanımı, yük taşıyıcılarının elektrostatik bir potansiyel ile sınırlandırılması önleyen grafenin (metal benzeri) elektronik yapısında enerji boşluğu olmaması nedeniyle sınırlıdır. Bu nedenle, pratik uygulamalarda grafen kullanmak için, elektronik yapısında bant boşluğunu açmanın ve kontrol etmenin farklı yolları araştırılmış ve büyük ilgi gören bir konu olmaya devam etmektedir (Lima, 2015). Metal nano parçacık adalarla süslenmiş grafen, sensör, katalizör, optik ve elektronik uygulamalar için mükemmel optik ve elektriksel özellikler sergileyebilir (Gutés, Carraro, vd., 2012; Gutés, Hsia, vd., 2012; Melinte vd., 2015; H. Zhu vd., 2016).

Günümüzde sık kullanılan elektronik cihazlar; ekranlar, güneş hücreleri, sensörler (gaz, biyo, ışık, vb...), süper-kapasitörler ve kondansatörler gibi nano-elektronik yapıları cihazlardır. Buralarda kullanılan ince film teknolojisi çoğunlukla yarı iletken ince filmler başta yer almaktadır (Görmez vd., 2020). Tek tabakalı grafenin sıfırdan farklı bir yasak bant aralığının olmayışına rağmen grafeni farklı methodlarla dekore edilmesi, grafene farklı atomların katkılanması ve grafenin işlevselleştirilmesi gibi çalışmalar son yıllarda pik göstermektedir.

Metal klorürler (örn. AuCl₃, MoCl₃) ve moleküler asitler SOCl₂, HNO₃ ve H₂SO₄ dahil olmak üzere çeşitli ajanlarla kimyasal doping araştırılmış ve grafenin elektriksel özelliklerini iyileştirmenin bir yolu kanıtlanmıştır (Kwon vd., 2012; Xinming Li vd., 2013). HNO₃'ün grafende p-tipi katkılama uyguladığı, bu da grafenin elektriksel özelliklerini ve yük transfer verimliliğini önemli ölçüde geliştirdiği bildirilmiştir (Bae vd., 2010). Ayrıca, HNO₃'ün grafen üzerine kimyasal katkısının zararlı oksidantlara neden olmadığı, daha çok termal stabilite sağladığı, bu da güneş pili uygulamaları için bir avantajdır ve HNO₃ katkısının grafende değişken bir sıcaklıkta etkisini bildirmiş, daha sonra grafen düşük sac direnci ve yüksek sıcaklıklarda yüksek şeffaflık göstermiştir (Kasry vd., 2010).

Karbonlu malzemelerin yapıları ve özellikleri, heteroatom katkısı ile etkili bir şekilde uyarlanabilir. Bu düşüncüyü takiben, nitrojen (N) (H. Xu vd., 2018) ve bor (B)

(Zhai vd., 2020) gibi atomlarının grafene katılanması, grafen bazlı malzemelerin özelliklerini ve performansını önemli ölçüde etkilemiştir.

Metal nanopartiküller ile dekore edilmiş grafen bazlı malzemelerin uygulamalarını keşfetmek için birçok çaba gösterilmiştir (C. Xu vd., 2008). Son yirmi yılda kontrollü şekil, boyut ve işlevselliğe sahip süper kapasitörlerdeki uygulamalar için metalle dekore edilmiş grafen kompozitlerini sentezlemek için büyük çabalar sarf edilmiştir. Bu kompozit malzemeler/cihazlar, çeşitli elektronik uygulamalar için potansiyel adaydırlar. Bu alanda yapılan çalışmalarda özellikle Mn, Cu, Ag, Au, Pt, Pd, Ni, Ru ve Rh gibi metallerle, MnO_2 , ZnO , TiO_2 , SnO_2 , Fe_3O_4 , Co_3O_4 , Cu_2O , NiO , RuO_2 ve SiO_2 gibi oksitler, CdS ve CdSe gibi kalkojenitler kullanılmıştır (X. Huang vd., 2012).

Gümüş (Ag) – polipirol (PPy)/grafen hibrit kompozitleri Dhibar ve ark. süper kapasitör uygulamaları için bildirmiştir (Dhibar & Das, 2017). Ag ve PPy ve grafen partikülleri arasındaki hibridizasyon etkisi, çeşitli karakterizasyon yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Ag-PPy'nin Raman spektroskopisi analizinden, D bandı ve G bandının 1363 ve 1577 cm^{-1} 'e, Ag – PPy/Gr nanokompozit için D bandı ve G bandının sırasıyla 1360 ve 1580 'e kaydırıldığı ortaya çıkmıştır. Bantların bu kayması, PPy ve grafen parçacıkları arasındaki $\pi - \pi$ etkileşimine atfedilmiş ve bu iki malzeme arasındaki etkileşimlerin varlığını göstermiştir. Yapılan çalışmadaki morfolojik analiz, grafen tabakalarının Ppy tarafından eşit şekilde kaplandığını ve kaplanmış grafen tabakalarında Ag nanopartiküllerinin var olduğunu göstermiştir. Ag ve grafen nanopartikülleri arasındaki sinerjizmin varlığı, nanokompozitin yüksek elektrokimyasal performanslarını hızlandığı gözlenmiştir. Genel olarak Ag ile dekore edilmiş grafen, belirli kapasitans, enerji yoğunluğu, güç yoğunluğu ve döngü kararlılığında genel olarak umut verici performans göstermiştir. Metal oksit/grafenin elektrokimyasal performansını iyileştirmek için kompozitteki metal bileşiklerin morfolojisinin optimizasyonu, en iyi metal kombinasyonunun bulunması ve basit ve pratik hazırlama yöntemi, çoklu kompozit malzemenin sentezi gibi parametrelere dikkat edilmelidir. Bunun dışında, grafenin metal oksitlerle meydana getirdiği kompozitler süper kapasitörler için yüksek performanslı elektrot malzemeleri geliştirmede ve kompozitin süper enerji yoğunluğunu ve güç yoğunluğunu iyileştirmede ve sanayileşme amacıyla süper kapasitörlerin üretimini teşvik etmede önemlidir (Bissett vd., 2015; Dhibar & Das, 2017; El-Deen vd., 2015; Giardi vd., 2015; Gigot vd., 2017; Hassan vd., 2017;

Jaikumar vd., 2015; D. Jung vd., 2016; Maaoui vd., 2017; Murugan vd., 2016; Perreault vd., 2015; Sahoo vd., 2017; Toth vd., 2017; Valota vd., 2013; Q. Zhang vd., 2013).

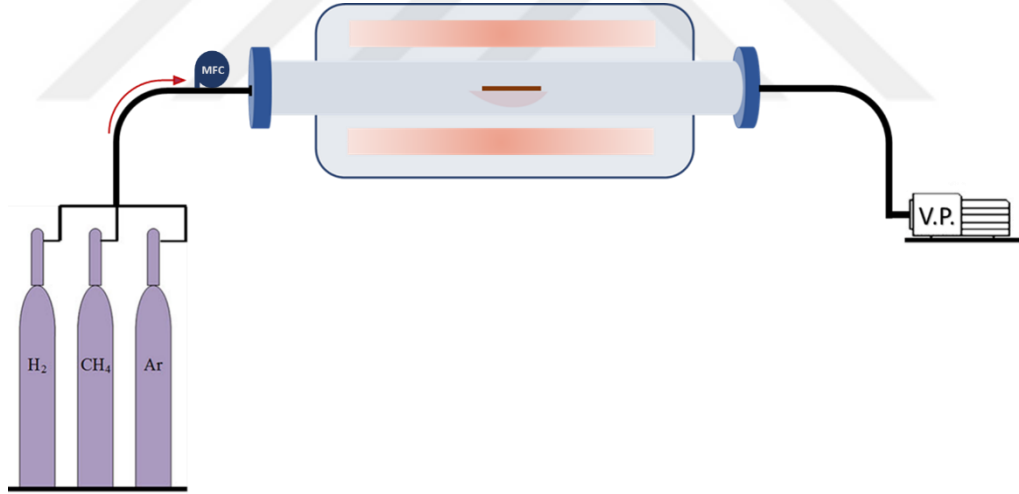


3. MATERYAL VE YÖNTEM

Tez çalışması üç kısımdan meydana gelmektedir. İlk kısımda grafenin metal alttaş üzerine büyütülmesi yapılmış ikinci kısımda ise grafenlerin heteroatomlarla elektrokimyasal yöntemle dekore edilmesi gerçekleştirilmiştir. Üçüncü kısımda ise dekore edilmiş grafenlerin karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.

3.1. Tek Tabakalı Grafen Üretim Aşamaları

Tek tabakalı grafen büyütme en çok bilinen ve en kaliteli üretim kimyasal buhar biriktirme (CVD) sisteminde gerçekleştirilmektedir. Şekil 3.1. de şematik olarak gösterilen bu sistemde H_2 , CH_4 ve Ar gazları istenilen oranlarda bir kütle akış kontrolcüsünden (MFC) geçerek iki ucu yalıtılmış kuvars tüp içine girer. Kuvars tüp bir yüksek sıcaklık fırınının içinde geçmekte olup gaz geçişi esnasında kuvars tüpü istenilen sıcaklığa getirir. Vakum pompası hem ortamdan oksijeni arındırmak hem de kuvars tüp içerisine dolan gazları sistemden alıp uzaklaştırmaktadır. Bu yöntem ile Cu ve Ni alttaşlar üzerinde tek/çok tabaka büyük ölçekli grafen yapıları oluşturulabilmektedir.



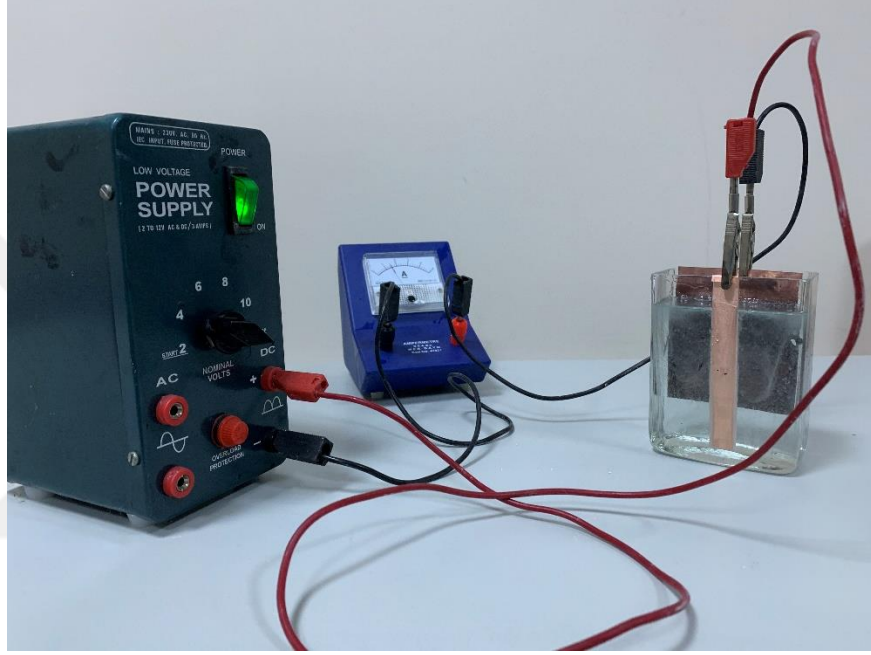
Şekil 3.1. Kimyasal buhar biriktirme sistemi ile grafen üretiminin şematisel gösterimi.

3.1.1. Metal Alttaşın Hazırlanması

Grafen üretiminde kullanılan metal alttaş, 1'er cm^2 ile kesilen 25 μm (Alfa Aesar Part# 46986) kalınlığında bakır folyolardur.

Standart temizlik işleminde bakır alttaş bir cam kap içindeki önce asetona 10 dakika sonra isopropil alkol (IPA) 10 dakika süreyle batırılmıştır ve arkasından N_2 gazı ile kurutulmuştur.

Kurutulan bakır folyolar, elektroliz ile parlatma işleminde asidik elektroliz çözeltisinde karşıt elektrot olarak bağlanmakta ve karşısına daha kalın ve daha büyük yüzey alanlı başka bir bakır plaka bağlanmaktadır. Şekil 3.2’de gösterilen düzende, bir güç kaynağına bağlanarak bakır alttaş 90 saniye süresince bakır ile kaplanmaktadır. Bakır ile kaplanan alttaş önce deiyonize (DI) su ardından aseton ve 2-propanol (IPA) ile beşer dakika boyunca yıkanmıştır. Daha sonra N_2 gazı ile kurutulan alttaş kuvars zemin üzerine konularak ivedilikle CVD fırın içine yerleştirilmiştir.



Şekil 3.2. Bakır alttaş elektrolizi.

3.1.2. Tek Tabakalı Grafen Üretimi

Yüksek kalite ve büyük alanda grafen üretimi, Şekil 3.2’de gösterilen MTI marka OTF-1200X model bir CVD sistemi ile yapılmıştır. Bakır alttaşların yerleştirileceği kuvars altlık, CVD fırınında bulunan kuvars tüp içine yerleştirilmeden önce aseton ve IPA ile temizlenir ve Nitrojen (N_2) gazı ile kurutulur. CVD fırının içinde yer alan kuvars tüp ise IPA ile temizlenir. Metal alttaş kuvars tüpün ortasına yerleştirildikten sonra kuvars tüp yalıtılır ve içindeki basınç 5 dakika sürede 100 mTorr değerine düşürülür. Bu sayede ortamdaki oksijenden arındırılır. Daha sonra 100 sccm Argon (Ar) ve 50 sccm Hidrojen (H_2) gazlarının akışı başlatılır ve bu esnada basıncın 20 Torr’da sabitlenmesi sağlanır. CVD fırını 75 dakikada 1030 °C’ye çıkarılır ve metal alttaş 25 dakika süreyle 1030 °C’de bekletilir. Daha sonra 1000 °C olan proses

sıcaklığına düşürülerek grafen sentez işlemine geçilir. Grafen büyütme aşamasında Ar gazı kapatılır H_2 gazı 400 sccm akış oranına çıkarılır. Basıncın sabitlenmesi için birkaç dakika bekledikten sonra grafeni oluşturacak hidrokarbon gaz olan metan (CH_4) gazı 200 sccm oranında açılarak 5 dakika süreyle geçişi sağlanır. Bu sürenin sonunda CH_4 gazı kapatılarak H_2 gazının akış oranı 50 sccm'e düşürülür. Son olarak Ar gazı açılarak 100 sccm oranında akması sağlanır ve sistem oda sıcaklığına kadar soğutulur. Soğumanın en az 45 dakika olması sağlanır.

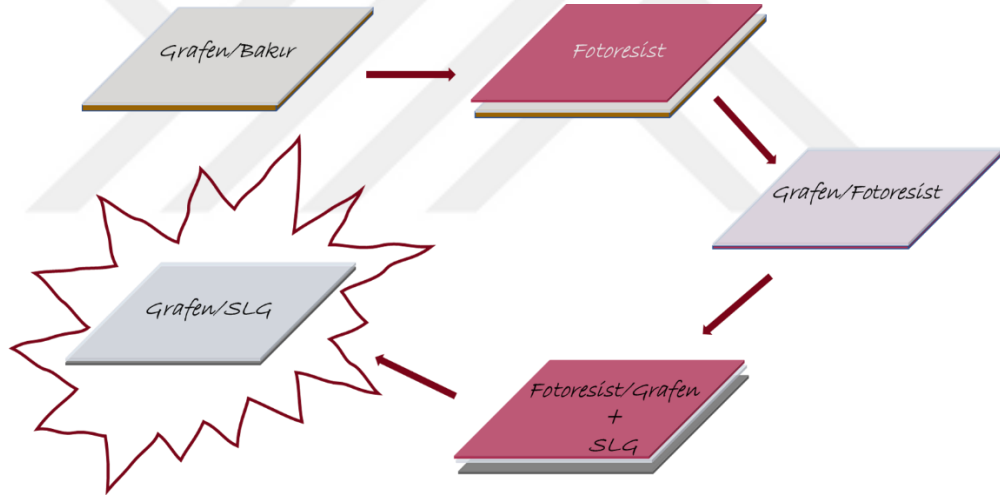


Şekil 3.3. MTI-OTF 1200 düşük basınçlı Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) cihazı.

3.1.3. Tek Tabakalı Grafenin Transferi

Metal altlık olarak kullanılan bakır üzerinde büyütülen tek tabakalı grafenin istenilen yüzeye başarılı bir şekilde transfer edilmesi yapılan bu uygulama için büyük önem arz etmektedir. Grafen transferi bu çalışmada aslında önemli aşamalardan birisidir ki burada grafene zarar vermeden farklı yüzeylere transferini sağlamak çok önemlidir. Bu çalışmada, bakır yüzeyinde bulunan grafen Şekil 3.4'te gösterilen aşamaların pürüzlülüğü oldukça düşük olan mikroskop lamı üzerine transfer edilmiştir. Genellikle literatürde aktarım işleminde grafen destek malzemesi olarak olarak Poly(methyl methacrylate) (PMMA) polimerinden bahsetmektedir ancak tez çalışmasında PMMA yerine hem ışık altında hem de düşük sıcaklıklarda hızla katılaşabilen ve kolaylıkla

damlatma-kaplama tekniğine uygun olan fotorezist kullanılmıştır. İlk olarak, fotorezist polimeri kalın bir film oluşturulmak koşulu ile grafen kaplanmış bakır yüzeyine damlatılarak fotorezist/grafen/Cu yapısı oluşturulur ve 60°C'de 18 saat bekletilir. Kurutma işleminden sonra örnekler, bakır folyoları çözdürmek için 0.1M amonyum peroksidisülfat ((NH₄)₂S₂O₈) çözeltisinde 12 saat bekletilir. 12 saat sonunda fotorezist/grafen yapısı çözelti yüzeyinde asılı kalır. Sıcak yüzey üzerinde bulunan SLG yüzeyine fotorezist/grafen yapısı bırakılır ve SLG yüzeyine yapışması sağlanır. Daha sonra aseton içinde bekletilerek fotorezist aşındırılır ve SLG yüzeyinde grafen yapısı elde edilir. grafen/SLG yapıları aseton içinden çıkarıldıktan sonra IPA dolu bir kap içinde bekletilerek aseton ve çözelti artıklarından arındırılır. N₂ gazı ile kurutulan örnekler grafenin kalitesini gözlemlemek amacı ile Raman spektroskopisi ile karakterize edilir. İstenilen şartları sağlayan örnekler elektrokimyasal sistemde kaplanmak üzere kullanılır.



Şekil 3.4. Grafen transferinin şekilsel gösterimi.

3.2. Tek Tabakalı Grafenin Dekore Edilme Aşamaları

3.2.1. Tek Tabakalı Grafende Kontak Oluşturma

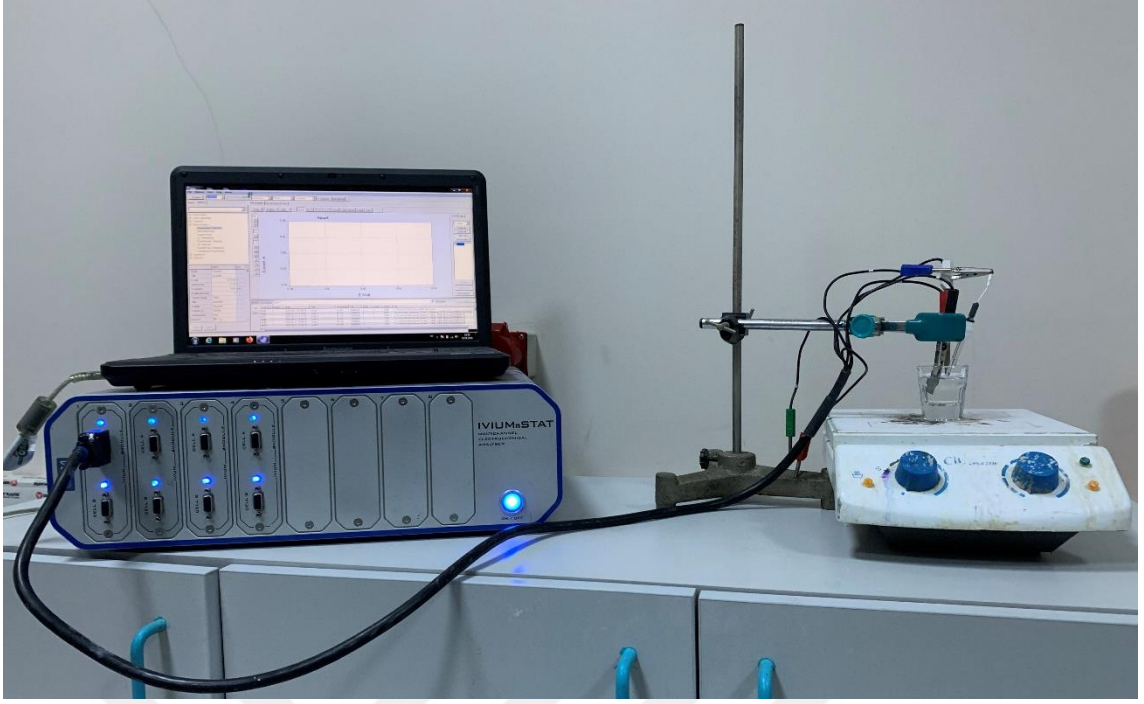
CVD yöntemi ile üretilen büyük ölçekli tek tabakalı grafenin başarılı bir şekilde SLG üzerine transferi gerçekleştirildikten sonra grafenin sadece kenarında küçük bir açıklık kalacak şekilde bir maske hazırlanır ve termal buharlaştırma sisteminin örnek tutucusuna yerleştirilir. Şekil 3.5'te gösterilen Vaksis Midas/PVD 40 modeli termal buharlaştırma sisteminde 5.10⁻⁷ Torr vakum Ag buharlaştırması yapılarak grafenin bulunduğu yüzeyde grafenin bir kenarının gümüş ile kaplanması sağlanır.



Şekil 3.5. Vaksis Midas/PVD 40 termal buharlaştırma sistemi.

3.2.2. Tek Tabakalı Grafenin Dekorasyonu

Tek tabakalı grafenin dekore işlemi için Şekil 3.6.' da belirtilen Elektrokimyasal Sistem “IVIUM Potentiostat (Ivium-n-Stat – Multichannel)” cihazında çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Ag kaynağı olarak gümüş nitrat (AgNO_3) bileşiği kullanılmıştır. Ayrıca destekleyici çözelti ve pH düzenleyici olarak da NH_4OH kullanılmıştır. 50 mM AgNO_3 kullanılarak de-iyonize (DI) suda çözelti hazırlanmış ve pH dengesini sağlamak için seyreltik NH_4OH çözeltisi ilave edilmiştir. Oksitlenmeyi engellemek için elektrokimyasal işlem öncesinde ve elektrokimyasal işlem sırasında çözültiden N_2 gazı geçirilmiştir. Grafen/SLG üzerine Ag atomu oda sıcaklığında ve zayıf bazik olan tampon çözeltide -0,37 V luk katodik potansiyelde 0,05 mC, 0,25 mC, 0,5 mC ve 1 mC şarjlarda biriktirilmiştir. Daha sonra örnekler 500°C ' de Ar atmosferinde 1 saat boyunca tavlansmıştır.



Şekil 3.6. Çok kanallı IVIUM Elektrokimya Potansiyostat/Galvanostat/Empedans Analiz Cihazı.

3.3. Karakterizasyon Analizleri

3.3.1. Yapısal Karakterizasyon Analizleri

Üretilen örneklerin yüzey homojenliği hakkında genel bilgi edinmek amacıyla optik mikroskop görüntüleri alınmıştır. Park System marka optik mikroskobun 10X objektifinden elde edilen $1 \mu\text{m}^2$ 'lik görüntüler bir CCD kamera ile kaydedilerek dijital ortama aktarılmıştır.

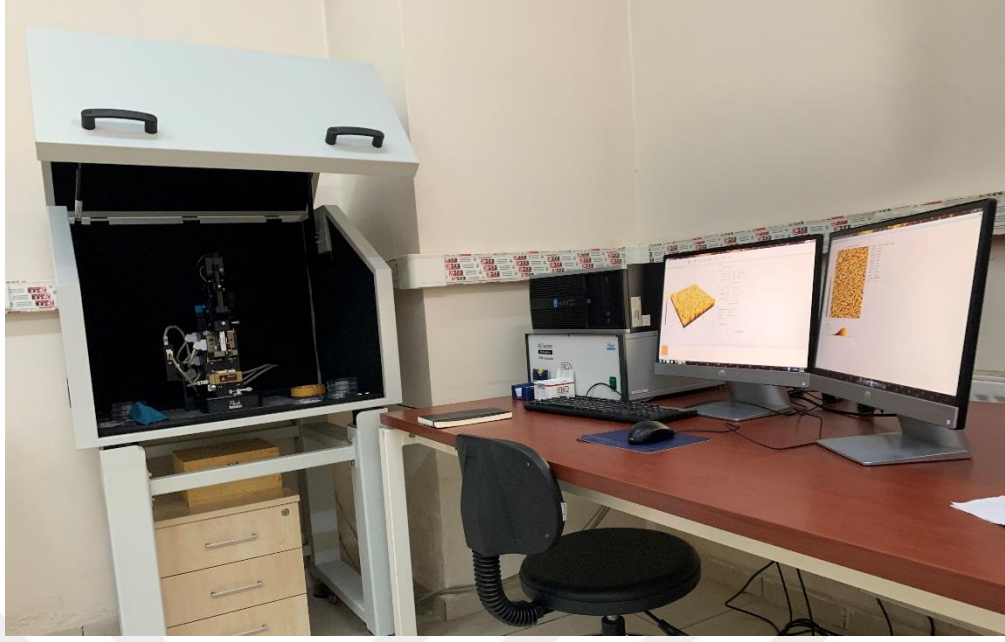
Monokromatik ışık ile uyarılan moleküllerde saçılan ışık sayesinde moleküller hakkında ayrıntılı bilgiler elde edilebilir. Saçılan ışığın oldukça büyük bir kısmının enerjisi gönderilen ışığın enerjisi ile aynıdır. Başka bir ifade ile Rayleigh Saçılması'dır. Saçılan ışığın çok küçük bir kısmı ise (1/10000 veya 1/100000 oranlarında) elastik olmayan saçılmalardan kaynaklanır. Bu elastik olmayan saçılmalar Raman Saçılması'dır ve saçılan ışınlar belirli bir açı altında incelenerek Rayleigh Saçılmaları elimine edilmektedir. Geriye kalan ve elastik olmayan saçılmalardan kaynaklanan ışınlar dedekte edilmektedir. Bu ışınların enerjisi ışınlarla etkileşime giren moleküllerin bağ enerjilerine bağlı olarak farklılık göstermektedir. Bu sayede molekülün titreşim enerji düzeylerinin tespiti hakkında bilgi edinilebilmektedir. Raman spektroskopisinde molekül ile etkileşen ışığın dalga boyuna göre saçılan ışığın dalga boyunda oluşan farklar ölçülür. Grafen incelenmesinde Raman spektroskopisi oldukça önemli ve değerli bilgiler verir ve birincil karakterizasyon aracıdır. Grafendeki karbon atomları arası

bağlar hakkında ve moleküler titreşim düzeyleri hakkında bilgi edinebilmek için bakır üzerinde büyütülen ve sonradan istenilen yüzeylere transferi yapılmış grafenler Şekil 3.7’deki Renishaw inVia Confocal Raman Spektrometresinde, 532 nm dalga boylu lazer kullanılarak 3 mW gücü ile uyarılmıştır. Ölçüm sonucunda ince filmlerden gelen Raman sinyalleri 150 – 3000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında incelenmiştir.



Şekil 3.7. Raman Spektrometresi.

Dekore edilmiş grafenin yüzey topolojileri hakkında bilgi edinebilmek için SLG, SLG üzerine transferi yapılan grafenler ve dekore edilmiş grafenler Park System marka ve XE6 model Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ile incelenmiştir. Görüntülerin alındığı AFM cihazı Şekil 3.8’de gösterilmektedir. AFM cihazında tek kristal olan sivri bir uç (tip) örnek yüzeyine yaklaştırılır. Bu esnada sivri uç ile örnek yüzeyi arasındaki elektrostatik etkileşimden dolayı sivri uç belirli bir mesafe ve yüzeyde bir çizgi hattında sabitlenir. Sivri uç bir çıkıntı veya çukur ile karşılaşırse elektrostatik etkileşim sivri uç ile yüzey arasındaki mesafenin sabit kalmasını sağlayacak şekilde yukarı veya aşağı hareket eder. Gezici sivri ucun hareketleri bir lazer yardımıyla algılanarak görüntüye çevrilir. Bu şekilde belirlenen bir yüzeyin her bir satırı taranarak yüzey topografisi elde edilir.



Şekil 3.8. Park Sistem XE6 model Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM).

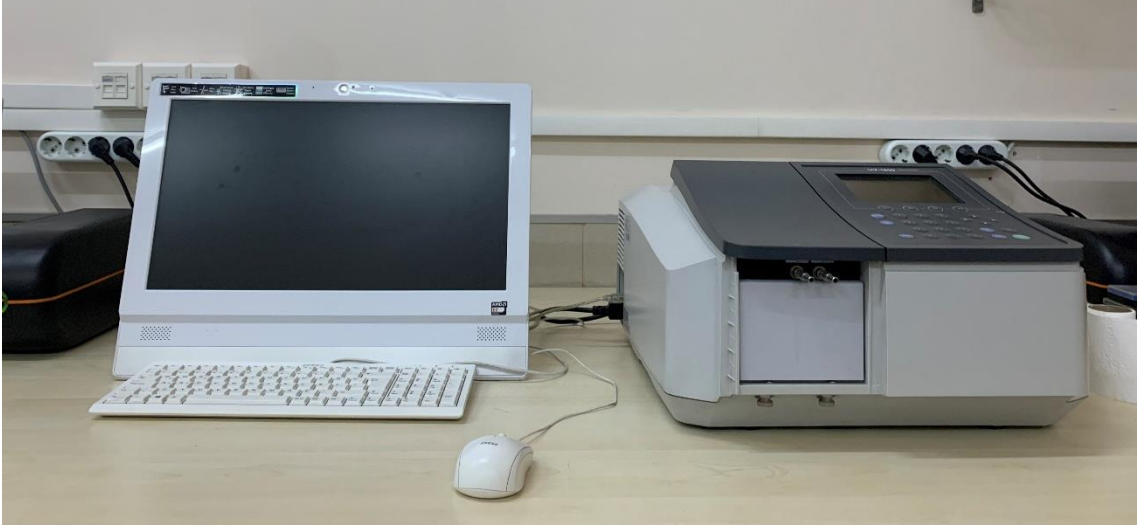
Yüzey morfolojisi hakkında bilgi edinebilmek için ise taramalı elektron mikroskobunda yüksek gerilim altında hızlandırılan elektronlar malzeme yüzeyine odaklanılır. Yüzeydeki atomlar ile elektron demeti arasında meydana gelen çeşitli etkileşimler uygun algılayıcılar ile toplanır ve dijital sinyallere çevrilerek ekrana verilir. Bu şekilde optik mikroskoplarının ayırma gücünün çok üstündeki çözünürlüklerde malzeme yüzeyi incelenebilmektedir. Dekore edilmiş grafenler ZEISS GeminiSEM 500 Field Effect – Scanning Electron Microscope (FESEM) sisteminde 50000 ve 200000 büyütme altlarında incelenmiştir. Yüzey morfolojisinin incelendiği FESEM sistemi Şekil 3.9’da gösterilmektedir.



Şekil 3.9. ZEISS GeminiSEM 500 Field Effect – Scanning Electron Microscope (FESEM)

3.3.2. Optik Karakterizasyon Analizi

Gümüş atomları ile dekore edilen tek tabakalı grafenlerin UV-Vis analizleri SHIMADZU markalı UV – 1800 modelli UV (Ultra Violet) Spektrometresinde yapılmıştır. Dalga boyu 250 – 1000 nm aralığında, SLG üzerinde transferi gerçekleştirilmiş ve dekore edilmiş grafenlerin soğurma (absorption) ve geçirme (transmittance) spektrumları alınmıştır. UV spektrumları ince filmlerin optik davranışları alakalı bilgiler sunmaktadır. Bu bilgilerden hareketle yasak bant aralığı olmayan grafenin yapısında yasak bant aralığının oluşup oluşmadığı, saydamlığında nasıl bir değişim olduğuna ilişkin bilgi edinilebilmektedir. UV-Vis ölçümlerinin alındığı sistem Şekil 3.10’da gösterilmektedir.



Şekil 3.10. SHIMADZU UV – 1800 modeli UV (Ultra Violet) Spektrometresi

Gönderilen ışının sahip olduğu enerji malzemenin yasak bant aralığı enerjisinden büyükse ışın soğrulur, küçük ise soğrulmadan geçer. t kalınlığındaki bir filme gönderilen ışığın şiddeti I_0 ve dalga boyu λ olarak tanımlanırsa, geçen ışığın şiddeti gelen fotonun dalga boyuna ve filmin kalınlığına bağlı olarak değişir.

$$I_t = I_0 e^{-\alpha t} \quad (\text{Denklem 3.1})$$

Bu denklemden α soğurma katsayısı olarak isimlendirilir ve α soğurma katsayısı Denklem 3.2 ile elde edilir.

$$\alpha = \left(\frac{1}{t}\right) \cdot \ln\left(\frac{I_0}{I_t}\right) \quad (\text{Denklem 3.2})$$

Denklem 3.2 ve UV-Vis ölçümlerinden faydalanarak α soğurma katsayısı

$$\alpha = \left(\frac{1}{t}\right) \cdot \ln\left(\frac{100}{T}\right) \quad (\text{Denklem 3.3})$$

denklemleri ile hesaplanır. Burada t film kalınlığı (grafenin kalınlığı), T geçen ışığın geçirgenlik yüzdesidir. Soğurma bölgesinde yasak enerji bant aralığı Tauc denklemleri ile hesaplanmaktadır.

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^\gamma \quad (\text{Denklem 3.4})$$

Bu denklemden A , 10^{-7} ve 10^{-8} m^{-1} arasında değişen enerjiden bağımsız bir sabit, $h\nu$ foton enerjisi, E_g yasak bant boşluğu ve γ bir sabittir. İzinli direkt geçişler için $\gamma = 1/2$, yasak direkt geçişler için $\gamma = 3/2$ ve indirekt geçişler için ise $\gamma = 2$ 'dir. $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ grafiğinde oluşan eğrinin üst kısmından $h\nu$ eksenine çizilen doğrunun eksenini kestiği nokta E_g yasak bant boşluğu olarak alınmaktadır (Tauc vd., 1966).

3.3.2. Elektriksel Karakterizasyon Analizi

SLG üzerindeki grafenin ve dekore edilmiş grafenlerin elektriksel iletkenliğini tespit etmek amacı ile 0.5 cm aralıklı olacak şekilde grafen ve dekore edilmiş grafen yüzeylerinde iki tane nokta kontak alınmıştır. Bu iki kontakta çıkan iletken teller Keithley 2450 Sourcemeter'a bağlanmıştır. -1 ile +1V aralığında 0.05V adımlar akım – gerilim değerleri okunmuş ve I – V grafikleri çizdirilmiştir. Grafiğin eğiminden grafen ve dekore edilmiş grafenlerin direnci hesaplanmıştır. Elektriksel karakterizasyonun gerçekleştirildiği sistem Şekil 3.11'de gösterilmektedir.



Şekil 3.11. Keithley 2450 Sourcemeter

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Saydam iletken tabakalar günümüzde oldukça önemli bir yere sahiptir. Ekranlarda, dokunmatik ekranlarda ve güneş pillerinde şeffaf elektrotlar için kullanılan mevcut standart malzeme olan ITO, hem düşük tabaka direncine ($10 \Omega/\square$) hem de yüksek optik geçirgenliğe (%85) sahiptir. Ancak, ITO mekanik olarak serttir ve esnek uygulamalarla uyumsuzdur (Hecht vd., 2011; Akshay Kumar & Zhou, 2010). Askıda (suspended) tek tabakalı ve birkaç tabakalı grafen (FLG) oldukça iyi bir iletken, yüksek mobilite, yüksek esneklik özelliğine (Bae vd., 2010; Lee vd., 2008) ve yüksek optik geçirgenliğe (Nair vd., 2008) sahip olmasına rağmen grafen bir alttaşa transfer edildiğinde gerek transferden kaynaklanan kusurlardan gerek alttaş yüzeyinden kaynaklanan etkileşimlerden dolayı başta elektriksel olmak üzere özelliklerinde değişimler meydana gelmektedir (Morozov vd., 2008; Nagashio vd., 2011).

Bununla birlikte, grafen malzemelerin şeffaf iletkenlerin gereksinimlerini karşılaması için ITO filmleri ile benzer performansa sahip olmaları gerekir. Tek tabakalı grafenin yüksek optik iletme ($> \%97$) sahip olduğu gösterilmiştir, ancak tabaka direnci tipik olarak $1 \text{ k}\Omega / \square$ 'dan fazladır. Bu, elektrot malzemesinde daha yüksek bir enerji dağılımına ve dolayısı ile daha düşük cihaz verimliliğine yol açar. Grafenin şeffaf bir iletken olarak uygulanabilir kılmak için, yüksek optik iletimi korurken tabaka direncini azaltmak için işlevselleştirilmesi gerekir.

Tek tabakalı grafenin fonksiyonlandırılması ile elde edilen en iyi sonuç %90 optik geçirgenlikle beraber $30 \Omega/\square$ iken birkaç tabakalı grafen için %97.7 optik geçirgenlikle beraber $125 \Omega/\square$ tabaka direnci olmuştur (Bae vd., 2010; Kim vd., 2010). Ancak bu, $10\mu\text{m}$ kalınlığında ITO için bildirilen değerlerden hala üç kat daha büyüktür (De & Coleman, 2010).

Altın klorür (AuCl_3) (Han vd., 2012; Kim vd., 2010), demir klorür (FeCl_3) (Bointon vd., 2014; Khrapach vd., 2012; Song vd., 2014), nitrik asit (HNO_3) (Bae vd., 2010; Han vd., 2012), tiyonil klorür (SOCl_2) (Wassei vd., 2011), bis (trifluorometansülfonil) amid (TFSA) (Tongay vd., 2011) ve tetrasiyanoquinodimetan (TCNQ) (Hsu vd., 2012) gibi çeşitli katkılayıcılar ile tek tabaka grafenin ve birkaç tabaka grafenin kimyasal fonksiyonlandırılması çalışmaları yapılmıştır. Bu katkı maddeleri arasında AuCl_3 'ün tek tabakalı grafenin tabaka direncini $150 \Omega/\square$ 'ye, HNO_3 'ün $125 \Omega/\square$ 'ye ve FeCl_3 'ün $72 \Omega/\square$ 'ye düşürdüğü gösterilmiştir. Bununla birlikte, tabaka direncinin azaltılması şeffaf elektrotlar için en önemli hususlardan biri iken, havada, yüksek sıcaklık ve nemde stabilize ve çözücülere direnç gibi diğer özellikler de

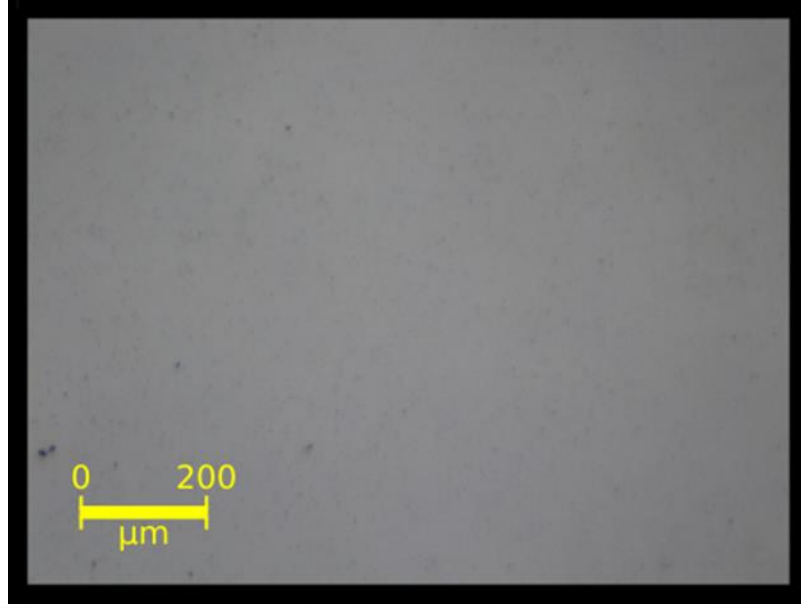
değişebilmektedir. Bu nedenle, tek tabaka grafene ve birkaç tabaka grafene HNO_3 ve AuCl_3 katkısının havada kararsız olduğu, bundan dolayı da ekran ve fotovoltaik uygulamalar için uygun bir aday olmadığı tespit edilmiştir. Öte yandan FeCl_3 katkılı tek tabakalı grafen anizol ve izopropanol gibi çözücülere karşı dirençli iken, FeCl_3 katkılı grafen FeCl_3 'ün su ile reaksiyona girmesi nedeniyle neme karşı oldukça kararsızdır (Song vd., 2014), bu da yine uygulamalar için istenmeyen bir durumdur. Düşük tabaka dirençli karbon bazlı elektrotlar üretmek için bir başka yaklaşım, çok kalın grafitik tabakalar kullanmaktır. Çalışmalar arasında çoklu grafen katmanlarının istiflenmesi (H. Park vd., 2012) veya polimerlerin lazer dönüşümü yoluyla grafit filmler üretilmesi (Lin vd., 2014) yer alır. Böylece, lazerle indüklenen grafit, 25 μm kalınlığındaki bir film için 17 $\Omega/\square$ 'lik bir tabaka direnci verir (Lin vd., 2014). Bununla birlikte, bu yöntem elektrotun genel direncini artırırken, çok düşük bir optik geçirgenliğe yol açar ve cihaz verimlilikleri ITO tabanlı benzerlerine göre daha düşüktür (H. Park vd., 2012).

FeCl_3 'ün enterkalasyonu ile birkaç tabaka grafene yapılan katkılamının oldukça düşük tabaka direnci ile birlikte %84 geçirgenlik elde edilmiştir. Burada grafenin ara tabakalar arasında güçlü bir yük transferi meydana gelir ve grafen p-tipi katkılanır. Bu grafenin saydam iletken oksitler (TCO) yerine en uygun aday olduğu durumdur.

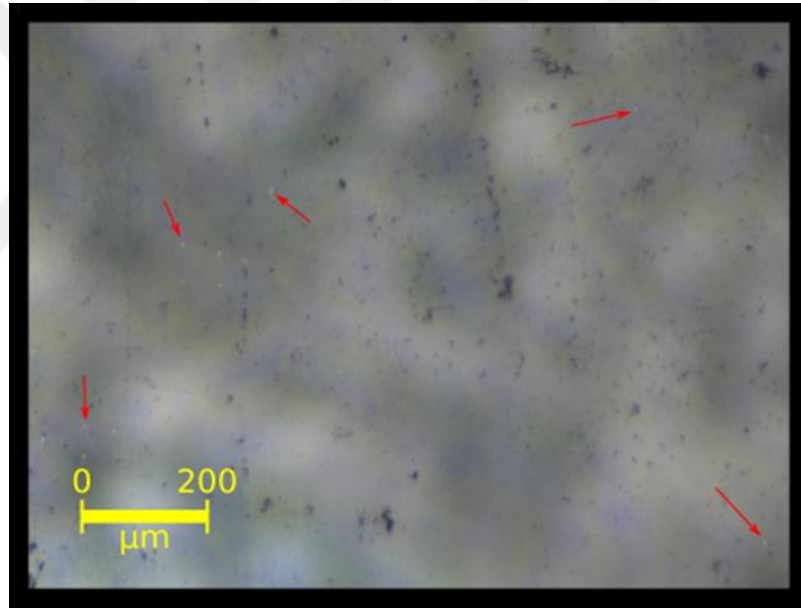
Bu sorunun giderilmesine yönelik farklı bir yaklaşım sunmak için elektrokimyasal biriktirme yöntemi ile grafen yüzeyine atom transferi yapılması öngörülmüştür. Tez çalışmasında geleneksel tek tabaka grafen üretme yöntemi olan kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi ile bakır alttaşlar üzerine tek tabaka grafenler büyütülmüş ve cam (SLG) üzerine başarıyla transfer edilmiştir. Ardından grafen üzerine çözelti ortamında elektrokimyasal yöntem ile 0.05, 0.25, 0.5 ve 1 mC değerlerinde gümüş (Ag) atomu yüklemesi yapılmıştır. Argon (Ar) atmosferinde 500 $^{\circ}\text{C}$ 'de tavlanan örneklerin özellikleri yapılan analizler ile aydınlatılmaya çalışılmıştır.

4.1. Optik Mikroskop Karakterizasyonu

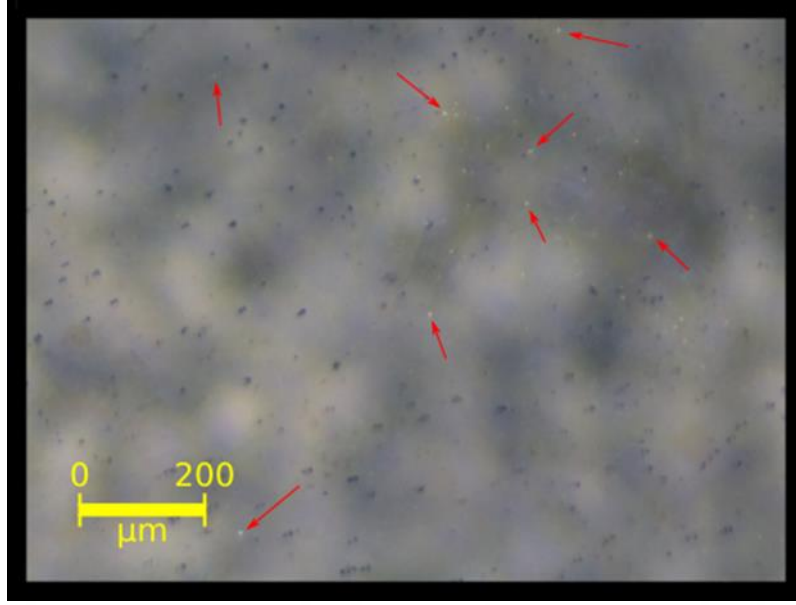
SLG üzerine transfer edilen grafen ve gümüş atomları ile dekore edilmiş grafenlerin optik görüntüleri Şekil 4.1-5'te gösterilmektedir.



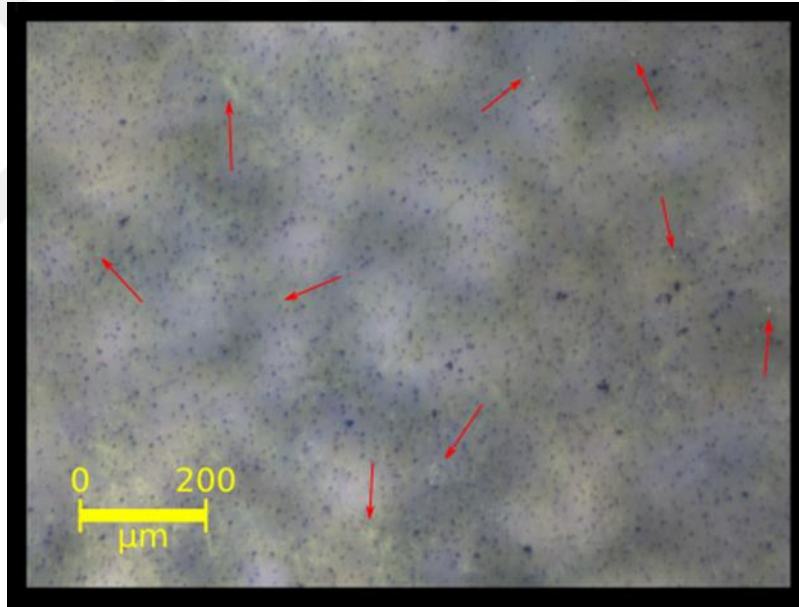
Şekil 4.1. SLG üzerine transfer edilmiş grafenin optik mikroskop görüntüsü.



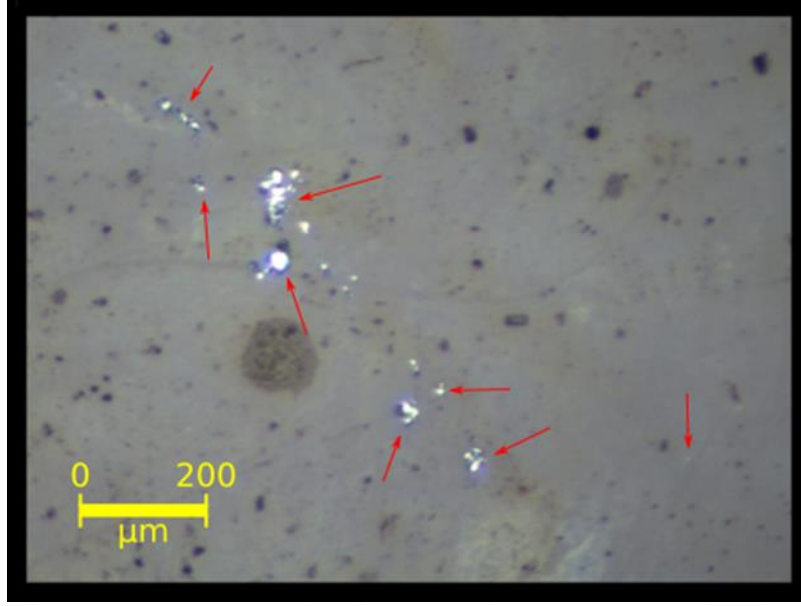
Şekil 4.2. Yüzeyine 0.05 mC yükünde Ag atomları biriktirilmiş SLG üzerindeki grafenin optik mikroskop görüntüsü.



Şekil 4.3. Yüzeyine 0.25 mC yükünde Ag atomları biriktirilmiş SLG üzerindeki grafenin optik mikroskop görüntüsü.



Şekil 4.4. Yüzeyine 0.5 mC yükünde Ag atomları biriktirilmiş SLG üzerindeki grafenin optik mikroskop görüntüsü.



Şekil 4.5. Yüzeyine 1 mC yükünde Ag atomları biriktirilmiş SLG üzerindeki grafenin optik mikroskop görüntüsü.

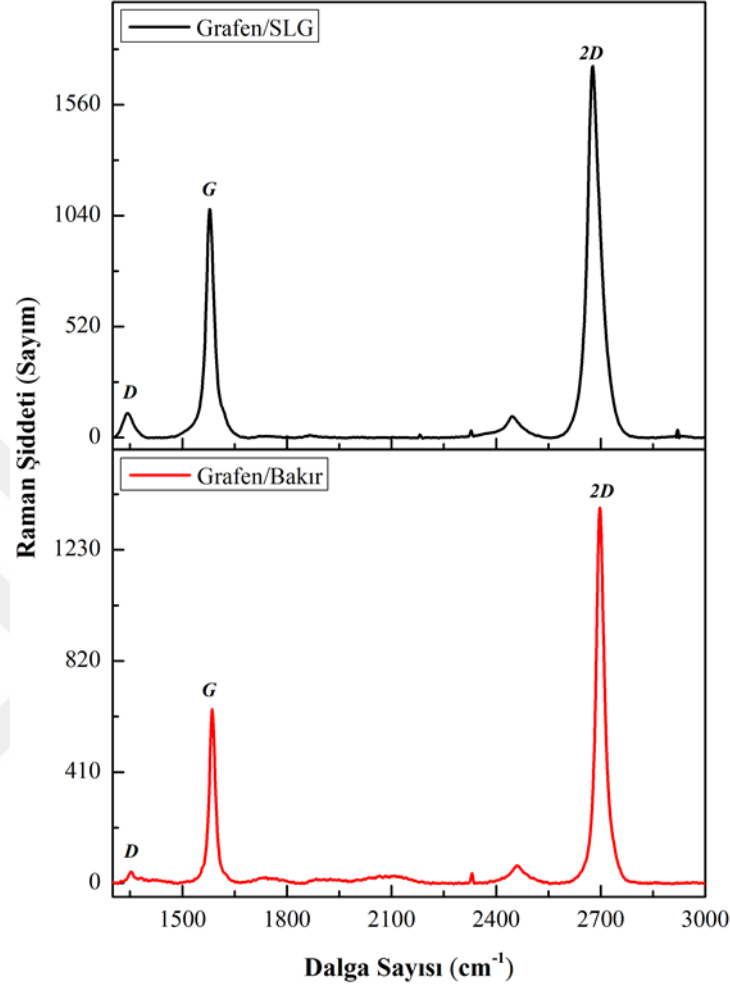
Şekil 4.1’de SLG üzerine transfer edilmiş grafenin optik mikroskop görüntüsü yer almaktadır. Üretilen grafenin ve yapılan transfer işleminin başarılı olduğu yüzey homojenliğinden görülmektedir. Şekil 4.2’de Ag atomlarının elektrodpozisyonu ile yüzeyde bir kısmının kırmızı oklarla gösterildiği küçük parlak noktaların olduğu tespit edilmiştir. Bu parlak noktalar gümüş atomlarının ortama girmesiyle birlikte ortaya çıkmış olup gümüş atomlarına atfedilmiştir. Şekil 4.3’te parlak noktaların sayısında gözle görülür bir artış gözlemlenirken boyutlarında gözle görülür bir değişikliğin olmadığı tespit edilmiştir. Bu parlak noktalardaki artışın nedeni olarak da elektrodpozisyonunda grafen yüzeyine transfer edilen gümüş atomlarının sayısındaki artış düşünülmüştür. Şekil 4.4’te ise parlak noktaların varlığı ile birlikte parlak küçük bölgelerin varlığı da dikkat çekmektedir. Bu biriken gümüş atomları bölgesel olarak toplanmaya başladığı yorumları yapılabilir. Bununla birlikte Şekil 4.5’te parlak küçük noktalar yerini büyük mikron boyutlu partiküllere bırakmıştır ve bu şekil üzerinde rahatlıkla seçilebilmektedir. Ayrıca meydana gelen gümüş atomlarının meydana getirdiği büyük partiküller bir satır üzerinde yer almakta olup homojenliğinin nispeten kaybolduğu söylenebilir. Bununla birlikte hala küçük parlak noktaların varlığı az da olsa gözlemlenmektedir. Gümüş atomlarının grafen yüzeyinde belirli bir değerin üzerinde biriktirilmesi homojen olmayan yapılar meydana getirebilmekte olup tez çalışmasında 1 mC yüklemesinin üzerinde gümüş atomu biriktirilmemiştir. GO ve rGO üzerine yapılan Ag dekorasyon çalışmalarında HRTEM ile görüntülenmiş çok küçük

Ag nanoportiküller tespit edilmiş olup (Singh vd., 2012) gözle görülebilecek büyüklükte birikmeler oluşmamıştır. Bu durum tez çalışmasında tek cm ölçeğinde tek tabaka grafen kullanmak ve Ag dekore etmek için kullanılan yöntemden kaynaklanmaktadır.

4.2. Raman Karakterizasyonu

Raman bilinen en iyi grafen karakterizasyon tekniğidir. Grafenin üç adet karakteristik piki bulunmaktadır. Bunlar D, G ve 2D pikleridir. Yaklaşık 1350 cm^{-1} gözlemlenen D piki ve yaklaşık 1580 cm^{-1} gözlemlenen G piki tüm poli-aromatik hidrokarbonlarda mevcuttur. G piki hem halkalarda hem de zincirlerdeki sp^2 atomlarının bağ gerilmesi yoluyla oluşur. D piki ise halkalardaki sp^2 atomlarının nefes alma modları (breathing mode, grafen tabakaları arası etkileşim) ile orantılıdır ve sp^2 atomlarının düzlem dışı titreşiminden kaynaklandığı gibi materyal kusurları (sp^3 karbonları) hakkında fikir de vermektedir (Andrea C. Ferrari, 2007). Yaklaşık 2700 cm^{-1} gözlemlenen 2D piki, bazen D pikinin aşırı tonu olarak da bilinen D pikinin ikinci mertebesidir. Bu, iki fonon örgü titreşim sürecinin sonucudur (Andrea C. Ferrari & Basko, 2013; Malard vd., 2009) ancak D pikinden farklı olarak bir kusur olmaksızın ortaya çıkmaktadır. Sonuç olarak, 2D piki D piki olmasa bile grafende her zaman güçlü bir piktir ve kusurları temsil etmez. Bu pik aynı zamanda grafen tabaka kalınlığını belirlemek için de kullanılır. G pikinin konumunun aksine, 2D piki yalnızca pik pozisyonuna değil aynı zamanda pik şekline de bağlıdır. Grafendeki tabaka sayısının artışı ile tek tabaka grafende Lorentzian ve simetrik olan pik genişleyerek deviye olur. Tek tabaka grafen için 2D pikinin yarım maksimumdaki tam genişliği (FWHM) $\sim 30\text{ cm}^{-1}$ olup tek bir simetrik tepeye sahiptir. Art arda grafen tabakalarının eklenmesi, 2D pikinin birkaç örtüşen moda bölünmesine neden olur. 2D pikinin tek tabakalı grafenden çok tabakalı grafene giden bant bölünmesi, örneklerdeki grafen tabakalarını artırırken meydana gelen simetri düşüşünden kaynaklanır. Bu farklı pik şekli farklılıkları, 2D pikinin, 4 tabakadan daha az tabaka kalınlığı için tek ve çok tabakalı grafeni etkili bir şekilde ayırt etmek için kullanılmasına izin verir. Tıpkı D piki gibi, 2D piki de rezonanttır ve güçlü dağıtıcı davranış sergiler, bu nedenle pikin konumu ve şekli farklı uyarma lazer frekansları ile önemli ölçüde farklı olabilir ve yine tüm ölçümler için aynı uyarma lazer frekansını kullanmak önemlidir (Andrea C. Ferrari, 2007; Andrea C. Ferrari & Basko, 2013; Malard vd., 2009). 2D piki ile karakterizasyon yaparken tek tabakalı grafen, 2D ve G piklerinin pik şiddetlerinin oranının analiz edilmesiyle de tanımlanabilmektedir. Yüksek kaliteli (hatasız) tek tabakalı grafen için bu piklerin IG/I2D oranı 0.5 veya 0.25'tir (A. C. Ferrari vd., 2006). Bu oran, bir D pikinin

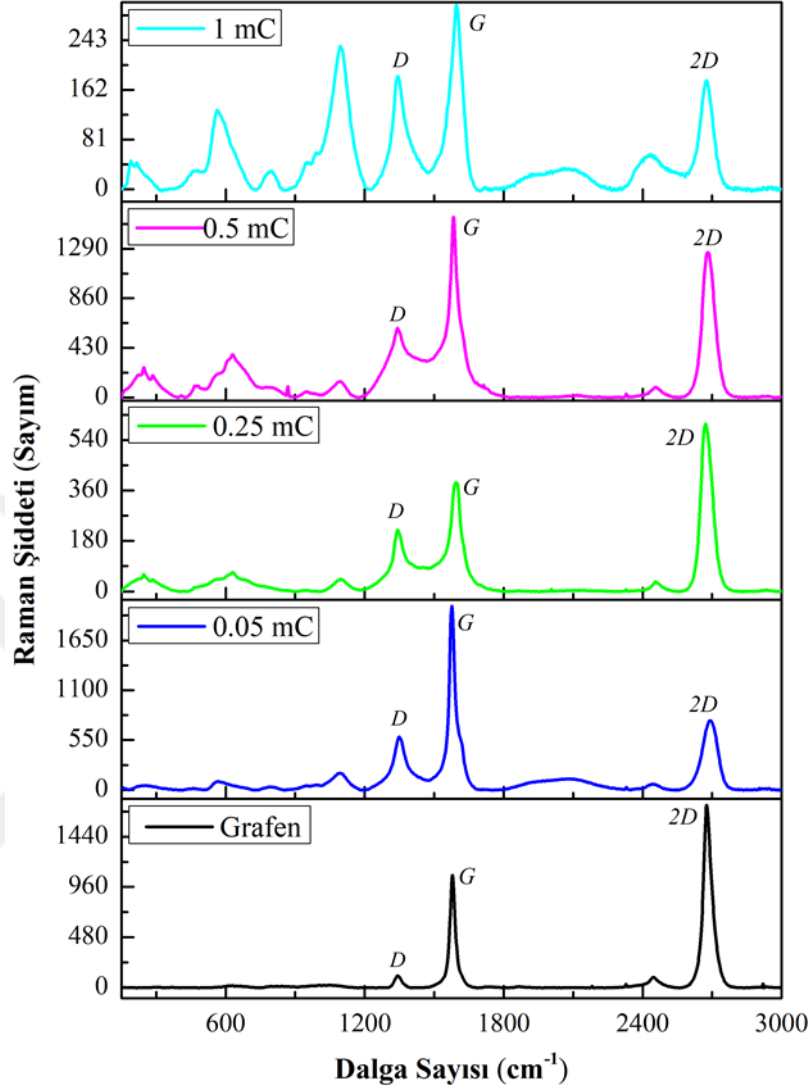
olmaması ve keskin bir simetrik 2D pikinin varlığı ile beraber değildir ve genellikle yüksek kaliteli, hatasız bir grafen örneğini temsil eder (A. C. Ferrari vd., 2006; Andrea C. Ferrari, 2007).



Şekil 4.6. Bakır alttaş üzerinde büyütülen ve SLG alttaşa transfer edilen grafenin Raman spektrumu.

Şekil 4.6’da CVD sisteminde bakır alttaş üzerinde büyütülen grafenin Raman spektrumu ve bu grafenin SLG üzerine transferinden sonra alınmış Raman spektrumu görülmektedir. Spektrumlar incelendiğinde tek tabaka grafen için ayırt edici özellik olan G ve 2D pikleri açıkça gözlenmekte olup 2D piki simetrik ve Lorentziandır. 2D pikinden daha düşük şiddete olması beklenen ($\sim 1/2$ oranında) G piki de yine keskin bir şekilde spektrumda gözlenmektedir. Genellikle grafendeki kusurları ifade eden D piki ise bakır alttaş üzerindeki grafende çok az iken SLG üzerindeki grafende daha belirgin hale gelmiştir. Bu transfer işleminden kaynaklanan muhtemel kusurların sayısındaki artış ile açıklanmaktadır. $\sim 2400 - 2500 \text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlemlenen pik ise herhangi bir anlam ifade etmemekte olup enstrümantal gürültü olarak kabul edilmektedir. Şekil

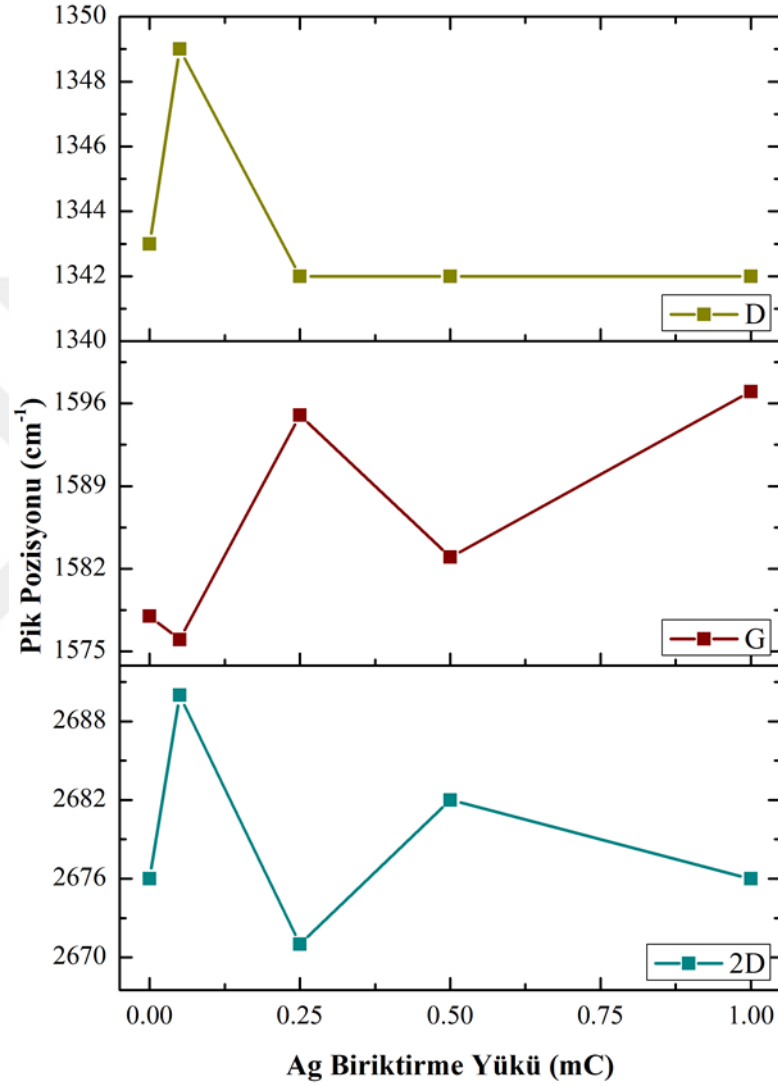
4.6’da gösterilen iki spektrum üretilen ve transfer edilen grafenlerin tek tabakalı olduğunu açıkça ortaya koymaktadır.



Şekil 4.7. Ag atomlarının 0, 0.05, 0.25, 0.5 ve 1 mC yük birikimleri ile dekore edilmiş SLG üzerindeki grafenlerin Raman spektrumları.

Şekil 4.7’de gümüş atomlarının grafen üzerine elektrodpozisyon ile transfer edilmesi sonucu grafenin yapısında meydana gelen değişim Raman spektroskopisi ile incelenmektedir. Ag atomlarının grafen yüzeyine oturmaya başlaması ile G pikinde bir artış gözlenmektedir. Öyle ki 0.25 mC’luk örnek haricindekilerde 2D pikinin şiddetini geçmiştir. 0.05 mC’luk örnekte G pikinin ve D pikinin yükselmesi, 2D pikin genişlemesi ve hafif deviasyonu grafen tabakalarında katlanmaların olabileceği ve kusurlu yapının fazlalığı olarak yorumlanmıştır. Bununla birlikte varlığını özellikle 0.25, 0.5 ve 1 mC’luk örneklerde belirgin şekilde gösteren ve Ag konsantrasyonun artışı ile şiddeti artan ~ 600 ve 1100 cm^{-1} ’deki pikler de gümüş partiküllere atfedilmiş. Her ne

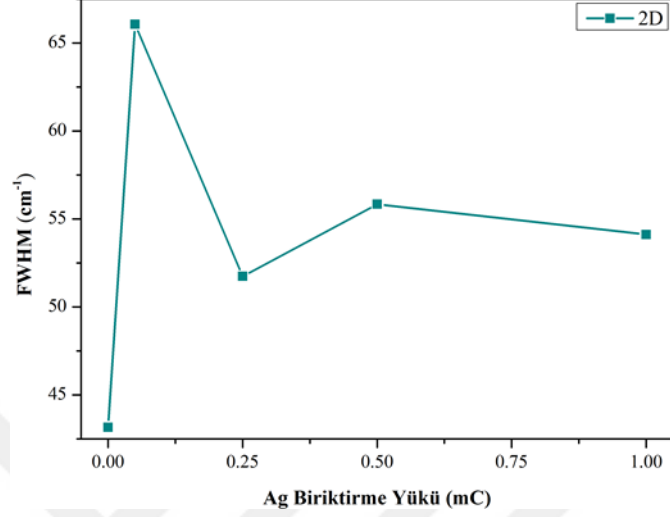
kadar Ag Raman aktif olmasa da sonuçlar Ag nano-partiküller ile yapılan yüzey iyileştirmeli Raman spektroskopisi (SERS) ile yapılan analizler ile uyumludur (Naja vd., 2007). Grafen yüzeyine aktarılan gümüş atomlarının miktarı arttıkça grafenin genel yapısı korunsa da yüzeysel kusurlarda çok ciddi bir artış olduğu ve grafen yüzeyinde deformasyonların olduğu D pikinin yükselişinden açıkça gözlenmektedir.



Şekil 4.8. Örneklerin D, G ve 2D Raman pik pozisyonlarının grafen yüzeyindeki Ag miktarına bağlı olarak değişimi.

Raman spektrumunda gözlenen piklerin pozisyonlarının değişimi Şekil 4.8’de gösterilmektedir. Tabaka sayısının artışı ile birlikte Raman spektrumunda 2D pikinin sağa kayması ve deviye olması beklenir (A. C. Ferrari vd., 2006; Andrea C. Ferrari & Basko, 2013). Benzer şekilde D pikinde de belirgin bir kayma gözlemlenmemiştir. G piki ise literatüre uygun şekilde 1500-1800 cm^{-1} aralığındaki yerini korumuştur. Hem D

pikinin hem 2D pikinin 0.05 mC örneği haricinde belirgin bir sağa kayma olmaması grafen yüzeyine gümüş atomlarının transferi sırasında grafen tabaka sayısında katlanma ve kıvrışmalara bağlı tabaka sayısında bir artış olduğunu göstermektedir.



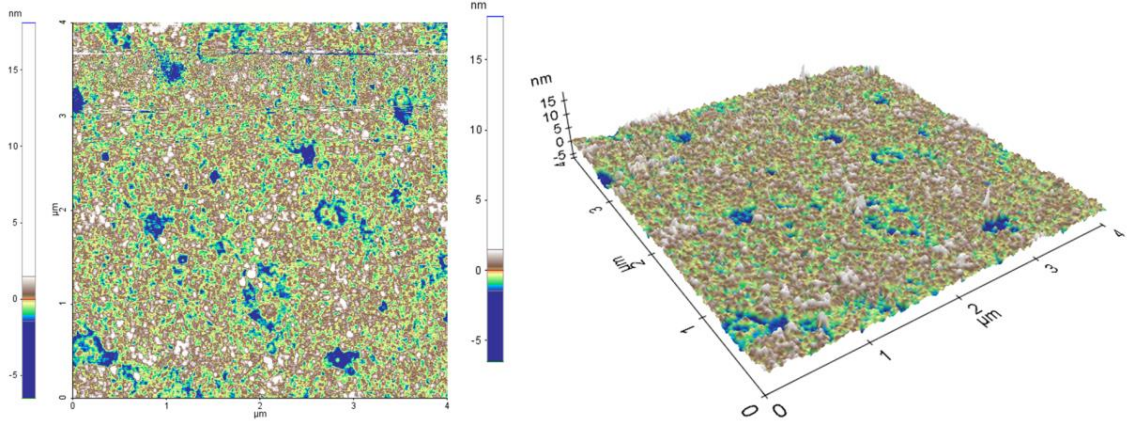
Şekil 4.9. 2D pikinin yarı yükseklikteki maksimum genişliğinin (FWHM) grafen yüzeyindeki Ag miktarına bağlı olarak değişimi.

2D pikinin yarı yükseklikteki tam genişlik değeri de grafenin özelliklerini belirlemede önemlidir. Origin programı kullanılarak 2D pikine Lorentzian fonksiyon ile uydurulan eğriye ait hesaplanan FWHM değerlerinin grafen yüzeyine biriktirilen gümüş miktarına bağlı değişimi Şekil 4.9'da gösterilmektedir. İdeal bir tek tabaka askıdaki grafen için FWHM değeri 30 cm^{-1} olup grafen tabakasının artışı ile bu değer 2D pikine ait alt piklerin ortaya çıkması ile artmaktadır (Andrea C. Ferrari, 2007; Andrea C. Ferrari & Basko, 2013; Malard vd., 2009). 0.05 mC örneği haricindeki örneklerde $\sim 53 \text{ cm}^{-1}$ değeri varken SLG üzerindeki grafen için bu değer $\sim 40 \text{ cm}^{-1}$ değerindedir. Cam üzerindeki tek tabaka grafen için oldukça iyi bir değer mevcutken gümüş atomlarının grafen yüzeyine temas etmesi ile FWHM değerinde gözle görülür bir artış söz konusu olmuştur. Grafen yüzeyine toplanan gümüş grafen dokusunu bozmakta kusurların artmasına neden olmaktadır.

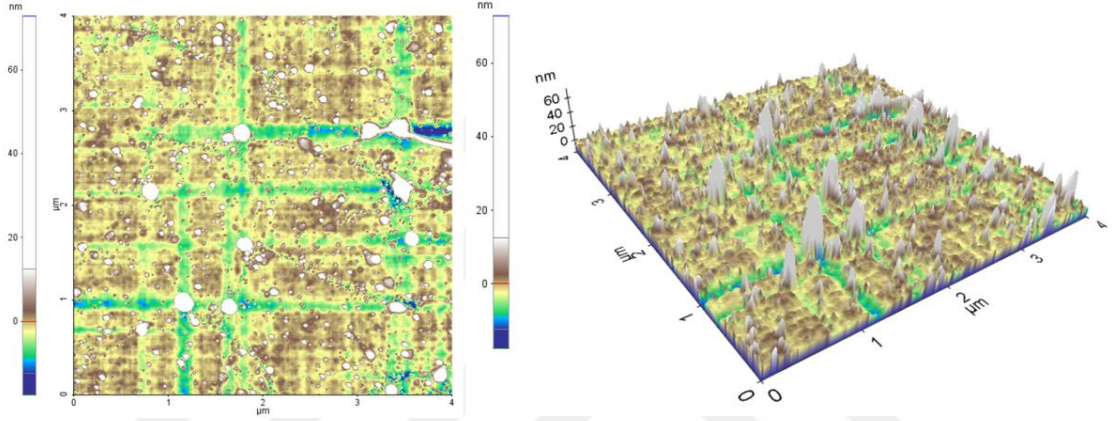
4.3. AFM Karakterizasyonu

Gümüş ile dekore edilmiş grafenin yüzey topolojisi hakkında bilgi edinmek için yapılan atomik kuvvet mikroskobu (AFM) analizleri Şekil 4.10-15 arasında gösterilmektedir. Şekil 4.10'da grafenin transfer edileceği yüzeyin pürüzlülüğü hakkında bilgi edinmek ve grafen üzerindeki desenlerin zeminden kaynaklanıp kaynaklanmadığını tespit edebilmek için SLG yüzeyinin AFM görüntüsü alınmıştır.

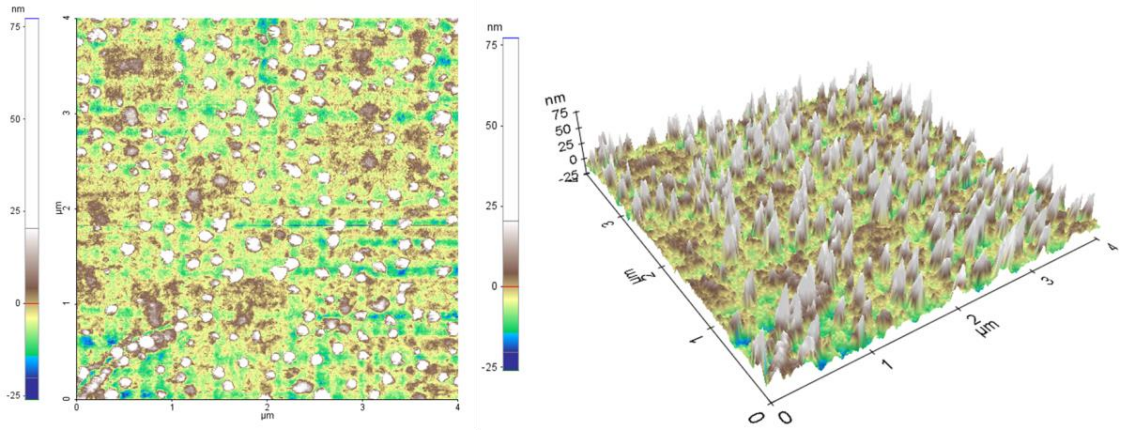
Yüzeyin üzerinde büyük oluşumların olmadığı neredeyse düz olduğu ve farklı kesitlerden alınan ortalama pürüzlülüğün (R_a) 3.59 nm olduğu tespit edilmiştir. SLG üzerine transfer edilen grafen yapısı ile (Şekil 4.11) grafen pulcuklarına ait bölgeler kahverengi renk ile görünür hale gelmiştir. Grafen pulcuklarının aralarında birtakım kusurların olduğu üç boyutlu AFM görüntüsünde açıkça görülmektedir. Grafen/SLG için hesaplanan R_a değeri 2.96 nm'dir. 0.05 mC yük miktarınca gümüş transferi sonrası oluşan yapıdaki AFM görüntüsü Şekil 4.12'de gösterilmektedir. Yüzey üzerinde parlak noktalar olarak ortaya çıkan yükseltiler gümüş atomlarının yüzey üzerinde lokal olarak öbeklenmesi ile meydana gelmiş nano boyutlu gümüş partikülleri olarak yorumlanmıştır. Parlak noktaların yani gümüş nano partiküllerin dağılımının homojen olduğu söylenebilir. Bu örnek için R_a değeri 7.75 nm olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.13'te 0.25 mC yük miktarında grafen üzerine transfer edilen gümüş atomlarının meydana getirdiği yapının AFM görüntüsü gösterilmektedir. Yüzeyde irili ufaklı pek çok partikülün olduğunu aynı zamanda bazı partiküllerin belirginleşerek daha büyük boyutlu nano partiküller meydana getirdiği gözlenmektedir. Bu örnek için hesaplanan R_a değeri 11.07 nm'dir. Şekil 4.14'te 0.5 mC yük miktarınca grafen üzerine biriktirilmiş gümüş atomlarının yüzeyde meydana getirdiği desene ilişkin AFM görüntüsü gösterilmektedir. Yüzeyde gümüş atomlarının meydana getirdiği büyük nano partiküllerin sayısında artış ile yüzey dağılımında homojenlik meydana geldiği görülmektedir. Bu örnek için R_a değeri 16.61 nm olarak hesaplanmıştır. Son olarak grafen üzerine 1 mC yük miktarınca gümüş atomu biriktirilmesi ile ortaya çıkan yapının AFM görüntüsü Şekil 4.15'te gösterilmektedir. Gümüş atomlarının meydana getirdiği büyük nano partiküllerin sayısındaki artış ile yüzeyde yoğun bir gümüş birikmesi olduğu gözlenmektedir. Bu örnek için R_a değeri 12.33 nm olarak hesaplanmış olup R_a değerinin yüzeyde biriken gümüş atomlarının artışıyla beraber artması beklenen bir sonuçtur. Bununla birlikte gümüş atomları grafen üzerinde homojen dağılmaktansa bir araya gelerek nano partiküller meydana getirmektedir. Bu durum 500 °C'de yapılan tavlama işlemi ile ortaya çıkmakta olup sıcaklık büyük nano-partiküllerin oluşmasını tetikleyici etki göstermektedir.



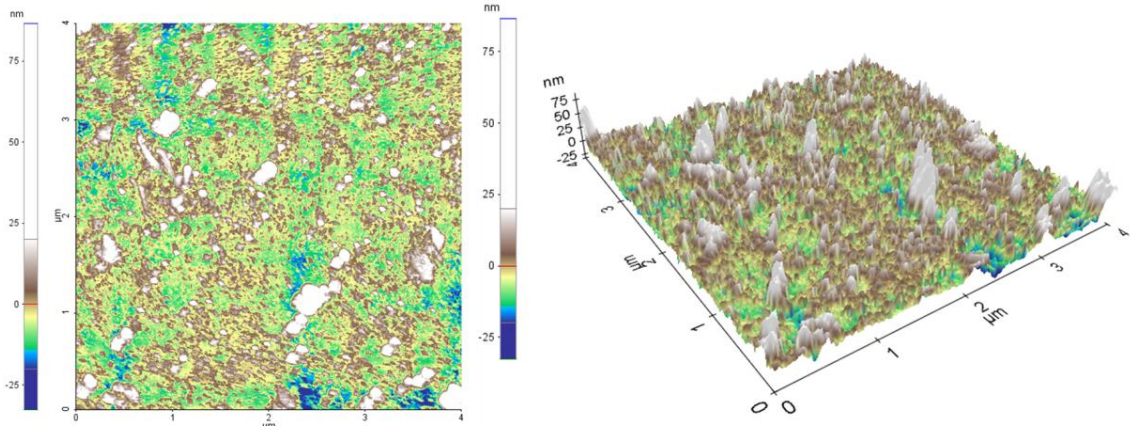
Şekil 4.10. SLG yüzeyinin 2 ve 3-boyutlu AFM görüntüsü.



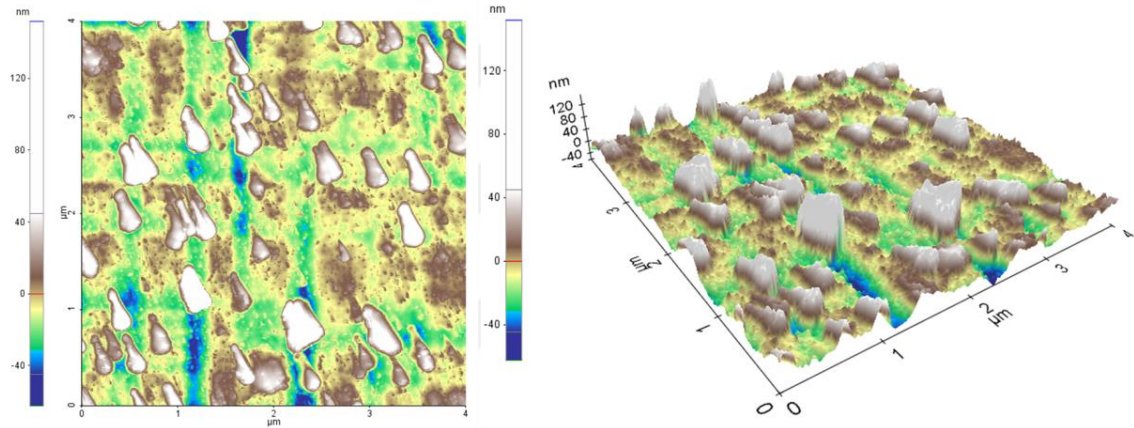
Şekil 4.11. Grafen/SLG yüzeyinin 2 ve 3-boyutlu AFM görüntüsü.



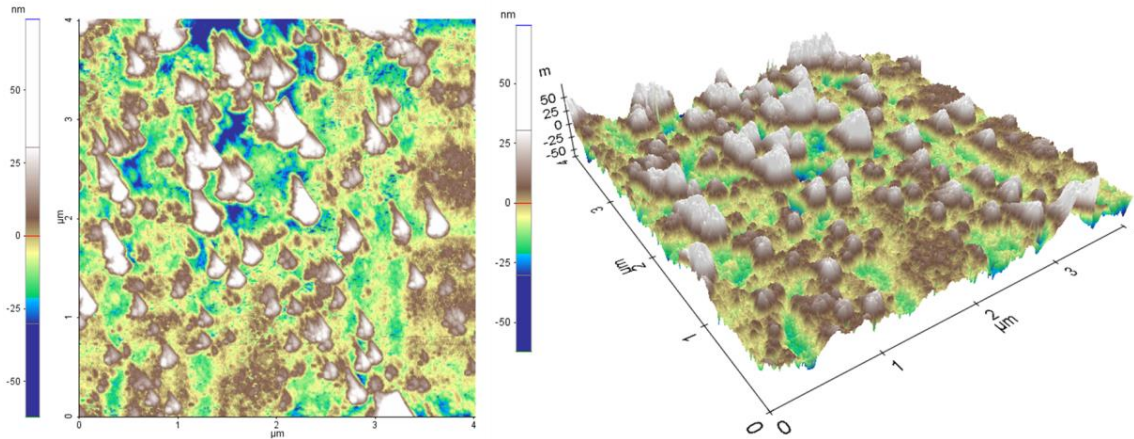
Şekil 4.12. 0.05 mC biriktirme yükü ile gümüş dekore edilmiş grafen yüzeyinin 2 ve 3-boyutlu AFM görüntüsü.



Şekil 4.13. 0.25 mC biriktirme yükü ile gümüş dekore edilmiş grafen yüzeyinin 2 ve 3-boyutlu AFM görüntüsü.



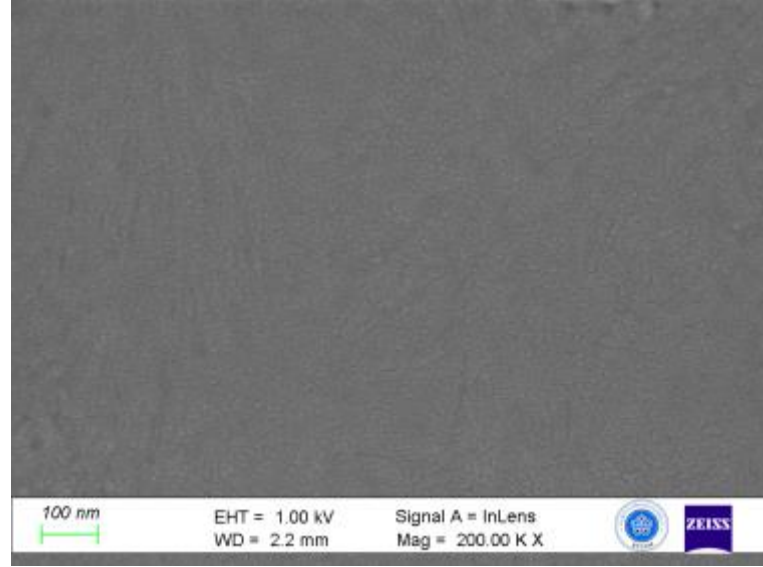
Şekil 4.14. 0.5 mC biriktirme yükü ile gümüş dekore edilmiş grafen yüzeyinin 2 ve 3-boyutlu AFM görüntüsü.



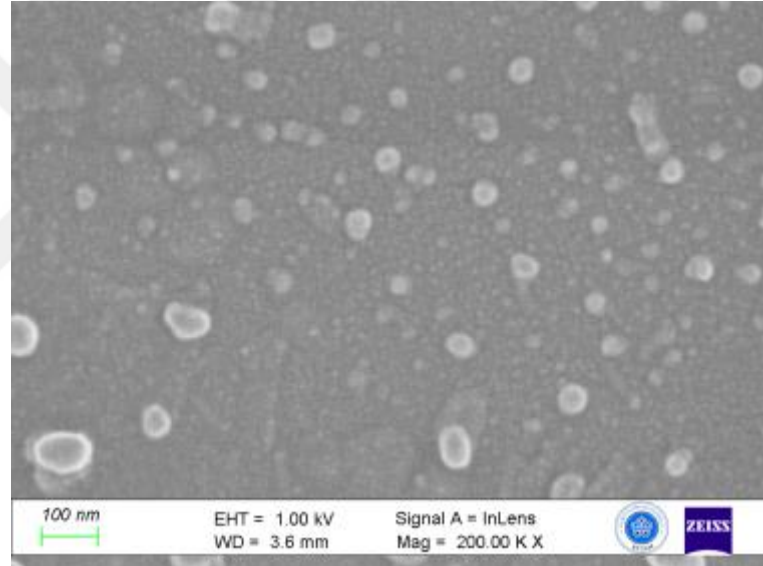
Şekil 4.15. 1 mC biriktirme yükü ile gümüş dekore edilmiş grafen yüzeyinin 2 ve 3-boyutlu AFM görüntüsü.

4.4. FESEM Karakterizasyonu

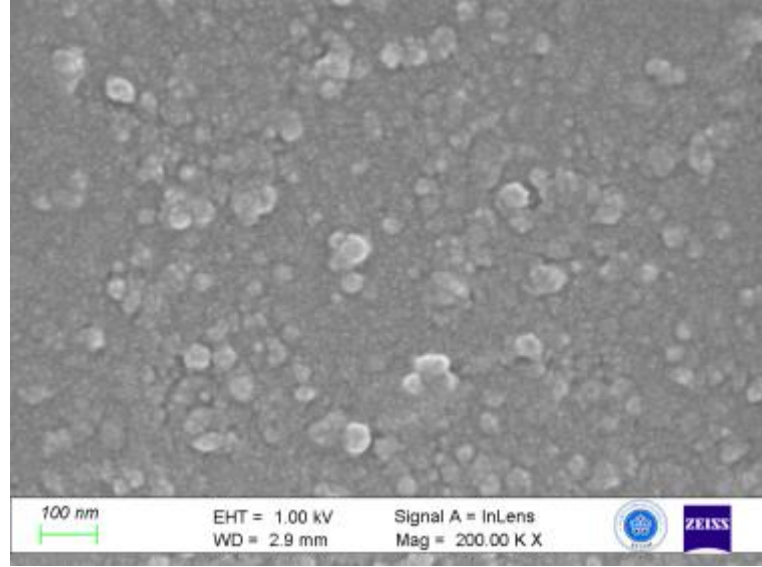
Gümüş atomları ile dekore edilmiş grafenlerin yüzey morfolojileri hakkında daha detaylı bilgi edinmek amacıyla üretilen örnekler alan-etkili taramalı elektron mikroskobu (FESEM) ile 200000 büyütme ile incelenmiştir. Transfer edilmiş grafenin ve gümüş dekore edilmiş grafenlerin FESEM görüntüleri Şekil 4.16-20 arasında gösterilmektedir. Şekil 4.16'da grafen/SLG yapısına ilişkin FESEM görüntüsü sunulmuştur. Grafen yüzeyi oldukça düzgün olup herhangi bir kusur içermemektedir. 0.05 mC yük miktarınca grafen yüzeyinde biriktirilen gümüş atomları yoğunluğu 100 nm altındaki küçük gümüş nano partiküller oluşturacak şekilde yüzeyde toplanmıştır (Şekil 4.17). Meydana gelen nano partiküllerin konsantrasyonu biriktirme için uygulanan yük miktarının artışına bağlı olarak artmaktadır (Şekil 4.18-20). Bununla birlikte 100 nm altındaki nano partiküllerin konsantrasyonundaki artışın yanı sıra boyutları yer yer 100 nm üstündeki partiküllerin konsantrasyonunda da artış meydana gelmiştir (Şekil 4.20). Küçük nano partiküllerin yer yer birleşerek daha büyük nano partikül meydana getirmesi, gümüş biriktirilmesi sonrası yapılan ısıtma işlemi ile yakından alakalıdır. Çoğu durumda, nano partikül boyutunun genişlemesi iki mekanizmadan biriyle gerçekleşir. Bunlardan birincisi Ostwald olgunlaşması (daha fazla çözünür malzemeler için) ve ikincisi yönlendirilmiş bağlanmadır (daha az çözünür kristaller için). İlk durumda, daha büyük partiküllerin büyümesi, ikincisinde daha küçük olanların birleştirilmesiyle daha küçük olanların çözünmesinden kaynaklanır. Her iki işlem de sıcaklığa bağlıdır. Ostwald olgunlaşması, daha büyük partiküllerin daha küçük partiküllere göre enerji açısından daha kararlı olması nedeniyle oluşur. Sıcaklık, ara yüzey enerjisi, büyüme hızı katsayıları ve çözünürlük üzerindeki etkisinden dolayı Ostwald olgunlaşmasını etkiler. Yönlendirilmiş bağlanma, kümelenmenin fazlar arası sınırını ve sistemin toplam (yüzey) enerjisini azaltması nedeniyle oluşur (Madras & McCoy, 2003, 2004; Xue vd., 2014).



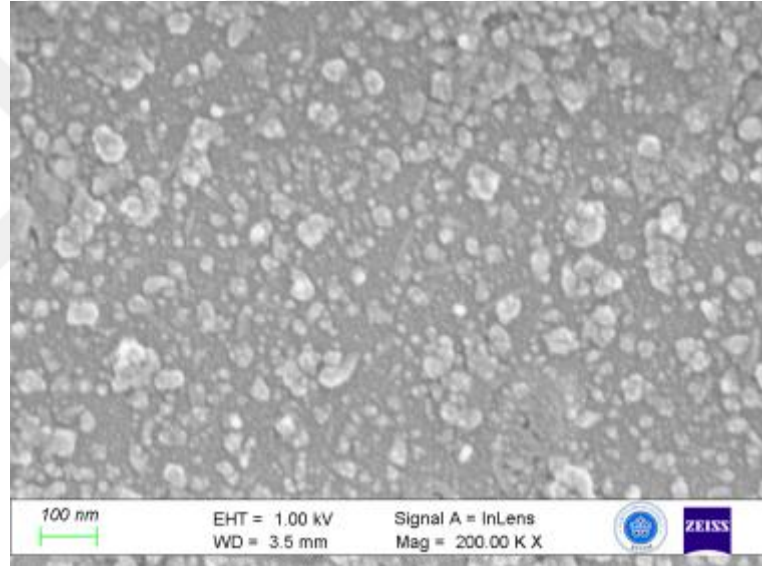
Şekil 4.16. Grafen/SLG yüzeyinin FESEM görüntüsü.



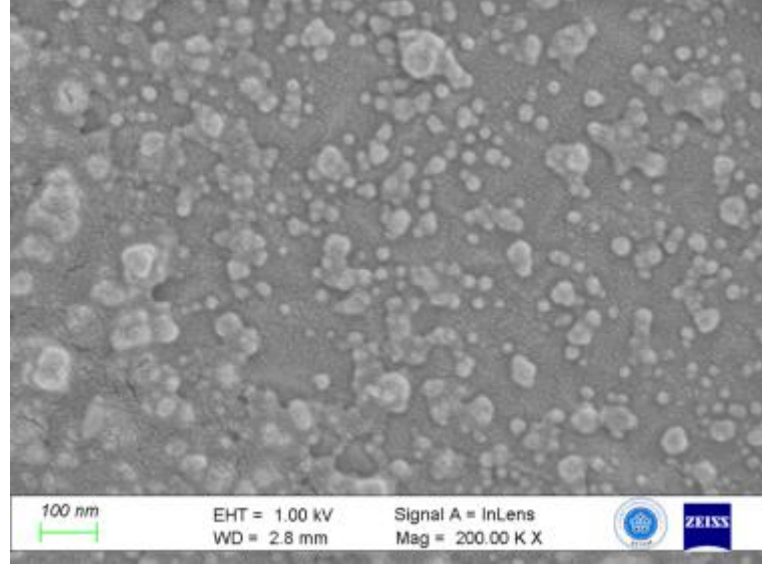
Şekil 4.17. 0.05 mC biriktirme yükü ile gümüş dekore edilmiş grafen yüzeyinin FESEM görüntüsü.



Şekil 4.18. 0.25 mC biriktirme yükü ile gümüş dekore edilmiş grafen yüzeyinin FESEM görüntüsü.



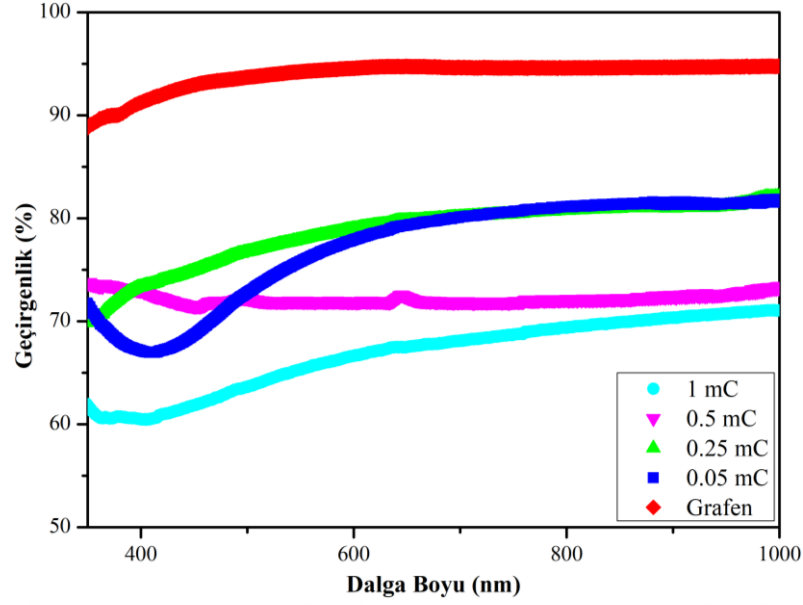
Şekil 4.19. 0.5 mC biriktirme yükü ile gümüş dekore edilmiş grafen yüzeyinin FESEM görüntüsü.



Şekil 4.20. 1 mC biriktirme yükü ile gümüş dekore edilmiş grafen yüzeyinin FESEM görüntüsü.

4.6. UV-Vis Karakterizasyonu

CVD ile büyütülmüş grafenler büyük ölçekli tek/çift tabakalı grafenler olup yüksek oranda saydamlık gösteren malzemelerdir. Tek tabaka grafenin $\sim 97.7\%$ oranında görünür bölgedeki ışığı geçirdiği bilinmektedir (P. Blake vd., 2007; Nair vd., 2008; Teo vd., 2008). Morötesi ve görünür bölge (UV-Vis) spektroskopisi tek tabaka grafenden çok grafen oksitte kullanılmaktadır. Grafen oksitin sentezini UV-Vis spektroskopisi ile doğrulamak en uygun yollardan biridir. Grafen ~ 262 nm'de bir soğurulan piki gösterirken, GO'nun bir tek tabakası, aromatik C – C bağlarının $\pi - \pi^*$ geçişlerine atfedilen UV-Vis spektrumunda ~ 230 nm'de soğurma sergiler. Bu farktan yola çıkarak “GO” ürünlerinin kalitesi kolaylıkla belirlenebilir (Y. Zhou vd., 2009).



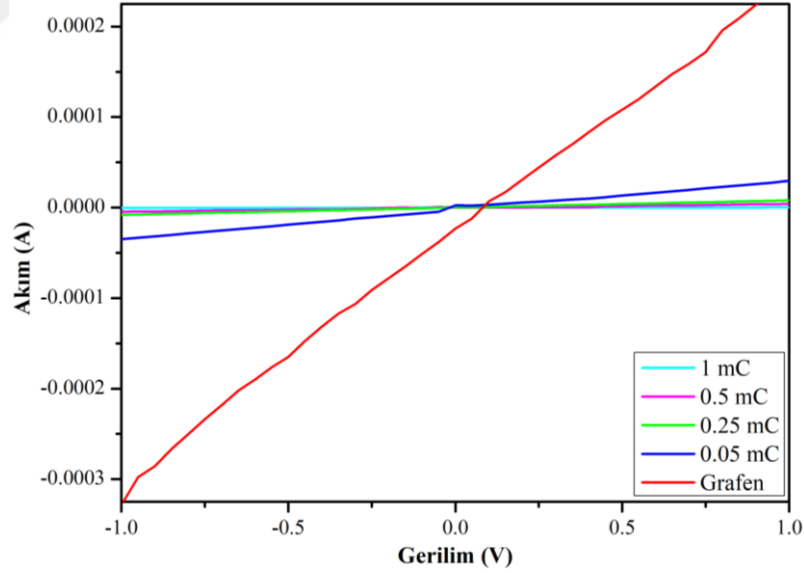
Şekil 4.21. Grafen ve farklı miktarlarda Ag dekore edilmiş grafenlerin UV-Vis geçirgenlik spektrumları.

Şekil 4.21’de üretilen grafen ve gümüş dekore edilmiş grafenlerin morötesi ve görünür bölgedeki spektrumları görülmektedir. Grafen/SLG örneğinde 400 nm üzerinde %90’nın üzerinde bir optik geçirgenlik olduğu görülmektedir (Şekil 4.21). Bu literatürdeki tek tabaka grafenin geçirgenlik değerlerine yakın değerlerdir. Ancak grafen yüzeyine gümüş atomlarının tutunması ile geçirgenlik azalmıştır. Bunun nedeni olarak grafen yüzeyine tutunmuş gümüş nano partiküllerin ışığı yansıttığı öngörülmüştür. Çünkü grafenin tabaka sayısında gümüş dekorasyonu ile bir değişme olmamış sadece kusurlarda ve gümüş konsantrasyonunda da bir artış olmuştur. Bundan dolayı soğurma değerinde manidar bir değişikliğin olmadığı düşünülerek geçirgenlik değerindeki azalmanın ışığın gümüş nano partiküllerden yansımaya bağlı olduğu düşünülmüştür. 0.05 mC ve 0.25 mC yük miktarlarınca gümüş biriktirilmiş grafenlerde geçirgenlik %80 oranlarına kadar gerilerken 0.5 mC ve 1 mC yük miktarlarınca gümüş biriktirilmiş grafenlerde bu değerler %70’lere yaklaşmıştır.

4.7. Elektriksel Karakterizasyon

Tek tabaka grafen oldukça iyi bir iletken olup yüksek mobilitelere sahip bir malzemedir (Novoselov vd., 2004; Schedin vd., 2007b; Wallace, 1947; Yuanbo Zhang, Tan, vd., 2005). Bundan dolayı saydam iletken elektrotlara da alternatif olarak düşünülmektedir. Grafen yüzeyinin gümüş ile dekorasyonunun sonucu olarak grafenin elektriksel özelliklerinde değişme meydana gelmesi beklenen bir sonuçtur. Grafen/SLG yapısı ile Ag dekore edilmiş Grafen/SLG yapılarının elektriksel direncini ölçmek için aynı ebatlardaki örnekler üzerine, hazırlanan maske ile 0.5 cm aralıklı ve

eşit büyüklüklü iki adet gümüş pasta yerleştirilmiştir. Bu noktalardan kontaklar alınarak 1 gün boyunca 70 °C’de kurumaya bırakılmıştır. Keithley Sourcemeter ile iki-probe direnç ölçümü yapılmıştır. Gerilim -1 ile 1 V aralığında değiştirilmiş ve akım okunarak I-V grafikleri çizilmiştir. Üretilen örneklerle ilişkin I-V grafikleri Şekil 4.23’te gösterilmektedir. Askıdaki tek tabaka grafenin direnci düşük olsa da SLG üzerindeki grafenin direnci yüzey etkileşimlerinden dolayı büyümektedir. SLG üzerine aktarılan grafene ait direnç 2.8 K Ω olarak ölçülmüştür. Bu beklenen bir değerdir. Gümüş dekore edilmiş grafenlerde ise gümüş miktarının artışına bağlı olarak direnç değerinde de artış gözlenmektedir. Bu durum tez çalışmasının amacı ile zıtlık gösteren sonuç olarak tespit edilmiştir. Tez çalışması kurgulanırken gümüş atomlarının grafenin iletkenlik değerine katkıda bulunacağı, lokalize olmuş elektron ve/veya holler ile daha iyi iletim oluşacağı öngörülmüştü. Ancak gümüş atomları grafendeki elektronlar için bir saçılma merkezi gibi davranarak iletkenliği kötü etkilemiştir. Üretilen örneklerdeki dirençler 0.05 mC için 19.4 K Ω , 0.25 mC için 126 K Ω , 0.5 mC için 359 K Ω ve 1 mC için 2.45 M Ω olarak tespit edilmiş olup bu her bir örnekten alınan verilerin 5 kere tekrar edilmesi ile elde edilen verilerin ortalamasıdır.



Şekil 4.22. Grafen/SLG ve Ag dekore edilmiş Grafen/SLG örneklerinin I-V karakterizasyonu.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Günümüzde ITO ve FTO gibi pahalı ve mekanik olarak esnek olmayan saydam iletken elektrotlara alternatif arayışında grafen gerek elektriksel iletkenlik gerek optik saydamlığı gerekse mekanik ve termal özelliklerinden dolayı iyi bir aday gibi durmaktadır. Grafenin saydam iletken elektrot olarak kullanılabilmesi için oldukça iyi bir elektriksel iletkenlik ile görünür bölgede yüksek ışık geçirgenliğine sahip olması gerekir. Bu özellikler askıdaki (suspended) grafen için mümkün iken grafen cam gibi bir yüzeye aktarıldığı zaman yüzey etkileşimlerinden ve transfer esnasındaki kusurlardan kaynaklı iletkenliğinde bariz bir azalma gözlenmektedir. Yani transfer edilmiş grafendeki direnç $K\Omega$ mertebelerine çıkmaktadır. Bu da grafenin saydam iletken elektrot olarak kullanmak için uygun malzemeler listesinden çıkarmaktadır. Grafenin iletkenlik özelliklerini artırabilmek için katkılama işlemi yapılması mantıklı bir yaklaşımdır. Tek tabaka büyük ölçekli grafenlerin katkılama işlemine ilişkin çok az sayıda çalışma olsa da grafitten kimyasal yollar ile elde edilen grafen oksitin katkılanması ve fonksiyonlandırılmasına ilişkin pek çok çalışma mevcuttur. Büyük ölçekli tek tabaka grafenin katkılanmasında karbon atomu yerine başka atom yerleştirme yapılmış olsa da genellikle çalışmalar grafen yüzeyine Van der Waals etkileşiminden faydalanarak nano partiküller yerleştirme konularına yoğunlaşmıştır. Bu amaçla farklı metaller ve metal-oksit nano partiküller çalışılmıştır.

Tez çalışmasında büyük ölçekli CVD ile büyütülmüş grafenlere gümüş atomlarının elektrokimyasal yolla depozit edilmesi ve özelliklerinin araştırılması hedeflenmiştir. Bu şekilde cam üzerindeki direnci büyük olan grafenin optik geçirgenliğini çok değiştirmeden elektriksel iletkenliğinde bir azalma olması beklenmiştir.

CVD yöntemi ile hidrokarbon gaz olarak CH_4 kullanılarak bakır alttaş üzerinde büyütülen grafen incelendiğinde grafenin neredeyse askıdaki (suspended) grafen kadar iyi olduğu Raman spektroskopisinden tespit edilmiştir. Fotorezist ile mikroskop lameli (SLG) üzerine transferi gerçekleştirildikten sonra yapılan optik görüntü, Raman spektroskopisi, AFM ve FESEM ölçümlerinde grafenin başarılı bir şekilde yüzeye aktarıldığı tespit edilmiştir. SLG üzerindeki grafenin optik geçirgenliği incelendiğinde ise %90'ın üzerinde geçirgen olduğu elektriksel direncinin ise literatürdeki gibi $K\Omega$ mertebelerinde olduğu gözlenmiştir. Daha sonra aynı özelliklere sahip 4 farklı grafen/SLG yapısına üç elektrotlu elektrokimyasal sistem ile $AgNO_3 + NH_4OH$ çözeltisindeki Ag atomları -0.37 V potansiyel altında depozit edilmiştir. Depozisyon

esnasında 0.05, 0.25, 0.5 ve 1 mC yük birikmeleri esas alınarak 4 farklı oranda biriktirme yapılmıştır. Bu örnekler incelendiğinde optik görüntülerde gümüş nano partiküllerin olduğu optik mikroskop görüntülerindeki parıldamalardan tespit edilmiştir. Bununla birlikte AFM ve FESEM görüntülerinde de yüzeydeki gümüş nano partikül oluşumları tespit edilmiştir. Raman spektrumları incelendiğinde ise grafendeki kusurlarla ortaya çıkan D pikinin grafen yüzeyindeki gümüş konsantrasyonunun artışı ile arttığı tespit edilmiştir. Yani gümüş yüzeyde birikmeye başladığı zaman grafen yüzeyindeki kusurlarda çok ciddi bir artış meydana gelmektedir. UV-Vis ölçümleri gümüş konsantrasyonunun artışı ile geçirgenliğin azaldığını ve %70 seviyelerine kadar düştüğünü göstermektedir. Elektriksel ölçümlerde gümüş nano partiküllerin varlığı ile azalması gereken direncin arttığını göstermiştir. Bu durum iki şekilde yorumlanabilir. İlk olarak çözelti ortamında elektrokimyasal sistemde uygulanan potansiyel grafende deformasyonların oluşmasına neden olmuş olabilir. Bu deformasyonlar elektriksel iletkenlikte birer saçılma noktası olarak davranmış ve direncin artışıyla sonuçlanmıştır. İkinci olarak gümüş nano partiküllerin yüzeyde birikmesi lokal elektriksel bölgeler meydana getirmiş ve elektriksel iletkenlikte bu bölgeler bir saçılma noktası olarak görev yapmış olabilir.

Sonuç olarak gümüş atomları ile dekore edilmiş tek tabaka grafende elektriksel iletkenlik ve görünür bölgedeki geçirgenlik oldukça azalmıştır. Bu çalışma elektrokimyasal yöntemle grafen yüzeyine gümüş dekorasyonunun, grafeni özellikler bakımından kötü etkilediğini göstermiştir.

6. KAYNAKLAR

- Abergel, D. S. L., Apalkov, V., Berashevich, J., Ziegler, K., & Chakraborty, T. (2010). Properties of graphene: A theoretical perspective. *Advances in Physics*, 59(4), 261–482. <https://doi.org/10.1080/00018732.2010.487978>
- Ahmad, H., Fan, M., & Hui, D. (2018). Graphene oxide incorporated functional materials: A review. İçinde *Composites Part B: Engineering* (C. 145, ss. 270–280). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.02.006>
- Akcöltekin, S., El Kharrazi, M., Köhler, B., Lorke, A., & Schleberger, M. (2009). Graphene on insulating crystalline substrates. *Nanotechnology*, 20(15), 155601. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/15/155601>
- Akdağ, A. (2013). Growth of the CuInSe₂ semiconductor with electrochemical deposition technique and characterization of the Au/CuInSe₂/p-Si/Al Schottky structure I-V (Current-Voltage) and C-V (Capacitance-Voltage) measurements. *Atatürk University*.
- Akinwande, D., Petrone, N., & Hone, J. (2014). Two-dimensional flexible nanoelectronics. İçinde *Nature Communications* (C. 5, Sayı 1, ss. 1–12). Nature Publishing Group. <https://doi.org/10.1038/ncomms6678>
- Ayranci, R., Demirkan, B., Sen, B., Şavk, A., Ak, M., & Şen, F. (2019). Use of the monodisperse Pt/Ni@rGO nanocomposite synthesized by ultrasonic hydroxide assisted reduction method in electrochemical nonenzymatic glucose detection. *Materials Science and Engineering C*, 99, 951–956. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.02.040>
- Azadmanjiri, J., Berndt, C. C., Wang, J., Kapoor, A., & Srivastava, V. K. (2016). Nanolaminated composite materials: Structure, interface role and applications. İçinde *RSC Advances* (C. 6, Sayı 111, ss. 109361–109385). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c6ra20050h>
- Bae, S., Kim, H., Lee, Y., Xu, X., Park, J. S., Zheng, Y., Balakrishnan, J., Lei, T., Ri Kim, H., Song, Y. Il, Kim, Y. J., Kim, K. S., Özyilmaz, B., Ahn, J. H., Hong, B. H., & Iijima, S. (2010). Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nature Nanotechnology*, 5(8), 574–578. <https://doi.org/10.1038/nnano.2010.132>
- Basko, D. M., Piscanec, S., & Ferrari, A. C. (2009). Electron-electron interactions and doping dependence of the two-phonon Raman intensity in graphene. *Physical Review B*, 80(16), 165413. <https://doi.org/10.1103/physrevb.80.165413>

- Bazylewski, P., Akbari-Sharbat, A., Ezugwu, S., Ouyang, T., Park, J., & Fanchini, G. (2016). Graphene Thin Films and Graphene Decorated with Metal Nanoparticles. *İçinde Crystalline and Non-crystalline Solids*. InTech. <https://doi.org/10.5772/63279>
- Bissett, M. A., Kinloch, I. A., & Dryfe, R. A. W. (2015). Characterization of MoS₂-Graphene Composites for High-Performance Coin Cell Supercapacitors. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 7(31), 17388–17398. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b04672>
- Blake, P., Hill, E. W., Castro Neto, A. H., Novoselov, K. S., Jiang, D., Yang, R., Booth, T. J., & Geim, A. K. (2007). Making graphene visible. *Applied Physics Letters*, 91(6), 063124. <https://doi.org/10.1063/1.2768624>
- Blake, Peter, Brimicombe, P. D., Nair, R. R., Booth, T. J., Jiang, D., Schedin, F., Ponomarenko, L. A., Morozov, S. V., Gleeson, H. F., Hill, E. W., Geim, A. K., & Novoselov, K. S. (2008). Graphene-based liquid crystal device. *Nano Letters*, 8(6), 1704–1708. <https://doi.org/10.1021/nl080649i>
- Bointon, T. H., Khrapach, I., Yakimova, R., Shytov, A. V., Craciun, M. F., & Russo, S. (2014). Approaching magnetic ordering in graphene materials by FeCl₃ intercalation. *Nano Letters*, 14(4), 1751–1755. <https://doi.org/10.1021/nl4040779>
- Bonaccorso, F., Sun, Z., Hasan, T., & Ferrari, A. C. (2010). Graphene photonics and optoelectronics. *Nature Photonics*, 4(9), 611–622. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2010.186>
- Bostwick, A., Ohta, T., McChesney, J. L., Emtsev, K. V., Seyller, T., Horn, K., & Rotenberg, E. (2007). Symmetry breaking in few layer graphene films. *New Journal of Physics*, 9(10), 385. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/9/10/385>
- Bunch, J. S., Van Der Zande, A. M., Verbridge, S. S., Frank, I. W., Tanenbaum, D. M., Parpia, J. M., Craighead, H. G., & McEuen, P. L. (2007). Electromechanical resonators from graphene sheets. *Science*, 315(5811), 490–493. <https://doi.org/10.1126/science.1136836>
- Carmody, W. R., & Wiersma, J. (1967). A study of the silver tree experiment. *Journal of Chemical Education*, 44(7), 417. <https://doi.org/10.1021/ed044p417>
- Castro Neto, A. H., Guinea, F., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S., & Geim, A. K. (2009). The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, 81(1), 109–162. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.81.109>
- Cevik, E., Buyukharman, M., & Yildiz, H. B. (2019). Construction of efficient

- bioelectrochemical devices: Improved electricity production from cyanobacteria (*Leptolyngbia* sp.) based on π -conjugated conducting polymer/gold nanoparticle composite interfaces. *Biotechnology and Bioengineering*, 116(4), 757–768. <https://doi.org/10.1002/bit.26885>
- Chen, J. H., Jang, C., Xiao, S., Ishigami, M., & Fuhrer, M. S. (2008). Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂. *Nature Nanotechnology*, 3(4), 206–209. <https://doi.org/10.1038/nnano.2008.58>
- Chen, S., Chen, B., Wang, S., Yan, W., He, Y., Guo, Z., & Xu, R. (2020). Ag doping to boost the electrochemical performance and corrosion resistance of Ti/Sn–Sb–RuOx/ α -PbO₂/ β -PbO₂ electrode in zinc electrowinning. *Journal of Alloys and Compounds*, 815, 152551. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152551>
- Chen, W., Chen, S., Dong, C. Q., Xing, Y. G., & Wee, A. T. S. (2007). Surface transfer p-type doping of epitaxial graphene. *Journal of the American Chemical Society*, 129(34), 10418–10422. <https://doi.org/10.1021/ja071658g>
- Cinti, S., & Arduini, F. (2017). Graphene-based screen-printed electrochemical (bio)sensors and their applications: Efforts and criticisms. *İçinde Biosensors and Bioelectronics* (C. 89, ss. 107–122). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2016.07.005>
- Damascelli, A., Hussain, Z., & Shen, Z. X. (2003). Angle-resolved photoemission studies of the cuprate superconductors. *İçinde Reviews of Modern Physics* (C. 75, Sayı 2, ss. 473–541). American Physical Society. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.75.473>
- De, S., & Coleman, J. N. (2010). Are there fundamental limitations on the sheet resistance and transmittance of thin graphene films? *ACS Nano*, 4(5), 2713–2720. <https://doi.org/10.1021/nn100343f>
- Deng, D., Novoselov, K. S., Fu, Q., Zheng, N., Tian, Z., & Bao, X. (2016). Catalysis with two-dimensional materials and their heterostructures. *İçinde Nature Nanotechnology* (C. 11, Sayı 3, ss. 218–230). Nature Publishing Group. <https://doi.org/10.1038/nnano.2015.340>
- Derycke, V., Martel, R., Appenzeller, J., & Avouris, P. (2002). Controlling doping and carrier injection in carbon nanotube transistors. *Applied Physics Letters*, 80(15), 2773–2775. <https://doi.org/10.1063/1.1467702>
- Dhibar, S., & Das, C. K. (2017). Silver nanoparticles decorated polypyrrole/graphene nanocomposite: A potential candidate for next-generation supercapacitor electrode

- material. *Journal of Applied Polymer Science*, 134(16).
<https://doi.org/10.1002/app.44724>
- Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Jorio, A., Souza Filho, A. G., Pimenta, M. A., & Saito, R. (2002). Single nanotube Raman spectroscopy. İçinde *Accounts of Chemical Research* (C. 35, Sayı 12, ss. 1070–1078). American Chemical Society .
<https://doi.org/10.1021/ar0101537>
- Eker, Y. R., & Yılmaz, M. (2016). BAKIR ALTTAŞA YAPILAN ÖN İŞLEMİN TEK TABAKA GRAFEN FİLM KALİTESİNE ETKİSİ. *Deu Muhendislik Fakultesi Fen ve Muhendislik*, 18(54), 548–548.
<https://doi.org/10.21205/deufmd.2016185421>
- El-Deen, A. G., El-Newehy, M., Kim, C. S., & Barakat, N. A. M. (2015). Nitrogen-doped, FeNi alloy nanoparticle-decorated graphene as an efficient and stable electrode for electrochemical supercapacitors in acid medium. *Nanoscale Research Letters*, 10(1), 1–7. <https://doi.org/10.1186/s11671-015-0778-6>
- El-Kady, M. F., Shao, Y., & Kaner, R. B. (2016). Graphene for batteries, supercapacitors and beyond. İçinde *Nature Reviews Materials* (C. 1, Sayı 7, s. 16033). Nature Publishing Group. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.33>
- Ferrari, A. C., Meyer, J. C., Scardaci, V., Casiraghi, C., Lazzeri, M., Mauri, F., Piscanec, S., Jiang, D., Novoselov, K. S., Roth, S., & Geim, A. K. (2006). Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Physical Review Letters*, 97(18), 187401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.187401>
- Ferrari, A. C., & Robertson, J. (2001). Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 64(7), 075414. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.075414>
- Ferrari, Andrea C. (2007). Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications*, 143(1–2), 47–57. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2007.03.052>
- Ferrari, Andrea C., & Basko, D. M. (2013). Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. İçinde *Nature Nanotechnology* (C. 8, Sayı 4, ss. 235–246). Nature Publishing Group. <https://doi.org/10.1038/nnano.2013.46>
- Gao, L., Ren, W., Li, F., & Cheng, H. M. (2008). Total color difference for rapid and accurate identification of graphene. *ACS Nano*, 2(8), 1625–1633. <https://doi.org/10.1021/nn800307s>
- Gaskill, D. K., Jernigan, G., Campbell, P., Tedesco, J. L., Culbertson, J., VanMil, B.,

- Myers-Ward, R. L., Eddy, C., Moon, J., Curtis, D., Hu, M., Wong, D., McGuire, C., Robinson, J., Fanton, M., Stitt, T., Stitt, T., Snyder, D., Wang, X., & Frantz, E. (2019). Epitaxial Graphene Growth on SiC Wafers. *ECS Transactions*, 19(5), 117–124. <https://doi.org/10.1149/1.3119535>
- Ge, Y., Shi, Z., Tan, C., Chen, Y., Cheng, H., He, Q., & Zhang, H. (2020). Two-Dimensional Nanomaterials with Unconventional Phases. *İçinde Chem (C. 6, Sayı 6, ss. 1237–1253)*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2020.04.004>
- Geim, A. K., & Novoselov, K. S. (2007). The rise of graphene. *Nature Materials*, 6(3), 183–191. <https://doi.org/10.1038/nmat1849>
- Giardi, R., Porro, S., Topuria, T., Thompson, L., Pirri, C. F., & Kim, H. C. (2015). One-pot synthesis of graphene-molybdenum oxide hybrids and their application to supercapacitor electrodes. *Applied Materials Today*, 1(1), 27–32. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2015.08.001>
- Gigot, A., Fontana, M., Pirri, C. F., & Rivolo, P. (2017). Graphene/ruthenium active species aerogel as electrode for supercapacitor applications. *Materials*, 11(1). <https://doi.org/10.3390/ma11010057>
- Giovannetti, G., Khomyakov, P. A., Brocks, G., Karpan, V. M., Van Den Brink, J., & Kelly, P. J. (2008). Doping graphene with metal contacts. *Physical Review Letters*, 101(2), 026803. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.026803>
- Gong, K., Du, F., Xia, Z., Durstock, M., & Dai, L. (2009). Nitrogen-doped carbon nanotube arrays with high electrocatalytic activity for oxygen reduction. *Science*, 323(5915), 760–764. <https://doi.org/10.1126/science.1168049>
- Görmez, A. E., Basyooni, M. A., Zaki, S. E., Eker, Y. R., Sönmez, E., & Yılmaz, M. (2020). Effect of in-/ex-situ annealing temperature on the optical, structural and gas sensing dynamics of CdS nanostructured thin films. *Superlattices and Microstructures*, 142, 106536. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2020.106536>
- Graf, D., Molitor, F., Ensslin, K., Stampfer, C., Jungen, A., Hierold, C., & Wirtz, L. (2007). Spatially resolved raman spectroscopy of single- and few-layer graphene. *Nano Letters*, 7(2), 238–242. <https://doi.org/10.1021/nl061702a>
- Greenwood, N. (1997). Carbon. *İçinde Chemistry of the Elements* (ss. 268–327). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-3365-9.50014-6>
- Gutés, A., Carraro, C., & Maboudian, R. (2012). Single-layer CVD-grown graphene decorated with metal nanoparticles as a promising biosensing platform. *Biosensors and Bioelectronics*, 33(1), 56–59. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2011.12.018>

- Gutés, A., Hsia, B., Sussman, A., Mickelson, W., Zettl, A., Carraro, C., & Maboudian, R. (2012). Graphene decoration with metal nanoparticles: Towards easy integration for sensing applications. *Nanoscale*, 4(2), 438–440. <https://doi.org/10.1039/c1nr11537e>
- Han, T. H., Lee, Y., Choi, M. R., Woo, S. H., Bae, S. H., Hong, B. H., Ahn, J. H., & Lee, T. W. (2012). Extremely efficient flexible organic light-emitting diodes with modified graphene anode. *Nature Photonics*, 6(2), 105–110. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2011.318>
- Hashimoto, A., Suenaga, K., Gloter, A., Urita, K., & Iijima, S. (2004). Direct evidence for atomic defects in graphene layers. *Nature*, 430(7002), 870–873. <https://doi.org/10.1038/nature02817>
- Hass, J., De Heer, W. A., & Conrad, E. H. (2008). The growth and morphology of epitaxial multilayer graphene. İçinde *Journal of Physics Condensed Matter* (C. 20, Sayı 32, s. 323202). IOP Publishing. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/32/323202>
- Hassan, H. K., Atta, N. F., Hamed, M. M., Galal, A., & Jacob, T. (2017). Ruthenium nanoparticles-modified reduced graphene prepared by a green method for high-performance supercapacitor application in neutral electrolyte. *RSC Advances*, 7(19), 11286–11296. <https://doi.org/10.1039/c6ra27415c>
- Hecht, D. S., Hu, L., & Irvin, G. (2011). Emerging transparent electrodes based on thin films of carbon nanotubes, graphene, and metallic nanostructures. İçinde *Advanced Materials* (C. 23, Sayı 13, ss. 1482–1513). John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/adma.201003188>
- Hernandez, Y., Nicolosi, V., Lotya, M., Blighe, F. M., Sun, Z., De, S., McGovern, I. T., Holland, B., Byrne, M., Gun'ko, Y. K., Boland, J. J., Niraj, P., Duesberg, G., Krishnamurthy, S., Goodhue, R., Hutchison, J., Scardaci, V., Ferrari, A. C., & Coleman, J. N. (2008). High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nature Nanotechnology*, 3(9), 563–568. <https://doi.org/10.1038/nnano.2008.215>
- Hirsch, A. (2010). The era of carbon allotropes. İçinde *Nature Materials* (C. 9, Sayı 11, ss. 868–871). Nature Publishing Group. <https://doi.org/10.1038/nmat2885>
- Hsia, B. (2013). *Materials Synthesis and Characterization for Micro-supercapacitor Applications*.
- Hsu, C. L., Lin, C. Te, Huang, J. H., Chu, C. W., Wei, K. H., & Li, L. J. (2012). Layer-

- by-layer graphene/TCNQ stacked films as conducting anodes for organic solar cells. *ACS Nano*, 6(6), 5031–5039. <https://doi.org/10.1021/nn301721q>
- Hu, J., Zheng, L., Shen, X., Zhang, Y., Li, C., & Xi, T. (2017). MicroRNA-125b inhibits AML cells differentiation by directly targeting Fes. *Gene*, 620, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.gene.2017.04.002>
- Hu, M., Yao, Z., & Wang, X. (2017). Characterization techniques for graphene-based materials in catalysis. İçinde *AIMS Materials Science* (C. 4, Sayı 3, ss. 755–788). AIMS Press. <https://doi.org/10.3934/matricsci.2017.3.755>
- Huang, P. Y., Ruiz-Vargas, C. S., Van Der Zande, A. M., Whitney, W. S., Levendorf, M. P., Kevek, J. W., Garg, S., Alden, J. S., Hustedt, C. J., Zhu, Y., Park, J., McEuen, P. L., & Muller, D. A. (2011). Grains and grain boundaries in single-layer graphene atomic patchwork quilts. *Nature*, 469(7330), 389–392. <https://doi.org/10.1038/nature09718>
- Huang, X., Qi, X., Boey, F., & Zhang, H. (2012). Graphene-based composites. *Chemical Society Reviews*, 41(2), 666–686. <https://doi.org/10.1039/c1cs15078b>
- Jaikumar, A., Santhanam, K. S. V., Kandlikar, S. G., Raya, I. B. ., & Raghupathi, P. (2015). Electrochemical Deposition of Copper on Graphene with High Heat Transfer Coefficient. *ECS Meeting Abstracts*, MA2015-01(33), 1891. <https://doi.org/10.1149/ma2015-01/33/1891>
- Jansi Rani, B., Ravi, G., Yuvakkumar, R., Ameen, F., AlNadhari, S., & Hong, S. I. (2020). Fabrication and electrochemical OER activity of Ag doped MoO₃ nanorods. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 107, 104818. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.104818>
- Jeon, I. Y., Shin, Y. R., Sohn, G. J., Choi, H. J., Bae, S. Y., Mahmood, J., Jung, S. M., Seo, J. M., Kim, M. J., Chang, D. W., Dai, L., & Baek, J. B. (2012). Edge-carboxylated graphene nanosheets via ball milling. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 109(15), 5588–5593. <https://doi.org/10.1073/pnas.1116897109>
- Jiang, L., Roh, H. S., Caliskan, S., Qin, F., & Lee, J. K. (2020). Pseudocapitance of chemically stable MnO₂-NiO mixture layer on highly conductive Sb doped SnO₂ nanowire arrays. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 260, 114637. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114637>
- Jung, D., Balamurugan, J., Kim, N. H., Lee, S. H., Bhattacharyya, D., & Lee, J. H. (2016). Facile fabrication of highly durable Pt NPs/3D graphene hierarchical

- nanostructure for proton exchange membrane fuel cells. *Carbon*, 109, 805–812. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.08.052>
- Jung, D. H., Kang, C., Kim, M., Cheong, H., Lee, H., & Lee, J. S. (2014). Effects of Hydrogen Partial Pressure in the Annealing Process on Graphene Growth. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(7), 3574–3580. <https://doi.org/10.1021/jp410961m>
- Jung, I., Pelton, M., Piner, R., Dikin, D. A., Stankovich, S., Watcharotone, S., Hausner, M., & Ruoff, R. S. (2007). Simple approach for high-contrast optical imaging and characterization of graphene-based sheets. *Nano Letters*, 7(12), 3569–3575. <https://doi.org/10.1021/nl0714177>
- Kasry, A., Kuroda, M. A., Martyna, G. J., Tulevski, G. S., & Bol, A. A. (2010). Chemical doping of large-area stacked graphene films for use as transparent, conducting electrodes. *ACS Nano*, 4(7), 3839–3844. <https://doi.org/10.1021/nn100508g>
- Khrapach, I., Withers, F., Bointon, T. H., Polyushkin, D. K., Barnes, W. L., Russo, S., & Craciun, M. F. (2012). Novel highly conductive and transparent graphene-based conductors. *Advanced Materials*, 24(21), 2844–2849. <https://doi.org/10.1002/adma.201200489>
- Kim, K. K., Reina, A., Shi, Y., Park, H., Li, L. J., Lee, Y. H., & Kong, J. (2010). Enhancing the conductivity of transparent graphene films via doping. *Nanotechnology*, 21(28), 285205. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/28/285205>
- Klimovskikh, I. I., Otrokov, M. M., Voroshnin, V. Y., Sostina, D., Petaccia, L., Di Santo, G., Thakur, S., Chulkov, E. V., & Shikin, A. M. (2017). Spin-Orbit Coupling Induced Gap in Graphene on Pt(111) with Intercalated Pb Monolayer. *ACS Nano*, 11(1), 368–374. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b05982>
- Krauss, B., Nemes-Incze, P., Skakalova, V., Biro, L. P., Klitzing, K. Von, & Smet, J. H. (2010). Raman scattering at pure graphene zigzag edges. *Nano Letters*, 10(11), 4544–4548. <https://doi.org/10.1021/nl102526s>
- Kulkarni, G. S., Reddy, K., Zhong, Z., & Fan, X. (2014). Graphene nanoelectronic heterodyne sensor for rapid and sensitive vapour detection. *Nature Communications*, 5(1), 1–7. <https://doi.org/10.1038/ncomms5376>
- Kumar, Ajay, & Huei, C. (2013). Synthesis and Biomedical Applications of Graphene: Present and Future Trends. İçinde *Advances in Graphene Science*. InTech. <https://doi.org/10.5772/55728>

- Kumar, Akshay, & Zhou, C. (2010). The race to replace tin-doped indium oxide: Which material will win? İçinde *ACS Nano* (C. 4, Sayı 1, ss. 11–14). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/nn901903b>
- Kuzmenko, A. B., Van Heumen, E., Carbone, F., & Van Der Marel, D. (2008). Universal optical conductance of graphite. *Physical Review Letters*, 100(11), 117401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.117401>
- Kwon, K. C., Choi, K. S., & Kim, S. Y. (2012). Increased work function in few-layer graphene sheets via metal chloride Doping. *Advanced Functional Materials*, 22(22), 4724–4731. <https://doi.org/10.1002/adfm.201200997>
- Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W., & Hone, J. (2008). Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, 321(5887), 385–388. <https://doi.org/10.1126/science.1157996>
- Li, Xinming, Xie, D., Park, H., Zhu, M., Zeng, T. H., Wang, K., Wei, J., Wu, D., Kong, J., & Zhu, H. (2013). Ion doping of graphene for high-efficiency heterojunction solar cells. *Nanoscale*, 5(5), 1945–1948. <https://doi.org/10.1039/c2nr33795a>
- Li, Xuesong, Cai, W., An, J., Kim, S., Nah, J., Yang, D., Piner, R., Velamakanni, A., Jung, I., Tutuc, E., Banerjee, S. K., Colombo, L., & Ruoff, R. S. (2009). Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science*, 324(5932), 1312–1314. <https://doi.org/10.1126/science.1171245>
- Lima, J. R. F. (2015). Controlling the energy gap of graphene by Fermi velocity engineering. *Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics*, 379(3), 179–182. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2014.11.005>
- Lin, J., Peng, Z., Liu, Y., Ruiz-Zepeda, F., Ye, R., Samuel, E. L. G., Yacaman, M. J., Yakobson, B. I., & Tour, J. M. (2014). Laser-induced porous graphene films from commercial polymers. *Nature Communications*, 5(1), 1–8. <https://doi.org/10.1038/ncomms6714>
- Liu, F., Wang, C., Sui, X., Riaz, M. A., Xu, M., Wei, L., & Chen, Y. (2019). Synthesis of graphene materials by electrochemical exfoliation: Recent progress and future potential. *Carbon Energy*, 1(2), 173–199. <https://doi.org/10.1002/cey2.14>
- Liu, N., Luo, F., Wu, H., Liu, Y., Zhang, C., & Chen, J. (2008). One-step ionic-liquid-assisted electrochemical synthesis of ionic-liquid-functionalized graphene sheets directly from graphite. *Advanced Functional Materials*, 18(10), 1518–1525. <https://doi.org/10.1002/adfm.200700797>
- Liu, Z., Suenaga, K., Harris, P. J. F., & Iijima, S. (2009). Open and closed edges of

- graphene layers. *Physical Review Letters*, 102(1), 015501.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.015501>
- Maaoui, H., Singh, S. K., Teodorescu, F., Coffinier, Y., Barras, A., Chtourou, R., Kurungot, S., Szunerits, S., & Boukherroub, R. (2017). Copper oxide supported on three-dimensional ammonia-doped porous reduced graphene oxide prepared through electrophoretic deposition for non-enzymatic glucose sensing. *Electrochimica Acta*, 224, 346–354. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.12.078>
- Madras, G., & McCoy, B. J. (2003). Temperature effects during Ostwald ripening. *Journal of Chemical Physics*, 119(3), 1683–1693.
<https://doi.org/10.1063/1.1578617>
- Madras, G., & McCoy, B. J. (2004). Temperature effects on the transition from nucleation and growth to Ostwald ripening. *Chemical Engineering Science*, 59(13), 2753–2765. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2004.03.022>
- Malard, L. M., Pimenta, M. A., Dresselhaus, G., & Dresselhaus, M. S. (2009). Raman spectroscopy in graphene. İçinde *Physics Reports* (C. 473, Sayılar 5–6, ss. 51–87). North-Holland. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2009.02.003>
- Manuel, V., & Soler, F. (y.y.). *Fabrication and Characterization of Macroscopic Graphene Layers on Metallic Substrates*.
- MANUKYAN, S. (2010). Mechanically exfoliated single and multilayer graphene sheets and graphene field effect transistor. *Boğaziçi Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Fizik Anabilim Dalı*, 1–62. <https://doi.org/10.1088/1751-8113/44/8/085201>
- Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L. B., Lu, W., & Tour, J. M. (2010). Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*, 4(8), 4806–4814. <https://doi.org/10.1021/nn1006368>
- Melinte, G., Moldovan, S., Hirlimann, C., Liu, X., Bégin-Colin, S., Bégin, D., Banhart, F., Pham-Huu, C., & Ersen, O. (2015). Towards nanoprinting with metals on graphene. *Nature Communications*, 6(1), 1–7.
<https://doi.org/10.1038/ncomms9071>
- Meyer, J. C., Geim, A. K., Katsnelson, M. I., Novoselov, K. S., Obergfell, D., Roth, S., Girit, C., & Zettl, A. (2007). On the roughness of single- and bi-layer graphene membranes. *Solid State Communications*, 143(1–2), 101–109.
<https://doi.org/10.1016/j.ssc.2007.02.047>
- Meyer, Jannik C., Geim, A. K., Katsnelson, M. I., Novoselov, K. S., Booth, T. J., &

- Roth, S. (2007). The structure of suspended graphene sheets. *Nature*, 446(7131), 60–63. <https://doi.org/10.1038/nature05545>
- Meyer, Jannik C., Kisielowski, C., Erni, R., Rossell, M. D., Crommie, M. F., & Zettl, A. (2008). Direct imaging of lattice atoms and topological defects in graphene membranes. *Nano Letters*, 8(11), 3582–3586. <https://doi.org/10.1021/nl801386m>
- Morozov, S. V., Novoselov, K. S., Katsnelson, M. I., Schedin, F., Elias, D. C., Jaszczak, J. A., & Geim, A. K. (2008). Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer. *Physical Review Letters*, 100(1), 016602. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.016602>
- Muñoz, R., & Gómez-Aleixandre, C. (2013). Review of CVD synthesis of graphene. İçinde *Chemical Vapor Deposition* (C. 19, Sayılar 10–12, ss. 297–322). John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/cvde.201300051>
- Murugan, M., Kumar, R. M., Alsalme, A., Alghamdi, A., & Jayavel, R. (2016). Facile hydrothermal preparation of niobium pentaoxide decorated reduced graphene oxide nanocomposites for supercapacitor applications. *Chemical Physics Letters*, 650, 35–40. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2016.02.059>
- Nagashio, K., Yamashita, T., Nishimura, T., Kita, K., & Toriumi, A. (2011). Electrical transport properties of graphene on SiO₂ with specific surface structures. *Journal of Applied Physics*, 110(2), 024513. <https://doi.org/10.1063/1.3611394>
- Nair, R. R., Blake, P., Grigorenko, A. N., Novoselov, K. S., Booth, T. J., Stauber, T., Peres, N. M. R., & Geim, A. K. (2008). Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science*, 320(5881), 1308. <https://doi.org/10.1126/science.1156965>
- Naja, G., Bouvrette, P., Hrapovic, S., & Luong, J. H. T. (2007). Raman-based detection of bacteria using silver nanoparticles conjugated with antibodies. *Analyst*, 132(7), 679–686. <https://doi.org/10.1039/b701160a>
- Ni, Z. H., Wang, H. M., Kasim, J., Fan, H. M., Yu, T., Wu, Y. H., Feng, Y. P., & Shen, Z. X. (2007). Graphene thickness determination using reflection and contrast spectroscopy. *Nano Letters*, 7(9), 2758–2763. <https://doi.org/10.1021/nl071254m>
- Ni, Z., Wang, Y., Yu, T., & Shen, Z. (2008). Raman spectroscopy and imaging of graphene. *Nano Research*, 1(4), 273–291. <https://doi.org/10.1007/s12274-008-8036-1>
- Novoselov, K. S., & Castro Neto, A. H. (2012). Two-dimensional crystals-based heterostructures: Materials with tailored properties. *Physica Scripta*, T146.

- <https://doi.org/10.1088/0031-8949/2012/T146/014006>
- Novoselov, K. S., Fal'Ko, V. I., Colombo, L., Gellert, P. R., Schwab, M. G., & Kim, K. (2012). A roadmap for graphene. İçinde *Nature* (C. 490, Sayı 7419, ss. 192–200). Nature Publishing Group. <https://doi.org/10.1038/nature11458>
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., & Firsov, A. A. (2004). Electric field in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696), 666–669. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>
- Novoselov, K. S., Jiang, D., Schedin, F., Booth, T. J., Khotkevich, V. V., Morozov, S. V., & Geim, A. K. (2005). Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102(30), 10451–10453. <https://doi.org/10.1073/pnas.0502848102>
- Ohta, T., Bostwick, A., McChesney, J. L., Seyller, T., Horn, K., & Rotenberg, E. (2007). Interlayer interaction and electronic screening in multilayer graphene investigated with angle-resolved photoemission spectroscopy. *Physical Review Letters*, 98(20), 206802. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.206802>
- Ohta, T., Bostwick, A., Seyller, T., Horn, K., & Rotenberg, E. (2006). Controlling the electronic structure of bilayer graphene. *Science*, 313(5789), 951–954. <https://doi.org/10.1126/science.1130681>
- Ozkan, B. C., Soganci, T., Turhan, H., & Ak, M. (2019). Investigation of rGO and chitosan effects on optical and electrical properties of the conductive polymers for advanced applications. *Electrochimica Acta*, 295, 1044–1051. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.11.032>
- Park, H., Howden, R. M., Barr, M. C., Bulović, V., Gleason, K., & Kong, J. (2012). Organic solar cells with graphene electrodes and vapor printed poly(3,4-ethylenedioxythiophene) as the hole transporting layers. *ACS Nano*, 6(7), 6370–6377. <https://doi.org/10.1021/nn301901v>
- Park, S., & Ruoff, R. S. (2009). Chemical methods for the production of graphenes. *Nature Nanotechnology*, 4(4), 217–224. <https://doi.org/10.1038/nnano.2009.58>
- Peng, X., & Ahuja, R. (2008). Symmetry breaking induced bandgap in epitaxial graphene layers on SiC. *Nano Letters*, 8(12), 4464–4468. <https://doi.org/10.1021/nl802409q>
- Perreault, F., Fonseca De Faria, A., & Elimelech, M. (2015). Environmental applications of graphene-based nanomaterials. *Chemical Society Reviews*, 44(16), 5861–5896. <https://doi.org/10.1039/c5cs00021a>

- Pierson, H. O. (1993). The Element Carbon. İçinde *Handbook of Carbon, Graphite, Diamonds and Fullerenes* (ss. 11–42). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-8155-1339-1.50007-4>
- Pisana, S., Lazzeri, M., Casiraghi, C., Novoselov, K. S., Geim, A. K., Ferrari, A. C., & Mauri, F. (2007). Breakdown of the adiabatic Born-Oppenheimer approximation in graphene. *Nature Materials*, 6(3), 198–201. <https://doi.org/10.1038/nmat1846>
- Raccichini, R., Varzi, A., Passerini, S., & Scrosati, B. (2015). The role of graphene for electrochemical energy storage. *Nature Materials*, 14(3), 271–279. <https://doi.org/10.1038/nmat4170>
- Ramlan, A. H., Sirat, S., Ismail, E., Buys, Y. F., Purwanto, H., Mustafah, Y., Din, M. F. M., & Ani, M. H. (2019). Effects of hydrogen during annealing process of graphene synthesis via chemical vapor deposition. *Materials Today: Proceedings*, 7, 675–685. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.12.060>
- Randviir, E. P., Brownson, D. A. C., & Banks, C. E. (2014). A decade of graphene research: Production, applications and outlook. İçinde *Materials Today* (C. 17, Sayı 9, ss. 426–432). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.06.001>
- Reina, A., Jia, X., Ho, J., Nezich, D., Son, H., Bulovic, V., Dresselhaus, M. S., & Jing, K. (2009). Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition. *Nano Letters*, 9(1), 30–35. <https://doi.org/10.1021/nl801827v>
- Sahoo, G., Sarkar, N., Sahu, D., & Swain, S. K. (2017). Nano gold decorated reduced graphene oxide wrapped polymethylmethacrylate for supercapacitor applications. *RSC Advances*, 7(4), 2137–2150. <https://doi.org/10.1039/c6ra26930c>
- Schedin, F., Geim, A. K., Morozov, S. V., Hill, E. W., Blake, P., Katsnelson, M. I., & Novoselov, K. S. (2007a). Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nature Materials*, 6(9), 652–655. <https://doi.org/10.1038/nmat1967>
- Schedin, F., Geim, A. K., Morozov, S. V., Hill, E. W., Blake, P., Katsnelson, M. I., & Novoselov, K. S. (2007b). Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nature Materials*, 6(9), 652–655. <https://doi.org/10.1038/nmat1967>
- Shen, Z., Li, J., Yi, M., Zhang, X., & Ma, S. (2011). Preparation of graphene by jet cavitation. *Nanotechnology*, 22(36), 365306. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/36/365306>
- Sherlala, A. I. A., Raman, A. A. A., Bello, M. M., & Asghar, A. (2018). A review of the applications of organo-functionalized magnetic graphene oxide nanocomposites for

- heavy metal adsorption. İçinde *Chemosphere* (C. 193, ss. 1004–1017). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.093>
- Shin, Y. C., & Kong, J. (2013). Hydrogen-excluded graphene synthesis via atmospheric pressure chemical vapor deposition. *Carbon*, 59, 439–447. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.03.037>
- Singh, M. K., Titus, E., Krishna, R., Hawaldar, R. R., Goncalves, G., Marques, P. A. A. P., & Gracio, J. (2012). Direct nucleation of silver nanoparticles on graphene sheet. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 12(8), 6731–6736. <https://doi.org/10.1166/jnn.2012.4572>
- Soldano, C., Mahmood, A., & Dujardin, E. (2010). Production, properties and potential of graphene. İçinde *Carbon* (C. 48, Sayı 8, ss. 2127–2150). Pergamon. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.01.058>
- Song, Y., Fang, W., Hsu, A. L., & Kong, J. (2014). Iron (III) Chloride doping of CVD graphene. *Nanotechnology*, 25(39), 395701. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/25/39/395701>
- Stubrov, Y., Nikolenko, A., Strelchuk, V., Nedilko, S., & Chornii, V. (2017). Structural Modification of Single-Layer Graphene Under Laser Irradiation Featured by Micro-Raman Spectroscopy. *Nanoscale Research Letters*, 12(1), 297. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-2089-6>
- Tang, B., Guoxin, H., & Gao, H. (2010). Raman Spectroscopic Characterization of Graphene. *Applied Spectroscopy Reviews*, 45(5), 369–407. <https://doi.org/10.1080/05704928.2010.483886>
- Tauc, J., Grigorovici, R., & Vancu, A. (1966). Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *physica status solidi (b)*, 15(2), 627–637. <https://doi.org/10.1002/pssb.19660150224>
- Teo, G., Wang, H., Wu, Y., Guo, Z., Zhang, J., Ni, Z., & Shen, Z. (2008). Visibility study of graphene multilayer structures. *Journal of Applied Physics*, 103(12), 124302. <https://doi.org/10.1063/1.2938840>
- Thomsen, C., & Reich, S. (2000). Double resonant raman scattering in graphite. *Physical Review Letters*, 85(24), 5214–5217. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.85.5214>
- Tongay, S., Berke, K., Lemaitre, M., Nasrollahi, Z., Tanner, D. B., Hebard, A. F., & Appleton, B. R. (2011). Stable hole doping of graphene for low electrical resistance and high optical transparency. *Nanotechnology*, 22(42), 425701.

<https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/42/425701>

- Toth, P. S., Velický, M., Slater, T. J. A., Worrall, S. D., & Haigh, S. J. (2017). Hydrogen evolution and capacitance behavior of Au/Pd nanoparticle-decorated graphene heterostructures. *Applied Materials Today*, 8, 125–131. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2017.07.008>
- Valota, A. T., Toth, P. S., Kim, Y. J., Hong, B. H., Kinloch, I. A., Novoselov, K. S., Hill, E. W., & Dryfe, R. A. W. (2013). Electrochemical investigation of chemical vapour deposition monolayer and bilayer graphene on the microscale. *Electrochimica Acta*, 110, 9–15. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.03.187>
- Wahab, O. J., Kang, M., & Unwin, P. R. (2020). Scanning electrochemical cell microscopy: A natural technique for single entity electrochemistry. *Current Opinion in Electrochemistry* (C. 22, ss. 120–128). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.04.018>
- Wallace, P. R. (1947). The band theory of graphite. *Physical Review*, 71(9), 622–634. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.71.622>
- Wang, Shengfan, Li, X., Liu, Y., Zhang, C., Tan, X., Zeng, G., Song, B., & Jiang, L. (2018). Nitrogen-containing amino compounds functionalized graphene oxide: Synthesis, characterization and application for the removal of pollutants from wastewater: A review. *Journal of Hazardous Materials* (C. 342, ss. 177–191). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.06.071>
- Wang, Shuangyin, Wang, X., & Jiang, S. P. (2008). PtRu nanoparticles supported on 1-aminopyrene-functionalized multiwalled carbon nanotubes and their electrocatalytic activity for methanol oxidation. *Langmuir*, 24(18), 10505–10512. <https://doi.org/10.1021/la800925t>
- Wang, Shuangyin, Yang, F., Jiang, S. P., Chen, S., & Wang, X. (2010). Tuning the electrocatalytic activity of Pt nanoparticles on carbon nanotubes via surface functionalization. *Electrochemistry Communications*, 12(11), 1646–1649. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2010.09.017>
- Wang, X., Zhi, L., & Müllen, K. (2008). Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells. *Nano Letters*, 8(1), 323–327. <https://doi.org/10.1021/nl072838r>
- Wassei, J. K., Cha, K. C., Tung, V. C., Yang, Y., & Kaner, R. B. (2011). The effects of thionyl chloride on the properties of graphene and graphene-carbon nanotube composites. *Journal of Materials Chemistry*, 21(10), 3391–3396.

- <https://doi.org/10.1039/c0jm02910f>
- Woo, J. M., Kim, M. S., Kim, H. W., & Jang, J. H. (2014). Graphene based salisbury screen for terahertz absorber. *Applied Physics Letters*, 104(8), 081106. <https://doi.org/10.1063/1.4866665>
- Xu, C., Wang, X., & Zhu, J. (2008). Graphene - Metal particle nanocomposites. *Journal of Physical Chemistry C*, 112(50), 19841–19845. <https://doi.org/10.1021/jp807989b>
- Xu, H., Ma, L., & Jin, Z. (2018). Nitrogen-doped graphene: Synthesis, characterizations and energy applications. *İçinde Journal of Energy Chemistry (C. 27, Sayı 1, ss. 146–160)*. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2017.12.006>
- Xu, S., Zhan, J., Man, B., Jiang, S., Yue, W., Gao, S., Guo, C., Liu, H., Li, Z., Wang, J., & Zhou, Y. (2017). Real-time reliable determination of binding kinetics of DNA hybridization using a multi-channel graphene biosensor. *Nature Communications*, 8(1), 1–10. <https://doi.org/10.1038/ncomms14902>
- Xue, X., Penn, R. L., Leite, E. R., Huang, F., & Lin, Z. (2014). Crystal growth by oriented attachment: Kinetic models and control factors. *CrystEngComm*, 16(8), 1419–1429. <https://doi.org/10.1039/c3ce42129e>
- Yang, G., Li, L., Lee, W. B., & Ng, M. C. (2018). Structure of graphene and its disorders: a review. *İçinde Science and Technology of Advanced Materials (C. 19, Sayı 1, ss. 613–648)*. Taylor and Francis Ltd. <https://doi.org/10.1080/14686996.2018.1494493>
- Yang, T., Zhao, X., He, Y., & Zhu, H. (2017). Graphene-based sensors. *İçinde Graphene: Fabrication, Characterizations, Properties and Applications (ss. 157–174)*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812651-6.00006-9>
- Yilmaz, M., & Ramazan Eker, Y. (2017). SYNTHESIS OF GRAPHENE VIA CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION ON COPPER SUBSTRATES WITH DIFFERENT THICKNESSES. *Anadolu University Journal of Science and Technology A-Applied Sciences and Engineering*. <https://doi.org/10.18038/aubtda.279709>
- Yılmaz, İ., Gelir, A., Yargı, O., Sahinturk, U., & Ozdemir, O. K. (2020). Electrodeposition of zinc and reduced graphene oxide on porous nickel electrodes for high performance supercapacitors. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 138, 109307. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2019.109307>
- Yu, H., Zhang, B., Bulin, C., Li, R., & Xing, R. (2016). High-efficient Synthesis of

- Graphene Oxide Based on Improved Hummers Method. *Scientific Reports*, 6(1), 1–7. <https://doi.org/10.1038/srep36143>
- Yu, T., Ni, Z., Du, C., You, Y., Wang, Y., & Shen, Z. (2008). Raman mapping investigation of graphene on transparent flexible substrate: The strain effect. *Journal of Physical Chemistry C*, 112(33), 12602–12605. <https://doi.org/10.1021/jp806045u>
- Yu, X., Cheng, H., Zhang, M., Zhao, Y., Qu, L., & Shi, G. (2017). Graphene-based smart materials. İçinde *Nature Reviews Materials* (C. 2, Sayı 9, ss. 1–13). Nature Publishing Group. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2017.46>
- Yuan, W., Chen, J., & Shi, G. (2014). Nanoporous graphene materials. İçinde *Materials Today*. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.01.021>
- Zhai, Z., Shen, H., Chen, J., Li, X., & Li, Y. (2020). Metal-Free Synthesis of Boron-Doped Graphene Glass by Hot-Filament Chemical Vapor Deposition for Wave Energy Harvesting. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 12(2), 2805–2815. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b17546>
- Zhang, Haiping, Xu, C., Xiao, W., Ameyama, K., & Ma, C. (2016). Enhanced mechanical properties of Al5083 alloy with graphene nanoplates prepared by ball milling and hot extrusion. *Materials Science and Engineering A*, 658, 8–15. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.01.076>
- Zhang, Hua. (2015). Ultrathin Two-Dimensional Nanomaterials. *The ACS Nano*. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b05040>
- Zhang, Q., Zhang, Y., Gao, Z., Ma, H. L., Wang, S., Peng, J., Li, J., & Zhai, M. (2013). A facile synthesis of platinum nanoparticle decorated graphene by one-step γ -ray induced reduction for high rate supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry C*, 1(2), 321–328. <https://doi.org/10.1039/c2tc00078d>
- Zhang, Yi, Zhang, L., & Zhou, C. (2013). Review of chemical vapor deposition of graphene and related applications. *Accounts of Chemical Research*, 46(10), 2329–2339. <https://doi.org/10.1021/ar300203n>
- Zhang, Yuanbo, Small, J. P., Amori, M. E. S., & Kim, P. (2005). Electric field modulation of galvanomagnetic properties of mesoscopic graphite. *Physical Review Letters*, 94(17), 176803. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.176803>
- Zhang, Yuanbo, Tan, Y. W., Stormer, H. L., & Kim, P. (2005). Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. *Nature*, 438(7065), 201–204. <https://doi.org/10.1038/nature04235>

- Zhou, C., Kong, J., Yenilmez, E., & Dai, H. (2000). Modulated chemical doping of individual carbon nanotubes. *Science*, 290(5496), 1552–1555. <https://doi.org/10.1126/science.290.5496.1552>
- Zhou, S. Y., Gweon, G. H., Graf, J., Fedorov, A. V., Spataru, C. D., Diehl, R. D., Kopelevich, Y., Lee, D. H., Louie, S. G., & Lanzara, A. (2006). First direct observation of Dirac fermions in graphite. *Nature Physics*, 2(9), 595–599. <https://doi.org/10.1038/nphys393>
- Zhou, Y., Bao, Q., Tang, L. A. L., Zhong, Y., & Loh, K. P. (2009). Hydrothermal dehydration for the “green” reduction of exfoliated graphene oxide to graphene and demonstration of tunable optical limiting properties. *Chemistry of Materials*, 21(13), 2950–2956. <https://doi.org/10.1021/cm9006603>
- Zhu, H., Li, L., Zhou, W., Shao, Z., & Chen, X. (2016). Advances in non-enzymatic glucose sensors based on metal oxides. İçinde *Journal of Materials Chemistry B* (C. 4, Sayı 46, ss. 7333–7349). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/C6TB02037B>
- Zhu, Y., Murali, S., Cai, W., Li, X., Suk, J. W., Potts, J. R., & Ruoff, R. S. (2010). Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications. *Advanced Materials*, 22(35), 3906–3924. <https://doi.org/10.1002/adma.201001068>

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Mustafa BÜYÜKHARMAN
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Selçuklu – 08.07.1995
Telefon : +90 545 868 2829
e-mail : mbykharman@gmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Adil Karaağaç Anadolu Teknik Lisesi, Selçuklu, Konya	2013
Üniversite	: KTO Karatay Üniversitesi, Karatay, Konya	2018
Yüksek Lisans	: Necmettin Erbakan Üniversitesi, Meram, Konya	2020

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2016 – 2018	KTO Karatay Üniversitesi	Bölüm Öğrenci Temsilciliği

UZMANLIK ALANI

Grafen, yarı iletken ince filmler, bir boyutlu malzemeler ve elektrokimya...

YABANCI DİLLER

İngilizce

YAYINLAR

Uluslararası hakemli dergilerde yayınlanan makaleler (SCI & SSCI & Arts and Humanities)

[1] Çevik E., **Buyukharman M.**, Yıldız H.B., “Construction of efficient bioelectrochemical devices: Improved electricity production from cyanobacteria (*Leptolyngbia* sp.) based on π -conjugated conducting polymer/gold nanoparticle composite interfaces”, *Biotechnology and Bioengineering*, 2018. DOI: 10.1002/bit.26885

Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında (Proceedings) basılan bildiriler

[1] **Buyukharman M.**, Pekgoz F.C., Ozkan Vardar D., Martin E., “Effects of Silver Nanoparticles on *Allium Ceba* Root Cells”, *Turkish Physical Society International Physical Congress*, 2018.